



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 112022003640-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 112022003640-0

(22) Data do Depósito: 12/08/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 24/05/2022

(51) Classificação Internacional: C04B 41/87; C04B 33/13.

(30) Prioridade Unionista: IT 102019000015677 de 05/09/2019.

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR UMA CERÂMICA FOTOCATALÍTICA ANTIBACTERIANA E MATERIAL CERÂMICO FOTOCATALÍTICO ANTIBACTERIANO

(73) Titular: ITALCER S.P.A., Pessoa Jurídica. Endereço: VIA EMILIA OVEST, 53/A 42048, RUBIERA, ITÁLIA(IT), Italiana

(72) Inventor: ISIDORO GIORGIO LESCI.

(87) Publicação PCT: WO 2021/044237 de 11/03/2021

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 12/08/2020, observadas as condições legais

Expedida em: 31/03/2026

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

MÉTODO PARA PRODUZIR UMA CERÂMICA FOTOCATALÍTICA
ANTIBACTERIANA E MATERIAL CERÂMICO FOTOCATALÍTICO
ANTIBACTERIANO

TÉCNICA ANTERIOR

[001] A cerâmica está entre os materiais mais usados na construção e, com interesse cada vez maior, encontra-se na área das ferragens, usada como revestimentos e/ou como elementos construtivos para a confecção de peças duras no setor das ferragens de cozinhas e casas de banho (por exemplo, bancadas e /ou *backsplashes*). Os usos variam desde o setor residencial até a hotelaria e laboratórios de pesquisa.

[002] O uso de materiais cerâmicos tendo propriedades antimicrobianas tem vantagens óbvias. A fotocatalise é o fenômeno natural pelo qual um fotocatalisador produz um forte processo de oxidação que decompõe contaminantes orgânicos e inorgânicos, transformando-os em substâncias inofensivas. O dióxido de titânio TiO_2 se destaca entre os materiais mais estudados em fotocatalise. O TiO_2 combina estabilidade a longo prazo e baixa toxicidade para a biosfera com boa atividade fotocatalítica. As propriedades fotocatalíticas do TiO_2 têm sido investigadas nos últimos anos em uma ampla gama de poluentes, tanto da atmosfera quanto da água: álcoois, haletos, hidrocarbonetos aromáticos. Os estudos realizados deram resultados promissores para ácidos orgânicos, corantes, NO_x e outros. Por essas razões o TiO_2 já é amplamente usado no tratamento de superfícies.

[003] Essas propriedades do TiO_2 têm sido aplicadas na remoção de bactérias e materiais orgânicos nocivos na água e no ar, bem como em superfícies, principalmente em ambientes médico-hospitalares. A atividade do TiO_2 é influenciada por uma variedade de fatores, como estrutura cristalina, a superfície, a distribuição de tamanho das nanopartículas, a porosidade, o número e densidade de grupos hidroxila na superfície do TiO_2 .

[004] O TiO_2 de fato ocorre na forma amorfa ou em formas cristalinas, e a forma amorfa é fotocataliticamente inativa. Três formas cristalinas naturais de TiO_2 são conhecidas, chamadas anatásio, rutilo e brookita. Anatásio e rutilo têm uma estrutura tetragonal, enquanto a estrutura de brookita é ortorrômbica. Brookita é a forma menos comum. Anatásio e rutilo são fotocataliticamente ativos, enquanto brookita nunca foi testada para atividade fotocatalítica. O anatásio puro é mais ativo como fotocatalisador em relação ao rutilo, provavelmente por apresentar maior potencial negativo na borda da banda de condução, o que significa maior energia potencial de fotogeração de elétrons e maior número de grupos hidroxila em sua superfície.

[005] Luttrell T. *et al.*, Scientific Reports 4, artigo número 4043, 2014, descrevem que a maior ou menor atividade fotocatalítica do rutilo e do anatásio pode depender das propriedades da superfície sobre a qual são depositados e da espessura do revestimento depositado na superfície. Por exemplo, com condições de superfície idênticas, o anatásio atinge sua atividade máxima se o revestimento for mais espesso que 5 nm, enquanto para o rutilo um revestimento de 2,5 nm é suficiente. Essa atividade pode ser aumentada pela dopagem adequada do TiO_2 . Nos últimos anos a literatura científica foi enriquecida com estudos detalhados sobre a dopagem do TiO_2 com óxidos metálicos.

[006] Na calcinação na faixa de 300-500°C, observa-se a formação de anatásio puro. Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento no tamanho dos cristais. Na calcinação entre 500-700°C, obtém-se uma mistura de anatásio-rutilo.

[007] Alguns grupos de pesquisa (Jung W.Y. *et al.*, *Synthesis of Ti-containing SBA-15 materials and studies on their photocatalytic decomposition of orange II*. Catal. Today, 131:437-443, 2008. Lihitkar N.B. *et al.*, *Titania nanoparticles synthesis in mesoporous molecular sieve MCM-*

41. J. Colloid Interface Sci., 314: 310-316, 2007. Ikeda S. et al., *Structural effects of titanium (IV) oxide encapsulated in a hollow silica shell on photocatalytic activity for gas-phase decomposition of organics*. Appl. Cat. A: General, 369: 113-118, 2009) focaram sua atenção na possibilidade de aumentar a fotoatividade do TiO₂ aumentando sua área superficial, aumentando assim o número de moléculas adsorvidas em sua superfície e promovendo o processo de transferência de carga.

[008] A introdução do fotocatalisador em outro material leva a uma vantagem de natureza prática. De fato, a imobilização em um suporte inibe ou retarda a sinterização das partículas, que é a causa da diminuição da área superficial.

[009] Outra metodologia usada para aumentar a atividade do TiO₂ se refere à possibilidade de atuar sobre os níveis eletrônicos do semicondutor, diminuindo a energia do banda proibida de modo que possa utilizar a luz em uma frequência menor que a visível, para promover os elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) (Parida K.M., Naik B. *Synthesis of mesoporous TiO₂-xNx spheres by template free homogeneous co-precipitation method and their photo-catalytic activity under visible light illumination*. J. Colloid Interface Sci., 333: 269-276, 2009. Irie H. et al., *Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO₂-xNx Powders*. J. Phys. Chem. B, 107: 5483-5486, 2003. Asahi R. et al., *Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*. Science, 293. 269-271, 2001). Esta metodologia visa a modificação do material por dopagem e consiste em introduzir, na etapa de síntese, precursores adequados de elementos capazes de modular suas propriedades eletrônicas.

[0010] Do ponto de vista eletrônico, o TiO₂ é um semicondutor do tipo n; o valor de E_g de anatásio é igual a 3,2 eV, o de rutilo 3,0 eV. A partir desses valores, encontramos, a partir da equação (1):

$$E_g = h \nu = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad (1)$$

em que o anatásio é “ativado” por luz com comprimento de $\lambda \leq 388$ nm, ou seja, da porção UVA do espectro eletromagnético, enquanto o rutilo tem $\lambda \leq 413$ nm, portanto, luz na região do visível (PAR, 400-700 nm). Na equação (1), h representa a constante de Planck, ν é a frequência da radiação incidente e c é a velocidade da luz no vácuo; o produto hc , uma constante, é expresso em [eV×nm] e o comprimento de onda λ em nm.

[0011] O documento WO2010146410A1 descreve o cozimento da base cerâmica a uma temperatura entre 900 e 1250°C e depois o uso de TiO₂ micrométrico cristalino disperso em água no pós-cozimento, para obter uma camada superficial, sob a qual uma camada de adesivo é depositada. Um tratamento térmico subsequente a 600°C permite o amolecimento do adesivo, mas não a conversão de anatásio em rutilo, considerado insuficientemente fotoativo.

[0012] O documento EP1304366B2 descreve a deposição de uma camada de titânio amorfo sobre superfícies, geralmente vítreas. O cozimento subsequente do material a uma temperatura máxima de 525°C transforma o titânio amorfo em anatásio.

[0013] O SNO₂ teve um papel marginal na fotocatalise, possuindo uma banda proibida, ou seja, um espaçamento de energia entre a banda de valência e a banda de condução, o que requer uma energia (3,8 eV) correspondente a comprimentos de onda (326 nm) mal representados na radiação solar, o que torna o processo fotocatalítico com radiação solar ou luz branca artificial ineficaz.

[0014] A biomimética é uma ciência multidisciplinar na qual os processos biológicos são usados para projetar novos materiais ou estruturas “inteligentes”. Por exemplo, a natureza provê materiais suaves e duros cujas propriedades funcionais peculiares dependem da organização hierárquica das unidades moleculares fundamentais que os constituem no nível da macro e nanoescala.

[0015] Existe uma necessidade fortemente percebida de um material cerâmico com alta atividade antibacteriana, obtido usando um processo de produção economicamente sustentável.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0016] Na presente invenção, é produzida uma superfície cerâmica “bio-inspirada”, formada a partir de um novo material com estrutura hierárquica que se modela na estrutura do osso, com micro e macro cavidades, e com dimensões micrométricas, nanoestruturadas e biocompatíveis, onde óxidos ou sulfetos de pelo menos um metal com estrutura semelhante a rutilo se cristaliza em altas temperaturas em um suporte inorgânico adequado para a produção de cristais com dimensões, morfologia, estrutura e orientação de modo que torne as propriedades fotocatalíticas dos mesmos particularmente vantajosas.

DEFINIÇÕES

[0017] Aqui, os termos “cerâmica” ou “material cerâmico” ou “produto cerâmico” significam o material e o produto acabado que consiste no mesmo. Entre os produtos acabados, destacam-se aqui os materiais de revestimento e cobertura, como ladrilhos e telhas, louças sanitárias e louças de mesa, como sendo de particular interesse para os objetivos da presente invenção.

[0018] Aqui, o termo “compósito funcionalizado orientado”, ou “compósito”, significa um material biomimético que compreende um metal em uma forma cristalina semelhante a rutilo arranjado de maneira ordenada, ou seja, com um arranjo cristalográfico regular em relação ao substrato, onde substrato significa o dito material biomimético (Brinker C.J. 1998 *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 3: 166-173).

[0019] Aqui, o termo “produto cerâmico semiacabado” significa o material cerâmico após as etapas de moldagem e, opcionalmente, secagem, que normalmente precedem o processo de cozimento.

[0020] O termo “produto cerâmico semiacabado revestido” significa o material cerâmico como mencionado acima, no qual foi aplicada uma mistura que compreende o compósito funcionalizado orientado de acordo com a presente invenção.

[0021] Aqui, o termo “mistura cerâmica” significa a mistura de matérias-primas que, na moldagem, constituirão o produto cerâmico semiacabado e, portanto, o artigo cerâmico.

[0022] O termo “mistura cerâmica enriquecida” significa uma mistura cerâmica que compreende o compósito funcionalizado orientado de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0023] Figura 1: Espectro de difração de raios X de nHA.

[0024] Figura 2: diagrama esquemático de uma modalidade do processo de funcionalização de superfície de acordo com a presente invenção. Os pontos indicam pelo menos um metal amorfo e os diamantes indicam óxidos e/ou sulfuretos do dito pelo menos um metal na forma cristalina semelhante a rutilo. A faixa preta é o substrato cerâmico e a linha representa o biomaterial ou o material biomimético.

[0025] Figura 3: (A) Espectro de difração de raios X da superfície cerâmica fotocatalítica ativa de acordo com uma primeira modalidade da presente invenção, forma de Ti. (B) imagens de exemplo obtidas com espectroscopia EDS (Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia) da superfície cerâmica fotocatalítica ativa de acordo com a presente invenção, forma de Ti. As fotografias mostram a localização da superfície dos átomos de P, Ca e Ti, respectivamente.

[0026] Figura 4: Espectro de difração de raios X da superfície fotocatalítica e cerâmica ativa de acordo com uma segunda modalidade de acordo com a presente invenção, forma de Sn. Os picos típicos de cassiterita (A) e anortita (B) são destacados.

[0027] Figura 5: exame por microscópio eletrônico de varredura (SEM) da superfície cerâmica ativa fotocatalítica de acordo com a modalidade da forma de Ti. (A) microcristais de hidroxiapatita; (B) fotografia destacando a estrutura hierárquica nanoestruturada; (C) Espectro de microanálise de EDS.

[0028] Figura 6: Análise por Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) da superfície cerâmica fotocatalítica e ativa de acordo com a modalidade de Sn. (A) microcristais de hidroxiapatita; (B) Espectro de microanálise de EDS.

[0029] Figura 7: teste comparativo da atividade fotocatalítica às 12 horas (painel A) e às 48 horas (painel B) de um material cerâmico fotocatalítico de acordo com a modalidade de Ti (a) ou de um material fotocatalítico comercial que compreende anatásio (b). A curva (c) se refere ao resultado obtido em uma superfície não fotocatalítica.

[0030] Figura 8: (A) espectro de emissão da lâmpada Philips PL-S 9W/2P BLB usada para a irradiação das amostras no experimento 7; (B) espectro de emissão do sistema de iluminação LED de 6500 K usado para irradiação das amostras no experimento 7; perfis de concentração de NO, NO₂ e NO_x com irradiação UV durante o ensaio fotocatalítico em revestimento cerâmico (C) incluindo SNO₂; (D) compreendendo SNO₂ e TiO₂ na forma de rutilo 1:1; (E) compreendendo TiO₂; perfis de concentração de NO, NO₂ e NO_x com irradiação visível durante o teste fotocatalítico em uma ladrilho cerâmica (F) incluindo SNO₂; (G) compreendendo SNO₂ e TiO₂ na forma de rutilo 1:1; (H) compreendendo TiO₂.

[0031] Figura 9: atividade fotocatalítica, teste de rodamina (A) curvas de absorbância; (B) absorbância ao longo do tempo.

[0032] A presente invenção se refere primeiramente a um método para a produção de uma cerâmica fotocatalítica antibacteriana que compreende:

- tornar disponível pelo menos um metal amorfo;

- tornar disponível um material biomimético e/ou um biomaterial com base em fosfato de cálcio;

- funcionalizar o dito material biomimético e/ou o dito biomaterial com base em fosfato de cálcio com o dito pelo menos um metal amorfo, obtendo-se um compósito funcionalizado e orientado;

- adicionar o dito compósito funcionalizado a uma mistura cerâmica e/ou aplicar o dito compósito funcionalizado em um produto cerâmico semiacabado, onde produto cerâmico semiacabado significa o material cerâmico antes do cozimento;

- cozer a uma temperatura entre 600 e 1400°C, preferencialmente entre 900 e 1300°C por um tempo que varia de 20 a 500 minutos, obtendo-se uma cerâmica fotocatalítica antibacteriana.

[0033] Em uma modalidade, o dito pelo menos um metal na forma amorfa é selecionado de metais de transição (elementos do grupo d) e metais pós-transição (elementos do grupo p).

[0034] Em uma modalidade, o dito pelo menos um metal é selecionado do grupo que compreende Titânio, Estanho, Zinco, Zircônio, Cádmiio, Tungstênio.

[0035] Em uma modalidade, o dito pelo menos um metal é selecionado do grupo que compreende oxissulfato de titânio(IV), tetracloreto de titânio, tetra-isopropóxido de titânio, isopropóxido de titânio, oxiclreto de titânio, SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, SnSO_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, WO_3 .

[0036] Em uma modalidade, forma de Ti, o dito método compreende tornar disponível Titânio amorfo, obtendo-se uma cerâmica fotocatalítica antibacteriana que compreende TiO_2 na forma de rutilo.

[0037] Em uma modalidade, forma de Sn, o dito método compreende tornar disponível estanho amorfo, obtendo-se uma cerâmica fotocatalítica antibacteriana compreendendo SNO_2 em uma forma cristalina semelhante a rutilo.

[0038] Em uma modalidade, forma de Sn/Ti, o dito método compreende a tornar disponível de Estanho e Titânio amorfo, obtendo-se uma cerâmica fotocatalítica antibacteriana que compreende SnO_2 na forma cristalina semelhante a rutilo e TiO_2 na forma rutilo.

[0039] Em outras modalidades, a dita cerâmica fotocatalítica compreende ZnO , ZnS , ZrO_2 , CdS e/ou WO_3 .

[0040] O dito material, sintético (biomimético) ou de origem natural (biomaterial), é preferencialmente selecionado do grupo que compreende brushita, monetita, hidroxiapatita (HA), (β/α) fosfato tricálcico (TCP). O dito material é deficiente em cálcio na superfície.

[0041] Em uma modalidade preferida, o dito material é hidroxiapatita nanocristalina (nHA). A dita hidroxiapatita é vantajosamente obtida a um pH entre 7 e 14, preferencialmente a pH 11, neutralizando uma suspensão de hidróxido de cálcio ou acetato de cálcio ou cloreto de cálcio ou nitrato de cálcio gota a gota com ácido fosfórico sob agitação vigorosa durante 2-12 horas. A síntese prevê uma razão molar entre Ca/P superficial entre 1,55 e 1,70, preferencialmente 1,64.

[0042] A Fig. 1 mostra o espectro de difração do nHA assim obtido, mostrando que se trata de um material cristalino que possui os máximos de difração característicos da hidroxiapatita. A dito nHA expõe cargas positivas e negativas na superfície, o que o torna particularmente reativo. Isto indica que a dito nHA é capaz de ligar quantidades de pelo menos um metal amorfo e ligar-se aos componentes do produto cerâmico semiacabado.

[0043] Após a dita funcionalização, o compósito resultante é um compósito funcionalizado e orientado, ou seja, um material distinguido por um arranjo cristalográfico regular. Os ditos materiais ou biomateriais biomiméticos, de fato, são constituídos por uma estrutura de PO_4^{3-} tetraedro que inclui dois átomos de oxigênio no plano horizontal. Os autores da presente invenção mostraram surpreendentemente que o dito pelo menos um

metal amorfo se liga aos oxigênios arranjados no dito plano horizontal e, após exposição a temperaturas superiores a 600°C, preferencialmente superiores a 900°C, formam-se cristais semelhantes a rutilo que crescer em uma direção ordenada, determinada pelo dito depósito do dito pelo menos um metal amorfo no dito plano.

[0044] Em uma modalidade, forma de Ti, a dita funcionalização é efetuada pela adição do dito Ti amorfo gota a gota a uma solução de fosfato de cálcio na forma de brushita e/ou monetita, no caso de hidrólise ácida (pH 1-6), ou na forma de nHA ou (β/α) TCP, no caso de hidrólise básica (pH 7-14). Preferencialmente, o dito Ti amorfo é adicionado gota a gota numa quantidade de 10-30% em peso em relação ao volume da solução de hidrólise, preferencialmente de 15%, e a dita adição gota a gota ocorre sob agitação vigorosa durante 2-12 horas.

[0045] Em uma modalidade, a dita funcionalização é efetuada com titânio dopado e o dito Ti amorfo é adicionado gota a gota em suspensão com um ou mais íons metálicos selecionados de Cu, Zn, Ag, Sr, Al, Sb, W, Mn, Sn, V, Cr, Zr, Mo, Pd, preferencialmente solvatados. Em uma modalidade, os ditos íons metálicos são solvatados com 10-30% de álcool isopropílico ou, alternativamente, álcool etílico.

[0046] Em uma modalidade, pelo menos dois íons metálicos estão presentes. Preferencialmente, os ditos dois íons metálicos estão na proporção de 1/1 entre si.

[0047] Em uma modalidade, a dita suspensão compreende 10-30% (p/v) do dito Ti amorfo e 0,1-0,5% (p/v) dos ditos um ou mais íons metálicos solvatados.

[0048] Em uma modalidade, forma de Sn, a dita funcionalização com estanho amorfo ocorre primeiro pela obtenção de uma suspensão aquosa básica do dito estanho amorfo que é misturada com uma suspensão compreendendo nHA.

[0049] Em uma modalidade, a dita funcionalização ocorre com estanho dopado e o dito estanho amorfo é gotejado em suspensão com um ou mais íons metálicos selecionados de Cu, Zn, Ag, Sr, Al, Sb, W, Mn, V, Cr, Zr, Mo, Pd. Em uma modalidade, os ditos íons metálicos são solvatados. Em uma modalidade, os ditos íons metálicos são solvatados com 10-30% de álcool isopropílico ou, alternativamente, álcool etílico.

[0050] Em uma modalidade, pelo menos três íons metálicos estão presentes. Preferencialmente, os ditos três íons metálicos estão em uma proporção de 1/1 entre si.

[0051] Preferencialmente, os ditos íons metálicos são Cu, Zn e Ag.

[0052] Em uma modalidade, a dita suspensão compreende 10-30% (p/v) do dito estanho amorfo e 0,1-0,5% (p/v) do dito um ou mais íons metálicos, opcionalmente solvatados.

[0053] Em uma modalidade, a dita funcionalização com estanho dopado ocorre primeiro pela obtenção de uma suspensão aquosa dos ditos íons estanho e Zn amorfos, uma solução que é levada ao pH básico, preferencialmente com KOH, e depois misturada com uma solução compreendendo íons nHA e Cu e , opcionalmente, com uma solução básica compreendendo íons Ag.

[0054] Em uma modalidade, forma de Sn/Ti, o dito compósito de Ti funcionalizado e orientado é misturado com o dito compósito Sn funcionalizado e orientado, obtendo-se um compósito Ti/Sn funcionalizado e orientado. Em uma modalidade, o dito compósito funcionalizado e orientado é exposto a uma temperatura de 100° -150°C.

[0055] Em uma modalidade, o dito compósito funcionalizado, opcionalmente após o dito aquecimento a 100°-150°C, é aplicado em um produto cerâmico semiacabado para dar um produto cerâmico semiacabado revestido. Como exemplo, o dito compósito funcionalizado orientado é aplicado simultaneamente com uma ou mais aplicações de vitrificação, ou

misturado com engobe aplicado após a etapa de formação, ou entre uma ou mais aplicações de vitrificação. Além disso, o dito compósito é aplicado durante o processo de serigrafia, ou de vitrificação salina, quando presente. A título de exemplo, o dito compósito é misturado com engobe, preferencialmente na proporção de 10-50% p/v, e então aplicado sobre o produto cerâmico semiacabado. O dito engobe é selecionado dentre os engobes conhecidos no setor cerâmico, sendo preferencialmente uma mistura que compreende caulim, sílica cristalina e zircônio. O dito engobe é tipicamente aplicado sobre o produto cerâmico semiacabado numa quantidade entre 460 e 880 g/m² a uma densidade entre 1200 e 1500 g/litro (equivalente seco: de 210 a 440 g/m²). Alternativamente, ou adicionalmente, o dito compósito é aplicado durante a etapa de vitrificação, por exemplo em quantidades entre 100-300 g/m².

[0056] Alternativamente, o dito compósito funcionalizado e orientado é adicionado à mistura cerâmica, obtendo-se uma mistura cerâmica enriquecida. Quando o dito compósito funcionalizado é misturado com uma mistura cerâmica, o dito compósito funcionalizado é adicionado em uma porcentagem de 10-50% p/v, preferencialmente 20%. Após a moldagem, a dita mistura cerâmica enriquecida dá origem a um produto cerâmico semiacabado que compreende o compósito funcionalizado orientado.

[0057] O produto cerâmico semiacabado que compreende o compósito funcionalizado orientado é então submetido a um ciclo de cozimento a temperaturas entre 600 e 1400°C, preferencialmente entre 900 e 1300°C.

[0058] A duração do dito ciclo de cozimento está intimamente ligada à espessura do produto cerâmico semiacabado, onde os tempos de cozimento aumentam com o aumento da espessura. A título de exemplo, ladrilhos de 60 x 60 com espessura de 10 mm requerem um ciclo de cozimento de cerca de 40 minutos. Mantendo a mesma área de superfície, mas aumentando a

espessura para 20 mm, os tempos de cozimento necessários aumentam para cerca de 90 minutos.

[0059] Os autores da presente invenção demonstraram surpreendentemente que após o dito cozimento, o dito material biomimético e/ou biomaterial passa de um estado nanométrico para um estado micrométrico nanoestruturado.

[0060] O material cerâmico assim obtido compreende vantajosamente um material cristalino que tem a máxima difração característica do rutilo. Na modalidade da forma de Ti, o espectro de difração de raios X na Fig. 3A mostra as principais fases presentes: rutilo (R), quartzo (Q), mulita (M), anortita (A), wollastonita (W). Na modalidade de Sn, o espectro de difração de raios X na Fig. 4 mostra as principais fases presentes: Cassiterita (linhas no painel A) e Anortita (linhas no painel B).

[0061] O exame com o microscópio eletrônico de varredura (SEM) mostra, como mostrado na Fig. 5 para a modalidade de Ti, que microcristais de hidroxiapatita foram obtidos com uma estrutura hierárquica nanoestruturada, constituída de rutilo na superfície (Fig. 5B), indicando que o cozimento foi modificado a hidroxiapatita de nanométrica para micrométrica nanoestruturada. Todas as partículas têm um tamanho micrométrico; a distribuição varia de cerca de 1 a 100 micrômetros. O espectro obtido na microanálise de EDS (5C) mostra que a composição elementar das partículas é constituída por cálcio e fósforo em proporção compatível com a da hidroxiapatita. Além disso, o sinal de titânio e o de oxigênio são anotados. As partículas analisadas em diferentes pontos dão a mesma composição, corroborando o fato de que se formou um agregado de hidroxiapatita-rutilo.

[0062] Para a modalidade de Sn, a análise de microscópio eletrônico de varredura (SEM) mostra, conforme destacado na Fig. 6A, que foram obtidos microcristais de hidroxiapatita com estrutura hierárquica nanoestruturada, indicando que a queima modificou a hidroxiapatita de

tamanho nanométrico para nanoestruturada micrométrica. Todas as partículas têm um tamanho micrométrico; a distribuição varia de cerca de 1 a 100 micrômetros. O espectro obtido com a microanálise de EDS (Fig. 6B) mostra que a composição elementar das partículas é constituída de cálcio e fósforo em proporção compatível com a da hidroxiapatita. Sinais de estanho e oxigênio também são observados. As partículas analisadas em diferentes pontos dão a mesma composição, corroborando o fato de que se forma um agregado de hidroxiapatita-casserita.

[0063] Em outra modalidade, a presente invenção se refere a um material cerâmico fotocatalítico dotado de atividade antibacteriana, onde o dito material cerâmico é distinguido por compreender microcristais de hidroxiapatita com estrutura hierárquica nanoestruturada com macro e micro cavidades. Dentro das ditas microcavidades, está compreendido pelo menos um fotocatalisador selecionado dentre os óxidos metálicos e/ou sulfetos na forma cristalina com estrutura semelhante ao rutilo.

[0064] Na modalidade de Ti, o dito material cerâmico é distinguido pelo espectro de difração de raios X como na Fig. 3A e pelo mapeamento de superfície dos átomos presentes no material cerâmico, obtido por meio de “mapper EDS” ou espectroscopia EDS (Espectrometria de raios X dispersivos de energia - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) que utiliza a emissão de raios X gerados por um feixe de elétrons acelerado quando atinge a amostra cerâmica, como na Fig. 3B. As imagens destacam que a localização dos átomos de titânio é substancialmente sobreponível à dos átomos de fósforo e cálcio, onde os ditos átomos de fósforo e cálcio pertencem à hidroxiapatita, que é de fato funcionalizada com titânio.

[0065] Para fins comparativos, a atividade fotocatalítica de um material cerâmico fotocatalítico de acordo com a presente invenção (modalidade de Ti, amostra (a) curva na Fig. 7) foi comparada com a de um material cerâmico fotocatalítico comercial que compreende anatásio, amostra

(b) curva na Fig. 7.

[0066] O teste envolveu medir a quantidade de azul de metileno antes e depois de irradiar o material com uma lâmpada de vapor de mercúrio.

[0067] As amostras das superfícies (a) e (b) foram cobertas com igual volume de uma solução de 1 ppm de azul de metileno e irradiadas por 12 horas. O diagrama da Fig. 7A mostra, curva (a), a extraordinária atividade fotocatalítica do material cerâmico de acordo com a presente invenção. Ao prolongar a irradiação para 48 horas, a diferença ainda é significativa (Fig. 7B, curva a). A curva (c) mostra, em ambos os diagramas, uma superfície não fotocatalítica coberta com o mesmo volume de uma solução de 1 ppm de azul de metileno.

[0068] A atividade fotocatalítica de um material cerâmico fotocatalítico de acordo com a modalidade de Sn foi avaliada cobrindo o material com um poluente estável e colorido, especificamente rodamina B, e medindo a quantidade de rodamina B antes e depois da irradiação do material com um mercúrio lâmpada de vapor. A redução da quantidade de rodamina no material cerâmico fotocatalítico de acordo com a presente invenção após irradiação é indicativa da extraordinária atividade fotocatalítica do material cerâmico de acordo com a presente invenção.

[0069] Surpreendentemente, os presentes inventores desenvolveram um material cerâmico “bioinspirado” inovador e um método para produzi-lo de forma eficiente.

[0070] A técnica inovadora de acordo com a presente invenção prevê, de fato, uma única etapa de cozimento, isto é, cozimento uma vez em uma primeira queima.

[0071] Com a técnica de acordo com a presente invenção, obtêm-se microcristais biomiméticos que apresentam uma estrutura macro e microporosa hierárquica após o cozimento, tendo esses microcristais uma morfologia e dimensões que os tornam extremamente reativos e disponíveis

para ligação com rutilo, que é cristalizado a partir de Ti amorfo dentro e fora da dita estrutura microporosa. Os dados experimentais obtidos, e aqui relatados, mostram a alta atividade fotocatalítica, antibacteriana e anticontaminação do material cerâmico de acordo com a presente invenção. As macro e micro cavidades presentes na estrutura hierárquica que distingue o material cerâmico de acordo com a presente invenção funcionam como câmaras ou centros de reação. Substâncias orgânicas contaminantes são aprisionadas e então degradadas, quando a superfície é exposta a comprimentos de onda no visível.

[0072] Dentre as formas cristalinas conhecidas do TiO_2 , o rutilo é a forma natural termodinamicamente mais estável, além de ser a única forma que é ativada em comprimentos de onda no visível. A adição de metal durante a preparação permite a dopagem do titânio, que o ativa principalmente em comprimentos de onda na região do visível.

[0073] Surpreendentemente, os autores da presente invenção mostraram como outros óxidos metálicos e/ou sulfetos, como o SnO_2 , são capazes de cristalizar no material biomimético, dando origem a uma estrutura semelhante a rutilo.

[0074] Vantajosamente, a cerâmica de acordo com a presente invenção não perde a atividade antibacteriana e anti-contaminação ao longo do tempo, uma vez que o nHA/metal amorfo, depositado sobre o produto cerâmico semiacabado ou adicionado à mistura cerâmica, sofre um tratamento térmico a altas temperaturas, ou seja, acima de 600°C , suficiente para “soldá-la” à cerâmica, tornando-a resistente à abrasão. Os exemplos que se seguem são meramente ilustrativos da invenção e não devem ser entendidos como limitativos, sendo o seu âmbito definido pelas reivindicações.

Exemplo 1: síntese de HA + Ti (hidrólise básica)

[0075] Preparação de hidroxiapatita nHA: 16 ml de hidróxido de cálcio 1,35 M são adicionados a 70 ml de água e são neutralizados com 10 ml

de ácido fosfórico 1,26 M. O pH é ajustado para 11 com cerca de 4 ml de hidróxido de sódio 1 M. Uma suspensão de hidrólise com base em hidroxiapatita nanocristalina é obtida.

[0076] Suspensão de Ti amorfo: 0,1-0,5% p/v de um ou mais íons metálicos selecionados de Cu, Zn, Ag, Sr, Al, solvatados com 10-30% de álcool isopropílico ou, alternativamente, álcool etílico e 10-30% p/ v de Ti amorfo.

[0077] A nHA funcionalizada com Ti amorfo é obtida pela adição, lentamente e com agitação vigorosa, da dita suspensão de Ti amorfo, em uma quantidade entre 20-60% p/v, à dita suspensão de hidrólise.

Exemplo 2: síntese de TCP + Ti (hidrólise básica)

[0078] Preparação de hidroxiapatita β -TCP, razão Ca/P 1,30-1,55 preferencialmente 1,51: 14 ml de hidróxido de cálcio 1,35 M são adicionados a 70 ml de água e são neutralizados com 10 ml de ácido fosfórico 1,26 M. O pH final deve estar entre 7 e 11, preferencialmente 8. Obtém-se uma suspensão de hidrólise.

[0079] Suspensão de Ti amorfo: 0,1-0,5% p/v de um ou mais íons metálicos selecionados de Cu, Zn, Ag, Sr, Al, solvatados com 10-30% de álcool isopropílico ou, alternativamente, álcool etílico e 10-30% p/ v de Ti amorfo.

[0080] A dita suspensão de Ti amorfo é adicionada, lentamente e com agitação vigorosa, à dita suspensão de hidrólise, obtendo-se hidroxiapatita funcionalizada com Ti amorfo.

Exemplo 3: síntese de brushita (hidrólise ácida)

[0081] Para preparar 100 ml de uma suspensão de brushita e/ou monetita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (brushita) e CaHPO_4 (monetita)), adiciona-se 16 ml de hidróxido de cálcio 1,35 M a 70 ml de água e neutraliza-se com 10 ml de 1,26 M ácido fosfórico. O pH final deve estar entre 4 e 7, preferencialmente 6. Uma suspensão de Ti amorfo constituído da seguinte forma: 0,1-0,5% p/v de

um íon metálico, ou mistura dos mesmos na proporção de 1/1, de Cu, Zn, Ag, Sr, Al e solvatado com 10-30% de álcool isopropílico ou alternativamente álcool etílico e 10-30% p/v de Ti amorfo, são adicionados, lentamente e com agitação vigorosa, à dita suspensão de hidrólise.

[0082] Obtém-se assim nHA funcionalizada com Ti amorfo.

Exemplo 4: síntese de HA + Sn dopado (hidrólise básica)

[0083] Preparação de hidroxiapatita de nHA: 16 ml de hidróxido de cálcio 1,35 M são adicionados a 70 ml de água e neutralizados com 10 ml de ácido fosfórico 1,26 M. O pH é levado a 11 com cerca de 4 ml de hidróxido de sódio 1 M. O que se obtém é uma suspensão de hidrólise com base em hidroxiapatita nanocristalina.

[0084] Suspensão de Sn amorfo: 0,1-0,5% p/v de um ou mais íons metálicos selecionados de Cu, Zn, Ag e 10-30% p/v de Sn amorfo.

[0085] A nHA funcionalizada com Sn amorfo é obtida pela adição da dita suspensão de Sn amorfo à dita suspensão de hidrólise, lentamente e com agitação vigorosa, em uma quantidade compreendida entre 20-60% p/v.

Exemplo 5: HA + Sn dopado + síntese de Ti (hidrólise básica)

[0086] Em um misturador, são adicionados em uma proporção de 1:1 nHA funcionalizada com Sn amorfo obtido do exemplo 4 e nHA funcionalizada com Ti amorfo obtido do exemplo 1.

Exemplo 6: mistura com engobe

[0087] A nHA funcionalizada a partir dos exemplos 1-5, que é o compósito funcionalizado e orientado, é adicionado à mistura de engobe em porcentagens de 10-50% p/v e aplicado em um produto cerâmico semiacabado em uma quantidade entre 460 e 880 g/m² a uma densidade entre 1200 e 1500 g/litro (equivalente seco: de 210 a 440 g/m²). O dito engobe compreende caulim, sílica cristalina, zircônio. O dito produto cerâmico semiacabado revestido é então exposto à cozimento em um primeira queima, a temperaturas entre 900 e 1300°C.

[0088] Quando a dito nHA é nHA funcionalizada com Sn amorfo como no exemplo 4, e o dito produto cerâmico semiacabado é do tipo rugoso, obtém-se a cerâmico AR definida.

[0089] Quando a dito nHA é nHA funcionalizada com Ti amorfo como no exemplo 1, e o dito produto cerâmico semiacabado é do tipo rugoso, obtém-se a cerâmica CR.

[0090] Quando a dito nHA é nHA funcionalizada com Sn amorfo e Ti amorfo como no exemplo 5, e o dito produto cerâmico semiacabado é do tipo rugoso, obtém-se a cerâmica BR.

Exemplo 7: mistura com vitrificação de sal

[0091] A nHA funcionalizada a partir dos exemplos 1-5, que é o compósito funcionalizado e orientado, é adicionado à mistura de vitrificação salina em porcentagens de 10-50% p/v e aplicado sobre o produto cerâmico que ainda não passou pelo processo de cozimento em quantidades: de 260 a 360 g/m² a uma densidade de 1100 a 1500 g/litro (equivalente seco: de 110 a 170 g/m²). A dita mistura de vitrificação de sal compreende fritas cerâmicas, sílica cristalina, caulino. O dito produto cerâmico semiacabado revestido é então exposto ao cozimento em uma primeira queima, a temperaturas entre 900 e 1300°C.

[0092] Quando a dito nHA é nHA funcionalizada com Sn amorfo como no exemplo 4, e o dito produto cerâmico semiacabado é do tipo rugoso, obtém-se a cerâmico AR.

[0093] Quando a dito nHA é nHA funcionalizada com Ti amorfo como no exemplo 1, e o dito produto cerâmico semiacabado é do tipo rugoso, obtém-se a cerâmica CR.

[0094] Quando a dito nHA é nHA funcionalizada com Sn amorfo e Ti amorfo como no exemplo 5, e o dito produto cerâmico semiacabado é do tipo rugoso, obtém-se a cerâmica BR.

Exemplo 8: atividade antibacteriana

[0095] O material cerâmico AR obtido como por exemplo 6 ou 7 foi testado quanto à atividade antibacteriana. O mesmo material cerâmico queimado sem adição de nHA funcionalizada ao engobe foi usado para fins comparativos. O método para medir a atividade antibacteriana de materiais semicondutores fotocatalíticos ISO 27447: 2019 foi seguido, usando uma película de polipropileno. A atividade antibacteriana é dada pela diferença entre o logaritmo do número total de bactérias vivas encontradas no material analisado após irradiação UV e o logaritmo do número total de bactérias vivas no mesmo material mantido no escuro. A irradiação foi provida por uma lâmpada UV de vapor de mercúrio de 18W por um tempo de exposição de 8 horas. Foi usada *Escherichia coli*, inoculando $8,8 \times 10^5$ UFC/ml.

[0096] Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1 e mostram, para o material de acordo com a presente invenção, uma redução da atividade bacteriana com irradiação em relação ao material não tratado igual a 99,4%.

Tabela 1

	Irradiação	UFC/ml
Material não tratado (comparativo)	NÃO	16,400
Material não tratado (comparativo)	SIM	1.700
Material AR	NÃO	15.900
Material AR	SIM	10

Exemplo 9: Atividade fotocatalítica, redução de óxido nítrico

[0097] Os ensaios de redução de NO foram realizados pelo método do fluxo tangencial de acordo com a norma UNI 11484-2013. Os testes foram realizados com um procedimento simplificado, ou seja, uma vez atingida a condição de estabilidade das concentrações medidas sob irradiação ou atingido o tempo máximo de irradiação de 180 minutos, a velocidade do fluxo no interior do reator não foi alterada, encerrando-se assim o teste sob essas condições. As amostras foram estudadas tanto sob irradiação UV quanto visível.

[0098] A determinação do teor de NO/NO₂ nas correntes de medição foi feita por meio de um medidor de quimioluminescência APNA 370. O reator de medição tinha um volume interno de 3,6 dm³. A mistura no interior

do reator foi assegurada por um ventilador axial compacto EBMPAPST 612 JH (dimensões 60 × 60 × 32 mm) que provê uma vazão nominal de 70 m³ h⁻¹.

[0099] A irradiação UV ocorreu utilizando um conjunto de duas lâmpadas fluorescentes *Philips PL-S 9W / 2P BLB* com emissão significativa no UV cujo espectro de emissão é mostrado na Fig. 8A. A intensidade da radiação incidente na amostra foi de 10 W m⁻² entre 290 e 400 nm.

[00100] No caso da radiação visível, apesar da norma UNI 11484, foi usado um iluminador LED (6500 K) sem emissão de UV. O espectro desta fonte é mostrado na Fig. 8B. A irradiância na superfície da amostra foi de 250 W m⁻² entre 400 e 800 nm.

[00101] A intensidade da luz foi avaliada por espectrorradiometria usando um espectrofotômetro *Ocean Optics USB2000 + UV-VIS* equipado com uma fibra óptica com diâmetro de 400 µm e comprimento de 30 cm equipado com um corretor de cosseno (*Ocean Optics CC-3-UV-T*, Difusor óptico PTFE, faixa espectral 200-2500 nm, diâmetro externo 6,35 mm, campo de visão 180°). O espectrorradiômetro foi calibrado com uma Lâmpada de fontes de luz de halogênio de deutério *Ocean Optics DH-2000-CAL* para medições UV-Vis-NIR que foi calibrada em irradiância absoluta pelo fornecedor (*Radiometric Calibration Standard UV-NIR*, certificado de calibração n° 2162).

[00102] As amostras testadas foram três ladrilhos cerâmicos (chamados respectivamente AR, BR, CR) com dimensões de 9,9 cm × 9,9 cm × 10 mm. As três amostras consistiam em cerâmicas AR, BR, CR, obtidas como no exemplo 6 ou 7.

[00103] Os testes de acordo com a norma UNI 11484, mas com irradiação visível, ocorreram nas amostras usadas para o teste semelhante sob irradiação UV, mas após lavagem com água de desmineralização e secagem a 90°C.

[00104] A lista de amostras analisadas com as respectivas áreas

irradiadas é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2

Amostra	Descrição da Amostra	Irradiação	Teste de Redução	Área cm ²	Pré-tratamento
AR(UV)	Ladrilhos Cerâmicos	UV	NO/NO _x UNI 11484:2013	98,0	NÃO
BR(UV)	Ladrilhos Cerâmicos	UV	NO/NO _x UNI 11484:2013	98,0	NÃO
CR(UV)	Ladrilhos Cerâmicos	UV	NO/NO _x UNI 11484:2013	98,0	NÃO
AR(Vis)	Ladrilhos Cerâmicos	Visível	NO/NO _x UNI 11484:2013 (visível)	98,0	Lavagem com H ₂ O após teste UV
BR(Vis)	Ladrilhos Cerâmicos	Visível	NO/NO _x UNI 11484:2013 (visível)	98,0	Lavagem com H ₂ O após teste UV
CR(Vis)	Ladrilhos Cerâmicos	Visível	NO/NO _x UNI 11484:2013 (visível)	98,0	Lavagem com H ₂ O após teste UV

[00105] A evolução das concentrações de NO e NO₂ durante o teste é mostrada na Fig. 8, onde os painéis C, D, E mostram dados com exposição à luz UV, os painéis F, G e H mostram dados com exposição à luz visível.

[00106] As três amostras testadas mostraram uma redução mensurável de NO sob radiação UV e visível.

Exemplo 10: Atividade fotocatalítica, teste de rodamina B

[00107] A atividade fotocatalítica de um material cerâmico fotocatalítico de acordo com a presente invenção foi medida sujando os ladrilhos com um poluente de colar estável, rodamina B. Os ladrilhos foram então expostos a uma fonte de luz por um período de até 20 horas. Desde as primeiras horas os resultados da ação fotocatalítica pareceram ser consideráveis. A medição da quantidade de rodamina B antes e em diferentes momentos após a irradiação do material com uma lâmpada de vapor de mercúrio é mostrada na Fig. 9, onde as curvas do painel A mostram a extraordinária atividade fotocatalítica do material cerâmico AR de acordo com a presente invenção, o gráfico do painel B mostra como a diminuição do poluente é linear ao longo do tempo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir uma cerâmica fotocatalítica anti-bacteriana, caracterizado pelo fato de que compreende:

- fornecer pelo menos um metal amorfo selecionado a partir do grupo que consiste em oxissulfato de titânio (IV), tetracloreto de titânio, tetra-isopropóxido de titânio, isopropóxido de titânio, oxiclreto de titânio, SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, SnSO_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$;

- fornecer um material biomimético ou um biomaterial com base em fosfato de cálcio;

- funcionalizar o referido material biomimético e/ou o referido biomaterial com base em fosfato de cálcio com o dito pelo menos um metal amorfo, obtendo-se um compósito funcionalizado e orientado, onde orientado significa ter um arranjo cristalográfico regular;

- adicionar o referido compósito funcionalizado a uma mistura cerâmica e/ou aplicar o referido compósito funcionalizado em um produto cerâmico semiacabado, onde produto cerâmico semiacabado significa o material cerâmico antes de cozimento;

- cozer a uma temperatura entre 900 e 1300°C por um tempo que varia de 20 a 500 minutos, obtendo-se uma cerâmica fotocatalítica anti-bacteriana, compreendendo um fotocatalisador selecionado a partir de dióxido de titânio na forma cristalina de rutilo e/ou dióxido de estanho em uma forma cristalina com uma estrutura semelhante ao rutilo, em que o referido óxido está disposto de forma ordenada e tem um arranjo cristalográfico regular em relação ao material biomimético ou ao biomaterial com base em fosfato de cálcio.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido material biomimético ou biomaterial é selecionado a partir do grupo que consiste em brushita, monetita, hidroxiapatita (nHA), (β/α) fosfato tricálcico (TCP) e é deficiente em cálcio na superfície.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o referido material é um biomimético e é hidroxiapatita nanocristalina nHA obtida a um pH entre 7 e 14, preferencialmente a pH 11, neutralizando-se uma suspensão de hidróxido de cálcio ou acetato de cálcio ou cloreto de cálcio ou nitrato de cálcio gota a gota com ácido fosfórico sob agitação vigorosa por 2-12 horas.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o referido nHA possui uma razão molar entre Ca/P superficial na faixa de 1,55 e 1,70, preferencialmente 1,64.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a referida funcionalização é efetuada pela adição do referido pelo menos um metal amorfo gota a gota a uma solução de fosfato de cálcio na forma de brushita e/ou monetita, no caso de hidrólise ácida (pH 1-6), ou na forma de nHA ou (β/α) TCP, no caso de hidrólise básica (pH 7-14).

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida funcionalização é efetuada com titânio dopado e/ou estanho dopado e o referido Ti e/ou Sn amorfo é adicionado gota a gota em suspensão com um ou mais íons metálicos selecionados dentre Cu, Zn, Ag, Sr, Al, Sb, W, Mn, Sn, V, Cr, Zr, Mo, Pd.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que os referidos íons metálicos são solvatados.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o referido compósito funcionalizado e orientado é aplicado em um produto cerâmico semiacabado simultaneamente com uma ou mais aplicações de vitrificação, ou misturado com engobe aplicado após a etapa de formação, ou entre uma ou mais aplicações de vitrificação e/ou durante o processo de serigrafia e/ou de vitrificação salina.

9. Material cerâmico fotocatalítico antibacteriano produzido por

um método como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende um material biomimético microcristalino, ou um biomaterial com base em fosfato de cálcio, tendo uma estrutura hierárquica nanoestruturada com macro e microcavidades dentro das quais pelo menos um fotocatalisador selecionado a partir de dióxido de titânio na forma cristalina de rutilo e/ou dióxido de estanho em uma forma cristalina com uma estrutura semelhante ao rutilo, em que o referido óxido está disposto de forma ordenada e tem um arranjo cristalográfico regular em relação a um substrato, onde o substrato é o referido material biomimético ou um biomaterial com base em fosfato de cálcio.

FIG. 1

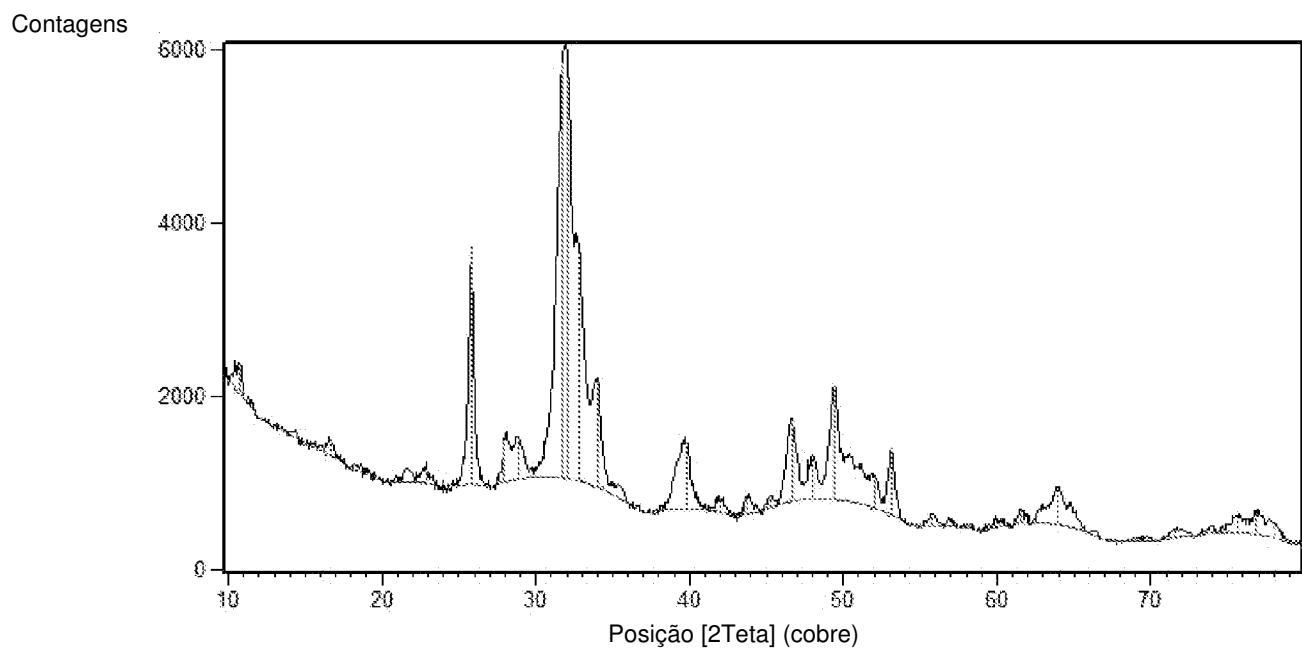


FIG. 2

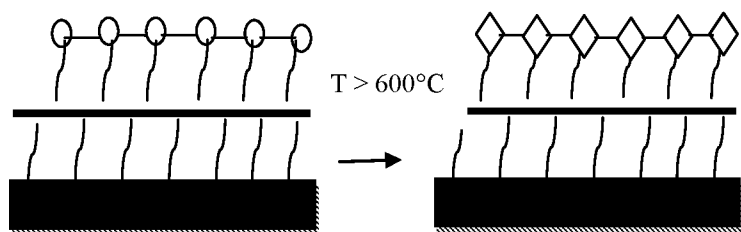
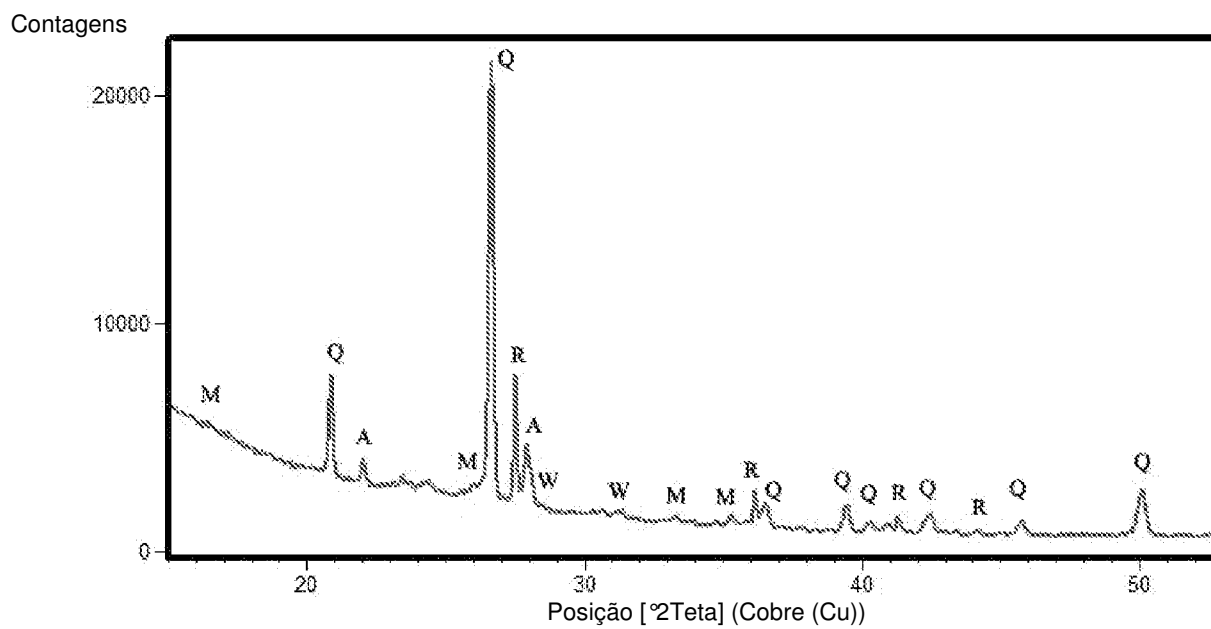


FIG. 3

(A)



(B)

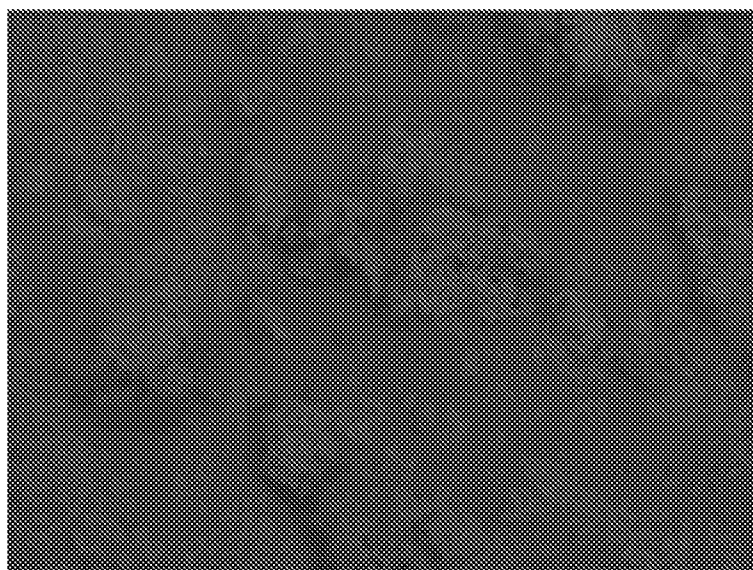
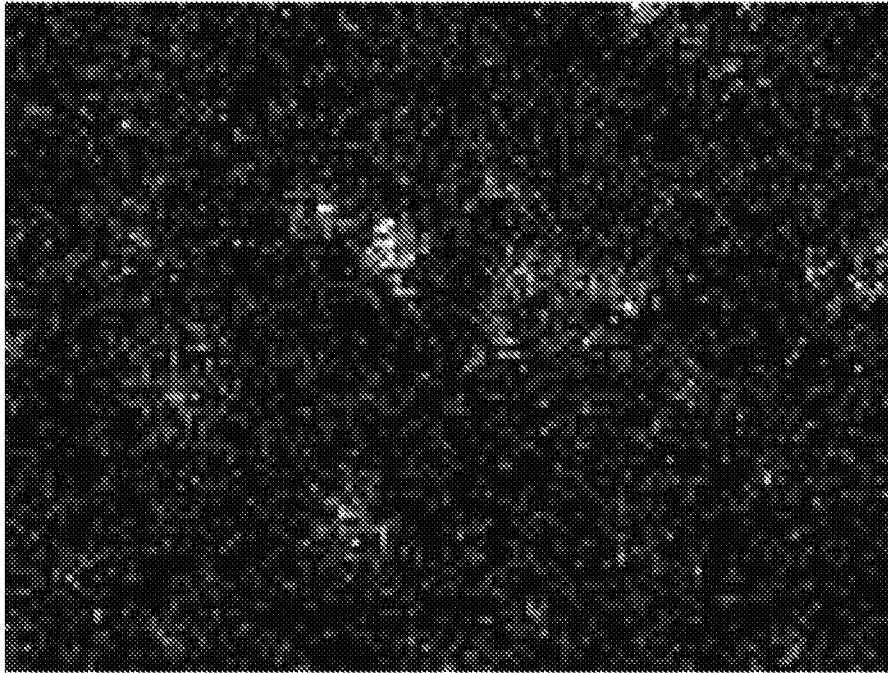


Imagem Eletrônica 1

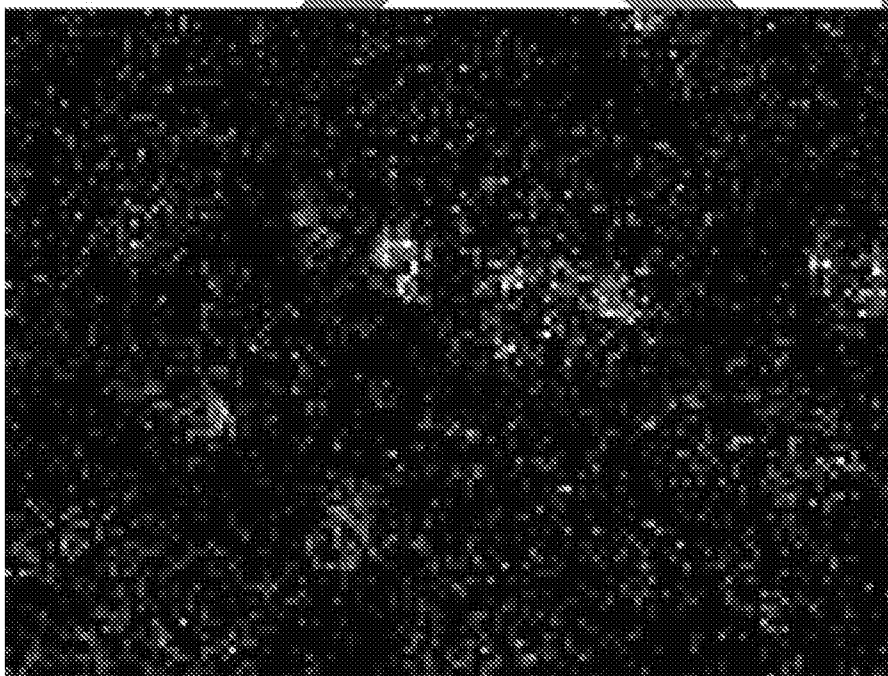
FIG. 3

P



P Ka1

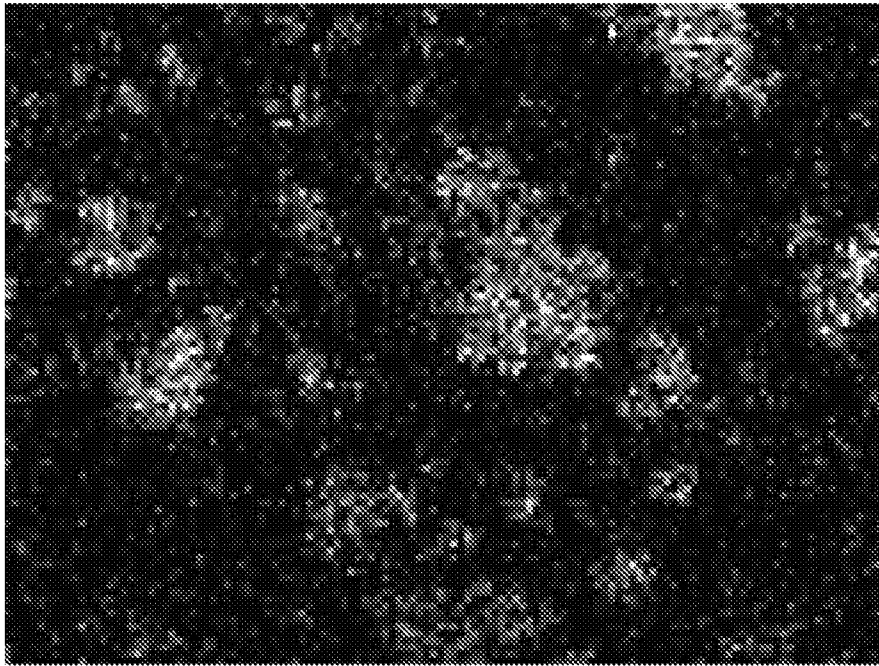
Ca



Ca L3

FIG. 3

Ti

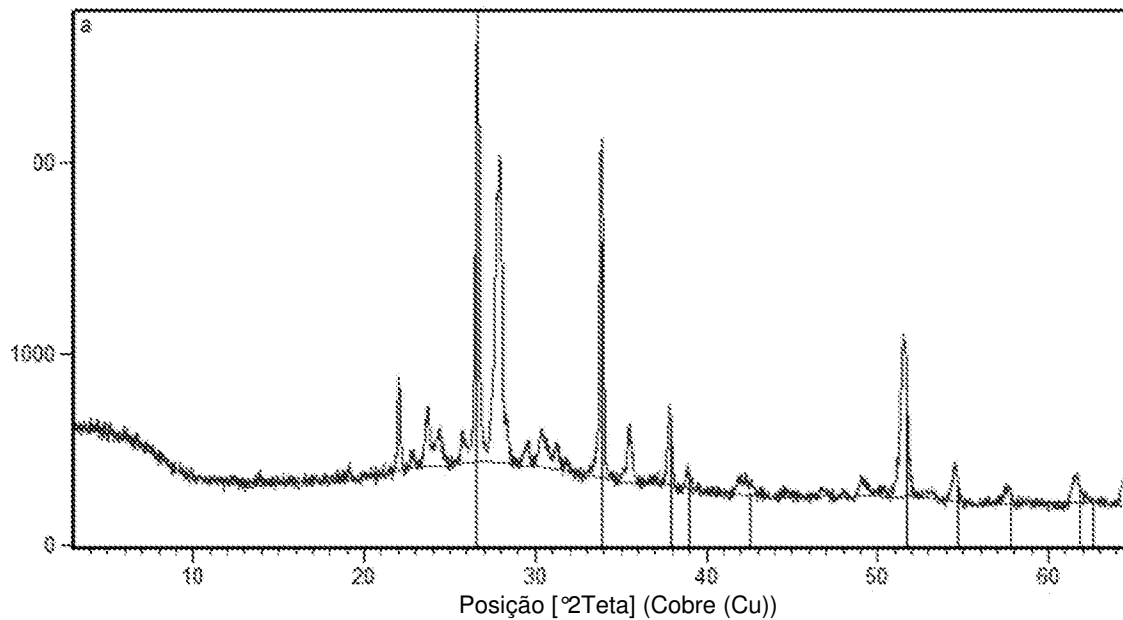


Ti Ka1

FIG. 4

(A)

Contagens



(B)

Contagens

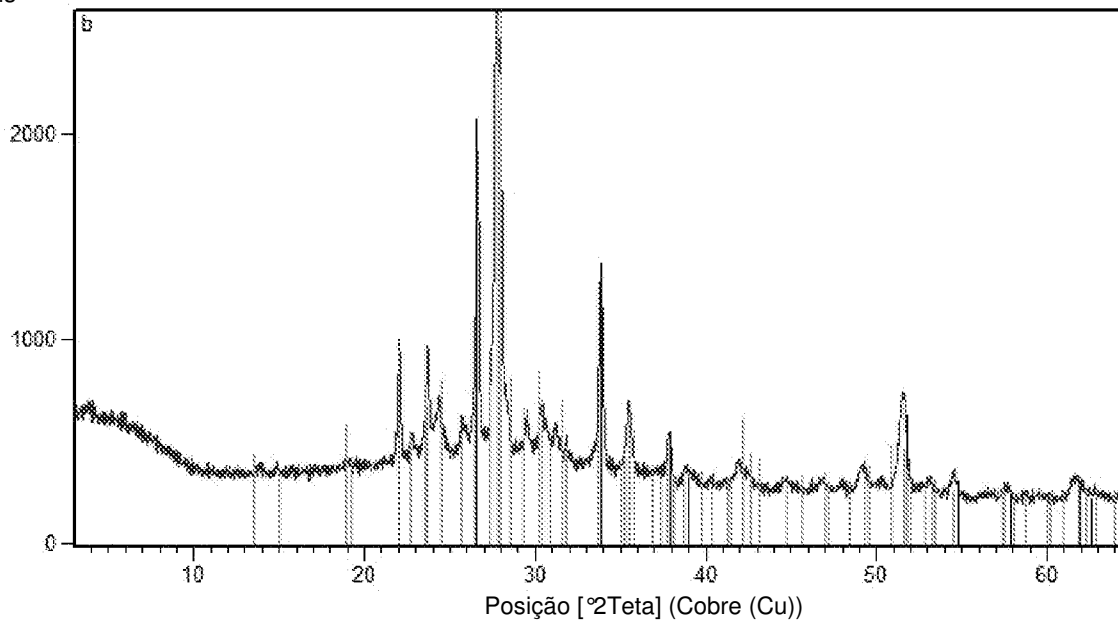
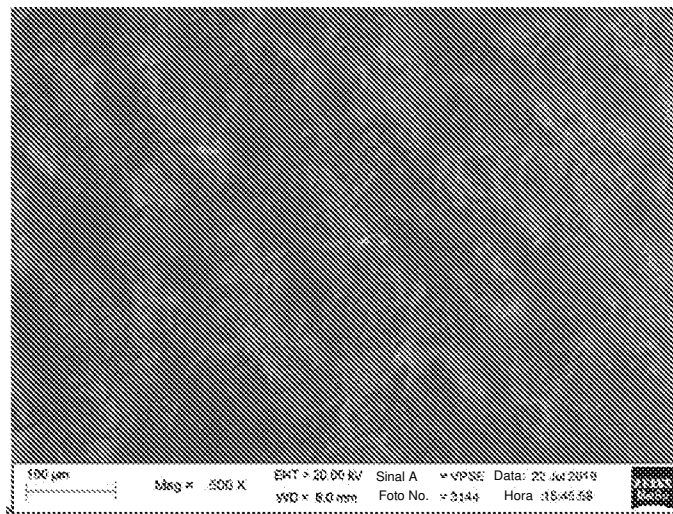
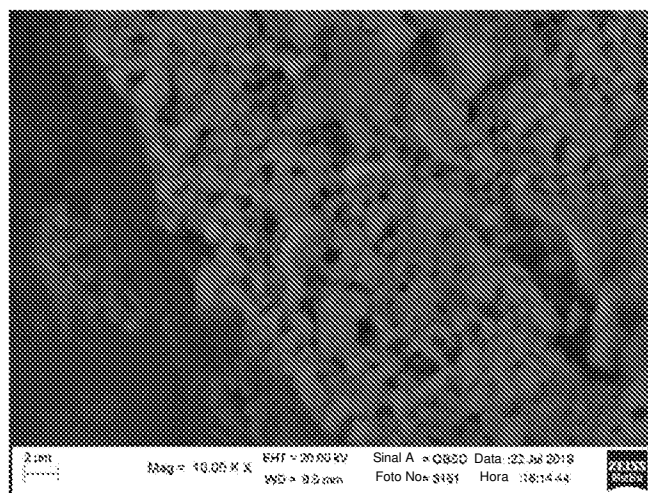


FIG. 5

(A)



(B)



(C)

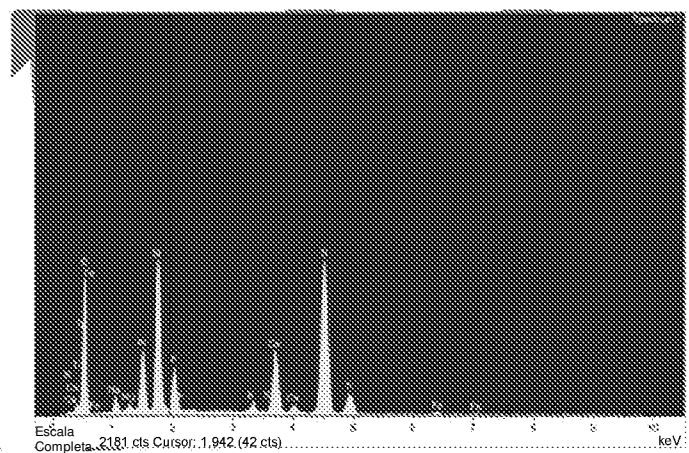
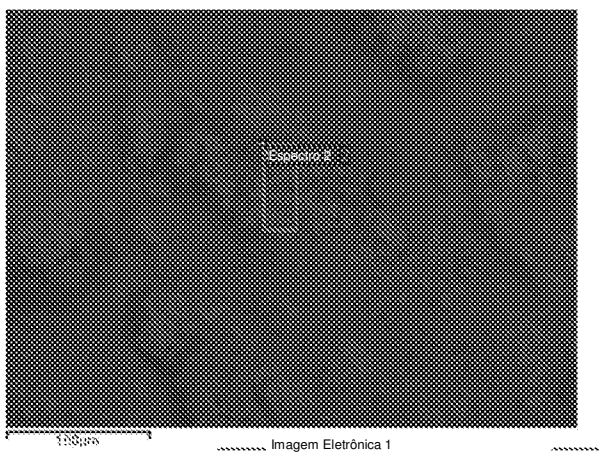
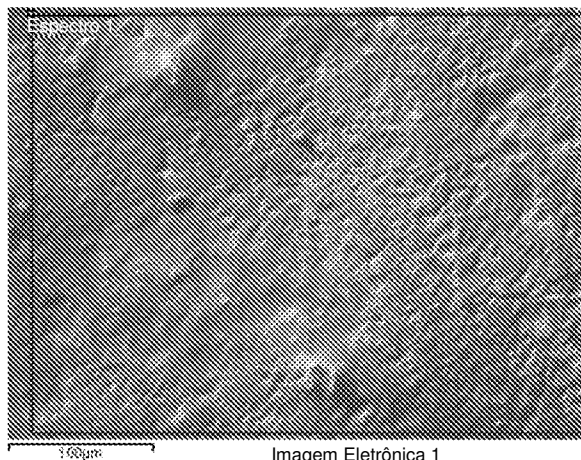


FIG. 6

(A)



(B)

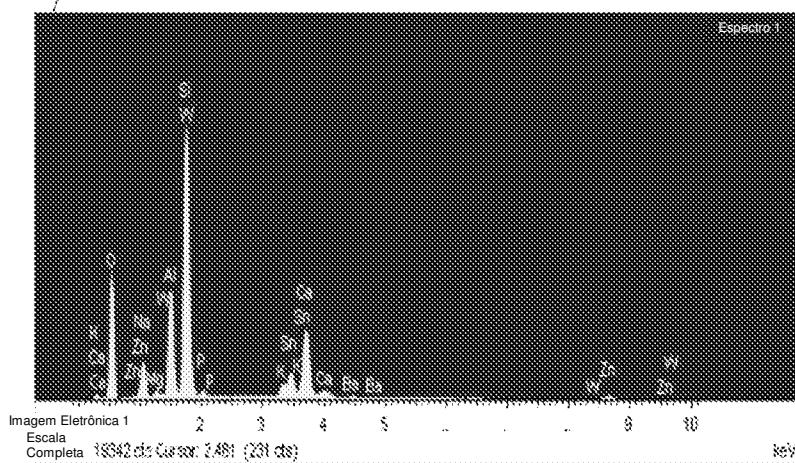
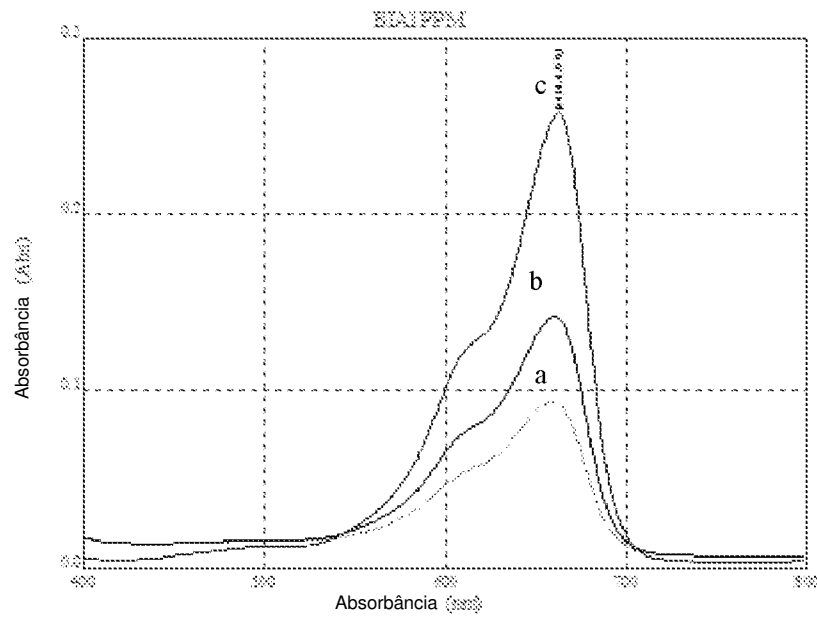


FIG. 7

(A)



(B)

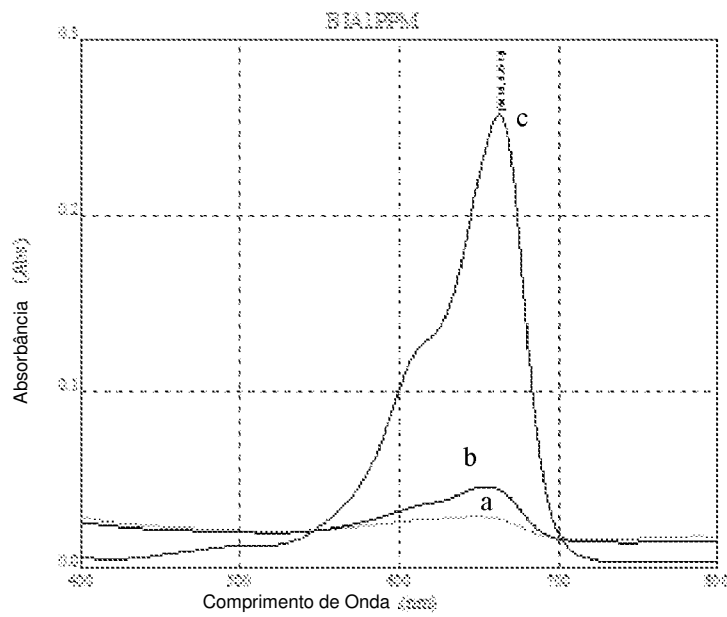


FIG. 8

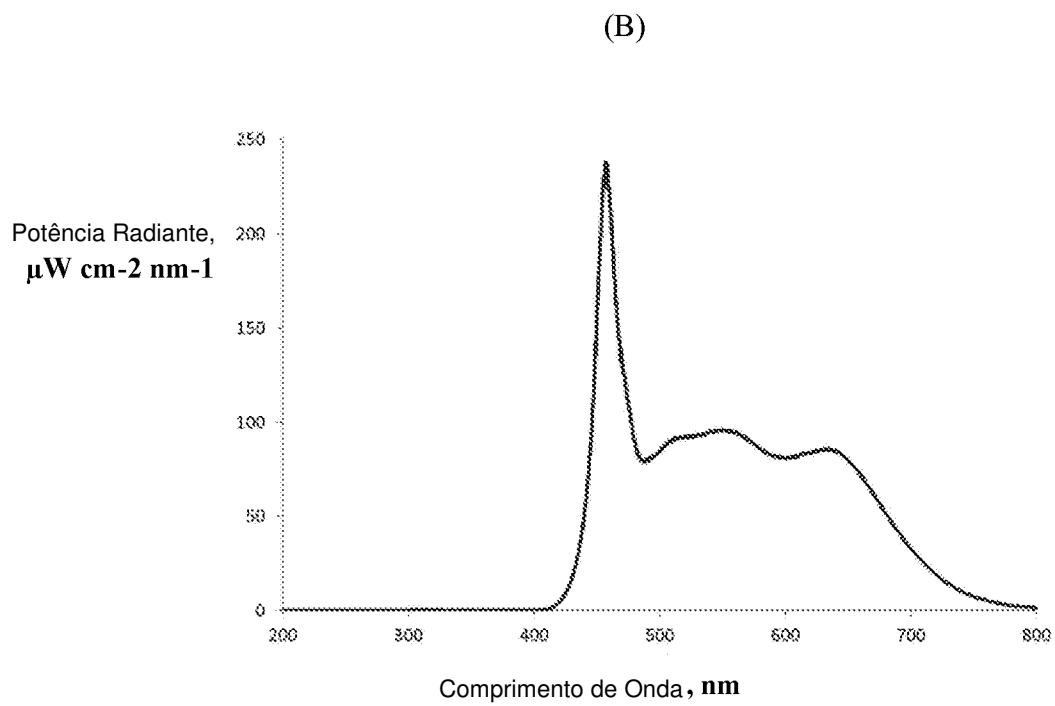
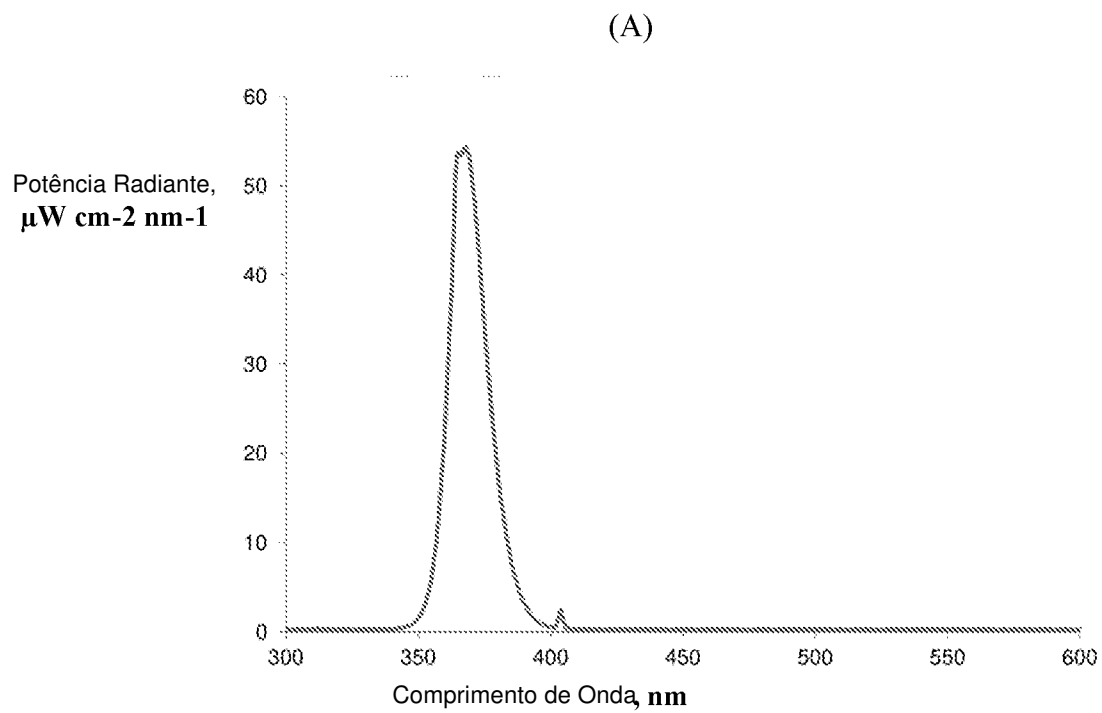


FIG. 8

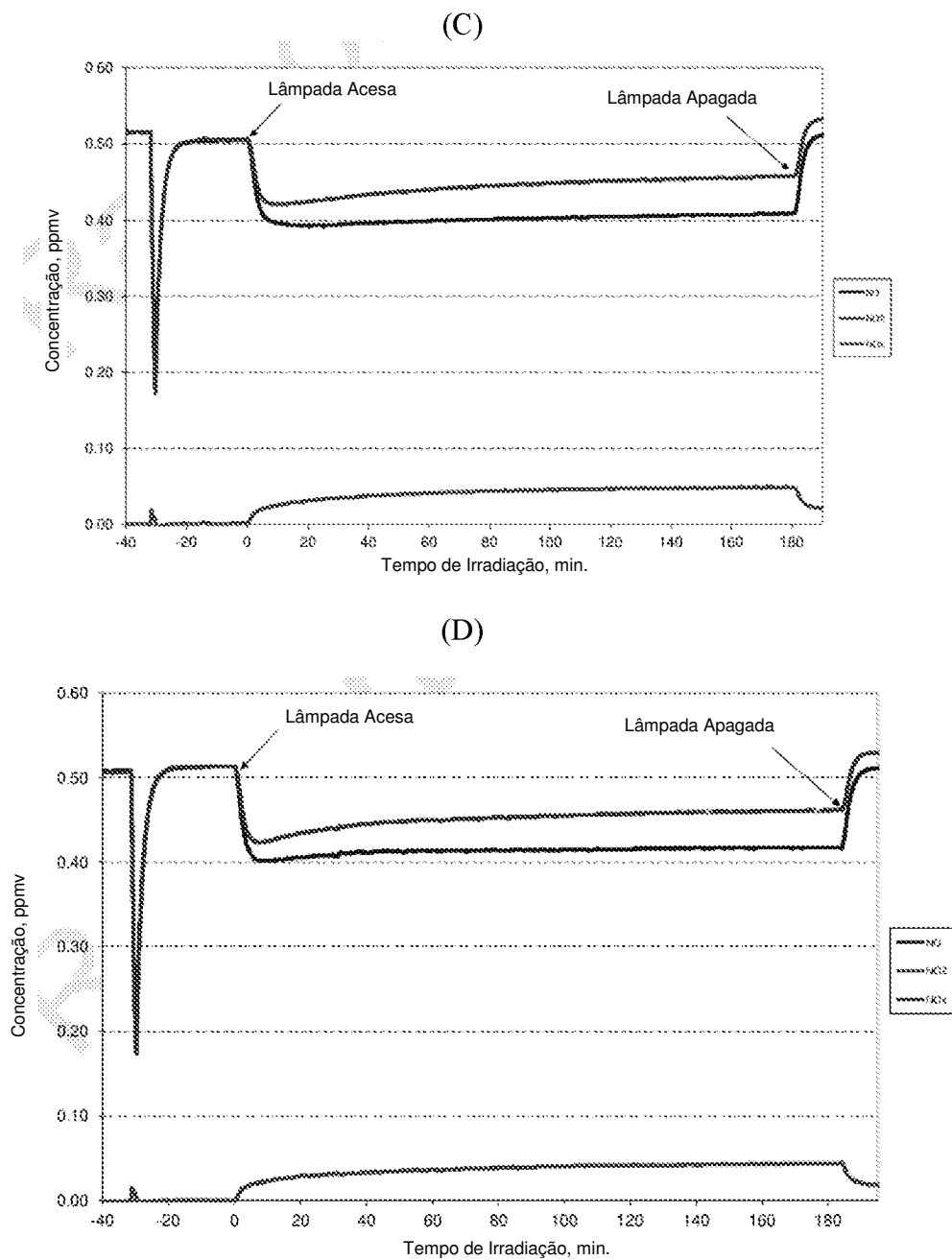
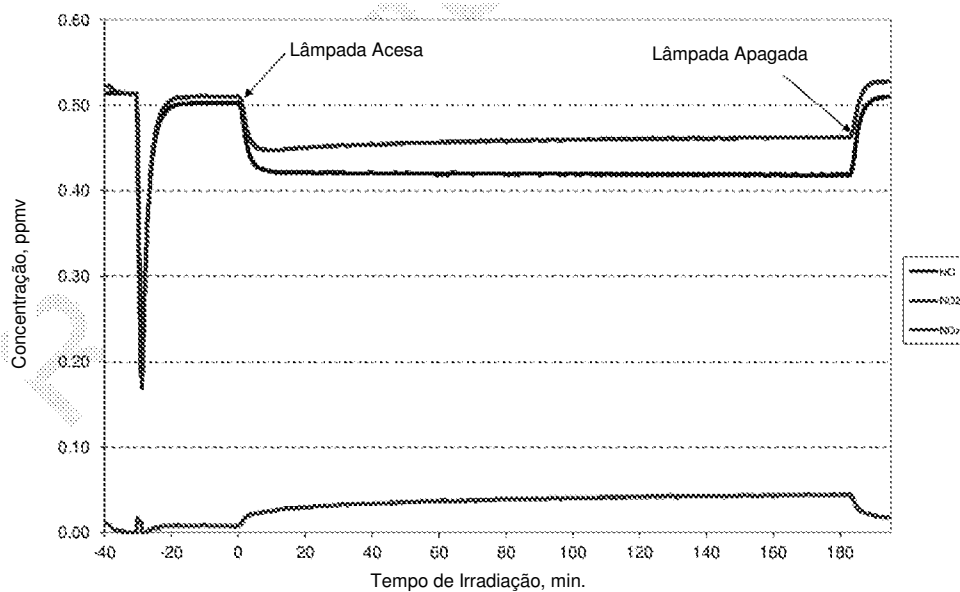


FIG. 8

(E)



(F)

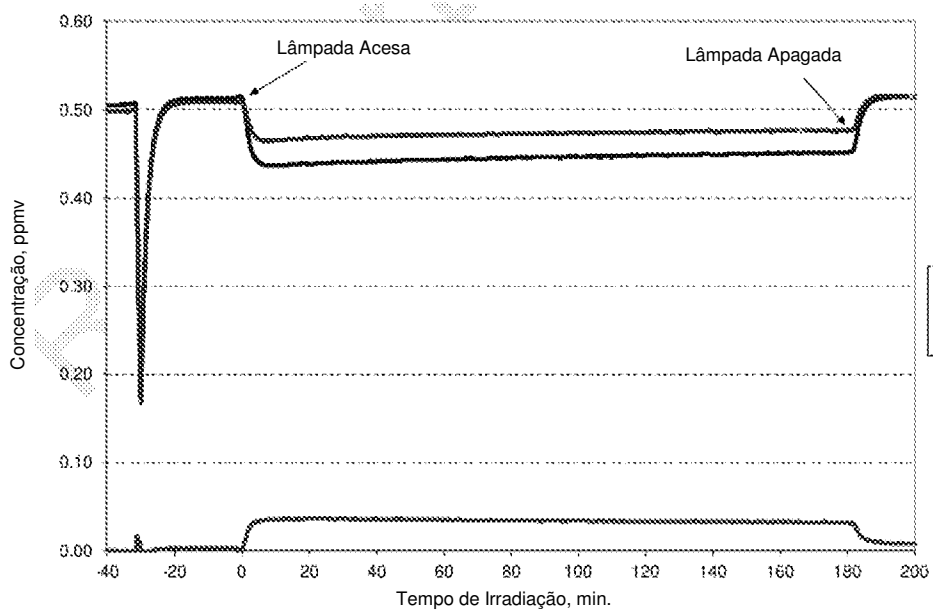
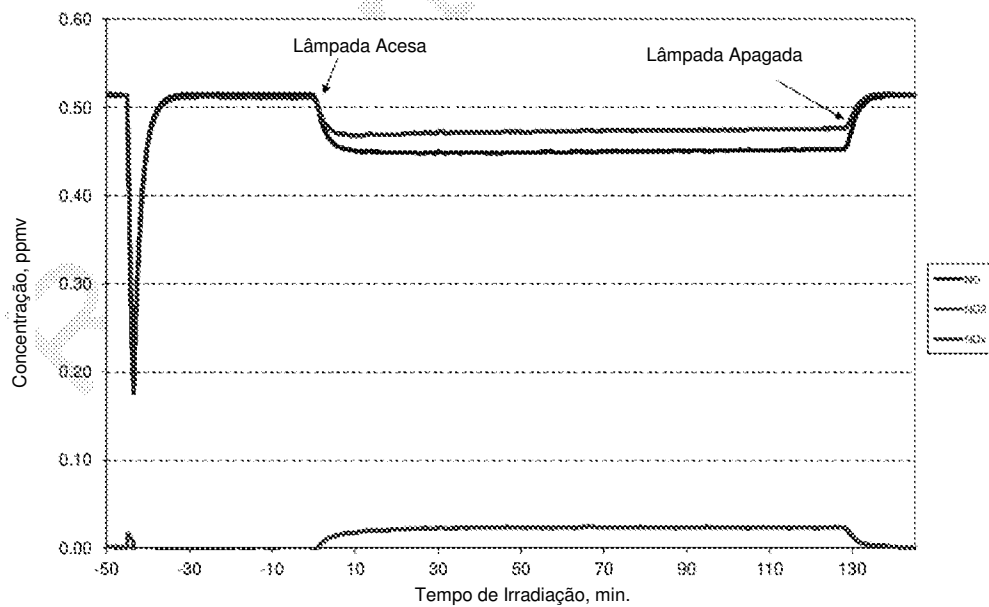


FIG. 8

(G)



(H)

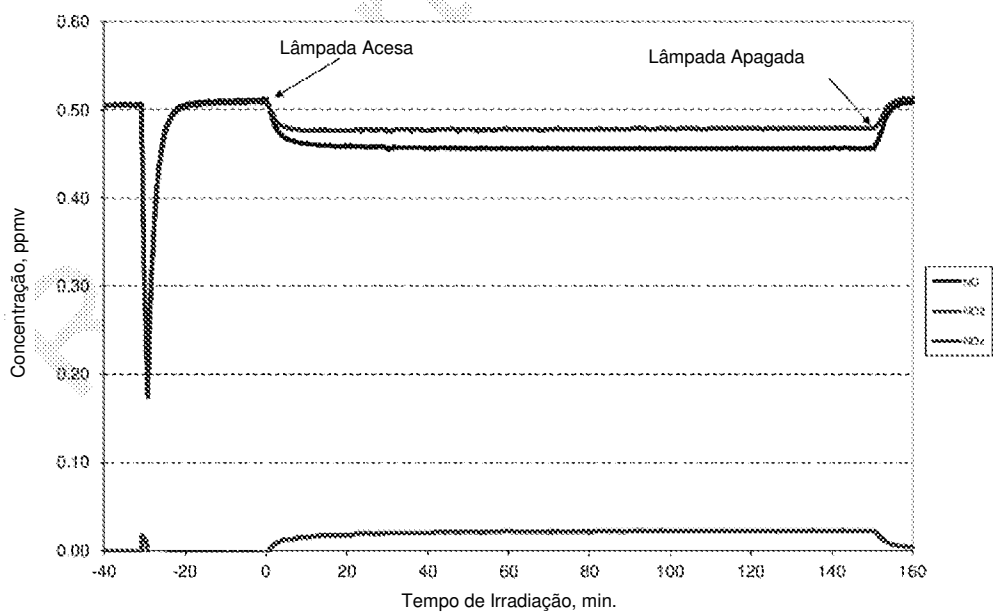


FIG. 9

