

**FOTOCATALISADORES DE TiO₂ SOL-GEL SUPORTADOS EM POLIPROPILENO
COM FILME DE ORGANOSSILICONE DEPOSITADO POR PLASMA:
FOTOESTABILIDADE E REMEDIAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM FASE GASOSA.**

MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
ABRIL DE 2015**

**FOTOCATALISADORES DE TiO₂ SOL-GEL SUPORTADOS EM POLIPROPILENO
COM FILME DE ORGANOSSILICONE DEPOSITADO POR PLASMA:
FOTOESTABILIDADE E REMEDIAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM FASE GASOSA.**

MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO

Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Canela

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES
ABRIL DE 2015**

**FOTOCATALISADORES DE TiO₂ SOL-GEL SUPORTADOS EM POLIPROPILENO
COM FILME DE ORGANOSSILICONE DEPOSITADO POR PLASMA:
FOTOESTABILIDADE E REMEDIAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM FASE GASOSA.**

MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO

Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Canela

Aprovada em 30 de Abril de 2015

Prof^a Dr^a Elidiane Cipriano Rangel – UNESP *campus* Experimental de Sorocaba

Prof. Dr. Raul Ernesto Lopez Palacio – LAMAV / CCT / UENF

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo – LCQUI / CCT / UENF

Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman – UFSCar *campus* Sorocaba
Co-Orientador

Prof^a Dr^a Maria Cristina Canela – LCQUI/ CCT / UENF
Orientadora

RESUMO

Título: Fotocatalisadores de TiO₂ sol-gel suportados em polipropileno com filme de organossilicone depositado por plasma: fotoestabilidade e remediação de formaldeído em fase gasosa.

Autora: Monique Seufitellis Curcio

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Canela

Palavras Chaves: Fotocatálise, polipropileno, formaldeído, HMDSO, PECVD

O TiO₂ é o fotocatalisador mais utilizado no processo de fotocatalise heterogênea para a degradação de uma vasta gama de poluentes, em virtude das suas propriedades, como alto desempenho fotocatalítico, baixa toxicidade, alta estabilidade química e baixo custo, quando comparados a outros semicondutores. No entanto, do ponto de vista da aplicação prática, é necessário depositar o TiO₂ em um substrato sólido, estável e de fácil manipulação. Neste trabalho, o polipropileno filme (PP) e não tecido (NTPP) foram empregados como suporte para o TiO₂ sol-gel e a técnica de deposição química de vapor assistida a plasma (PECVD) foi utilizada para a deposição de um filme fino de organossilicone adotando dois diferentes procedimentos: Tratamento 1- atmosfera de 50% hexametildisiloxano (HMDSO) e 50 % O₂ com potência de 80 W durante 30, 45 ou 60 min, e Tratamento 2 - atmosfera de 70% HMDSO e 30% Ar por 45 min e 50 W. Estes materiais foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, medidas de ângulo de contato, perfilometria e MEV (microscopia eletrônica de varredura). A eficiência fotocatalítica destes materiais foi testada utilizando radiação UV-A para a fotodegradação de formaldeído em fase gasosa. A estabilidade destes materiais frente a radiação UV também foi analisada, utilizando radiação UV-A e UV-C. Os resultados de caracterização de UV-Vis e FTIR mostraram que o tipo de tratamento utilizado na deposição do filme de organossilicone influencia na região de absorção do material e na composição química do filme. Após submetidos aos dois diferentes tratamentos por PECVD, o polímero teve sua molhabilidade aumentada. Os resultados de perfilometria mostraram que a espessura do filme de organossilicone no Tratamento 1. Aumentou com o tempo de deposição. No Tratamento 2, o filme obtido foi mais fino do que aquele depositado pelo Tratamento 1. As microscopias mostraram também que o tempo de deposição influencia na morfologia do filme e que o uso de um surfactante na suspensão de TiO₂ sol-gel produz um filme mais contínuo sobre o polímero modificado ou não. Os testes de fotoestabilidade dos materiais frente a radiação UV-C mostraram que o filme de organossilicone diminui a formação de espécies carboniladas, quando comparadas com o mesmo material sem a deposição deste filme. Já o teste de fotoestabilidade com radiação UV-A mostrou que os materiais com filme de organossilicone e TiO₂ mantiveram suas propriedades mecânicas após todo o período de exposição à radiação, o que não foi observado com os materiais sem a cobertura de TiO₂. O desempenho fotocatalítico destes materiais frente a fotodegradação de formaldeído em fase gasosa alcançou 100%, principalmente após um pré-tratamento com radiação UV-A para a remoção do surfactante utilizado durante a deposição do filme de TiO₂ sol-gel.

ABSTRACT

Title: Fotocatalisadores de TiO₂ sol-gel suportados em polipropileno com filme de organossilicone depositado por plasma: fotoestabilidade e remediação de formaldeído em fase gasosa.

Author: Monique Seufitellis Curcio

Advisor: Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Canela

Keywords: Photocatalysis, polypropylene, formaldehyde, HMDSO, PECVD

The TiO₂ is the most used photocatalyst in the heterogeneous photocatalysis for degradation of a wide range of pollutants, due to some properties such as high photocatalytic performance, low toxicity, high chemical stability and low cost compared to other semiconductors. However, regarding practical application, it is necessary to deposit the TiO₂ on a solid, stable and easy to handle substrate. In this paper, polypropylene film (PP) and nonwoven (NTPP) were used as a support for the TiO₂ sol-gel and the technique of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) was used for the deposition of a thin film of organosilicon by two different procedures: Treatment 1 - atmosphere of 50% hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 50% O₂ with, 80 W during 30, 45 or 60 min, and Treatment 2 – atmosphere of 70% HMDSO and 30% Ar during 45 min, and 50 W. These materials were characterized by UV-Vis, FTIR, contact angle, profilometry and SEM (scanning electron microscopy), and the photocatalytic efficiency was tested using UV-A radiation for formaldehyde photodegradation in the gas phase. The UV stability of these materials were also analyzed using UV-A and UV-C radiation. The results of characterization by FTIR and UV-Vis spectroscopy showed that the type of treatment used in the deposition of the organosilicon film influences the region of absorption of these materials and the chemical composition of the film. After subjected to two different treatments by PECVD, the polymer had its wettability increased. The profilometry results showed that film thickness of the organosilicon deposited by Treatment 1 increased with the time of deposition. In treatment 2, the films obtained were thinner than that deposited by Treatment 1. The microscopys also showed that the time of treatment influences the morphology and that the use of a surfactant in the sol-gel TiO₂ suspension produces a more homogeneous film on the polymer modified or not. Photostability tests of the materials against UV-C show that the organosilicon film decreases the formation of carbonyl species when compared to the same material without the organosilicon film, while the photostability test with UV-A showed that materials with organosilicon film and TiO₂ kept its mechanical properties after the whole period of radiation exposure, whereas this was not observed with the materials without TiO₂ coated. The photocatalytic performance of these materials against photodegradation formaldehyde in the gas phase reached 100%, especially after a pre-treatment with UV-A for the removal of the surfactant used during the deposition of TiO₂ sol-gel film.

A minha avó Gilce†.

AGRADECIMENTOS

Desafio tão grande quanto escrever esta Tese foi utilizar apenas algumas linhas para agradecer as pessoas que fizeram parte desta minha trajetória de 10 anos no Laboratório de Ciências Químicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Início agradecendo aos meus pais, que sempre primaram pela minha educação. Obrigada Sr. Joel e D. Gilbertina por além de me oferecerem oportunidade de estudar, sempre estarem presentes em minha vida. Sou muito feliz por isso.

À minha orientadora, prof.^a Maria Cristina Canela, pelo apoio, incentivo e confiança, em todas as fases que levaram a concretização deste trabalho.

Ao prof. Walter Ruggeri Waldman, que foi muito mais que um co-orientador, estando sempre disponível e entusiasmado com este trabalho. Agradeço também Mirian e ao Rafa, e em especial Sahudy e Lia, que sempre fizeram minhas estadias em Sorocaba mais leves e agradáveis.

Ao Léo, por ter estado incondicionalmente ao meu lado, mesmos nos momentos mais difíceis. Por ter me ajudado em tudo que estive ao seu alcance. Sou grata por cada gesto, por cada sorriso. Te amo.

À minha avó Gilce, que sinto estar sempre próxima a mim. À minha tia Fátima, por toda sua dedicação, e toda a minha família pela confiança e entusiasmo com todas as minhas conquistas.

Às minhas grandes amigas, Laís e Samila, por ter ajudado a tornar esta caminhada mais leve e divertida.

Aos grandes amigos que a UENF me deu, Michel e Nilcimar.

Aos amigos do grupo de pesquisa em química ambiental – Camila, Thayana, Samira, Ruth, Polyana, Thiago, e aos amigos do laboratório 103 – Clícia, Rafael, Luisa, Rafaela, Wagner, Érika, Vagner e Isis, que sempre fizeram meus dias de trabalho mais divertidos.

Ao Rodrigo e todos do LapTec, pela simpatia e boa vontade em me ajudar.

Aos técnicos do LCQui, em especial ao Marcelo, pela disponibilidade e gentileza.

Ao LNNano pela oportunidade. À Brasken pela doação do polipropileno filme e ao CIEMAT pela doação do reator fotocatalítico, ambos utilizados neste trabalho.

Aos colegas do IFFluminense *campus* Quissamã pelo apoio e compreensão.

Por fim, agradeço a Deus por poder citar todas essas pessoas neste momento tão importante. Obrigada por colocá-las tão caprichosamente em minha vida.

“De tudo ficaram três coisas...
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser interrompidos
antes de terminar...”

Fernando Sabino

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da fotocélula eletroquímica utilizada na produção de O ₂ e H ₂ no trabalho de Fujishima & Honda, 1972. (1) Eletrodo de semicondutor do tipo-n de TiO ₂ rutilo, (2) eletrodo negro de platina, (3) membrana permeável, (4) resistência e (5) voltímetro. Fonte: Fujishima e Honda 1972.....	22
Figura 2. Representação esquemática de uma partícula de um semicondutor.....	24
Figura 3. Esquema de purificação de ar dos equipamentos fabricados pela Fugiwara Enterprises. Fonte: http://www.fotocatalisador.com/br/purificador.htm	28
Figura 4. Desenho esquemático de um fotorreator tubular de vidro utilizando as paredes como suporte para o TiO ₂ , onde (a) lâmpada; (b) cilindro de vidro e (c) TiO ₂ . Fonte: Alberici, 1996.	34
Figura 5. Esquema ilustrativo da montagem experimental do PECVD. Fonte: Razavi, 2012.	39
Figura 6. Estrutura do HMDSO utilizado como fonte de silício para a deposição do filme de organossilicone sobre o polipropileno.....	40
Figura 7. Polipropileno ‘Não-tecido’ (esquerda) e filme (direita).....	43
Figura 8. Fotografia da montagem experimental usada nos tratamentos a plasma a partir da vaporização de HMDSO.....	44
Figura 9. Fluxograma representativo do método de preparação do sol-gel TiO ₂	46
Figura 10. Fita Kapton (a), esquema ilustrando como a superfície exposta foi coberta com fita Kapton (b) e medida da espessura do filme (c).	49
Figura 11. Esquema da colocação das amostras durante o teste de fotoestabilidade dentro da câmara de fotodegradação.	50
Figura 12. Esquema do porta-amostra utilizado nos testes de fotoestabilidade dos fotocatalisadores.	50
Figura 13. Foto do reator plano utilizado nos testes de degradação fotocatalítica de formaldeído em fase gasosa.	52
Figura 14. Foto do saturador contendo formaldeído líquido imerso em um banho de água na temperatura de 10 °C.	53
Figura 15. Esquema básico do arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) controlador de fluxo mássico; (2) saturador contendo formaldeído líquido imerso em banho de água a temperatura controlada de 10 °C (3) fotorreator; (4) CG-FID em linha.	53
Figura 16. Curva analítica de formaldeído.....	54
Figura 17. Foto mostrando a localização da fonte de radiação durante os testes fotocatalíticos	56
Figura 18. Espectro de UV-Vis do polipropileno e do TiO ₂ sol-gel.	57

Figura 19. Espectro de UV-Vis do polipropileno após a deposição do filme de organossilicone.	58
Figura 20. Espectro de FTIR-ATR do PP antes e depois da deposição do filme de organossilicone realizada em diferentes tempos de deposição	59
Figura 21. Espectro de FTIR –ATR do filme de organossilicone sobre PP realizado de acordo com o tratamento 2.....	60
Figura 22. Esquema do comportamento de uma superfície (a) alta molhabilidade $\theta \sim 0^\circ$, (b) molhabilidade parcial $0 < \theta < 180^\circ$, e (c) de baixa molhabilidade $\theta = 180^\circ$	61
Figura 23. Ângulo de contato das amostras de PP em função do tempo de deposição do filme de organossilicone	61
Figura 24. Medida do Ângulo de contato do polipropileno virgem – $161^\circ \pm 4$	62
Figura 25. Espessura do filme de organossilicone em função do tempo de deposição	63
Figura 26. Gráfico referente a taxa de deposição das amostras depositadas pelo tratamento 1 e 2	64
Figura 27. Estrutura do Polipropileno	72
Figura 28. Mecanismo geral de fotodegradação de poliolefinas. Fonte: De Paoli, 2009.	73
Figura 29. Mecanismo das reações de Norrish tipo I e II. Fonte: De Paoli, 2009.	73
Figura 30. Quantidade relativa de carbonila formada em diferentes tempos de fotodegradação de OSPP30, OSPP45 e OSPP60 em relação à quantidade de carbonila formada por PP virgem, nos mesmos tempos de fotodegradação.	77
Figura 31. Quantidade relativa de carbonila formada em TiO_2 .PP em relação à quantidade de carbonila formada por PP virgem, nos mesmos tempos de fotodegradação.	78
Figura 32. Quantidade relativa de carbonila formada em diferentes tempos de fotodegradação para TiO_2 .OSPP30, TiO_2 .OSPP45 e TiO_2 .OSPP60 em relação à quantidade de carbonila formada por TiO_2 .PP, nos mesmos tempos de fotodegradação.	79
Figura 33. Quantidade relativa de carbonila formada em diferentes tempos de fotodegradação de OSPP30, OSPP45 e OSPP60 em relação à quantidade de carbonila formada por PP virgem, nos mesmos tempos de fotodegradação frente a radiação UV-A.	81
Figura 34. Quantidade relativa de carbonila formada em TiO_2 .PP em relação à quantidade de carbonila formada por PP virgem, nos mesmos tempos de fotodegradação frente a radiação UV-A.	82
Figura 35. Quantidade relativa de carbonila formada em diferentes tempos de fotodegradação para TiO_2 .OSPP30, TiO_2 .OSPP45 e TiO_2 .OSPP60 em relação à quantidade de carbonila formada por TiO_2 .PP, nos mesmos tempos de fotodegradação frente a radiação UV-A.	83

Figura 36. Exemplo da distribuição espectral de lâmpadas de luz negra. Fonte: http://www.sylvania.com.br/pdf/Catalogo%20Lampadas_rev3.pdf , acessado em 21 de março de 2015	85
Figura 37. Mecanismo de formação de radicais hidroxilas e espécies oxigenadas $O_2^{\bullet-}$ e $O^{\bullet-}$. Fonte: Peral e Ollis, 1992.	87
Figura 38. Mecanismo de fotodegradação de formaldeído por FH em um meio reacional com baixa umidade.....	88
Figura 39. Mecanismo de fotodegradação de formaldeído em fase gasosa em (a) atmosfera com baixa humidade e (b) atmosfera úmida. Fonte: Sun et al 2010.	88
Figura 40. Desempenho fotocatalítico do $TiO_2.PP$, $TiO_2.OSPP30$, $TiO_2.OSPP45$ e $TiO_2.OSPP60$ frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de baixa intensidade.	90
Figura 41. Desempenho fotocatalítico do $TiO_2.NTPP$, $TiO_2.OSNTPP30$, $TiO_2.OSNTPP45$ e $TiO_2.OSNTPP60$ frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de baixa intensidade.	91
Figura 42. Molécula orgânica do surfactante Triton-X 100 [®]	91
Figura 43. Desempenho dos fotocatalisadores submetidos ou não ao pré-tratamento com radiação UV-A	93
Figura 44. Desempenho dos fotocatalisadores onde o TiO_2 foi suportado em laminas de vidro.	94
Figura 45. Desempenho fotocatalítico do $TiO_2.PP$, $TiO_2.OSPP30$, $TiO_2.OSPP45$ e $TiO_2.OSPP60$ frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de alta intensidade.....	95
Figura 46. Desempenho fotocatalítico do $TiO_2.NTPP$, $TiO_2.OSNTPP30$, $TiO_2.OSNTPP45$ e $TiO_2.OSNTPP60$ frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de alta intensidade.....	95
Figura 47. Eficiência do $TiO_2.PP$ e $TiO_2.OSPP45$ após 100 minutos de teste de degradação fotocatalítica de formaldeído	97
Figura 48. Desempenho fotocatalítico do $TiO_2.OSPP$ e $TiO_2.OSPP - OXI$ frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de alta intensidade.	97
Figura 49. Desempenho fotocatalítico do $TiO_2.OSNTPP$ e $TiO_2.OSNTPP - OXI$ frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de alta intensidade.	98

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Características do formaldeído	19
Tabela 2. Níveis de formaldeído gasoso em diferentes cenários amostrados nos EUA.	20
Tabela 3. Efeitos a saúde humana a determinadas concentrações de formaldeído.	20
Tabela 4. Relação dos poluentes em fase gasosa degradados por fotocatalise heterogênea.	27
Tabela 5. Materiais não transparentes utilizados na fotodegração de COVs.	35
Tabela 6. Polímeros utilizados como suporte em FH na degradação de COVs	36
Tabela 7. Relação dos materiais obtidos e das respectivas siglas utilizadas para cada substrato.....	45
Tabela 8. Relação da massa de TiO ₂ sol-gel sobre os suportes utilizados	47
Tabela 9. Relação de massa do TiO ₂ sol-gel sobre diferentes suportes.	47
Tabela 10. Parâmetros das condições utilizadas durante o teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores	51
Tabela 11. Parâmetros das condições cromatográficas para a realização da curva de calibração e do monitoramento da fotodegradação de formaldeído em fase gasosa.	54
Tabela 12. Intensidades luminosas das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos.	56
Tabela 13. Ângulo de contato do filme de organossilicone após a deposição realizada pelo tratamento 2 – OSPP e OSPPOXI	62
Tabela 14. Espessura do filme de organossilicone após a deposição realizada pelo tratamento 2 – OSPP e OSPPOXI	64
Tabela 15. Micrografia Eletrônica de Varredura com magnificação de 500x do filme de organossilicone depositado sobre PP com e sem TiO ₂ sol-gel	66
Tabela 16. Micrografia Eletrônica de Varredura com magnificação de 100.000x do filme de organossilicone depositado sobre PP com e sem TiO ₂ sol-	67
Tabela 17. Micrografia Eletrônica de Varredura com magnificação de 500x do filme de organossilicone depositado sobre NTPP com e sem TiO ₂ sol-gel	69
Tabela 18. Micrografias Eletrônica de Varredura com magnificação de 10.000x do filme de organossilicone depositado sobre NTPP com e sem TiO ₂ sol-gel	70
Tabela 19. Micrografia Eletrônica de Varredura com magnificação de 100.000x do filme de organossilicone depositado sobre PP com e sem TiO ₂ sol-gel.....	71

Tabela 20. Relação de espectros de FTIR da área de 1900 – 1566 cm^{-1} PP filme com diferentes coberturas frente a radiação UV-C	76
Tabela 21. Relação de espectros de FTIR da área de 1900 – 1566 cm^{-1} PP filme com diferentes coberturas frente a radiação UV-A	80
Tabela 22. Fotos dos materiais após a exposição à radiação UV-A por 106 dias. ...	84
Tabela 23. Tempo para atingir o equilíbrio gás-sólido nos diferentes fotocatalisadores.	86

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Evolução de carbonila com o tempo de exposição à radiação UV74

Equação 2. Cálculo da conversão de formaldeído durante o processo de fotocatalise.
.....84

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BC	Banda de Condução
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
BV	Banda de Valência
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
e ⁻	Elétrons foto gerados na banda de condução
EPA	Do Inglês <i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
FH	Fotocatálise Heterogênea
FTIR	Do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GC - FID	Do inglês <i>Gas chromatography with flame ionization detector</i>
h ⁺	Lacunas foto geradas na banda de valência
HMDSO	Hexametildisiloxano
MDF	Do inglês <i>Medium Density Fiberboard</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NTPP	Não Tecido de Polipropileno
PECVD	Do inglês <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
POA	Processos Oxidativos Avançados
PP	Polipropileno
QAI	Qualidade do Ar Interior
SED	Síndrome do Edifício Doente
UV - A	Radiação ultravioleta com comprimento de onda de 315 nm – 400 nm
UV	Radiação Ultravioleta
UV - C	Radiação ultravioleta com comprimento de onda de 100 nm – 280 nm

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 A fotocatalise heterogênea: um breve histórico	22
2.2 Fundamentos da Fotocatalise Heterogênea	23
2.3 O uso da fotocatalise para descontaminação ambiental	25
2.4 Fotocatalisadores de TiO ₂ utilizados na fotodegradação de formaldeído	29
2.5 Utilização do TiO ₂ suportado em fotocatalise heterogênea.....	32
2.6 Fotodegradação de polímeros	37
2.7 Deposição Química de Vapor Assistida a Plasma – PECVD	38
3. OBJETIVOS	42
3.1 Objetivo Geral	42
3.2 Objetivos Específicos	42
4. METODOLOGIA	43
4.1 Polímero utilizado como suporte no fotocatalisador	43
4.2 Deposição Química de vapor assistida a plasma – PECVD	43
4.2.1 Limpeza dos substratos poliméricos.....	43
4.2.2 Tratamento a plasma.....	44
4.3 Síntese do TiO ₂ sol-gel	45
4.4 Impregnação do TiO ₂ nos suportes.....	46
4.5 Caracterização textural dos fotocatalisadores sintetizados.....	48
4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	48
4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	48
4.5.3 Medidas de Ângulo de Contato.....	48
4.5.4 Perfilometria.....	49
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	49
4.6 Teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores	50
4.7 Teste da atividade fotocatalítica em fase gasosa.....	52
4.7.1 Aparelhagem utilizada nos experimentos de fotocatalise	52
4.7.2 Fonte de Irradiação.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 Caracterização textural dos fotocatalisadores	57
5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	57

5.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada, FTIR-ATR	58
5.1.3	Ângulo de contato	60
5.1.4	Perfilometria.....	63
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	65
5.2	Teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores	72
5.2.1	Teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores – Radiação UV-C	74
5.2.2	Teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores – Radiação UV-A	79
5.3	Atividade Fotocatalítica	84
5.3.1	Efeito de Adsorção	85
4.3.2	Teste da atividade fotocatalítica em fase gasosa	87
6.	CONCLUSÃO	99
7.	SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DOS ESTUDOS	102
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
ANEXO 1	115
ANEXO 2	116

1. INTRODUÇÃO

A qualidade do ar interior (QAI) tornou-se motivo de preocupação devido ao tempo que as pessoas passam, atualmente, em ambientes fechados. Na realidade, estima-se que, em uma sociedade industrializada, o tempo de permanência em locais fechados chega a ser de 90%, justificando a relevância dos estudos relacionados a este tema (Gomes, 2001; Lee, Guo e Li, 2002; Bernstein, Alexis e Bacchus, 2008).

O ar interior pode ser considerado um novo ecossistema, produzido, controlado e climatizado pelo homem, sendo afetado pelo seus ocupantes, pelas atividades de trabalho desenvolvidas, pela presença de equipamentos, plantas, animais domésticos, tipo de mobiliário, pelos sistemas de ventilação e pela poluição do ar externo (Menzies e Bourbeau, 1997).

Supõe-se que 20 a 30% de trabalhadores em prédios de escritórios apresentem sintomas que são relacionados à baixa qualidade do ar interior (Woods 1989, *apud* Akpinar-Elci et al. 2008). No Brasil, Graudenz e colaboradores (2005) avaliaram 1542 funcionários de oito edifícios de escritórios selados localizados no centro de São Paulo através de questionários autoaplicáveis, onde 34,7% apresentaram sintomas relacionados a QAI. Muitos desses sintomas são de causas desconhecidas, sendo atribuídos à Síndrome do Edifício Doente (SED) que, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1983), é definida como um conjunto de doenças causadas ou estimuladas pela poluição do ar em espaços fechados.

De acordo com Ali e colaboradores (2009), a SED está diretamente relacionada a quatro fatores:

- Poluição biológica – bactérias, fungos, vírus;
- Poluição química – CO, CO₂, NO₂, O₃, compostos orgânicos voláteis (COVs)
- Material particulado
- Fatores estruturais – renovação do ar, umidade, temperatura, ruídos;

Dos COVs encontrados no ar interior, o formaldeído é muitas vezes encontrado em níveis superiores ao observado em ambientes externos, já que devido à sua ampla utilização, produtos derivados de madeiras tipo MDF e aglomerados, espumas utilizadas para isolamento, vernizes, tintas, produtos de limpeza, materiais de construção e acabamentos em geral podem emitir formaldeído em locais fechados, tornando sua concentração superior àquela encontrada em ambientes externos. Devido a isto, a Agência de Proteção Ambiental americana, do inglês, *Environmental*

Protection Agency (EPA) classifica, desde 1988, o formaldeído como o principal poluente encontrado no ar interior (EPA, 2007).

O formaldeído é um composto orgânico da classe dos aldeídos, de baixo peso molecular e fórmula CH_2O , solúvel em água e alguns solventes orgânicos. Possui elevada volatilidade devido à sua alta pressão de vapor (516 KPa), em temperatura ambiente é um gás incolor de forte odor característico e altamente inflamável (ASTDR, 2011). A Tabela 1 apresenta algumas características e propriedades físico-químicas do formaldeído.

Tabela 1. Características do formaldeído

Propriedade	Informação
Sinônimos	Formol, metanal, formalina
Peso Molecular	30,03 g
Coloração	Incolor
Estado Físico	Gasoso
Ponto de Fusão	- 92 °C
Ponto de Ebulição	- 21 °C
Limite de detecção olfativo	0.05 ppm – 1.00 ppm

Fonte: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp111-c3.pdf>, acessado em 11 de fevereiro de 2014

Este composto é empregado em atividades variadas, como na produção de resinas para fabricação de papéis, madeira compensada, madeira tipo MDF, colas, matéria-prima para revestimento de superfície, além de ser utilizado como agente desinfetante e conservante na indústria têxtil, couro, borracha, agricultura e na síntese de outros produtos químicos.

De acordo com Goyer e colaboradores (2006), a concentração de formaldeído em edifícios domésticos é na ordem de 0,024 a 0,073 ppm, enquanto que habitações recém mobiliadas pode chegar a 0,61 ppm. A Tabela 2 apresenta a concentração de formaldeído em diferentes cenários.

Tabela 2. Níveis de formaldeído gasoso em diferentes cenários amostrados nos EUA.

Descrição do ambiente	Concentração de formaldeído (ppm)
Ambiente urbano	0,0008 – 0,068
Ambiente urbano durante tráfego pesado	0,08
Edifícios onde não é permitido fumar	N.D.* – 0,22
Edifícios onde é permitido fumar	N.D.* – 0,6
Residências móveis durante o inverno	0,08
Residências móveis durante o verão	0,09

* N.D. = não detectado. **Fonte:** Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2007)

Segundo a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2008), concentrações de formaldeído no ar de até 0,04 ppm podem ser seguras à saúde humana, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3. Efeitos a saúde humana a determinadas concentrações de formaldeído.

Concentração de formaldeído no ar (ppm)	Efeitos a saúde humana
0,02	Crônico RMH
0,03	Intermediário RMH
0,04	Agudo RMH
0,1 a 0,5	Irritação nos olhos e nariz, aumento do risco de asma e alergias
0,6 a 1,9	Irritação nos olhos e nariz, mudança na função pulmonária
2,0 a 5,9	Irritação nos olhos, nariz e garganta, irritação na pele e mudança na função pulmonária
6,0 a 10,9	Irritação nos olhos, nariz e garganta, irritação na pele, desconforto durante a respiração e tosse

RMH: Risco Mínimo a Humanos, estimativa da exposição diária que é provável de ser segura ao longo de um certo período de exposição. **Fonte:** ATSDR, 2008

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2001), valores acima de 0,08 ppm de formaldeído no ar interior são preocupantes e justificam ações corretivas, como o aumento da ventilação, quando possível, e o uso de purificadores de ar. Convencionalmente os filtros de ar utilizam materiais adsorventes, como o

carvão ativado que, com o passar do tempo de uso, ficam saturados, perdendo sua função, e o seu processo de limpeza somente transfere o poluente de fase, sendo necessárias outras etapas para a eliminação total do poluente (Zhao e Yang, 2003).

Neste sentido, a utilização de processos oxidativos avançados (POA), com destaque para a fotocatalise heterogênea, tem sido considerada uma tecnologia promissora na purificação do ar interior, pois os poluentes podem ser oxidados a H₂O e CO₂, a temperatura ambiente e pressão atmosférica (Wang et al, 2007).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A fotocatalise heterogênea: um breve histórico

Muitos trabalhos encontrados na literatura afirmam que a fotocatalise heterogênea (FH) foi observada pela primeira vez na década de 70 com a pesquisa de Fujishima e Honda (1972). O trabalho foi publicado na revista *Nature* sobre a fotólise eletroquímica da água, utilizando um eletrodo semiconductor do tipo-n de dióxido de titânio irradiado com luz de comprimentos de onda menores que 415 nm e conectado a um eletrodo de platina, imerso em uma solução eletrolítica aquosa com pH de 4,7, separados por uma membrana permeável (Figura 1).

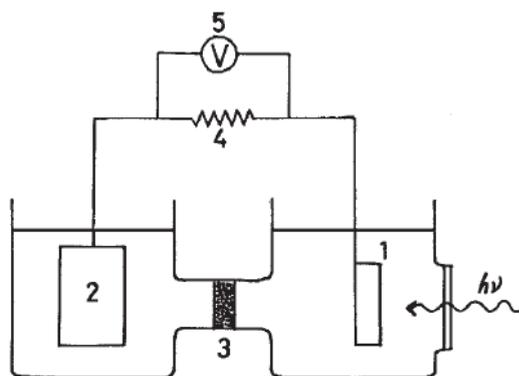
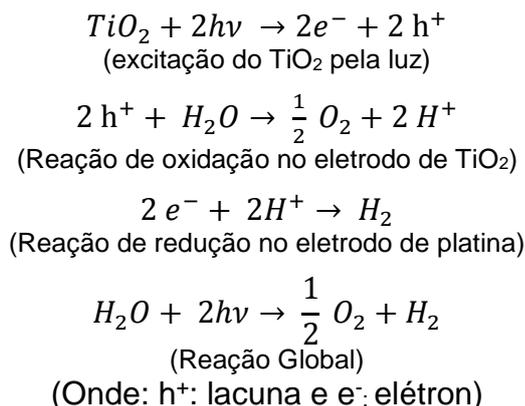


Figura 1. Esquema da fotocélula eletroquímica utilizada na produção de O_2 e H_2 no trabalho de Fujishima & Honda, 1972. (1) Eletrodo de semiconductor do tipo-n de TiO_2 rutilo, (2) eletrodo negro de platina, (3) membrana permeável, (4) resistência e (5) voltímetro. **Fonte:** Fujishima e Honda 1972.

A irradiação da superfície do eletrodo de TiO_2 produziu uma corrente elétrica que fluiu do eletrodo de platina para o eletrodo de TiO_2 , pelo circuito externo, indicando que as reações de oxidação (produção de O_2) ocorreram no eletrodo de TiO_2 e as reações de redução (produção de H_2) ocorreram no eletrodo de platina, de acordo com as reações abaixo (Fujishima e Honda, 1972):



Ohtani (2008), no entanto, afirma que o fenômeno estudado por Fujishima e Honda não pode ser considerado a origem da fotocatalise heterogênea já que outros trabalhos de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando TiO_2 em pó irradiado foram publicados na década de 60, antes da descoberta do efeito Honda-Fujishima (Kato e Mashio, 1964 *apud* Ohtani, 2008; McLintock e Ritchie, 1965).

Já Fujishima e colaboradores (2008) afirmam que o primeiro trabalho publicado sobre fotocatalise heterogênea foi em 1921, no qual o TiO_2 foi parcialmente reduzido pela luz solar na presença de um composto orgânico (Renz, 1921 *apud* Fujishima, et al., 2008). O TiO_2 , segundo Renz, pode ser reduzido a Ti_2O_3 ou TiO na presença de luz, mudando inclusive de coloração. O artigo original de Renz não foi encontrado para esclarecer o mecanismo de redução e o tipo de estrutura cristalina que o mesmo utilizou. O objetivo em citá-lo neste caso, é mostrar que o TiO_2 , e sua interação com a luz, já tinha sido identificada no início do século XX.

Contudo, a descoberta do efeito Honda-Fujishima em 1972 foi uma grande descoberta química que ajudou a elucidar o mecanismo de ativação do semicondutor e promoveu extensivamente a pesquisa em fotocatalise heterogênea, motivo pelo qual vários trabalhos vêm citando o trabalho dos japoneses como o marco da fotocatalise heterogênea.

2.2 Fundamentos da Fotocatalise Heterogênea

O princípio da fotocatalise heterogênea se baseia na excitação de um semicondutor, normalmente o TiO_2 , por energia radiante natural (solar) (Subrahmanyam, et al. 2012) ou artificial (luz visível ou ultravioleta) (He, et al., 2012; Blin, et al., 2012).

Os semicondutores possuem uma região de energia proibida (*bandgap*) entre a banda de valência (BV), de menor energia, e a banda de condução (BC), de maior energia. A absorção de energia superior ao valor de energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron (e^-) da BV para a BC, gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência (Figura 2).

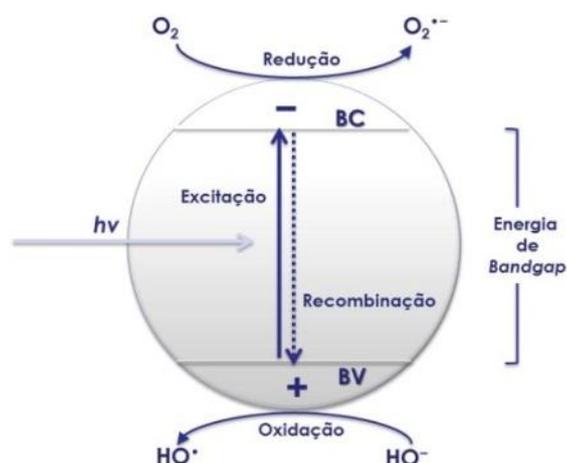


Figura 2. Representação esquemática de uma partícula de um semicondutor.

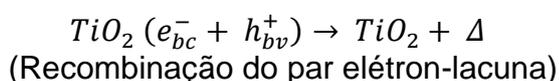
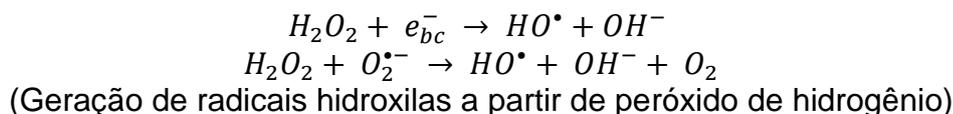
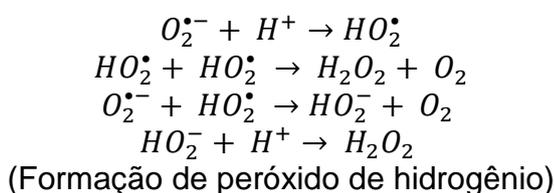
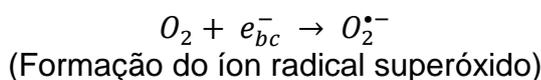
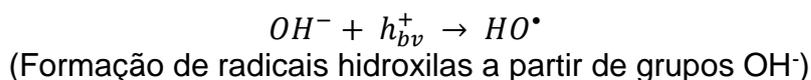
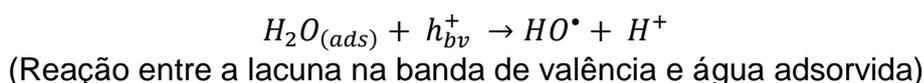
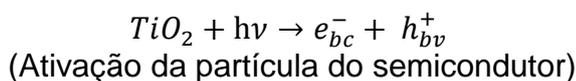
Esse par elétron-lacuna, apesar de possuir uma vida média de alguns nanossegundos, pode migrar para a superfície do semicondutor e reagir com espécies adsorvidas na partícula. Os pares que não alcançam a superfície se recombinam e a energia se dissipa principalmente na forma de calor (Mills e Le Hunte 1997).

De acordo com Morrison (1980 *apud* Domènech e colaboradores 2004), as lacunas geradas possuem um potencial positivo que pode variar entre + 1,0 a + 3,5 V, enquanto que os elétrons possuem um potencial que varia entre + 0,5 a – 1,5 V.

Este potencial oxidante das lacunas pode reagir diretamente com os poluentes adsorvidos na superfície do semicondutor, além de gerar radicais hidroxilas ($HO\bullet$) a partir de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do semicondutor. Esses radicais possuem um elevado poder oxidante ($E^0 = 2,8$ V) e podem reagir com diversas classes de poluentes, promovendo sua total mineralização a compostos como CO_2 e H_2O .

O potencial redutor dos elétrons livres na banda de condução também é capaz de formar espécies radicalares a partir de oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor. O íon radical superóxido que é produzido é altamente reativo, podendo reagir com diversas espécies presentes no meio reacional e até mesmo gerar radicais hidroxilas.

A presença de moléculas de água e de gás oxigênio em um sistema fotocatalítico é muito importante para aumentar a eficiência do processo já que estas espécies evitam a recombinação do par elétron-lacuna, além de produzir radicais com elevado poder oxidante. As reações a seguir ilustram os mecanismos de ativação do semicondutor.



2.3 O uso da fotocatalise para descontaminação ambiental

A fotocatalise heterogênea (FH) foi primeiramente utilizada como um método de síntese, para a oxidação seletiva de moléculas orgânicas, no entanto, os resultados mostravam que era impossível evitar a oxidação completa das espécies orgânicas, o que levou os pesquisadores a abandonarem o emprego da técnica com esta finalidade (Herrmann, et al. 1979; Walker, et al. 1977; Djeghri e Teichner 1980).

Na década de 80, Pruden e Ollis deram início à aplicação da fotocatalise heterogênea para a descontaminação ambiental. Nos trabalhos foram demonstrados a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno em solução aquosa na presença de uma suspensão de TiO₂ irradiado com luz ultravioleta (λ entre 300 e 500 nm) (Pruden e Ollis, 1983a; Pruden e Ollis, 1983b).

Somente na década de 90 a fotocatalise heterogênea foi aplicada para fins ambientais, para a degradação de poluentes em fase gasosa, com os trabalhos de Dibble e Raupp publicados nos anos de 1990 e 1992, no qual os autores observaram alta taxa de degradação de tricloroetileno em fase gasosa na presença de TiO_2 irradiado por luz UV (Dibble e Raupp 1990; Dibble e Raupp, 1992). Já em 1997, um trabalho publicado por Alberici e Jardim assegurou a eficiência da FH na degradação de compostos orgânicos em fase gasosa, testando a eficiência do processo frente a 16 diferentes compostos orgânicos voláteis, utilizando TiO_2 irradiado com luz UV. Os resultados mostraram altas taxas de fotodegradação para o tricloroetileno, isooctano, acetona, metanol, metil etil cetona, t-butil etil éter, dimetoximetano, cloreto de metileno, metil isopropil cetona, isopropanol, clorofórmio e tetracloroetileno, e taxas de fotodegradação menores para isopropil benzeno, metil clorofórmio e piridina (Alberici e Jardim, 1997).

Desde então, muitos trabalhos vêm sendo publicados mostrando o sucesso da fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 irradiado na destruição de diversos compostos orgânicos, inorgânicos, e até mesmo microorganismos, em fase gasosa para a remediação ambiental. A Tabela 4 apresenta alguns exemplos de poluentes em fase gasosa, degradados por FH.

Tabela 4. Relação de poluentes em fase gasosa degradados por fotocatalise heterogênea.

Classe do poluente	Exemplos	Referência
Orgânico	Etanol, benzeno, etilbenzeno, m-xileno, acetona, metanol, formaldeído, dimetil sulfeto, acetaldeido, sulfeto de dimetila, sulfeto de propileno tiofeno, tolueno, clorobenzeno, hexano, cloreto de metila, tricloroetileno, isooctano, acetona, metanol, metil etil cetona, t-butil etil éter, dimetoximetano, metil isopropilcetona, isopropanol, clorofórmio, tetracloroetileno, piridina.	Lu, Linsebigler e Yates, Jr., 1995; Alberici e Jardim, 1997; Canela, et al. 1999; Deng, Yue e Gao 2002; Demeestere, et al. 2003; Lam, Leung, et al., 2007; Tomida, Auvinen e Wirtanen, 2008; Coutts, et al. 2011; Hauchecorne, et al. 2011; Nassoko, et al., 2012; Bellardita, et al., 2012; Korologos, et al. 2012; Baran e Macyk, 2012; Lu, et al. 2012; Wang, et al. 2012d; Singh, et al. 2013; Fresno, et al. 2014; Yasmina, et al. 2014; Gomes et al. 2015;
Inorgânico	H ₂ S, NO.	Canela, Alberici, e Jardim, 1998; Portela, et al. 2008; Wang, et al. 2012c; Shen, et al. 2012; Ângelo, et al. 2013.
Biológico	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Legionella pneumophila</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> .	Faure, et al. 2011; Yao, et al. 2011, Pinho, et al 2015.

O uso da fotocatalise heterogênea para o tratamento de poluentes em fase gasosa tem atraído muita atenção, já que apresenta algumas vantagens sobre o sistema em fase aquosa, como: baixa absorção de fótons pelo solvente; não há problemas de deficiência de aceptores de elétrons, como o oxigênio; melhor difusão; e menor lixiviação do fotocatalisador. Além disso, é uma técnica que opera em temperatura e pressão ambiente e apresenta maior eficiência quando comparada com outras técnicas utilizadas para o tratamento de ar contaminado.

Em ambiente internos, o uso de purificadores de ar fotocatalíticos apresenta melhores resultados que os tradicionais, já que decompõem os compostos orgânicos e não apenas os transferem de fase. Além disso, a fotocatalise é capaz de eliminar bactérias presentes no ar, tornando ainda mais atrativo o uso destes purificadores, substituindo os convencionais.

Na Espanha, a empresa *Aire Limpio* (www.airelimpio.com) produz purificadores de ar fotocatalíticos, usando radiação UV e TiO₂ para purificar o ar de ambientes fechados. Esta empresa já instalou este tipo de purificadores em diversos locais,

como: restaurante *fast-food*, edifícios comerciais, clínicas médicas, centros esportivos, indústrias e outros (Aire Limpio, 2015).

No Brasil, a empresa Fugiwara Enterprises (www.fugiwara.com) comercializa purificadores de ar de diversos modelos utilizando fotocatalisador de TiO_2 suportado em cerâmica porosa sob radiação de comprimentos de onda menores que 380 nm. Além do fotocatalisador, este purificador utiliza outros filtros para assegurar que nenhum intermediário de degradação se difunda pela atmosfera (Figura 3). A desvantagem deste tipo de radiação é que apesar dela ser mais eficiente, porque também trata os poluentes e bactérias por fotólise direta, ela pode promover a formação de ozônio, que também é prejudicial à saúde humana, ainda mais em ambientes fechados (Fugiwara, 2015).

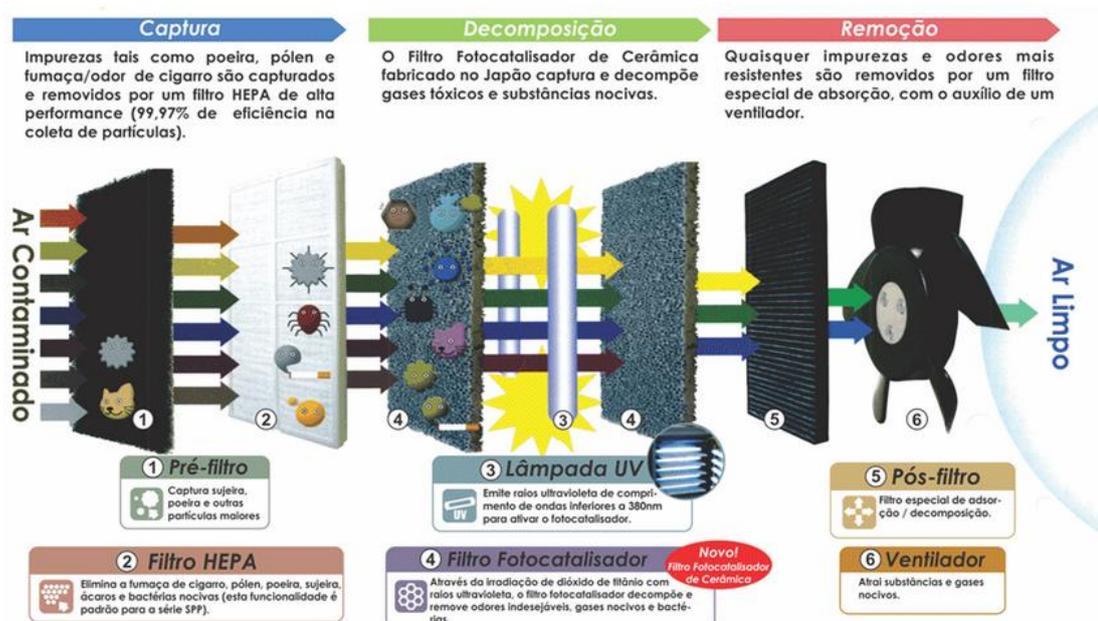


Figura 3. Esquema de purificação de ar dos equipamentos fabricados pela Fugiwara Enterprises.

Fonte: <http://www.fotocatalisador.com/br/purificador.htm>

Tintas fotocatalíticas que prometem a eliminação de odores e bactérias de ambientes fechados e poluentes oriundos de emissões veiculares e de indústrias de ambientes externos também já são comercializadas, sendo ativadas por radiação solar e também por radiação visível (Auvinen e Wirtanen, 2008).

Auvinen e Wirtanen (2008) testaram a eficiência de seis diferentes marcas de tintas fotocatalíticas disponíveis no mercado frente a fotodegradação de diferentes compostos orgânicos voláteis utilizando radiação UV e radiação visível e os resultados

mostraram que esse tipo de recobrimento fotocatalítico não foi eficaz na fotodegradação de COVs em ambientes fechados, além de aumentar a concentração de poluentes como formaldeído e acetaldeído no ar.

Desta forma, desde que foi utilizada pela primeira vez, a investigação no campo da degradação de poluentes de ar contaminado vem produzindo numerosos resultados, alguns contraditórios ou não conclusivos, e outros que apontam a viabilidade do método, incluindo vantagens e desvantagens.

Atualmente, as pesquisas na área têm focado no aperfeiçoamento da técnica para aplicação prática, o que inclui a procura de novos fotocatalisadores ativos por radiação solar ou luz visível e substratos capazes de suportar o fotocatalisador.

2.4 Fotocatalisadores de TiO_2 utilizados na fotodegradação de formaldeído

Um semicondutor, para ser utilizado como fotocatalisador, deve ser química e biologicamente inerte, estável e eficiente nas condições do meio reacional, fácil de produzir e utilizar, ativo por radiação solar, barato e sem risco para o meio ambiente e para os seres humanos.

Neste contexto, o semicondutor mais utilizado em fotocatalise heterogênea, TiO_2 , que possui quase todas as propriedades acima, com exceção de ter baixa absorção na região do visível, se caracteriza por ser um pó fino com tamanho médio de partículas entre 50 – 100 nm, extraído a partir dos minerais: ilmenita (FeTiO_2), leucóxênio, rutilo (TiO_2), anatásio (TiO_2), peroviskita (CaTiO_3) (Brasil, 2010).

O mineral de titânio de ocorrência mais comum e abundante é a ilmenita possuindo basicamente 53% de TiO_2 e 47% de Fe, com depósitos naturais localizados nos Estados Unidos, Noruega, Austrália, Canadá, Índia e China. O leucóxênio é um rutilo ou anatásio em uma granulometria muito fina, ou a mistura dos dois com material amorfo; o rutilo é o mineral menos abundante constituído basicamente de TiO_2 possuindo cerca de 10% de impurezas. O anatásio possui cerca de 98% a 99% de TiO_2 , estando no Brasil as maiores reservas naturais deste mineral; e a peroviskita é o mineral que possui menor porcentagem de TiO_2 , cerca de 38 a 58% (Brasil, 2010).

O dióxido de titânio ocorre em três diferentes fases cristalinas: anatásio, rutilo e brookita, sendo que somente o TiO_2 anatásio e rutilo possuem melhor atividade em fotocatalise.

Os fotocatalisadores de TiO_2 são vendidos comercialmente por diversas empresas como: Aldrich, Merck, Fisher, Fluka, Degussa (Evonik), Hombikat, etc. No entanto, o TiO_2 P25 (Degussa-Evonik) é considerado o fotocatalisador com melhor atividade fotocatalítica para uma série de poluentes, tanto em fase gasosa quanto em fase aquosa, devido à presença do TiO_2 anatásio e rutilo na proporção de 3-4:1. Estudos de Wu e colaboradores (2004) e Carp, Huisman e Reller (2004) mostraram que esta combinação de fases cristalinas diminui a recombinação do par elétron/lacuna, pois os elétrons e as lacunas produzidas pela absorção de energia radiante pelo semicondutor em uma fase cristalina podem fluir até a outra fase e assim a recombinação de cargas é reduzida.

Além do TiO_2 vendido comercialmente, existem outras formas de obtenção deste óxido em escala de laboratório, que se dá principalmente por tratamento hidrotérmico de precursores de titânio como o TiCl_4 e alcóxidos de titânio (Du, et al. 2011; Wang, et al. 2012b; Mazinani, et al., 2012; Dolat, et al. 2012; Zhang, Zhu e Sun, 2012) e pelo processo sol-gel, que consiste em uma síntese inorgânica baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares, que normalmente usa o isopropóxido de titânio (Xu e Anderson, 1994; Vinogradov, Agafonov e Vinogradov, 2012; You, et al. 2012), produzindo fotocatalisadores com elevada área específica e suspensões capazes de serem suportadas em diversos substratos, trazendo melhoria para a eficiência do processo fotocatalítico.

No entanto, a síntese do dióxido de titânio não substitui os fotocatalisadores de TiO_2 vendidos comercialmente, já que muitas vezes o custo da síntese é elevado e o procedimento é complexo. Porém, a pesquisa por novas rotas sintéticas são válidas para produzir novos materiais que podem ser ativados por radiação visível, renovável, além de serem sintetizados em laboratório sob condições controladas, produzindo fotocatalisadores muito bem caracterizados para o interesse no estudo de laboratório (Fresno et al., 2014).

Atualmente, o TiO_2 P25 vem sendo mais utilizado como comparação para a atividade fotocatalítica de novos fotocatalisadores ou novas condições experimentais, já que sua atividade já foi testada e comprovada frente a inúmeros poluentes.

Ao e colaboradores (2004) utilizaram TiO_2 P25 suportado em filmes de teflon e radiação UV-A para avaliar a influência que a umidade relativa e os poluentes NO , SO_2 e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) exercem na fotodegradação de formaldeído, já que o mesmo dificilmente é encontrado isolado no ar interior. Os

resultados mostraram que, mesmo na ausência de outros poluentes, um aumento na umidade diminui a taxa de degradação do formaldeído, pois as moléculas de água competem pela adsorção dos sítios ativos do TiO_2 , enquanto que na mesma umidade relativa, uma piora na taxa de conversão do formaldeído é observada na presença de BTEX, ocasionada pela mesma competição pelos sítios ativos.

Han e colaboradores (2013), utilizaram o TiO_2 P25 para avaliar a eficiência de fotocatalisadores de TiO_2 dopados com nitrogênio e carbono e somente com carbono, ativos na região do visível, para a degradação de formaldeído em fase gasosa, obtendo melhores resultados de conversão de formaldeído com a utilização de TiO_2 dopado somente com carbono.

O catalisador de Pt@TiO_2 sintetizado no formato de uma esfera, com a platina no centro e envolvida por uma camada de TiO_2 , no trabalho de Zhu e Wu (2014), foi testado frente a degradação de formaldeído gasoso e teve sua eficiência comparada com TiO_2 P25, TiO_2 sintetizado na ausência de platina, e TiO_2 P25 impregnado por platina. Os resultados obtidos mostraram melhores taxas de degradação de formaldeído utilizando Pt@TiO_2 , pois a platina foi capaz de capturar os elétrons formados, diminuindo a taxa de recombinação do par elétron-lacuna, quando comparado com os outros fotocatalisadores. Além disso, o mesmo fotocatalisador Pt@TiO_2 foi testado 10 vezes, apresentando boa taxa de degradação do poluente em todos os testes.

Os níveis de formaldeído encontrados no ar interior muitas vezes estão abaixo de 1 ppm, o que pode dificultar o uso da fotocatalise heterogênea para sua degradação de formaldeído no ar interior, devido às limitações de transferência de fase e/ou maior adsorção de outras substâncias presentes no meio reacional (Shiraishi, et al. 2003; Ao e Li, 2005; Lu, et al. 2010). No entanto, no trabalho de Obee e Brown (1995) a concentração inicial de formaldeído foi de 0,02 ppm, com uma boa taxa de degradação utilizando TiO_2 P25 e radiação UV-A e, em Obee (1996), variou-se a concentração inicial de formaldeído de acordo com as características do reator utilizado, mas sempre mantendo níveis traços do poluente, e as taxas de degradação utilizando TiO_2 P25 e radiação UV-A também foram satisfatórias.

Já em Lu e colaboradores (2010), a metodologia utilizada para sanar a problemática da baixa concentração de formaldeído (no trabalho citado a concentração inicial do HCOH foi de 1,18 ppb), foi suportar TiO_2 em filtros de carvão ativado, e assim aumentar a concentração do poluente nos sítios ativos do

fotocatalisador, aumentando a taxa de degradação do poluente quando comparado ao uso do TiO_2 não suportado.

Como relatado acima, o uso da fotocatalise heterogênea para a degradação de formaldeído em fase gasosa é um processo já conhecido em escala de laboratório. No entanto, o tipo do reator, a radiação utilizada e principalmente a forma que o catalisador é utilizado (suportado ou não) influencia diretamente no processo de degradação do poluente. Além disso, os trabalhos apresentados não se preocuparam em tornar o processo fotocatalítico mais prático para o tratamento de grandes quantidades de ar, e tampouco verificar a durabilidade máxima destes fotocatalisadores.

2.5 Utilização do TiO_2 suportado em fotocatalise heterogênea

O uso de fotocatalisadores em pó, misturados no meio reacional, nos processos de descontaminação ambiental implica em posterior etapa de separação e recuperação do fotocatalisador ao fim do processo fotocatalítico. A grande parte dos trabalhos que utilizam os fotocatalisadores desta forma não discute esse problema, que se torna mais crítico no tratamento de efluentes gasosos.

O uso de substratos fixos para suportar os fotocatalisadores tem sido uma opção válida para o uso da fotocatalise heterogênea no tratamento de poluentes gasosos e muitos trabalhos têm se dedicado à pesquisa de materiais estáveis, eficientes e viáveis economicamente para o uso nos processos de fotocatalise heterogênea.

Alguns pontos devem ser levados em consideração quando se usa fotocatalisadores suportados:

- A área exposta à radiação;
- Estabilidade do suporte nas condições do meio reacional;
- Aderência da fase ativa ao suporte;
- Não deve haver nenhuma perda da atividade fotocatalítica ao se utilizar o fotocatalisador suportado;

Além disso, alguns parâmetros devem ser considerados na escolha do substrato que será utilizado como suporte:

- Quimicamente estável;

- Resistente à radiação UV;
- De fácil manuseio;
- Permitir a passagem da radiação utilizada para a fotoativação do catalisador;
- Promover o contato entre o poluente e os sítios ativos do fotocatalisador;
- Boa aderência do TiO₂ ao suporte;
- Possuir baixa unidade de suporte por unidade de fase ativa.

Diversos métodos têm sido utilizados para suportar o TiO₂ sobre diferentes substratos. Alguns exemplos são: *sputtering* (Lyandres, et al. 2012); deposição por banho químico (Shopova-Gospodinova, et al. 2012); deposição por vapor químico (Song, Park e Jurng 2012); eletrodeposição (Yousefpour e Shokuhy 2012); *dip-coating* (Sunay, Pekcan e Ugur 2012) e *spin-coating* (Golobostanfard e Abdizadeh 2012). No entanto, a forma de obtenção do dióxido de titânio influencia diretamente na escolha do método de deposição e também na escolha do suporte utilizado.

O método sol-gel é uma forma relativamente simples de se produzir TiO₂ nanoestruturados capazes de serem suportados em diferentes substratos, apresentando boa atividade fotocatalítica nos mais diversos suportes.

Na literatura encontram-se diversos materiais usados como suporte em fotocatalise, e dentre todos eles, o vidro foi o primeiro a ser estudado, já que muitos trabalhos utilizam a própria parede do fotoreator, que normalmente é de vidro, para suportar o TiO₂, como pode ser visto na Figura 4 (Alberici, 1996). Para degradar diferentes COVs, Alberici e Jardim (1997) impregnaram TiO₂ P25 na parede interna de um reator tubular de vidro. Ching, Leung e Leung (2004) depositaram TiO₂ sol-gel sobre as paredes do fotoreator constituído de vidro de borossilicato e testaram frente a fotodegradação de formaldeído sob radiação solar, obtendo boas taxas de fotodegradação em ambos trabalhos.

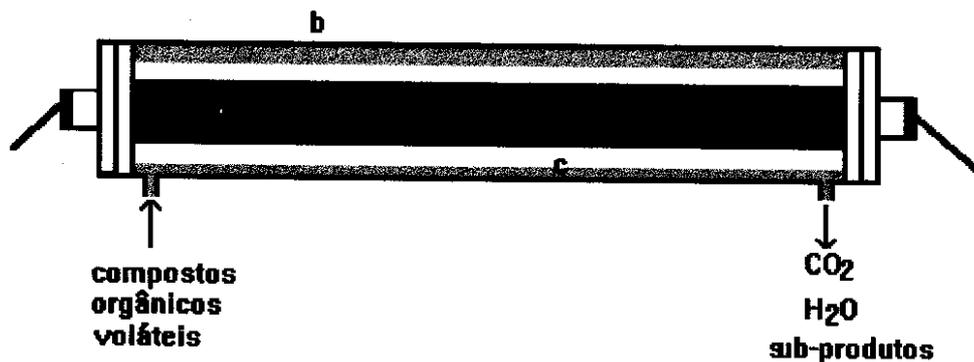


Figura 4. Desenho esquemático de um fotoreator tubular de vidro utilizando as paredes como suporte para o TiO_2 , onde (a) lâmpada; (b) cilindro de vidro e (c) TiO_2 . **Fonte:** Alberici, 1996.

O vidro apresenta uma grande aderência ao TiO_2 , transparência na região do UV e elevada resistência à temperatura, o que favorece sua utilização como suporte, já que muitas vezes é necessário um tratamento térmico para mudar a fase cristalina do dióxido de titânio. Nota-se também que a utilização do vidro de borossilicato é preferida ao vidro de quartzo, devido seu menor custo.

O uso das paredes do fotoreator como suporte para o TiO_2 não é muito adequado para o tratamento de grande volume de ar, já que somente uma pequena quantidade do efluente entra em contato com os sítios ativos do fotocatalisador, devido ao fluxo laminar. O uso de anilhas (Sirasuk, Hill Jr. e Anderson 1999) ou fibra de vidro (Palau, et al. 2012) como suporte aumenta a área disponível para os sítios ativos e também provoca uma maior turbulência no fluxo, melhorando o contato com o leito catalítico. Neste caso, a limitação pode ser a iluminação de toda a superfície deste catalisador, pois há maior dificuldade de iluminar toda área contendo o catalisador.

Além disso, o uso de vidro como suporte para o TiO_2 , embora apresente inúmeras vantagens, encontra algumas desvantagens como alto custo, dificuldade no manuseio e elevado volume e peso de suporte por área do fotocatalisador.

Materiais como aço, alumínio, cerâmica e outros são utilizados como suporte em fotocatalise, sendo o baixo custo seu principal atrativo já que, no caso dos metais, a oxidação pode ser um grande problema no uso desses substratos. Na Tabela 5 estão apresentados alguns materiais não transparentes que são utilizados para a degradação de COVs por fotocatalise heterogênea.

Tabela 5. Materiais não transparentes utilizados na fotodegradação de COVs.

Fotocatalisador	Poluente	Radiação	Referência
Cd _x Zn _{1-x} O/aço	Formaldeído	UV	Vu, et al. 2014
TiO ₂ -SiO ₂ /folhas de alumínio	Tolueno	UV	Tasbihi, et al. 2012
TiO ₂ /cerâmica (suporte tubular de α - alumina)	Acetaldeído	UV	Habibi, et al. 2012
TiO ₂ /aço e TiO ₂ /feltro	Dimetil sulfeto	UV	Lee, et al. 2012
TiO ₂ /aço	Formaldeído	UV	Teng, Teng e Pan, 2012
TiO ₂ /aço	Formaldeído	UV	Zhao, Liu e Zhu 2007
TiO ₂ /alumínio	Acetona	UV	Ho, Yu e Lee 2007
TiO ₂ /papel	Acetaldeído	UV	Fukahori, et al. 2007
TiO ₂ /prata	Metil mercaptano	UV	Kato, et al. 2005
TiO ₂ /Sepiolita	Tricloroetileno	UV	Sánchez, et. al. 1999

O uso de cerâmica como suporte em fotocatalise foi demonstrado no trabalho de Blanco e colaboradores (1996), com a síntese de TiO₂ dopado com óxido de vanádio e suportado em monolitos de cerâmica. Os testes foram feitos frente a degradação de tolueno e xileno em fase gasosa com radiação UV. Os resultados apresentaram uma satisfatória atuação do fotocatalisador, mostrando a eficiência de materiais opacos como substrato para fotocatalisadores. Além disso, no trabalho de Sánchez e colaboradores (1999), a sepiolita, que é um magnésio-silicato, foi utilizado como suporte para o TiO₂, e moldado em duas diferentes configurações, monolito e tubular, e testado na degradação de tricloroetileno com radiação UV, apresentando também ótimos resultados. Este material também foi testado para o H₂S, onde foi observada um maior tempo de utilização do catalisador, pelo fato de a sepiolita absorver o sulfato, produto de degradação do H₂S (Portela et al, 2012).

Já o uso dos metais como suporte pode auxiliar no processo fotocatalítico, pois diminui a taxa de recombinação do par elétron/lacuna, já que o metal pode capturar os elétrons que são utilizados pelas espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador, embora o processo de corrosão do metal possa diminuir a estabilidade da película de TiO₂ em sua superfície.

Em Kato e colaboradores (2005), o uso da prata como suporte do TiO₂ aumentou sua fotoatividade e o processo de fotodegradação de compostos sulfurados

foi muito satisfatório, e durante o período do teste não foi verificada desativação por sulfato.

Outro material que tem se mostrado muito promissor no uso como suporte são os polímeros, pois apresentam baixo custo, podem ser facilmente moldados em inúmeras geometrias, são transparentes e muitos não absorvem significativamente radiação UV (Singh et al., 2013). A Tabela 6 mostra os diversos tipos de polímeros que são utilizados como suporte para a degradação de COVs por fotocatalise heterogênea.

Tabela 6. Polímeros utilizados como suporte em FH na degradação de COVs

Fotocatalisador	Poluente	Radiação	Referência
Fe – TiO ₂ / Polivinilpirrolidona	BTEX	UV	Chum, et al. 2013
TiO ₂ / Poli(etilenotereftalato)	COVs	UV	Sánchez, et al. 2012
TiO ₂ /Nylon	Metanol	UV	Mejía, et al. 2011
TiO ₂ /Poliéster	Metanol	UV	Mejía, et al., 2010
TiO ₂ /Policloreto de polivinila – acetato de polivinila; TiO ₂ /Poliéster; TiO ₂ /Polipropileno	Tolueno	UV	Matsuzawa, et al., 2008
TiO ₂ /Poliéster ortoftálico e TiO ₂ / Poli(dimetilsiloxano)	Etanol	UV	Paschoalino, Kiwi e Jardim, 2006
TiO ₂ / Poli(etilenotereftalato)	Tricloroetileno	UV	Sánchez, et al. 2006
TiO ₂ /Poli(dimetilsiloxano)	Acetaldeído	UV	Iketani, et al. 2003

A fim de avaliar a eficiência da FH na degradação de poluentes gasosos de um ambiente confinado, Sánchez e colaboradores (2012), utilizaram poli(etilenotereftalato) (PET) como suporte para TiO₂ sol-gel e avaliaram sua atividade frente a fotodegradação de poluentes químicos e biológicos. Neste trabalho, os autores determinaram a contaminação atmosférica antes e após a ativação do

fotocatalisador e os resultados mostraram que o processo foi eficaz na degradação de COVs e bactérias do local.

Fibras óticas também são utilizadas como suporte para TiO_2 , pois são materiais capazes de distribuir a radiação de forma uniforme pelo reator. Em Wang e Ku (2003), o dióxido de titânio foi suportado em fibras óticas e utilizado na fotodegradação de benzeno sob radiação UV mostrando resultados superiores aos apresentados em um reator sem a fibra ótica, sob as mesmas condições fotocatalíticas.

Apesar de muito versátil e de baixo custo, o uso de polímeros como suporte apresenta algumas desvantagens, como: baixa resistência à temperatura, baixa afinidade ao filme de TiO_2 e alguns apresentam forte absorção de radiação na faixa do UV, o que causa danos na estrutura do polímero e competição com o próprio TiO_2 , levando-o a um processo de fotodegradação que diminui a vida útil do fotocatalisador.

2.6 Fotodegradação de polímeros

O termo fotodegradação está intimamente relacionado à perda de propriedades de um material ou composto quando exposto à luz. No caso dos polímeros, a fotodegradação ocorre devido à presença de grupos cromóforos que fazem parte da cadeia polimérica ou gerados durante seu processamento, que são capazes de absorver radiação UV pela presença de elétrons π , formando um estado excitado, que pode levar à quebra de ligações químicas, gerando espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo (De Paoli, 2009).

Além da radiação UV, para que ocorra a fotodegradação também é necessário a presença do oxigênio, no entanto esses dois fatores não possuem alto poder de penetração, logo a fotodegradação é considerado um fenômeno essencialmente de superfície (De Paoli, 2009)

No caso específico de polímeros utilizados como suporte fotocatalítico, as espécies reativas que são formadas durante a ativação do TiO_2 podem também atacar o polímero, dando início ao seu processo de degradação.

Pensando nisto, a procura de materiais capazes de proteger e também melhorar a aderência do filme de dióxido de titânio sobre polímeros tem sido motivo de investigação, como mostrado em Mejía e colaboradores (2011) e Mejía e colaboradores (2010), que depositaram uma camada de SiO_2 sobre o polímero, enquanto que Cámara e colaboradores (2013) submeteram o policloreto de vinila

(PVC), o polimetil-metacrilato (PMMA) e o poliéster (PS) a uma modificação superficial por plasma de baixa pressão e pressão atmosférica, para aumentar a afinidade do filme de TiO_2 sobre os polímeros. No entanto, nestes trabalhos não foi avaliado se os tratamentos promovidos afetam a durabilidade do polímero frente a radiação UV.

Neste contexto, a deposição de filmes de organossilicone sobre polímeros por Deposição Química de Vapor Assistida a Plasma (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* – PECVD) pode ser uma alternativa para melhorar a adesão do TiO_2 sobre o substrato, além de aumentar a vida útil do polímero, protegendo-o da fotodegradação causada pelo processo de ativação do TiO_2 .

2.7 Deposição Química de Vapor Assistida a Plasma – PECVD

De um modo geral, a modificação de materiais a plasma é utilizada para melhorar somente as propriedades de superfície do material, não alterando seu volume interno. Diferentes processos a plasma podem ser utilizados para esta finalidade, no entanto, somente a deposição química de vapor assistida a plasma será tratada neste trabalho.

O plasma é definido como um gás ionizado, gerado pelo fornecimento de energia térmica ou elétrica a um sistema gasoso, produzindo pares íons-elétrons que são formados a partir da ionização de átomos e moléculas em estado gasoso. Além disso, pode também ocorrer a emissão de luz, muito característico de plasmas, que é ocasionada pelo retorno ao estado fundamental das espécies em estados excitados que são geradas durante o processo (Yasuda, 1985).

A técnica de PECVD, conhecida como polimerização a plasma, ocorre em temperatura próxima à temperatura ambiente e consiste na ionização de gases orgânicos através de uma descarga elétrica aplicada entre dois eletrodos localizados no interior de uma câmara de vácuo. Os gases ionizados são reativos e podem combinar-se no próprio plasma, ou no substrato, durante o processo de deposição. Neste sistema o porta amostra é aterrado, o que favorece e acelera os íons em sua direção (Figura 5) (Razavi, 2012).

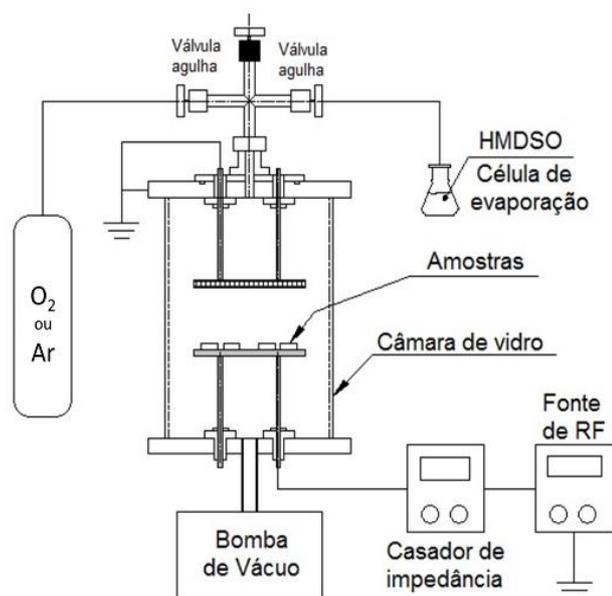


Figura 5. Esquema ilustrativo da montagem experimental do PECVD. **Fonte:** Razavi, 2012.

A formação do filme depositado por PECVD ocorre basicamente por dois diferentes mecanismos de polimerização. O primeiro deles chamado de Polimerização Induzida a Plasma, que ocorre diretamente do plasma em direção ao filme, no qual é preservado grande parte dos grupos funcionais do monômero. Já o segundo tipo de polimerização é chamado de Polimerização no Regime do Plasma, na qual ocorre uma maior fragmentação do monômero, produzindo maior quantidade de espécies atômicas, moleculares, radicais, e íons que se recombina aleatoriamente antes de serem depositados (Gaur e Vergason, 2000).

Esses dois processos ocorrem simultaneamente, sendo que a predominância de um mecanismo sobre o outro pode ser controlado através dos parâmetros de deposição.

Outro fenômeno que ocorre no plasma durante a polimerização é a ablação, que consiste na remoção do filme já depositado. Este processo tem consequências importantes, tanto para a estrutura e composição química, quanto na espessura do filme resultante. Tal fenômeno ocorre preferencialmente quando a descarga luminescente é estabelecida a partir de certos gases nobres ou reativos.

No fenômeno de ablação, dois diferentes processos podem ocorrer: *sputtering* ou *etching*, que podem ocorrer simultaneamente ao processo de deposição, de modo que o crescimento do filme torna-se um balanço entre a quantidade de material depositada e removida pelo plasma.

O *sputtering* é baseado no método físico de transferência de energia de espécies presentes no plasma para espécies presentes na amostra. Esta energia pode concentrar-se em uma ligação química específica, levando ao seu rompimento. Gases pesados ou gases nobres são normalmente utilizados neste processo.

O *etching* consiste na remoção de material da superfície pela formação de grupos voláteis a partir da recombinação de espécies do plasma com espécies da superfície. Os fragmentos emitidos podem ser reativados pelo plasma e reincorporados na superfície, ou ser removidos do reator pelo sistema de vácuo. Contrariamente ao *sputtering*, o *etching* depende da existência de afinidade química entre as espécies envolvidas.

PECVD é uma técnica muito versátil, que produz filmes bem homogêneos, uniforme, com ausência de buracos, com boa estabilidade térmica e química, e boa aderência a diversos tipos de substratos (Razavi, 2012). Além disso, os tratamentos deste tipo são processos secos, de baixo impacto ambiental e isentos de resíduos químicos.

As características dos filmes gerados por PECVD dependem diretamente das condições utilizadas durante a deposição, sendo possível variá-las para produzir o tipo de filme mais adequado para a aplicação desejada.

Neste trabalho, as discussões serão baseadas em filmes de organossilicone, depositados a partir de hexametildisiloxano (HMDSO), que é um composto líquido a pressão de 1 atm e 25 °C, vendido comercialmente. Quando submetido ao vácuo, passa facilmente ao estado vapor, sendo suscetível à excitação pelo plasma gerado por radiofrequência (de 13,6 MHz, por exemplo), dando origem a radicais livres que contêm silício, hidrogênio, carbono e oxigênio. A Figura 6 apresenta a estrutura do HMDSO.

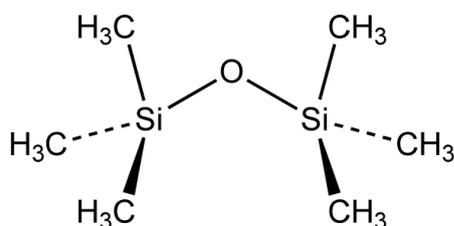


Figura 6. Estrutura do HMDSO utilizado como fonte de silício para a deposição do filme de organossilicone sobre o polipropileno.

O uso do HMDSO como precursor tem sido muito estudado, pois permite a obtenção de filme finos com diversas aplicações, já que, de acordo com as condições de deposição, é possível obter filmes com estruturas que variam do *SiO₂-like* (10% carbono) a filmes com características mais orgânicas (30% carbono), além de ser de fácil aquisição e baixo custo (Razavi, et al, 2012; Hall, et al 2014).

Na literatura é possível encontrar filmes de organossilicone depositados a partir de HMDSO por PECVD sobre aço inox (Razavi, et al, 2012), tecido (Montasorlo, et al, 2013), vidro (Saloum, Naddaf, Alkhaled, 2008), policarbonato (De Vietro, et al, 2014; Noborisaka, et al, 2012), PET (Bieder, Gruniger, Rohr, 2005), PVC (Fei, et al, 2013) e acrílico (Hall, et al, 2014), sendo testados para os mais variados usos.

Em Razavi e colaboradores (2012), o filme de organossilicone foi utilizado como barreira, atuando na proteção contra a corrosão metálica por impedir a permeação de espécies oxidativas até a superfície do metal. Sobre polímeros, é muito utilizado como uma camada protetora, melhorando algumas propriedades de superfície, como a molhabilidade.

Sobre o policarbonato, em De Vietro e colaboradores (2014), o filme de organossilicone foi utilizado para diminuir sua refletividade, sendo preservada a transparência e aumentando a resistência a riscos do material, para uso em artigos automobilísticos.

Saulou e colaboradores (2009) utilizaram o filme de HMDSO sobre aço inox, com o objetivo de diminuir a adesão de bactérias sobre materiais de uso médico. Além disso, nanopartículas de prata foram incorporadas à matriz de organossilicone a fim de promover também uma ação antifúngica sobre o material estudado.

Neste trabalho, filmes de organossilicone serão depositado sobre polipropileno, sob diferentes condições experimentais, a fim de promover uma maior resistência à radiação UV-A. Vale ressaltar que, até o presente momento, não foi encontrado na literatura nenhum estudo utilizando filmes de HMDSO sobre PP para esta finalidade.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é depositar um filme de organossilicone por PECVD sobre polipropileno filme e polipropileno não-tecido, que seja capaz de proteger o polímero contra fotodegradação e utilizá-lo como suporte para TiO₂ sol-gel na degradação fotocatalítica em fase gasosa de formaldeído.

3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver a metodologia para a deposição de filmes de organossilicone a partir de hexametildisiloxano por PECVD sobre polipropileno;
- Depositar TiO₂ sol-gel sobre os substratos com e sem o filme de organossilicone;
- Caracterizar os materiais por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e ultravioleta, ângulo de contato, perfilometria;
- Testar a fotodegradação dos materiais frente a radiação UV-A e UV-C;
- Testar a eficiência dos fotocatalisadores frente a degradação de formaldeído em fase gasosa.

4. METODOLOGIA

4.1 Polímero utilizado como suporte no fotocatalisador

Neste trabalho foram utilizados polipropileno na forma de filme e de 'não-tecido'. O polipropileno filme (PP) foi cedido pela empresa Braskem, enquanto que o 'não-tecido' (NTPP) foi adquirido a partir de filtros de café da marca DuRio.



Figura 7. Polipropileno 'Não-tecido' (esquerda) e filme (direita).

4.2 Deposição Química de vapor assistida a plasma – PECVD

O tratamento a plasma realizado nos substratos poliméricos foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LabTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) *campus* de Sorocaba – SP, seguindo as etapas descritas a seguir.

4.2.1 Limpeza dos substratos poliméricos

As amostras de polipropileno filme (PP) e polipropileno não-tecido (NTPP) foram cortadas em semicírculos, com 160 mm de diâmetro e lavadas, primeiramente, com água destilada. Em seguida, a lavagem ocorreu com detergente em pó (Det Limp S32) diluído em água destilada na proporção de 1 g para cada 100 mL de água para a retirada de resíduos orgânicos, seguida de enxague com água destilada. Por fim a limpeza foi finalizada colocando as amostras imersas em álcool isopropílico (Vetec). Todas as etapas de lavagem ocorreram em banho ultrassônico (Ultrasonic Cear CBU-100) pelo tempo de 480 s.

Após terminado o processo de lavagem, as amostras foram secas individualmente utilizando um soprador térmico (HL 1500 Steinel).

Esse procedimento de limpeza foi utilizado tanto nos materiais submetidos ao processo de PECVD, quanto nos materiais que não sofreram nenhum tipo de tratamento.

4.2.2 Tratamento a plasma

Para a deposição química de vapor assistida a plasma (PECVD) utilizou-se, o reagente hexametildisiloxana (HMDSO) (Aldrich).

As deposições foram realizadas em um reator de vidro no formato cilíndrico com 190 mm de diâmetro interno e 250 mm de altura, selado por placas de alumínio, equipado com dois eletrodos internos circulares, dispostos paralelamente, sendo o eletrodo inferior também utilizado como porta amostras, no qual as amostras foram fixadas com o auxílio de pequenas tiras de fita dupla face, coladas em suas extremidades, para que as amostras não se movessem durante todo o tratamento. O sistema utilizado para as deposições está ilustrado na Figura 8.

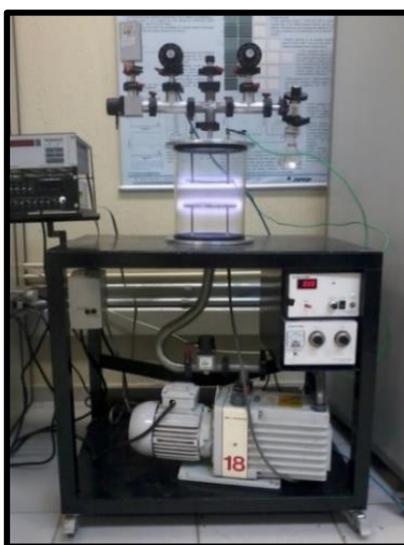


Figura 8. Fotografia da montagem experimental usada nos tratamentos a plasma a partir da vaporização de HMDSO.

A pressão no interior do reator foi monitorada por um sensor de membrana capacitiva Pirani (marca Edwards, modelo RS 232) e exibida em um display de um controlador Edwards Active Gauge. A evacuação do reator foi realizada com o auxílio de uma bomba mecânica (marca Edwards, modelo E2M18) de $18 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ de vazão. Para a excitação do plasma foi empregado um gerador de radiofrequência (RF) (13,56

MHz) através de uma fonte (marca Tokyo Hy – Power, modelo MB-300) acoplada a um casador de impedância (marca Tokyo Hy – Power, modelo MB-300). Neste trabalho, a deposição dos filmes ocorre excitando o plasma no eletrodo inferior e mantendo o eletrodo superior aterrado (PECVD).

As amostras de PP e NTPP foram submetidas a dois diferentes tratamentos por PECVD. No primeiro deles as amostras passaram por um processo de *sputter* durante 300 s, no qual o reator foi evacuado até pressão de 6,7 Pa e preenchido com gás oxigênio até a pressão de 10 Pa e o plasma foi gerado pela aplicação da RF com uma potência de 50 W. Após esse processo de limpeza da superfície do material, a deposição foi realizada em atmosfera de HMDSO e O₂ em iguais proporções, e potência de RF de 80 W. O tempo de deposição variou em 30, 45 e 60 minutos.

No segundo tratamento, o reator foi também evacuado até a pressão de 6,7 Pa e a deposição foi realizada em atmosfera de 70 % HMDSO e 30 % de Ar fixando o tempo de deposição de 45 min e potência de 50 W. Com este mesmo procedimento, foi obtido também um material com a superfície oxidada, no qual o substrato foi submetido a um tratamento posterior à deposição, durante 5 minutos e 100 W de potência em uma atmosfera com 100 % de O₂. A Tabela 7 resume os parâmetros utilizados durante os dois tipos de deposição e os materiais preparados, assim como as siglas atribuídas a cada um.

Tabela 7. Relação dos materiais obtidos e das respectivas siglas utilizadas para cada substrato

	Deposição	Variação	PP	NTPP
Tratamento 1	<i>Sputtering</i> O ₂ – 300 s e 50 W 50% HMDSO e 50 % O ₂ – 80 W	30 minutos	OSPP30	OSNTPP30
		45 minutos	OSPP45	OSNTPP45
		60 minutos	OSPP60	OSNTPP60
Tratamento 2	70% HMDSO e 30% Ar – 45 min e 50 W	Somente deposição	OSPP	OSNTPP
		Deposição + Oxidação	OSPP-OXI	OSNTPP-OXI

Após a deposição os materiais foram cortados em retângulos de 7,5 cm x 2,5 cm para o emprego como suporte nos fotocatalisadores e em quadrados de 1,5 cm² para a utilização nos testes de resistência dos materiais sintetizados.

4.3 Síntese do TiO₂ sol-gel

A suspensão de TiO_2 sol-gel foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Xu e Anderson (1994), no qual adiciona-se o precursor de isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ (Aldrich 97%) em uma solução de ácido nítrico (HNO_3 , Vetec) e água desionizada. A adição de $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ é realizada à temperatura ambiente, sob agitação lenta.

A proporção do volume dos reagentes $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ utilizados na síntese é de 900:6,5:74. Durante a etapa de peptização, ocorre a formação de flóculos brancos, que vão se desfazendo lentamente até a solução se tornar translúcida (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), levando um tempo de aproximadamente 72 h, na qual o sol é mantido sob constante agitação e à temperatura ambiente.

O sol obtido é dialisado em membranas de celulose (Aldrich), que são imersas em um béquer contendo água destilada sob agitação suave e constante. A água destilada é trocada diariamente e a diálise é finalizada quando o sol alcança o pH de 3,5. A Figura 9 representa os passos realizados durante a síntese do TiO_2 sol-gel.



Figura 9. Fluxograma representativo do método de preparação do sol-gel TiO_2 .

4.4 Impregnação do TiO_2 nos suportes

Após cortado nas dimensões adequadas para cada uso, os suportes que não sofreram o tratamento por plasma foram lavados e imersos em um recipiente com acetona (Vetec) e álcool etílico (Vetec, 95%) 1:1, e colocados em um banho de ultrassom por 480 s, e então, lavados com água destilada e colocados para secar à temperatura ambiente.

Além disso, para aumentar a molhabilidade e homogeneidade do filme de TiO₂ sol-gel na superfície do polímero, 0,01% de surfactante Triton-X® 100 (Aldrich) foram adicionados a 100 mL de suspensão de TiO₂ sol-gel.

A deposição de TiO₂ sol-gel sobre os suportes foi feita baseada no princípio da técnica de *dip-coating*, porém sem o controle de velocidade de imersão, já que a técnica consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo a fase ativa e retirá-lo a uma velocidade controlada e constante, sem nenhum interferente externo. Devido à ausência deste equipamento, os filmes poliméricos foram imersos manualmente dentro da suspensão que continha a fase ativa com o auxílio de uma pinça e colocados para secar em forno estufa a 40 °C, apoiados verticalmente em béqueres. Este procedimento foi repetido três vezes.

A massa do filme de TiO₂ sol-gel sobre os suportes foi medida pesando o suporte antes e depois da impregnação utilizando uma microbalança analítica de alta precisão (Modelo XP6, Marca Mettler Toledo), e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Relação da massa de TiO₂ sol-gel sobre os suportes utilizados

Fotocatalisador	Massa	Fotocatalisador	Massa
PP	4,25 ± 0,3 mg	NTPP	6,23 ± 0,4 mg
OSPP30	4,18 ± 0,2 mg	OSNTPP30	5,86 ± 0,3 mg
OSPP45	4,97 ± 0,5 mg	OSNTPP45	5,64 ± 0,5 mg
OSPP60	4,82 ± 0,7 mg	OSNTPP60	5,73 ± 0,6 mg
OSPP	5,54 ± 0,3 mg	OSNTPP	6,44 ± 0,2 mg
OSPP-OXI	5,89 ± 0,4 mg	OSNTPP-OXI	6,21 ± 0,3 mg

Além dos fotocatalisadores apresentados na Tabela 8, utilizou-se também nos testes fotocatalíticos TiO₂ sol-gel com e sem surfactante depositado sobre o vidro de borossilicato. A massa destes materiais está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9. Relação de massa do TiO₂ sol-gel sobre diferentes suportes.

Fotocatalisador	Massa
Vidro de borossilicato + TiO ₂ sol-gel	5,41 ± 0,3 mg
Vidro de borossilicato + TiO ₂ sol-gel + Surfactante	5,32 ± 0,4 mg

4.5 Caracterização textural dos fotocatalisadores sintetizados

4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Nas análises por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, realizadas em um espectrofotômetro Varian – Cary 50 Bio, foram conhecidas as regiões do espectro eletromagnético no qual os filmes contendo os fotocatalisadores absorvem a energia irradiada. Esta análise de superfície do fotocatalisador foi realizada no LCQUI – UENF. A varredura foi realizada de 200 – 800 nm.

4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada na identificação da estrutura molecular do filme de organossilicone e também no monitoramento do teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores. As análises foram realizadas em um espectrômetro Jasco FT/IR-410, com um acessório para refletância (Refletância Total Atenuada - ATR), com precisão de 4 cm^{-1} , faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1} , sendo realizadas 128 varreduras no modo ATR. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LabTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) *Campus* Sorocaba – SP.

4.5.3 Medidas de Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato do filme de organossilicone e TiO_2 sol-gel foram realizadas na Universidade Estadual Paulista *campus* experimental de Sorocaba no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, em um goniômetro da marca Ramé Hart modelo 100-00, utilizando água deionizada como líquido de prova. Três gotas de água foram depositadas sobre diferentes pontos da amostra e o ângulo de contato foi medido por 10 vezes em cada lado da gota. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos 10 valores obtidos para cada gota depositada sobre a amostra, seguidos de seus respectivos desvios padrão.

4.5.4 Perfilometria

As medidas de espessura do filme de organossilicone foram realizadas em amostras preparadas em um pequeno substrato de vidro retangular que foi colocado no reator junto com o PP ou NTPP durante o processo de deposição.

O uso do vidro foi necessário, pois o polímero não apresenta a rigidez necessária para a realização da medida, assim, o valor da espessura do filme depositado é uma média aritmética entre as deposições realizadas utilizando PP ou NTPP com mesmo tipo de deposição.

Para a realização da medida, um dos lados da superfície do vidro exposta foi coberta com uma fita adesiva de Kapton (5413, 3M) (Figura 10.a e Figura 10.b). Após a deposição, a fita foi retirada, criando um degrau sobre o substrato, ocasionando um deslocamento vertical da agulha de diamante do perfilômetro (equipamento utilizado na medida de espessura de filmes). Este deslocamento corresponde à espessura do filme (Figura 10.c).

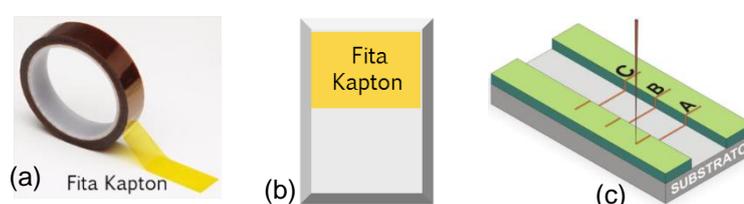


Figura 10. Fita Kapton (a), esquema ilustrando como a superfície exposta foi coberta com fita Kapton (b) e medida da espessura do filme (c).

Estas medidas foram realizadas em um perfilômetro Veeco Dektak 150 na Universidade Estadual Paulista campus experimental de Sorocaba no Laboratório de Plasmas Tecnológicos.

Os valores de espessura apresentados correspondem à média aritmética de 10 medidas realizadas em diferentes posições da amostra

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A morfologia das amostras estudadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento FEI Quanta 650 FEG e FEI Inspect F50. As amostras foram cobertas com um filme de ouro. As análises foram realizadas no

Centro de Nanotecnologia do Laboratório Nacional de Luz de Sincrotron, em Campinas - SP.

4.6 Teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores

Os testes de fotoestabilidade dos fotocatalisadores foram realizados a fim de conhecer a estabilidade dos materiais sintetizados frente a radiação UV. Para isto, uma câmara de fotodegradação foi construída artesanalmente de madeira tipo MDF de 1,5 cm de espessura, nas dimensões de 56,0 x 21,0 x 36,0 cm, com uma porta frontal com 15,0 cm de altura e uma tampa removível. A câmara também é equipada com uma ventoinha instalada na parte lateral inferior, que tem como objetivo remover o ozônio produzido durante o teste.

A fonte de radiação foi colocada na parte central da câmara e as amostras foram colocadas a 16 cm acima e 16 cm abaixo da fonte de radiação, ilustrada na Figura 11.

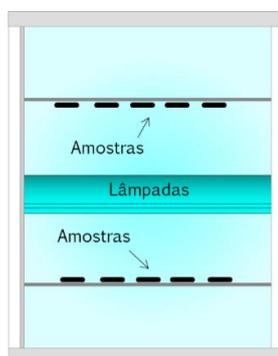


Figura 11. Esquema da colocação das amostras durante o teste de fotoestabilidade dentro da câmara de fotodegradação.

As amostras foram colocadas em porta-amostras feitos artesanalmente a partir de mantas magnéticas, cortadas na forma de retângulos com dimensão de 4,5 x 4,0 cm, com um orifício central circular de 1,0 cm de diâmetro, onde a amostra é colocada (Figura 12).



Figura 12. Esquema do porta-amostra utilizado nos testes de fotoestabilidade dos fotocatalisadores.

Todo o teste foi monitorado periodicamente por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) em um equipamento da marca Shimadzu, modelo 84005-FTIR. Cada amostra foi escaneada 40 vezes de 400 a 4000 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} , no modo absorvância, sendo analisada o crescimento da banda referente à carbonila (1660 - 1820 cm^{-1}) durante o tempo de irradiação do teste.

As amostras que utilizaram NTPP como suporte da fase ativa nos fotocatalisadores não foram submetidas a este teste, pois não foi possível obter resultados conclusivos com a metodologia utilizada. Desta forma, somente as amostras que utilizaram PP filme como suporte foram testadas.

Para fins de comparação, as amostras foram submetidas a dois teste isolados, um com radiação UV-A e outro com radiação UV-C. A Tabela 10 mostra as condições utilizadas nos dois testes.

Tabela 10. Parâmetros das condições utilizadas durante o teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores

	UV-A	UV-C
Fonte de radiação	3 lâmpadas ($\lambda = 365$ nm) Sylvania – 15 W	3 lâmpadas ($\lambda = 254$ nm) Ecolume – 15 W
Intensidade de radiação	$1,94 \pm 0,6 \mu\text{W cm}^{-2}$	$115 \pm 10 \mu\text{W cm}^{-2}$
Temperatura média durante o teste	35 °C	35 °C
Distância da amostra da fonte de radiação	16 cm	16 cm
Banda analisada	1660 – 1820 cm^{-1} carbonila	1660 – 1820 cm^{-1} carbonila
Duração do teste	106 dias	10 dias

As medidas de FTIR do teste com radiação UV-C foram realizadas em 48, 96, 144, 192 e 240 horas de radiação. Já o teste feito com radiação UV-A foi monitorado com 15, 29, 43, 57, 71, 78, 85, 92, 99 e 106 dias de radiação.

4.7 Teste da atividade fotocatalítica em fase gasosa

4.7.1 Aparelhagem utilizada nos experimentos de fotocatalise

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator plano, formado por paredes de aço inox (12 cm de comprimento × 5 cm de largura × 2 cm de profundidade) com volume interno de 30 cm³ doado pelo Grupo FOTOAIR do CIEMAT de Madri-Espanha. A fonte de radiação, colocada na parte externa do reator, interage com o fotocatalisador através de uma parede de vidro de borossilicato localizado em sua parte superior, medindo 30 cm². O reator possui ainda uma entrada e uma saída para o efluente gasoso, localizadas em posições opostas entre si. A Figura 13 apresenta a foto do reator descrito.

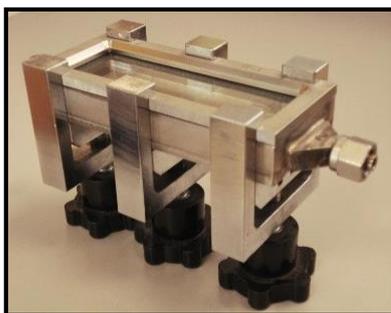


Figura 13. Foto do reator plano utilizado nos testes de degradação fotocatalítica de formaldeído em fase gasosa.

Os espaços vazios do reator foram preenchidos com aproximadamente 30 g de pérolas de vidro a fim de aumentar a turbulência do efluente gasoso. O fotocatalisador foi colocado sobre as pérolas de vidro.

O sistema utilizado para a fotodegradação do formaldeído constituiu-se de um sistema aberto no qual o nitrogênio gasoso, N₂ (Air Liquide – grau de pureza FID), utilizado como gás de arraste do composto alvo, passava através do frasco saturador contendo o formaldeído (37% em água, Sigma-Aldrich) que foi parcialmente mergulhado em um banho de água (Figura 14) à temperatura de 10 °C, controlada por um banho termostatizado (banho MQBTC 9920, Microquímica equipamento LTDA) (Figura 14).



Figura 14. Foto do saturador contendo formaldeído líquido imerso em um banho de água na temperatura de 10 °C.

Outra linha de ar sintético (Air Liquide, grau de pureza FID) foi utilizada como diluente do contaminante. A vazão da corrente de ar sintético foi ajustada em 145 mL min^{-1} por um controlador de fluxo mássico (EI Flow, Modbus Bronkhrst), enquanto que a corrente de N_2 saturada com formaldeído foi controlada por válvulas manuais, sendo sua vazão ajustada com o auxílio de um bolhomêtro na vazão de 5 mL min^{-1} . Após controlada a vazão, as duas correntes são unidas, alcançando a vazão total do sistema de 150 mL min^{-1} , como pode ser vista na Figura 15.

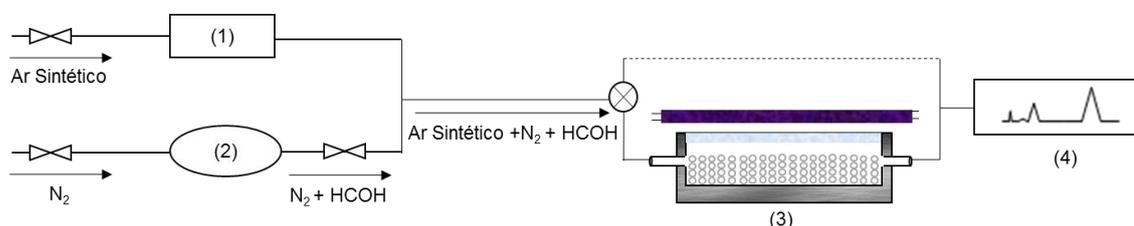


Figura 15. Esquema básico do arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) controlador de fluxo mássico; (2) saturador contendo formaldeído líquido imerso em banho de água a temperatura controlada de 10 °C (3) fotorreator; (4) CG-FID em linha.

O monitoramento dos testes fotocatalíticos foi realizado por um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (GC-FID) da marca Shimadzu, modelo CG-2010 Plus, no qual foi instalada uma válvula de injeção de seis vias automatizada e controlada através do software do cromatógrafo. As condições cromatográficas que foram utilizadas neste trabalho estão mostradas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições cromatográficas para a realização da curva de calibração e do monitoramento da fotodegradação de formaldeído em fase gasosa.

Temperatura do injetor	240 °C
Temperatura do detector	240 °C
Gás de arraste	Hidrogênio
Pressão da coluna	72,4 kPa
Coluna	Rtx®-Wax – Restek
Fluxo da coluna	1,0 mL min ⁻¹
Programação de temperatura	35 °C – 5 min 30 °C min ⁻¹ – 180 °C
Split	1:10
Volume de gás injetado	500 µL

Para que fosse possível quantificar o poluente utilizando o GC-FID foi feita uma curva analítica, nas mesmas condições cromatográficas utilizadas durante os testes fotocatalíticos, com formaldeído (37% em água, Sigma-Aldrich) em fase aquosa, utilizando metanol como solvente com as seguintes massas de formaldeído: $6,25 \times 10^{-3}$ ng, $1,25 \times 10^{-2}$ ng, $3,15 \times 10^{-2}$ ng, $6,25 \times 10^{-2}$ ng, $1,25 \times 10^{-1}$ ng. Para cada uma das concentrações do poluente foram realizadas três injeções obtendo um gráfico da área do pico de formaldeído, com tempo de retenção para a programação especificada de 5,50 min, pela sua concentração em ppb (Figura 16).

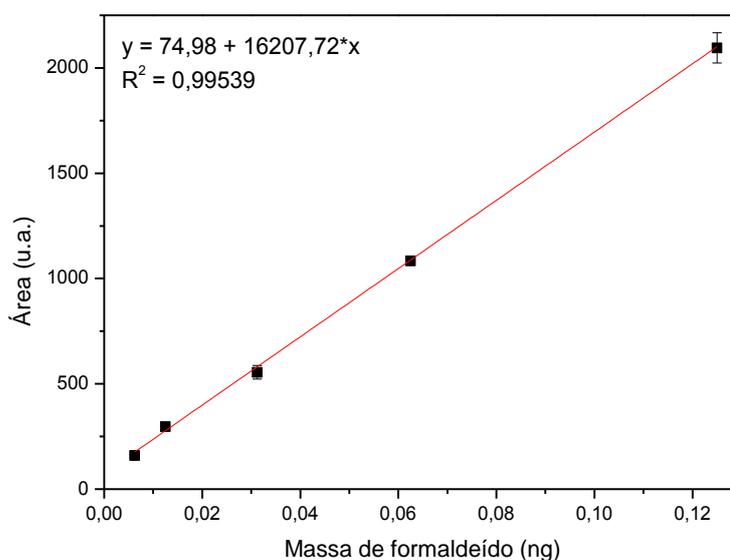


Figura 16. Curva analítica de formaldeído.

O ajuste da massa inicial do composto alvo, realizada antes do início do teste fotocatalítico, foi feita utilizando um sistema de *by-pass*, no qual a mistura ar sintético + N₂ + formaldeído, não passa pelo reator e é injetada diretamente no cromatógrafo. A concentração do formaldeído foi calculada utilizando a curva analítica apresentada na Figura 16, pelo volume de gás injetado, sendo que a concentração inicial em todos os testes foi de aproximadamente 125 ± 25 ppbv.

Com a concentração inicial já estabilizada, a mistura de efluentes foi forçada a passar pelo reator para que o equilíbrio gás-sólido fosse completamente estabelecido, ou seja, a mesma concentração de formaldeído presente na entrada e saída do reator, pois somente desta forma é possível garantir que qualquer diminuição na concentração do poluente seja causada somente pela degradação fotocatalítica. Durante este processo, a fonte de radiação permaneceu ligada para garantir que nenhum processo de dessorção ocorresse pelo aumento de temperatura proporcionado pela lâmpada, porém todo o reator foi protegido com lamina de alumínio para que o processo ocorresse na ausência total de radiação. O processo de equilíbrio no escuro proporciona uma indicação da afinidade de adsorção entre o fotocatalisador e o composto alvo.

Após ter ocorrido o equilíbrio gás-sólido, a proteção contra a luz foi removida e a taxa de degradação de formaldeído foi calculada medindo a concentração encontrada na saída do reator. As injeções das alíquotas de gás foram feitas pela válvula de injeção automática em intervalos de 15 minutos.

Utilizando o mesmo esquema experimental, foram realizados também testes somente com o suporte, sem o TiO₂ e testes de fotólise, sem o suporte ou fotocatalisador, somente com a radiação UV-A

4.7.2 Fonte de Irradiação

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando lâmpadas de luz negra de 10 W (Sylvania – T8 1CW – BLB) e 8 W (Philips – Actinic BL), que emitem radiação na região do ultravioleta, com um máximo de intensidade em 365 nm.

A intensidade luminosa emitida por estas lâmpadas foi medida utilizando-se um radiômetro Solar Light CO., modelo PMA 2100, utilizando um detector sensível à região do UV-A (320 – 400 nm).

Durante os testes fotocatalíticos a lâmpada foi sempre posicionada na mesma distância do fotocatalisador (Figura 17), e a medida da intensidade de radiação foi feita no centro da lâmpada considerando a distância lâmpada-fotocatalisador, que foi a mesma em todos os testes.



Figura 17. Foto mostrando a localização da fonte de radiação durante os testes fotocatalíticos

A Tabela 12 apresenta os resultados da intensidade média de radiação utilizada durante os testes fotocatalíticos.

Tabela 12. Intensidades luminosas das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos.

Lâmpada	Radiação
UV – A 8 W	$3,5 \pm 0,6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$
UV – A 10 W	$11,5 \pm 0,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização textural dos fotocatalisadores

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Com a técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis é possível conhecer a região do espectro eletromagnético na faixa de 200 – 800 nm onde ocorrem as transições eletrônicas originadas pela excitação dos elétrons na camada de valência dos materiais estudados.

A ausência de grupos cromóforos intrínsecos na estrutura do polipropileno favorece sua aplicação como suporte para TiO_2 , pois deixa grande parte da energia do ultravioleta disponível para a ativação do semicondutor, não havendo competição pela energia em aproximadamente 350 nm, que é o comprimento com energia necessária para o *band gap* do TiO_2 , como pode ser visto no espectro de UV-Vis apresentado na Figura 18.

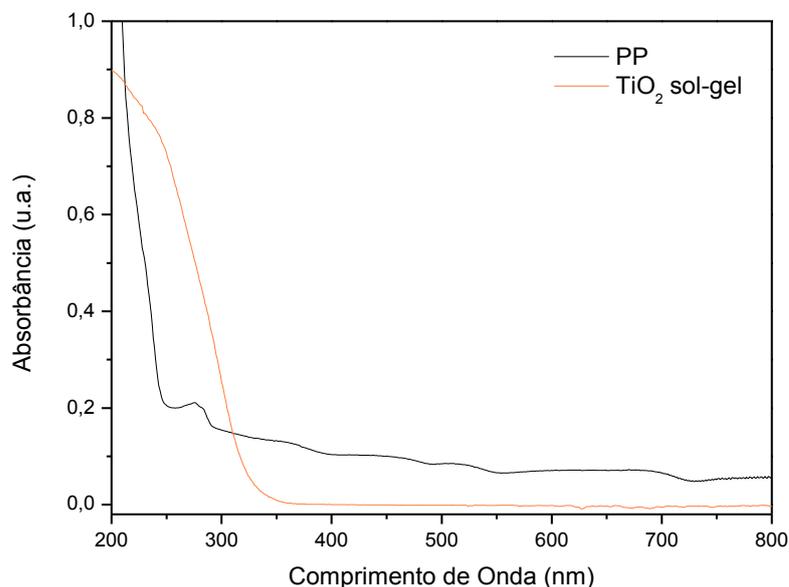


Figura 18. Espectro de UV-Vis do polipropileno e do TiO_2 sol-gel.

Como o polipropileno absorve pouca energia na região do UV, também diminui a tendência de ser afetado pela fotodegradação causada pela radiação ultravioleta em comparação com outros polímeros que absorvem nesta região do espectro eletromagnético.

No entanto, como pode ser visto na Figura 19, após o tratamento do PP por plasma de PECVD de acordo com o Tratamento 1 (50% HMDSO e 50 % O₂ – 80 W), o material passou a absorver em outra região do espectro, em aproximadamente 450 nm, enquanto que os materiais submetidos ao Tratamento 2 (70% HMDSO e 30% Ar – 45 min e 50 W) não apresentaram grande variação na região de absorção em relação ao PP.

Buscando entender tais resultados, investigou-se a estrutura molecular e espessura dos filmes sendo os resultados apresentados e discutidos na próxima seção.

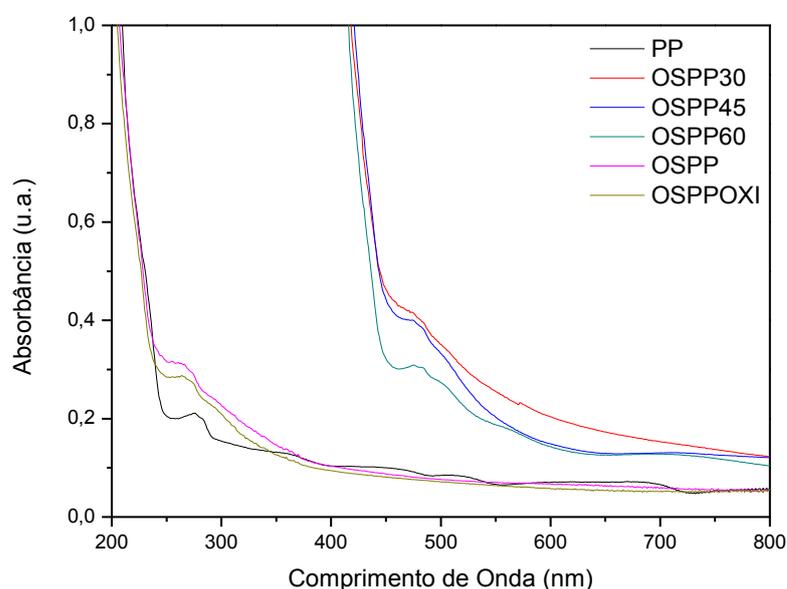


Figura 19. Espectro de UV-Vis do polipropileno após a deposição do filme de organossilicone.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada, FTIR-ATR

As análises da estrutura química do filme depositado sobre o polipropileno foram realizadas por refletância total atenuada, por ser uma técnica mais indicada para análises de superfície (Mirabella, 1985).

A Figura 20 apresenta os espectros FTIR-ATR do polipropileno filme antes e após a deposição do filme de organossilicone de acordo com tratamento 1, no qual variou-se o tempo de deposição.

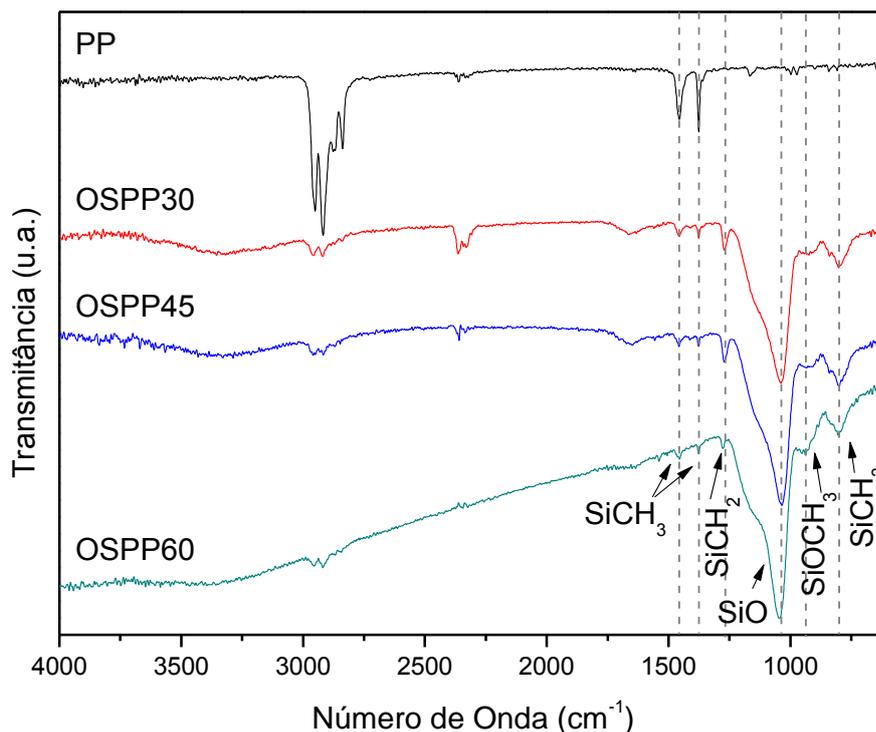


Figura 20. Espectro de FTIR-ATR do PP antes e depois da deposição do filme de organossilicone realizada em diferentes tempos de deposição

Nestes espectros foi possível observar que todas as amostras submetidas ao tratamento superficial apresentaram uma banda em aproximadamente 1050 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação Si-O (Song, et al 2005; Choudhury, et al 2010), 1281 cm^{-1} correspondente à ligação Si-CH₂ e bandas em aproximadamente 790 , 1450 , 1370 cm^{-1} relativas à deformação angular simétrica da ligação Si-CH₃ (Mota, et al 1995; Jacobsohn, et al 2006).

As bandas de Si-CH₂, Si-CH₃ e Si-CH são também esperadas para este tipo de deposição, já que a baixa temperatura utilizada durante a deposição pode levar à formação de filmes amorfos, por isso filmes de HMDSO obtidos por deposição química de vapor assistida a plasma (PECVD) são chamados de organossilicone, SiO_x, SiO₂-like ou a-C:H:Si:O (Turria et al 2013; Santos et al 2012).

Já o filme depositado pelos parâmetros já descritos no tratamento 2 apresentou características distintas entre as variações com e sem oxidação, como pode ser visto na Figura 21.

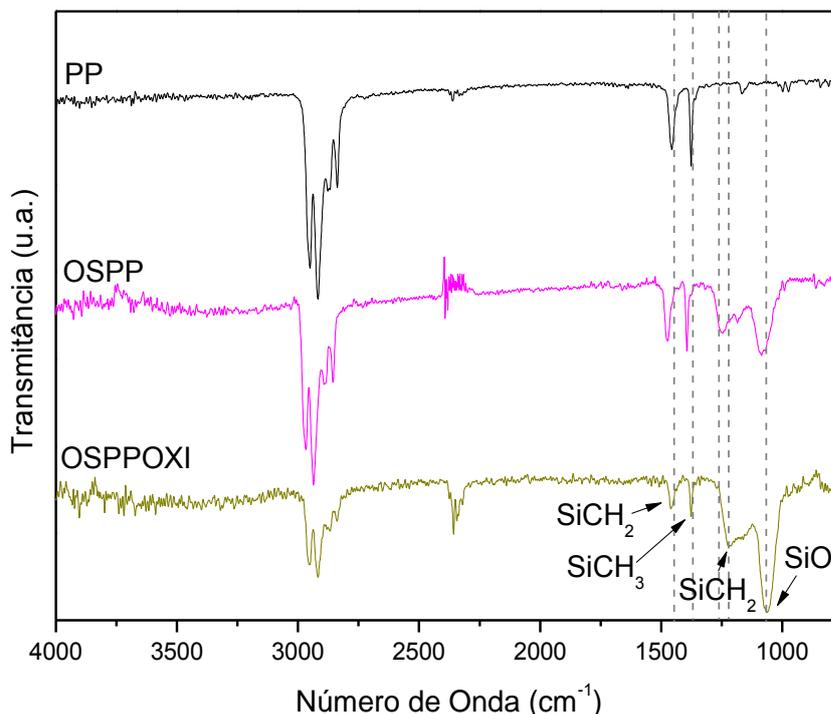


Figura 21. Espectro de FTIR –ATR do filme de organossilicone sobre PP realizado de acordo com o tratamento 2.

A aplicação de uma etapa de oxidação posterior ao processo de polimerização foi capaz de oxidar o filme, já que é possível verificar ainda no filme OSPPOXI, a intensificação da banda em 1050cm^{-1} referente a banda Si-O (Guruvenket et al., 2010).

Foram feitos também FTIR-ATR do TiO_2 sol-gel suportado em PP com e sem tratamento e não foram observadas alterações nos espectros na composição química do filme. Os espectros desses materiais estão disponíveis para consulta no anexo 1.

Além disso, como o processo de deposição do filme de organossilicone foi realizado de forma simultânea com o PP e o NTPP, os espectros de FTIR não apresentaram diferenças significativas, então todas as observações feitas em relação ao PP podem também ser utilizadas para o NTPP.

5.1.3 Ângulo de contato

Uma forma de avaliar a interação entre um líquido e a superfície é realizando a medida do ângulo de contato, θ , sendo definido como o ângulo formado na intersecção entre um plano tangente à gota e a superfície em que o líquido se encontra. Quando este ângulo de contato apresenta valores menores que 90° , a superfície é considerada

hidrofílica (forte interação com a água), enquanto que valores maiores que 90° a superfície é considerada hidrofóbica (baixa interação com a água), como pode ser visto na Figura 22.



Figura 22. Esquema do comportamento de uma superfície (a) alta molhabilidade $\theta \sim 0^\circ$, (b) molhabilidade parcial $0 < \theta < 180^\circ$, e (c) de baixa molhabilidade $\theta = 180^\circ$.

A Figura 23 apresenta o ângulo de contato, θ , das amostras de PP, antes e após a deposição do filme de organossilicone em função do tempo de deposição (Tratamento 1).

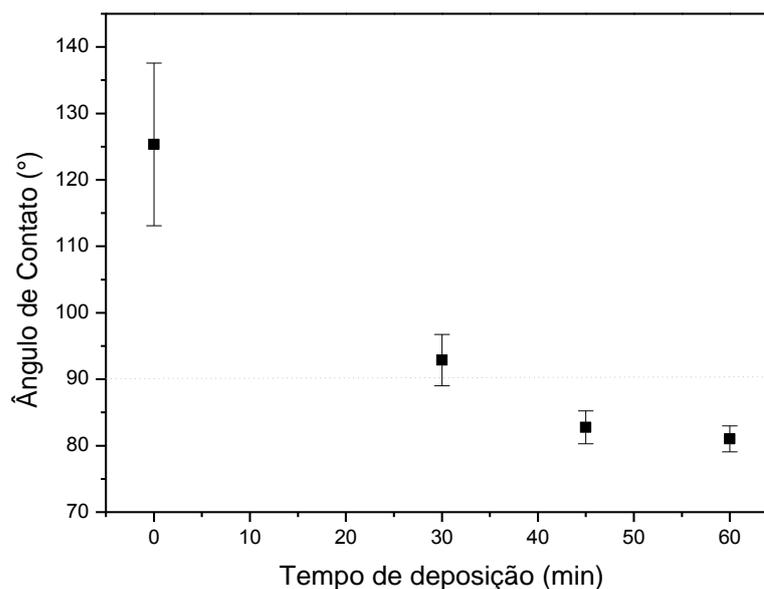


Figura 23. Ângulo de contato das amostras de PP em função do tempo de deposição do filme de organossilicone

O PP virgem exibe um ângulo de contato de aproximadamente 125° , apresentando, portanto uma superfície altamente hidrofóbica. Após o tratamento de 30 minutos, houve uma redução considerável no valor de θ deste material, aumentando assim sua molhabilidade. Já o tratamento com 45 e 60 minutos de

deposição diminuiu o θ para valores abaixo de 90° , tornando assim a superfície do material hidrofílica.

Esta transição de um material hidrofóbico para hidrofílico está relacionado a espécies como o SiO, que é capaz de interagir com moléculas polares como a água (Ravazi et al., 2012). Além disso, os filmes preparados com 45 e 60 minutos de deposição apresentam um menor θ (maior molhabilidade) devido à menor concentração de espécies como Si(CH₃), Si(CH₂), que estão presentes em maior intensidade no filme depositado por 30 minutos.

Já os valores do ângulo de contato para os filmes de organossilicone depositados sobre o PP realizados pelo tratamento 2 (Tabela 13), observa-se que o OSPP apresenta uma superfície com características hidrofóbicas, enquanto que o filme em OSPPOXI possui uma hidrofobicidade menor, já que o filme de organossilicone apresenta em sua estrutura uma maior intensidade de grupamentos polares que no OSPP.

Tabela 13. Ângulo de contato do filme de organossilicone após a deposição realizada pelo tratamento 2 – OSPP e OSPPOXI

Material	Ângulo de Contato θ
OSPP	112 ± 13
OSPPOXI	87 ± 7

A medida de ângulo de contato do NTPP foi realizada somente com o material virgem (Figura 24), que apresentou elevada hidrofobicidade ($\theta=161^\circ \pm 4$), assim como o PP. O θ dos materiais cobertos com organossilicone, nos dois diferentes tratamentos, não foram realizadas já que a elevada porosidade do material e a diminuição da hidrofobicidade, ocorrida após a deposição do filme, não permitiu a formação de gotas na superfície do material.

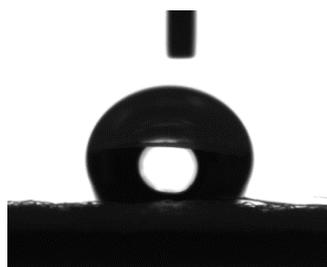


Figura 24. Medida do Ângulo de contato do polipropileno virgem – $161^\circ \pm 4$

Foram realizadas medidas do ângulo de contato após a deposição do TiO₂ sol-gel sobre o PP com e sem o filme de organossilicone e todos os materiais apresentaram θ em torno de 90°, mostrando que este filme possui características hidrofílicas, e que a deposição do TiO₂ sobre o PP com o filme de organossilicone não influenciou na molhabilidade do filme de dióxido de titânio.

5.1.4 Perfilometria

A espessura do filme de organossilicone foi medida em função do tempo de deposição. Como as medidas foram realizadas sobre um substrato de vidro, considerou-se o mesmo valor da espessura do filme depositado sobre o PP e sobre o NTPP.

A Figura 25 apresenta os resultados da espessura do filme em função do tempo de deposição. Nota-se um aumento progressivo na espessura com o aumento do tempo, já que quando o tempo de deposição foi aumentado de 30 para 45 minutos a espessura passa de 0,15 para 0,45 μm . Este crescimento é consistente com o mecanismo de deposição e já foi demonstrado em outros trabalhos da literatura.

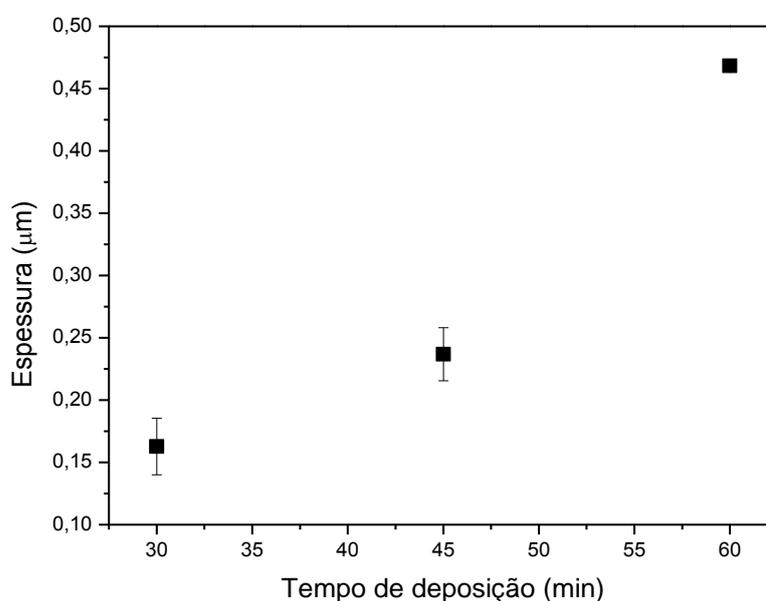


Figura 25. Espessura do filme de organossilicone em função do tempo de deposição

A Tabela 14 apresenta a espessura do filme depositado pelo tratamento 2, e como está descrito na metodologia, o tempo utilizado para a deposição do filme neste tratamento foi de 45 minutos. Desta forma, quando compara-se a espessura deste

filme com a do filme depositado pelo tratamento utilizando o mesmo tempo (45 minutos, apresenta uma espessura de $0,24 \pm 0,02 \mu\text{m}$), observa-se que o filme feito com o tratamento 2 possui uma espessura aproximadamente 4 vezes menor.

Tabela 14. Espessura do filme de organossilicone após a deposição realizada pelo tratamento 2 – OSPP e OSPPOXI

Material	Espessura do filme (μm)
OSPP	$0,05 \pm 0,01$
OSPPOXI	$0,07 \pm 0,01$

Além da menor espessura, os filmes depositados pelo Tratamento 2 possuem também uma menor taxa de deposição (Figura 26), quando comparados com os filmes depositados pelo tratamento 1, o que sugere que a menor potência de excitação utilizada durante o tratamento 2 (50 W) não foi eficaz na fragmentação do monômero (HMDSO). Além disso, a presença de espécies hidrogenadas no filme de organossilicone, como mostrado nos espectros de FTIR apresentados na Figura 21, são indicativos de que a fragmentação do HMDSO não ocorreu de forma satisfatória (Durrant et al., 1996; Mota et al., 1995).

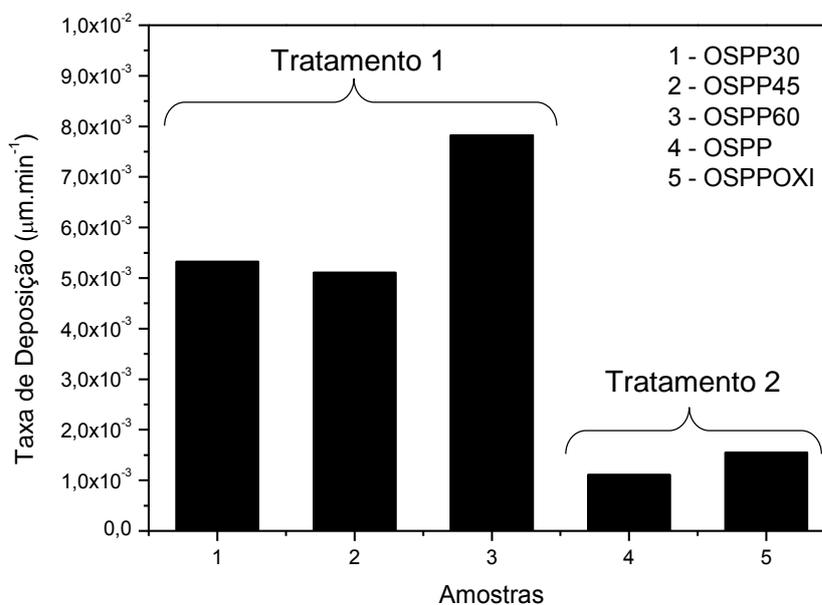


Figura 26. Gráfico referente a taxa de deposição das amostras depositadas pelo tratamento 1 e 2

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias eletrônicas de varredura realizadas tanto do material virgem quanto dos materiais obtidos após a deposição do filme de organossilicone pelo Tratamento 1 sobre o PP e impregnados com TiO_2 sol-gel com surfactante Triton-X estão apresentadas na Tabela 15, com todos na mesma magnificação de 500 x.

Nesta tabela é possível observar que o aumento do tempo de deposição do filme de organossilicone interfere diretamente em sua morfologia, sendo observado inclusive a formação de tensão na superfície do filme, gerando descolamentos no filme depositado durante 60 minutos.

Além disso, ao comparar a segunda e terceira linha da Tabela 15, foi possível observar que a adição de surfactante à suspensão de TiO_2 sol-gel proporcionou uma melhor cobertura, observando menos descontinuidades ao comparar com o filme de TiO_2 depositado sem o surfactante.

A Tabela 16 apresenta os mesmos materiais discutidos anteriormente, porém em uma maior magnificação, na qual observa-se que o tempo de 60 minutos de deposição produz um filme com estruturas circulares, diferentes da apresentada em menores tempo de deposição. Além disso, observa-se também que, mesmo em escala nanométrica, o filme de TiO_2 sol-gel apresenta uma uniformidade maior quando mistura-se o surfactante

Tabela 15. Micrografia Eletrônica de Varredura com magnificação de 500x das amostras de PP com filme de organossilicone e TiO₂ sol-gel

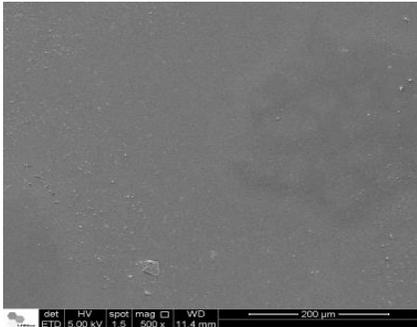
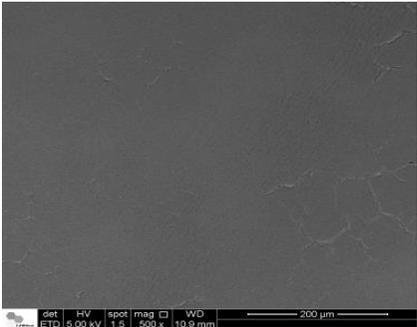
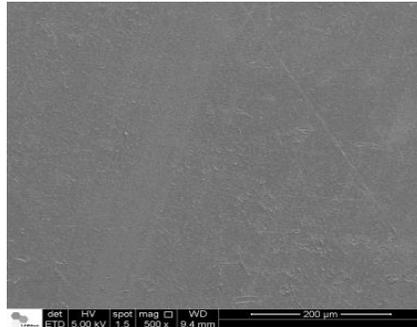
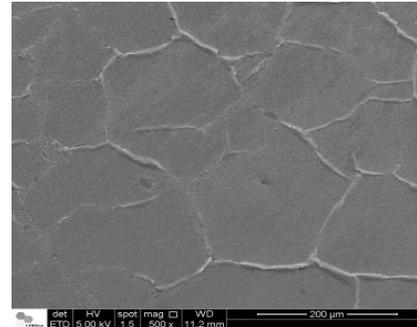
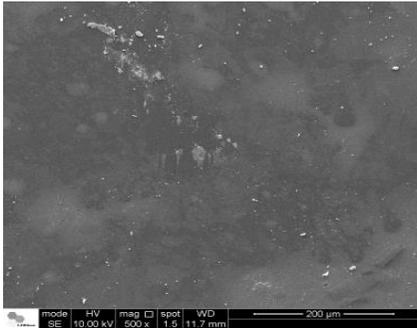
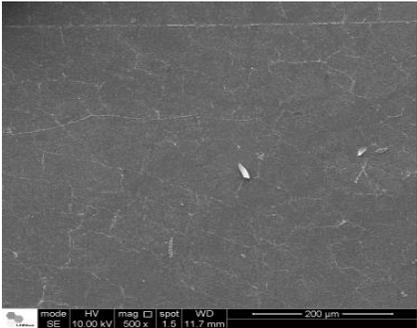
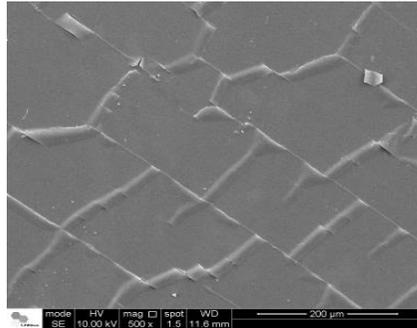
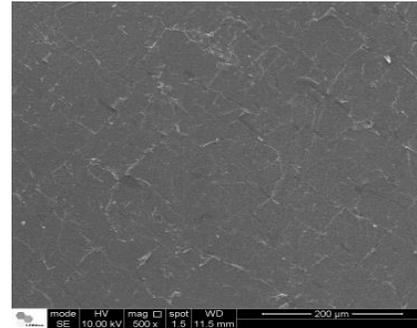
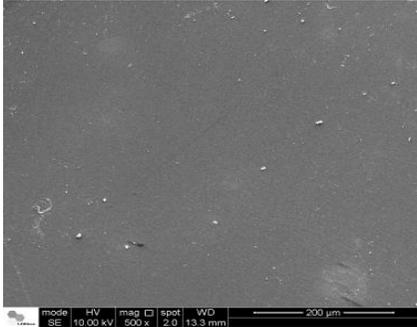
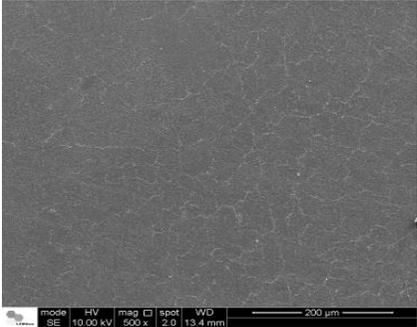
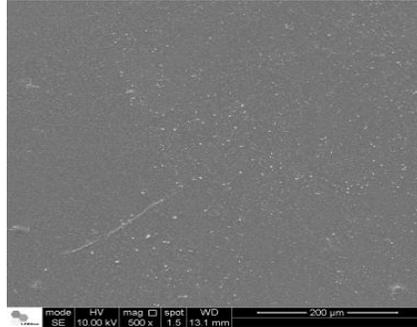
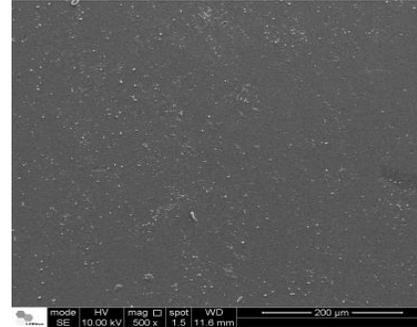
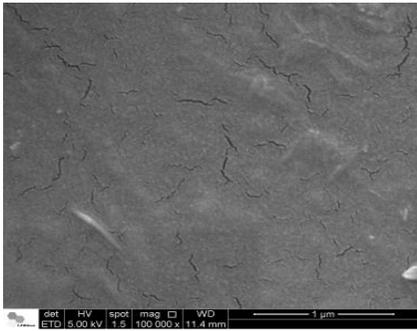
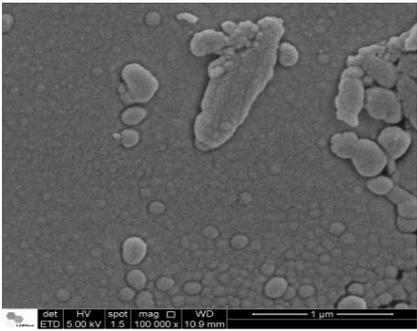
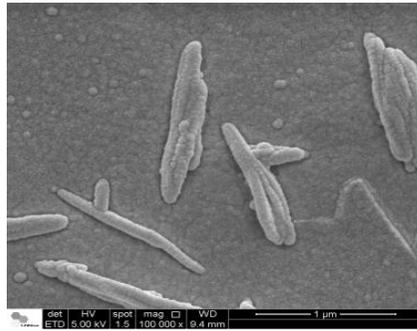
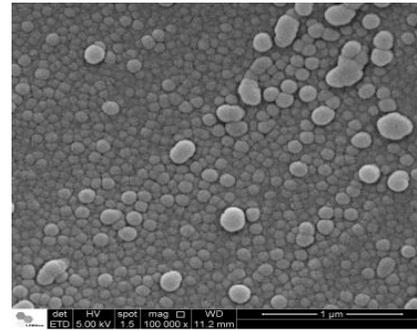
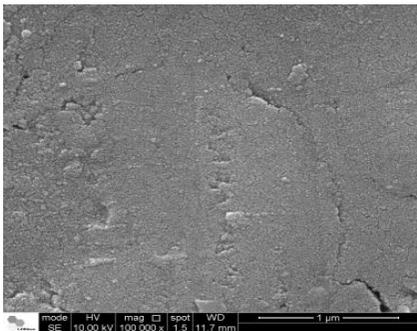
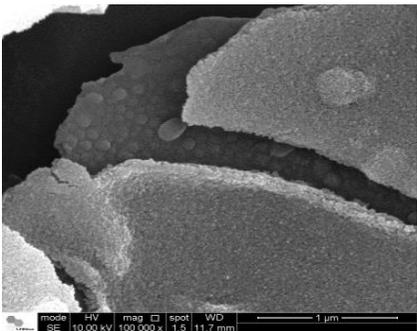
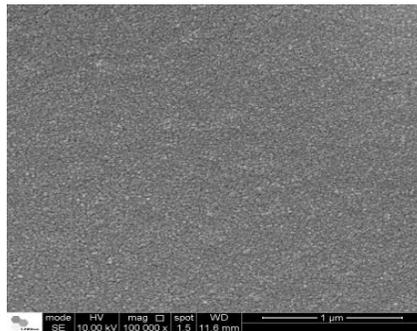
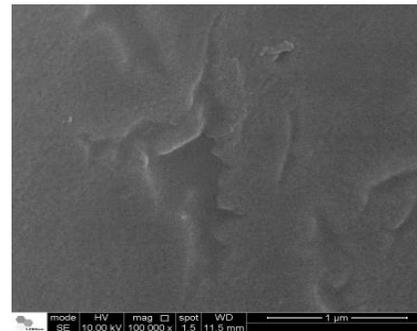
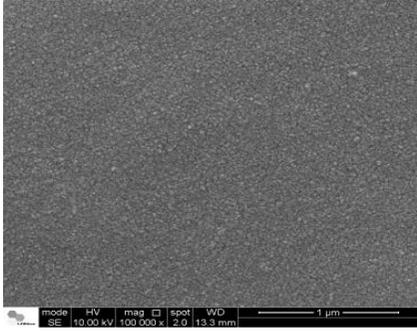
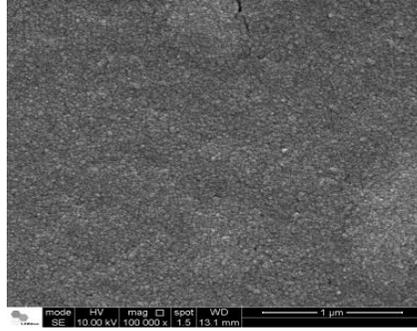
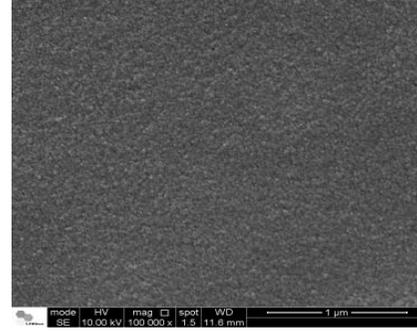
	PP	OSPP30	OSPP45	OSPP60
Sem TiO ₂				
Com TiO ₂ sol-gel				
Com TiO ₂ sol-gel/Triton				

Tabela 16. Micrografia Eletrônica de Varredura com magnificação de 100.000x do filme de organossilicone depositado sobre PP com e sem TiO₂ sol-

	PP	OSPP30	OSPP45	OSPP60
Sem TiO ₂				
Com TiO ₂ sol-gel				
Com TiO ₂ sol-gel/Triton				

As microscopias do filme de organossilicone depositados sobre o NTPP estão apresentadas na Tabela 17, na qual pode-se observar que o filme depositado apresenta boa aderência às fibras de polipropileno presente no material. No entanto, ao comparar as micrografias apresentadas na segunda e terceira linha com as da primeira linha desta Tabela 17, observa-se sinais de carregamento da superfície do material pela incidência do feixe de elétrons, possivelmente ocorrido pelo descolamento do TiO_2 da superfície do material.

A Tabela 18 apresenta as micrografias de NTPP com maior magnificação, na qual observa-se que, da mesma forma como apresentado para o PP, o surfactante utilizado na suspensão de TiO_2 sol-gel teve uma influência positiva sobre a homogeneidade do filme de dióxido de titânio, já que a ausência do surfactante torna o filme mais quebradiço e menos contínuo.

Além disso, em escala nanométrica (Tabela 19), observa-se uma tendência para a formação de estruturas esféricas bem agregadas, que aparecem em maiores tempos de deposição (60 minutos), o que não ocorre nas deposições de 30 e 45 minutos, onde prevalecem estruturas no formato de hastes, pouco agregadas. Além disso, o efeito positivo do surfactante, já discutido nas micrografias apresentadas nas tabelas anteriores, é também visualizado na Tabela 19. Devido a isto, todos os materiais que tiveram a cobertura do TiO_2 sol-gel, o surfactante Triton-X 100® também esteve presente.

Serão apresentadas somente as micrografias obtidas dos materiais submetidos ao tratamento 1.

Tabela 17. Micrografia Eletrônica de Varredura com magnificação de 500x do filme de organossilicone depositado sobre NTPP com e sem TiO₂ sol-gel

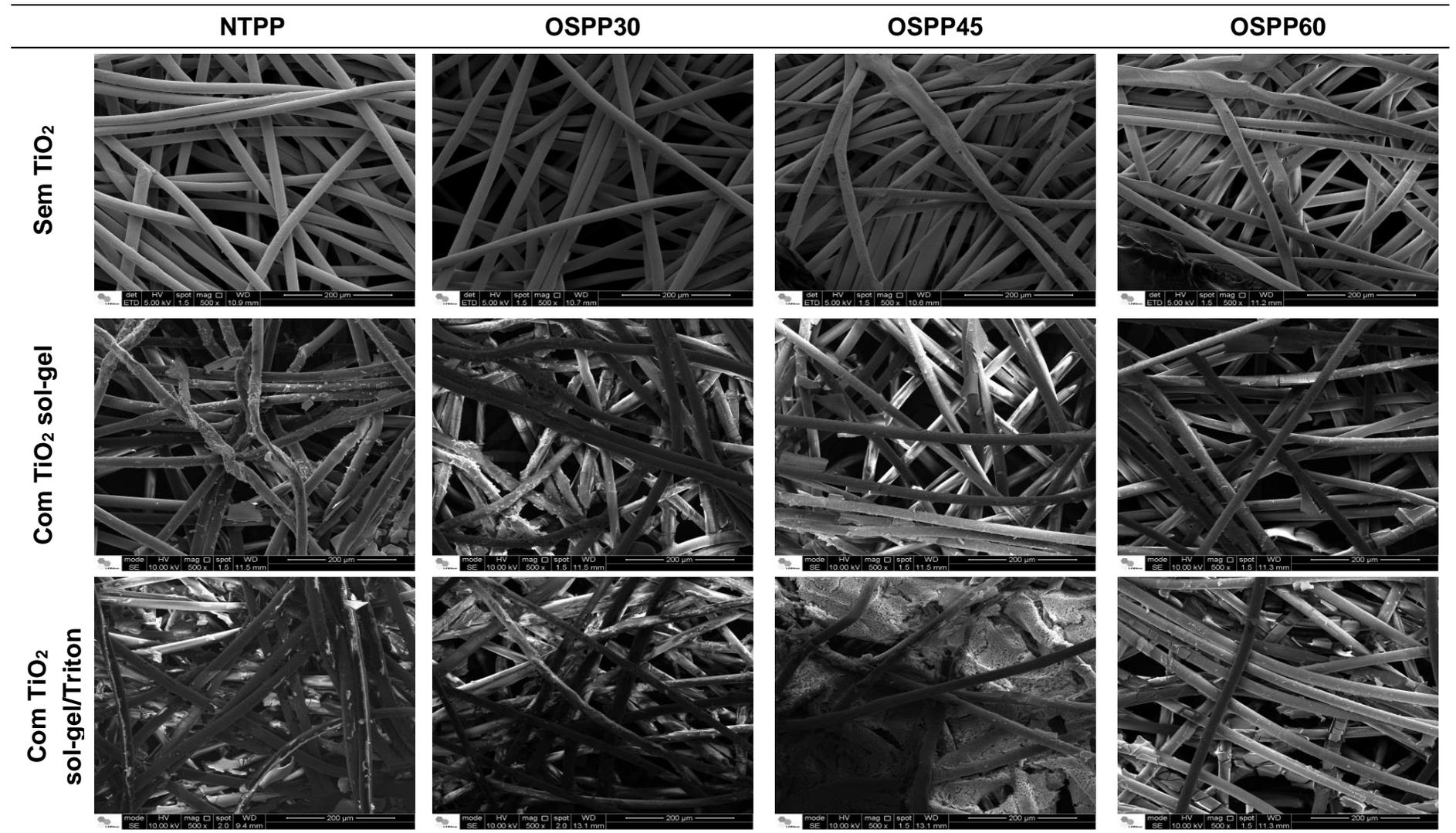


Tabela 18. Micrografias Eletrônica de Varredura com magnificação de 10.000x do filme de organossilicone depositado sobre NTPP com e sem TiO₂ sol-gel

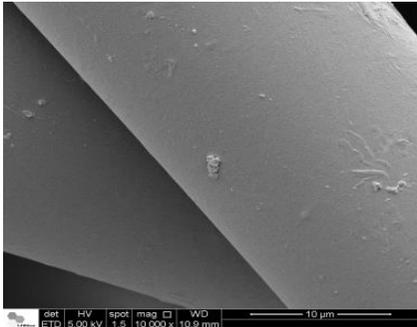
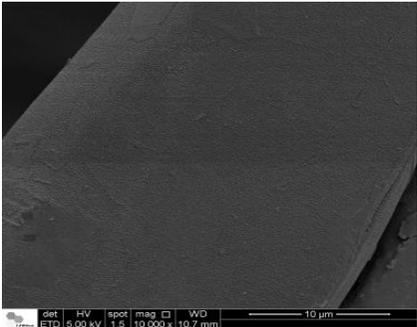
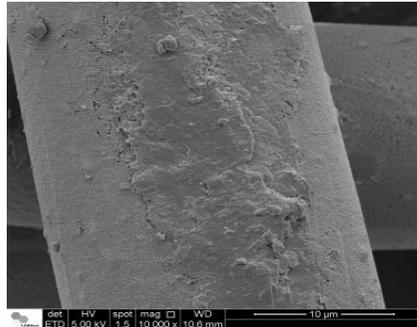
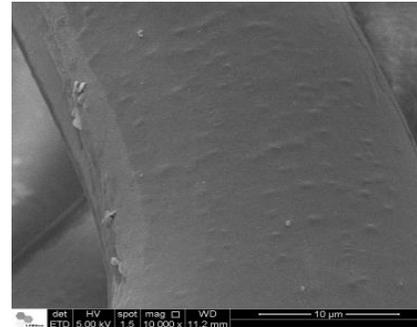
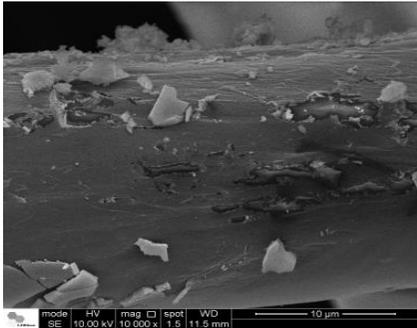
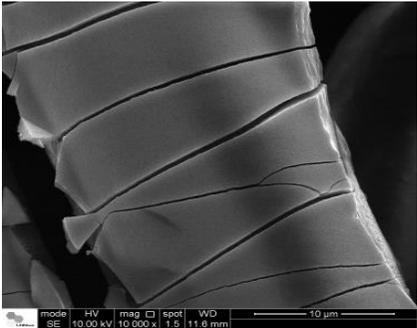
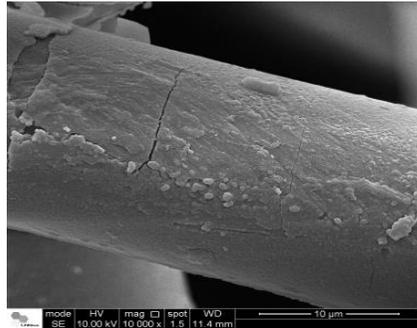
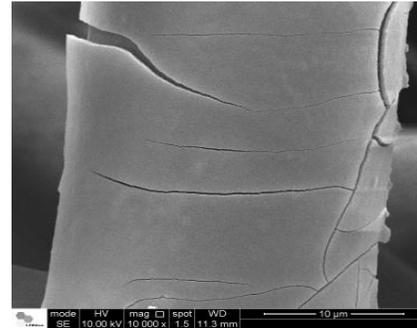
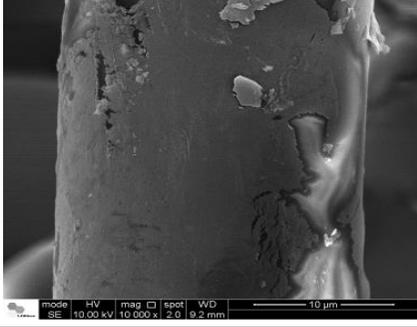
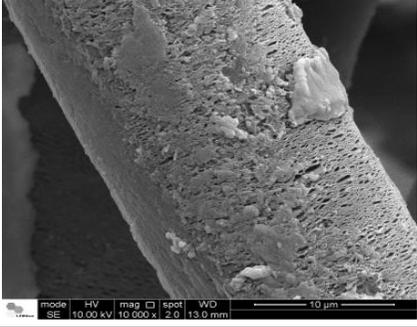
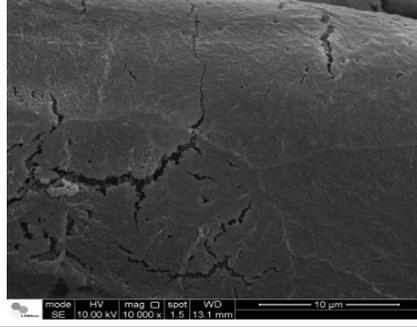
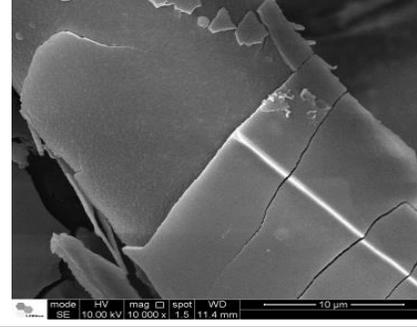
	NTPP	OSPP30	OSPP45	OSPP60
Sem TiO ₂				
Com TiO ₂ sol-gel				
Com TiO ₂ sol-gel/Triton				

Tabela 19. Micrografia Eletrônica de Varredura com magnificação de 100.000x do filme de organossilicone depositado sobre PP com e sem TiO₂ sol-gel

	PP	OSPP30	OSPP45	OSPP60
Sem TiO ₂				
Com TiO ₂ sol-gel				
Com TiO ₂ sol-gel/Triton				

5.2 Teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores

Como já dito anteriormente, a presença de grupos cromóforos é necessária para que ocorra o processo de fotodegradação de polímeros (De Paoli, 2009). Na estrutura do polipropileno, deveria existir somente ligações C-H e C-C, como mostrado na Figura 27, no entanto, durante sua síntese, processamento e vida útil, carbonilas e insaturações podem ser formadas, permitindo a absorção de radiação UV, e conseqüentemente sua degradação fotoquímica (Waldman, 2006).

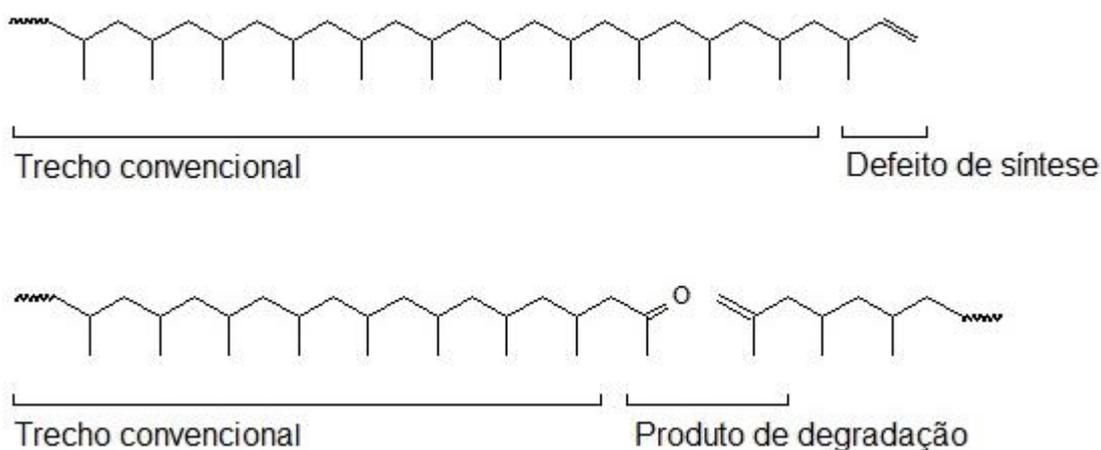


Figura 27. Estrutura do Polipropileno

O polipropileno é um polímero da classe das poliolefinas, cujo processo de fotodegradação passa por um mecanismo geral de reação autocatalítica, na qual a etapa inicial consiste na formação de um macroradical alquila ($P\bullet$), que reage com o oxigênio presente na atmosfera formando um radical peroxila ($POO\bullet$). Este radical propaga a degradação abstraindo um hidrogênio de outro radical alquila, formando um hidroperóxido ($POOH$) e outro macroradical. A decomposição do $POOH$ forma um radical $HO\bullet$ (hidroxila) e um $PO\bullet$ (alcoxila), este radical $PO\bullet$ pode passar por uma etapa de desproporcionamento, podendo formar carbonilas. A Figura 28 apresenta um mecanismo geral de fotodegradação do polipropileno.

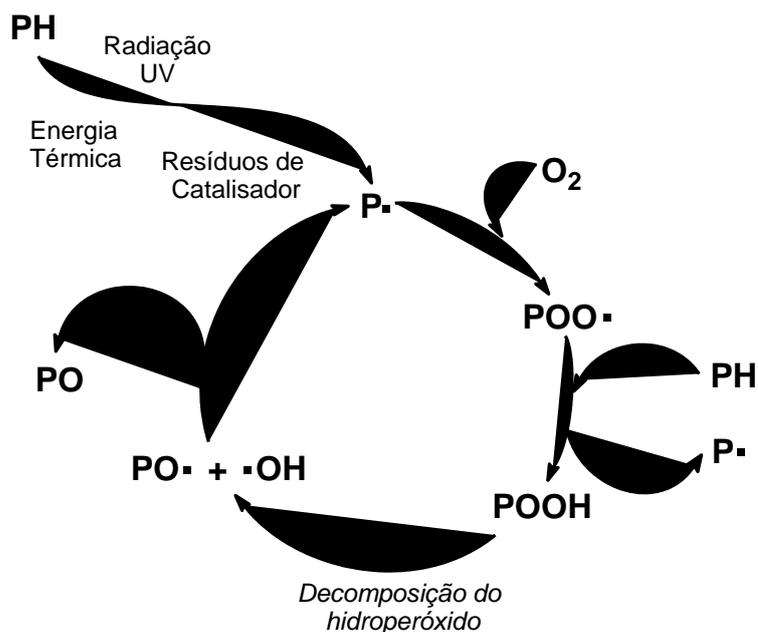


Figura 28. Mecanismo geral de fotodegradação de poliolefinas. **Fonte:** De Paoli, 2009.

Além deste mecanismo geral de fotodegradação, as carbonilas presentes na estrutura do polímero podem também sofrer cisões pelas reações de Norrish tipo I e II, formando espécies reativas durante o processo, com a finalização em CO₂, como apresenta a Figura 29.

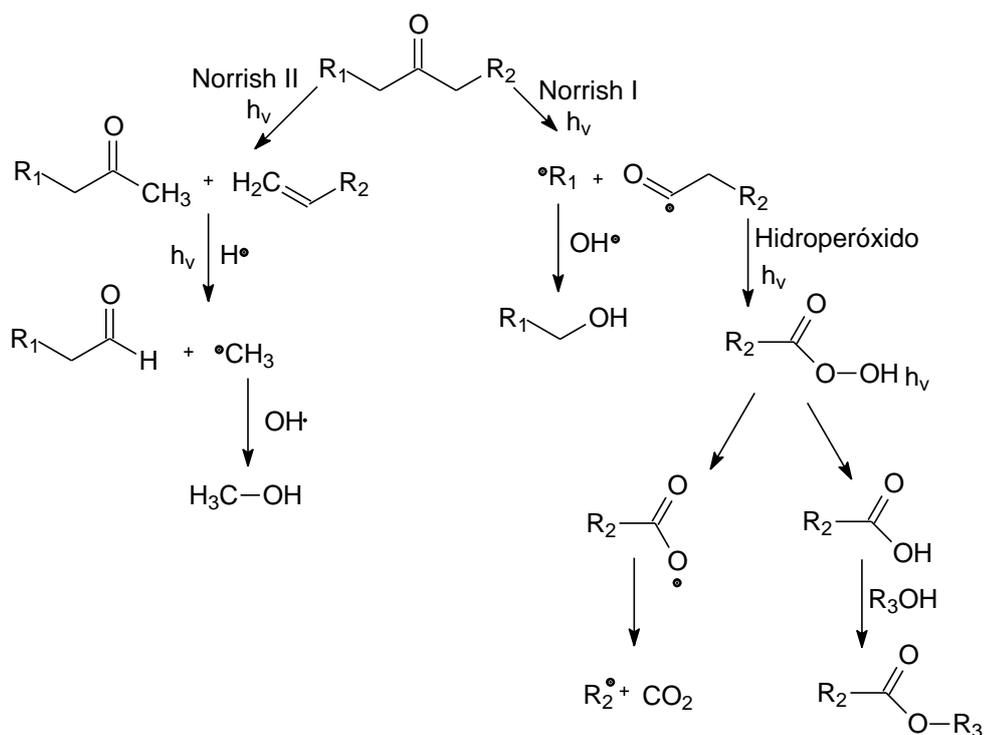


Figura 29. Mecanismo das reações de Norrish tipo I e II. **Fonte:** De Paoli, 2009.

Desta forma, processos de fotodegradação polimérica passam pela formação de espécies polares na superfície dos polímeros, principalmente hidroxilas e carbonilas. Pelo formato de banda mais definida, e por ser formada em um estágio posterior ao da formação da hidroxila no processo de fotodegradação, monitorou-se a banda de carbonila, entre 1820 e 1660 cm^{-1} , em função do tempo de exposição à radiação UV.

Para avaliar a influência das diferentes coberturas na degradação do polipropileno foi calculada a razão da área da carbonila formada nos materiais tratados e no PP puro para cada tempo de fotodegradação, de acordo com a Equação 1.

$$Razão_{C=O} = \frac{\text{Área } C=O \text{ PP revestido}}{\text{Área } C=O \text{ PP}} * 100 \%$$

Equação 1. Evolução de carbonila com o tempo de exposição à radiação UV

É importante destacar que existe o aumento da área de carbonila em função do tempo para o PP e que a razão calculada indica a diferença de formação de carbonila entre as diferentes coberturas e o PP puro, sempre considerado como 100% em cada tempo de degradação. Nos gráficos em que se expõem os resultados de razão entre carbonilas, o destaque em 100% tem a função de referência para os demais resultados, além de mostrar a dispersão dos resultados para o PP puro nos diferentes tempos de degradação. Esse tratamento foi realizado tanto no teste com radiação UV-A quanto para o teste realizado com radiação UV-C.

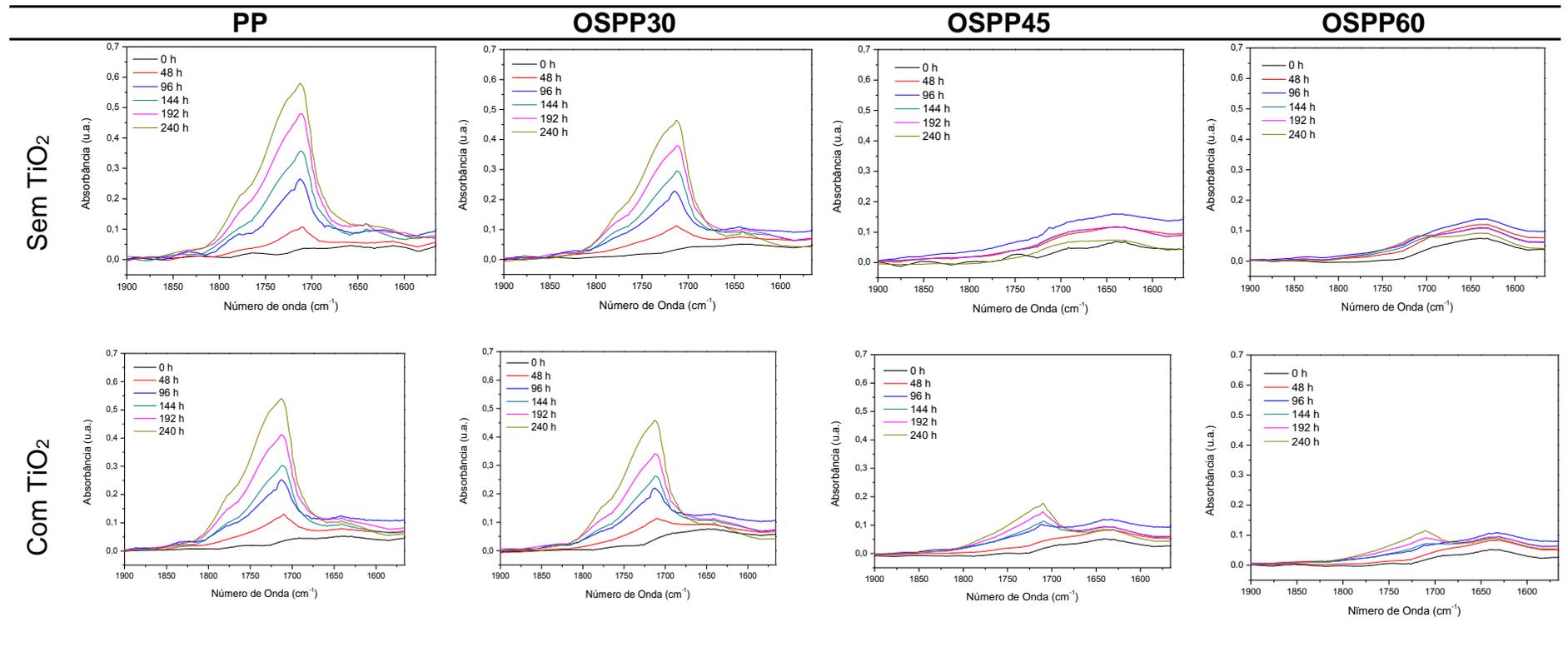
5.2.1 Teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores – Radiação UV-C

A fim de verificar a viabilidade do teste de fotoestabilidade nos materiais preparados neste trabalho, realizou-se primeiro um teste de degradação acelerada com radiação UV-C, que apresenta radiação mais energética e também de maior intensidade, acelerando o envelhecimento do material. Com esse teste foi possível verificar a inviabilidade de aplicar a metodologia com o polipropileno não-tecido, pois com a evolução do tempo de exposição dos materiais à radiação houve uma perda de definição das bandas analisadas, ocasionando erro no acompanhamento do teste.

Desta forma, todos os testes de fotoestabilidade foram realizados somente com o PP, submetidos à deposição do filme de organossilicone de acordo com o tratamento 1. Por falta de tempo viável, os materiais submetidos ao tratamento 2 ainda não foram testados frente a exposição à radiação UV.

A Tabela 20 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho, da área de interesse, mostrando a evolução da carbonila em função do tempo de radiação. Nos espectros pode-se observar que existe uma grande diferença na formação da carbonila entre o PP sem cobertura e o OSPP30, com os materiais OSPP45 e OSPP60, mostrando que os filmes de organossilicone preparados com maiores tempos de deposição foram capazes de proteger o material da fotodegradação, pois, como mostrado nos resultados de MEV, a cobertura do OSPP 30 não apresentou tanta homogeneidade como no OSPP45 e OSPP60. Além disso, os resultados de perfilometria mostraram também que o filme depositado durante 30 minutos é menos espesso do que os demais. Esses resultados podem ser melhor visualizados na Figura 30.

Tabela 20. Relação de espectros de FTIR da área de 1900 – 1566 cm^{-1} PP filme com diferentes coberturas frente a radiação UV-C



Na Figura 30, observa-se que o filme OSPP30 teve comportamento semelhante ao do PP puro, mostrando praticamente nenhuma proteção do filme de polipropileno, enquanto que o filme OSPP60 apresentou o máximo de proteção durante todo o tempo da fotodegradação acelerada, com formação de carbonilas entre 17 e 12% em relação à formação de carbonilas da referência. O filme OSPP45 apresentou o comportamento intermediário, com pouca diferença em relação ao PP puro nos tempos iniciais de fotodegradação, mas um afastamento em direção aos resultados do OSPP60. Este comportamento mostra que o filme de organossilicone formado em 45 minutos de deposição não apresenta boa fotoproteção nas etapas iniciais do ciclo auto-catalítico de fotodegradação e um comportamento semelhante ao OSPP60 com o aumento do tempo de exposição à luz UV.

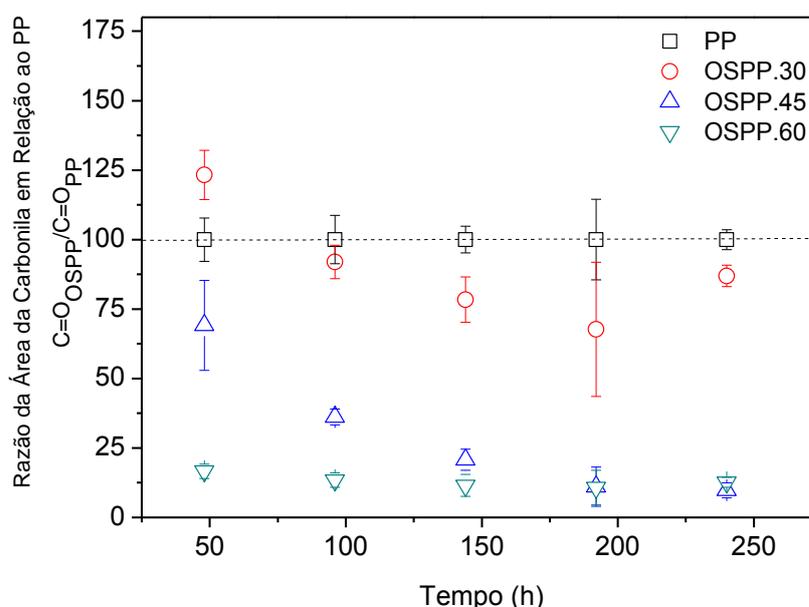


Figura 30. Quantidade relativa de carbonila formada em diferentes tempos de fotodegradação de OSPP30, OSPP45 e OSPP60 em relação à quantidade de carbonila formada por PP virgem, nos mesmos tempos de fotodegradação.

O efeito do filme de TiO_2 sobre a fotodegradação do PP foi testada sem a presença dos filmes de organossilicone e houve um aumento da fotodegradação em 48h de exposição à luz UV (Figura 31). Nos demais tempos de fotodegradação há uma sutil tendência à menor formação de carbonilas, provavelmente devido à maior absorção da radiação UV pelo TiO_2 , diminuindo a formação de radicais livres, etapa inicial do ciclo auto-catalítico de fotodegradação do polipropileno.

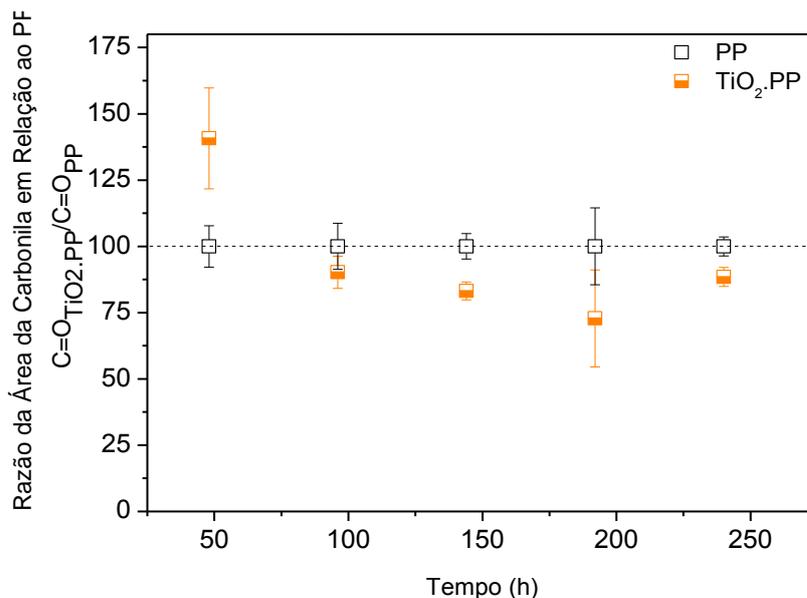


Figura 31. Quantidade relativa de carbonila formada em $TiO_2.PP$ em relação à quantidade de carbonila formada por PP virgem, nos mesmos tempos de fotodegradação.

Para verificar o efeito da cobertura de TiO_2 sol-gel no PP coberto com o filme de organossilicone, comparou-se os resultados obtidos pela série $TiO_2.OSPP$ com diferentes tempos de deposição com o filme $TiO_2.PP$ como referência (Figura 32).

Além disso, a Figura 32 apresenta resultados de maneira análoga ao observado na Figura 30, na qual o filme $TiO_2.OSPP30$ apresenta comportamento semelhante ao controle, desta vez o filme $TiO_2.PP$, e o filme $TiO_2.OSPP60$ apresenta a máxima fotoproteção observada. O filme $TiO_2.OSPP45$ apresenta comportamento intermediário, porém, o contrário do observado na Figura 30, ele tem melhor performance em 48 horas de fotodegradação, juntamente com o filme $TiO_2.OSPP60$. Durante o experimento de fotoestabilidade, o $TiO_2.OSPP45$, apresenta um aumento da concentração de carbonila, aproximando-se mais do controle e do $TiO_2.OSPP30$.

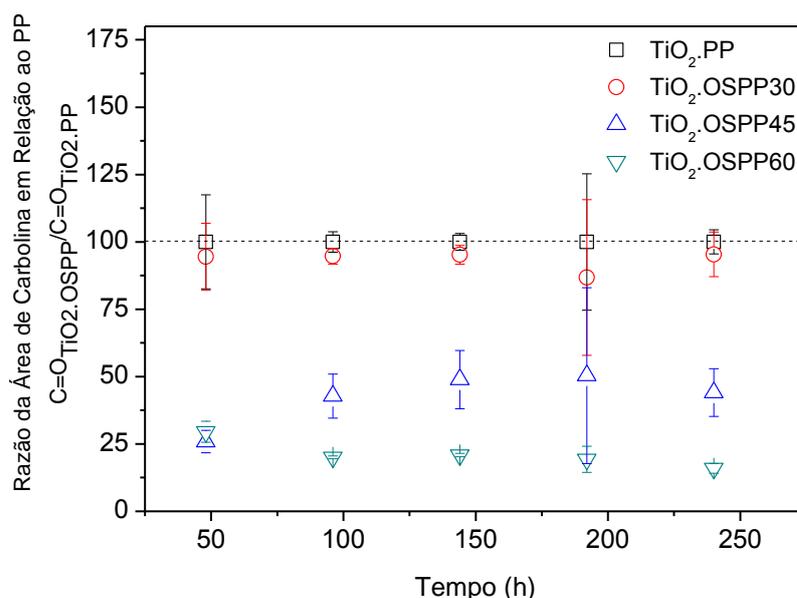


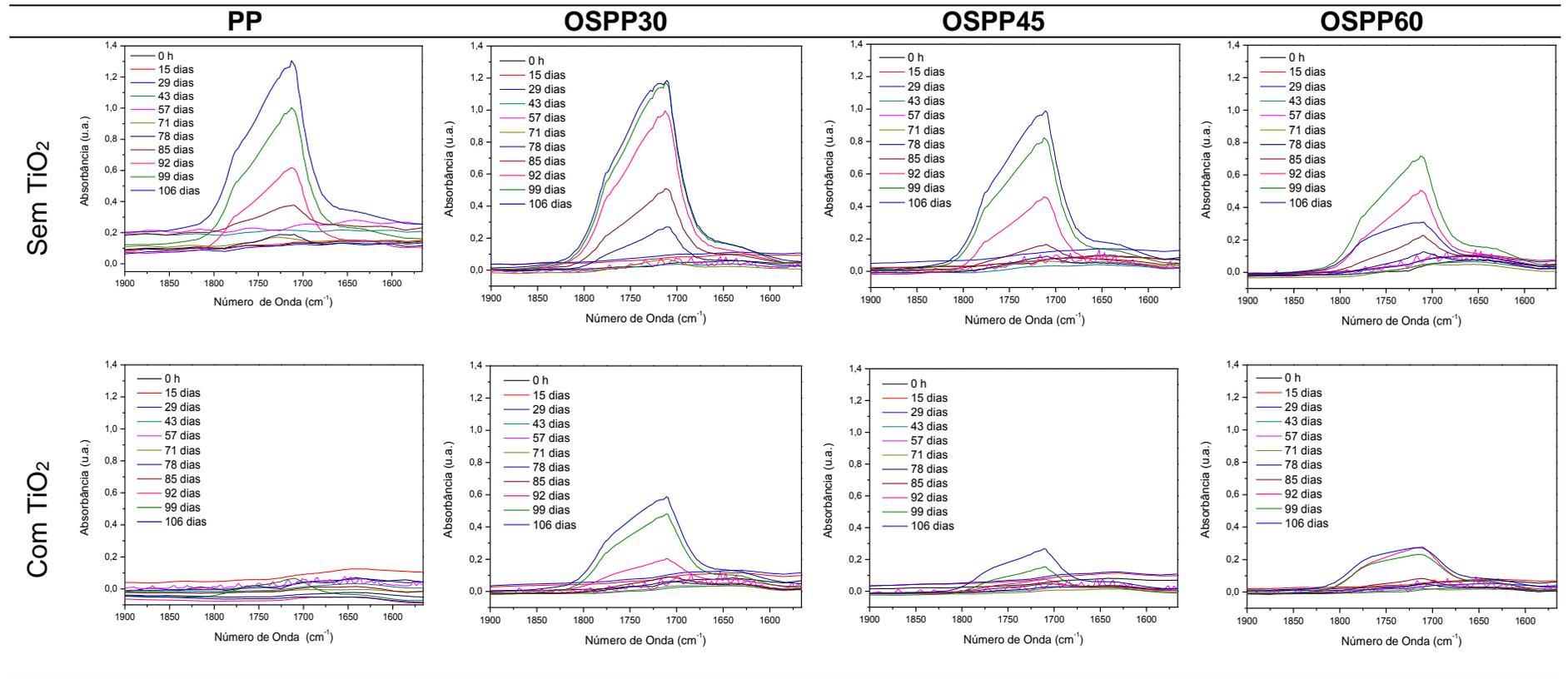
Figura 32. Quantidade relativa de carbonila formada em diferentes tempos de fotodegradação para TiO₂.OSPP30, TiO₂.OSPP45 e TiO₂.OSPP60 em relação à quantidade de carbonila formada por TiO₂.PP, nos mesmos tempos de fotodegradação.

A menor fotodegradação dos materiais testados quando o filme de TiO₂ sol-gel é depositado se deve provavelmente ao fato da radiação UV-C não ser eficiente no processo de ativação do TiO₂, logo não são formados os radicais hidroxilas capazes de oxidar o substrato orgânico. No entanto, como mostrado na Figura 18, o TiO₂ absorve radiação em torno de 320 nm, logo, neste caso o filme de dióxido de titânio funcionou como um filtro, absorvendo a radiação a UV-C, e protegendo o PP da radiação UV.

5.2.2 Teste de fotoestabilidade dos fotocatalisadores – Radiação UV-A

Na Tabela 21 estão apresentados os espectros de FTIR na região de interesse, correspondente à evolução da carbonila nos materiais estudados, onde é possível verificar que a formação de carbonila nos materiais sem a cobertura do TiO₂ foi muito superior àquela dos materiais com o TiO₂. No entanto, no TiO₂.OSPP30, TiO₂.OSPP45 e TiO₂.OSPP60, somente ocorreu formação significativa de carbonila após 90 dias de exposição à radiação UV, fato que não é observado no TiO₂.PP. Este fenômeno será discutido mais adiante.

Tabela 21. Relação de espectros de FTIR da área de 1900 – 1566 cm^{-1} PP filme com diferentes coberturas frente a radiação UV-A



Na Figura 33 é possível observar que o OSPP30 teve um comportamento semelhante ao controle (PP puro), nos primeiros tempos de degradação, apresentando uma porcentagem maior de carbonila nos tempos finais de exposição. O OSPP45 e OSPP60 tiveram um distanciamento maior do controle nos primeiros 60 dias de exposição à radiação UV-A, tendo um aumento da taxa de formação de carbonila nos tempos finais. Além disso, a fotoestabilidade apresentada por estes materiais foi menos significativa que a observada no testes realizados com a radiação UV-C.

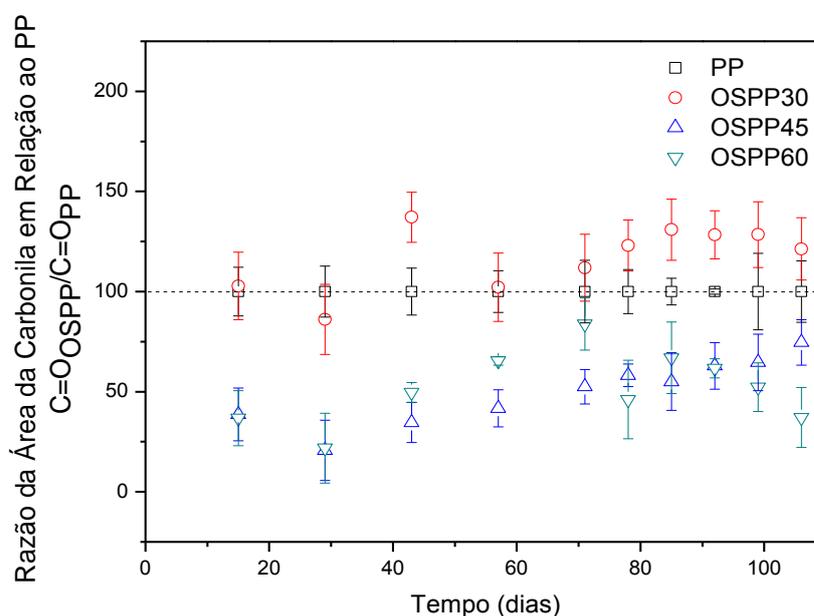


Figura 33. Quantidade relativa de carbonila formada em diferentes tempos de fotodegradação de OSPP30, OSPP45 e OSPP60 em relação à quantidade de carbonila formada por PP virgem, nos mesmos tempos de fotodegradação frente a radiação UV-A.

O efeito do filme de TiO_2 frente à fotodegradação foi testada também com PP sem o filme de organossilicone, como pode ser visto na Figura 34. Nos tempos iniciais de fotodegradação, o comportamento dos dois materiais (PP e TiO_2 .PP) foi bem semelhante, no entanto, nos tempos finais ocorre um distanciamento significativo do TiO_2 .PP em relação ao controle (PP), mostrando que, mesmo utilizando uma radiação capaz de ativar o TiO_2 , os radicais formados não são capazes de degradar o material de forma eficiente. Estes resultados, conforme mostrado nas micrografias apresentadas na terceira linha das Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 19, onde o filme de TiO_2 sol-gel com surfactante apresenta uma boa homogeneidade sobre o PP, pode

ter bloqueado a entrada de O_2 na matriz polimérica, interrompendo o processo de fotodegradação. Como mostrado no esquema da Figura 28, a presença de gás oxigênio é fundamental para o processo de fotodegradação do polímero, podendo ser que neste caso todo o O_2 presente na matriz tenha sido consumido nas etapas iniciais do processo. Além disso, como o TiO_2 absorve a radiação UV-A, pode também estar sendo criada uma barreira física, impedindo a chegada da radiação ao polímero e contribuindo para que não ocorra sua fotodegradação.

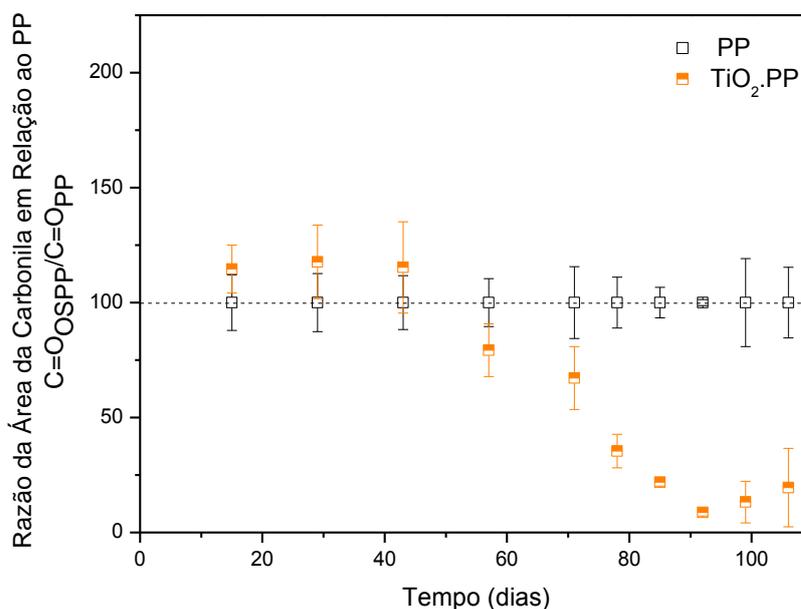


Figura 34. Quantidade relativa de carbonila formada em $TiO_2.PP$ em relação à quantidade de carbonila formada por PP virgem, nos mesmos tempos de fotodegradação frente a radiação UV-A.

No entanto, ao comparar o $TiO_2.PP$ com os materiais cobertos com o filme de organossilicone e TiO_2 , observa-se maiores valores médios de formação de carbonila para os filmes em relação ao controle, que neste caso foi o $TiO_2.PP$. Os filmes cobertos com organossilicones e TiO_2 têm dois pontos principais de destaque: o tempo de iniciação para a formação de carbonilas, que ocorreu significativamente apenas após 90 dias de exposição, e o rápido aumento na concentração de carbonilas, após esse início (Figura 35). A maior formação de carbonila a partir de um determinado tempo em que a barreira à luz UV funciona pode ser decorrente da oxidação do filme de organossilicone pelos radicais formados pela ativação do TiO_2 sol-gel. Este resultado apresenta relevância científica, uma vez que, dos trabalhos em que se usa filmes de organossilicone como promotor de fotoestabilidade, nenhum estuda a

degradação do próprio filme, que pode ser o motivo do fenômeno observado na Figura 35. Para a investigação desta hipótese serão conduzidas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura antes e após a exposição à radiação UV-A em diferentes tempos, para verificar o comportamento do filme de organossilicone coberto por TiO_2 e exposto à radiação UV-A. Em cada tempo de fotodegradação, o filme de TiO_2 será removido e feita a análise das modificações que ocorreram no filme de organossilicone.

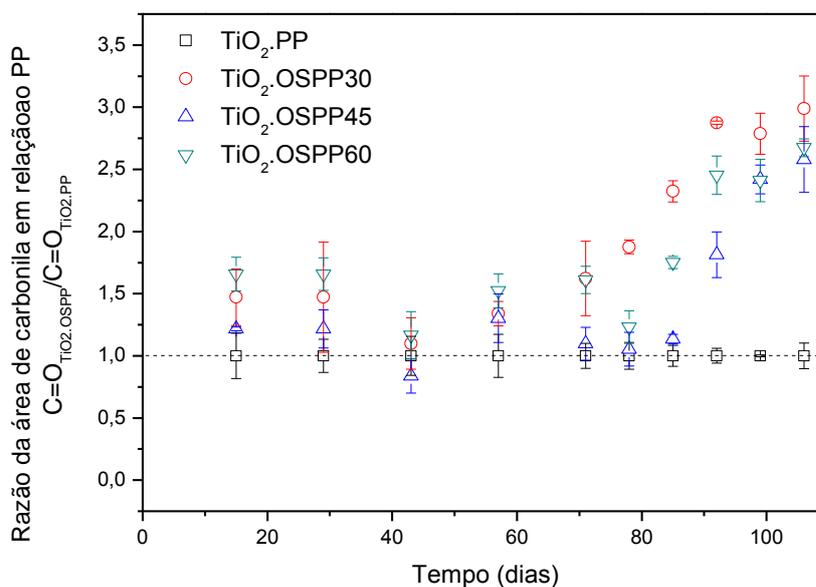
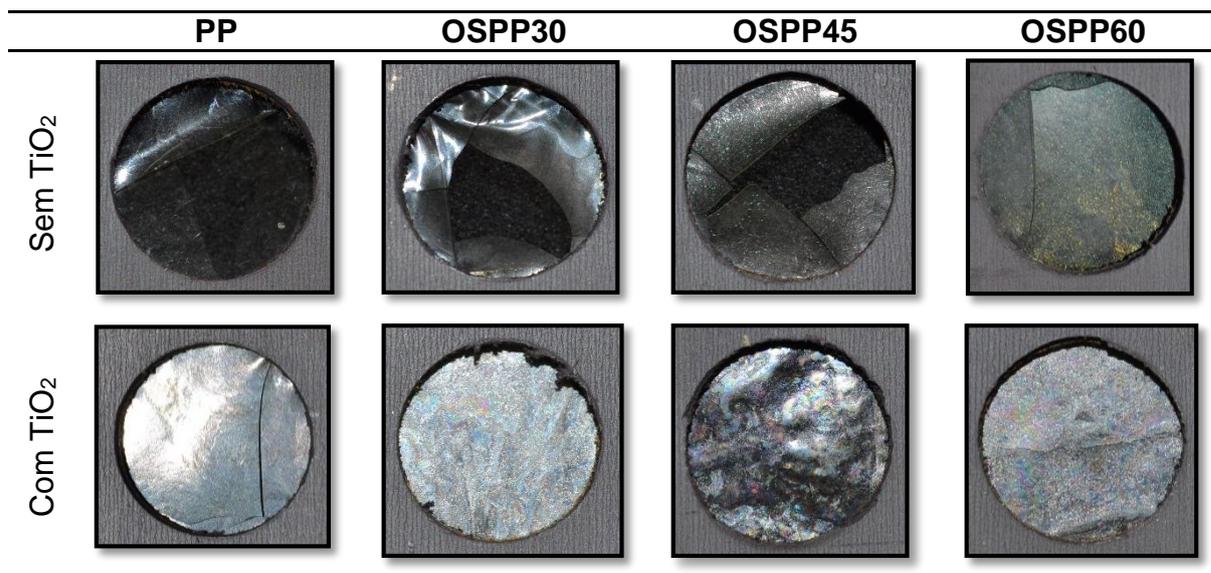


Figura 35. Quantidade relativa de carbonila formada em diferentes tempos de fotodegradação para TiO_2 .OSPP30, TiO_2 .OSPP45 e TiO_2 .OSPP60 em relação à quantidade de carbonila formada por TiO_2 .PP, nos mesmos tempos de fotodegradação frente a radiação UV-A.

À luz da análise feita para a Tabela 21, pode-se entender por que a propriedade mecânica dos materiais após os 106 dias de exposição à radiação UV-A diferiu significativamente (Tabela 22). Os materiais com maior formação de carbonila, os cobertos apenas com o filme de organossilicone, apresentaram comportamento frágil e praticamente quebravam com a manipulação necessária para a análise de FTIR. Já os materiais híbridos, com cobertura de organossilicone e TiO_2 , terminaram o período de exposição à luz UV-A com boa resistência à manipulação e íntegros, ao contrário dos filmes com organossilicone apenas, notavelmente quebradiços.

Tabela 22. Fotos dos materiais após a exposição à radiação UV-A por 106 dias.

5.3 Atividade Fotocatalítica

Os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho foram testados frente a degradação fotocatalítica de formaldeído em fase gasosa, utilizando condições semelhantes em todos os testes, variando apenas a intensidade luminosa da fonte de radiação. A eficiência fotocatalítica dos materiais testados foi calculada pela razão da concentração do poluente no tempo t (C_t) pela concentração inicial (C_0), como mostra a Equação 2.

$$\text{Taxa de conversão: } \frac{C_t}{C_0}$$

Equação 2. Cálculo da conversão de formaldeído durante o processo de fotocatalise.

As fontes de radiação utilizadas em todos os testes foram lâmpadas de luz negra, escolhidas para simular a radiação ultravioleta, pois sua emissão de fótons ocorre de 300 – 425 nm, com um pico em aproximadamente 360 nm, como pode ser visto na Figura 36.

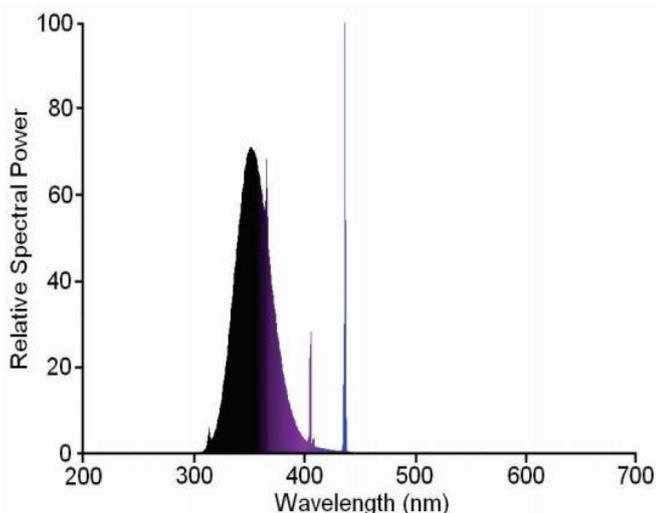


Figura 36. Exemplo da distribuição espectral de lâmpadas de luz negra. **Fonte:**

http://www.sylvania.com.br/pdf/Catalogo%20Lampadas_rev3.pdf, acessado em 21 de março de 2015

Os testes de fotólise, realizados na ausência do fotocatalisador, apresentaram uma diminuição de aproximadamente 10% da concentração inicial do formaldeído.

5.3.1 Efeito de Adsorção

O processo de estabilização gás-sólido, realizado antes do acionamento da fonte de radiação, mostrou não haver nenhuma influência na diminuição da concentração de formaldeído. No entanto, o tipo de suporte utilizado influenciou de forma significativa no tempo gasto para que este equilíbrio fosse estabelecido.

A Tabela 23 apresenta o tempo estimado da adsorção do formaldeído sobre os diferentes fotocatalisadores, na qual é possível concluir que o uso no NTPP como suporte aumenta de forma considerável o tempo estimado para alcançar o equilíbrio gás-sólido, pois como pode ser visto nas micrografias apresentadas na Tabela 17, este tipo de material apresenta elevada porosidade, o que aumenta a área específica do suporte e conseqüentemente a massa da fase ativa no fotocatalisador, aumentando também os sítios ativos onde o poluente fica adsorvido, causando o aumento do tempo de adsorção.

A deposição do filme de organossilicone sobre o NTPP diminuiu o tempo de adsorção nos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{.OSPP30}$, $\text{TiO}_2\text{.OSPP45}$, $\text{TiO}_2\text{.OSPP60}$, $\text{TiO}_2\text{.OSNTPP}$ e $\text{TiO}_2\text{.OSNTPP-OXI}$, pois o filme depositado diminuiu a área específica do suporte, principalmente em $\text{TiO}_2\text{.OSNTPP60}$, já que o filme de

organossilicone depositado foi o de maior espessura, diminuindo a porosidade do material.

Já o efeito da adsorção do formaldeído sobre os fotocatalisadores onde o suporte foi o PP não apresentou grandes variações no tempo estimado para alcançar o equilíbrio gás-sólido.

Tabela 23. Tempo para atingir o equilíbrio gás-sólido nos diferentes fotocatalisadores.

Material	Tempo para o equilíbrio gás-sólido (min)
TiO ₂ .PP	105
TiO ₂ .OSPP30	120
TiO ₂ .OSPP45	90
TiO ₂ .OSPP60	105
TiO ₂ .OSPP	105
TiO ₂ .OSPP-OXI	90
TiO ₂ .NTPP	1095
TiO ₂ .OSNTPP30	840
TiO ₂ .OSNTPP45	540
TiO ₂ .OSNTPP60	390
TiO ₂ .OSNTPP	810
TiO ₂ .OSNTPP-OXI	780

Como o processo de degradação fotocatalítica é um processo que ocorre na superfície do fotocatalisador, a etapa de adsorção representa um importante passo na eficiência deste processo, já que a formação do par elétron-lacuna, gerado pela ativação do fotocatalisador, ocorre em escala de nanosegundos e a transferência dos elétrons só é possível se doares ou receptores de elétrons já estiverem pré-adsorvidos na superfície do TiO₂ (Mills e Le Hunte 1997).

Durante o processo de adsorção, além do formaldeído, moléculas de água e de gás oxigênio, que estão presentes no meio reacional, também ficam adsorvidas na superfície do fotocatalisador, gerando os radicais hidroxilas (OH●) e radicais superóxidos (O₂*-), que são considerados oxidantes primários em fotocatalise.

Peral e Ollis (1992) propuseram um mecanismo de formação destes oxidantes a partir do processo de ativação do TiO_2 por radiação UV, onde são formados sítios Ti^{4+} que capturam os elétrons formados na banda de condução do semiconductor gerando Ti^{3+} , que são espécies responsáveis pela adsorção do O_2 e formação de espécies oxigenadas $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{O}^{\bullet-}$. Concomitante a este processo, moléculas de água podem adsorver na superfície da lacuna foto gerada formando os radicais hidroxilas. Todo este processo está esquematizado na Figura 37.

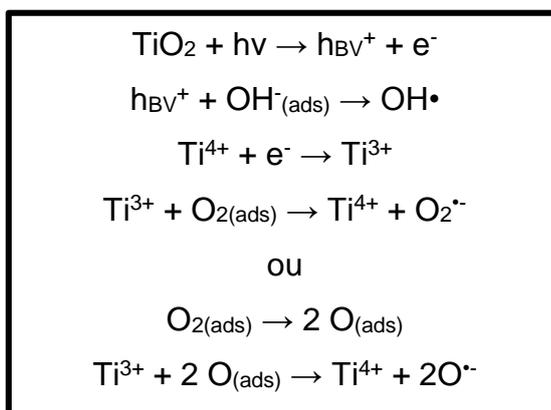


Figura 37. Mecanismo de formação de radicais hidroxilas e espécies oxigenadas $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{O}^{\bullet-}$. **Fonte:** Peral e Ollis, 1992.

É reconhecido em trabalhos sobre fotocatalise heterogênea que a etapa inicial de fotooxidação dos poluentes ocorre principalmente por sua interação com os radicais hidroxilas. No entanto, em fase gasosa muitas vezes moléculas de água não estão presentes em abundância, sendo que o próprio poluente (molécula orgânica) adsorvido na superfície do fotocatalisador pode também interagir diretamente com a lacuna gerada, sofrendo oxidação direta, tornando o processo de adsorção na superfície do catalisador uma etapa muito importante (Alberici, et al 2001).

4.3.2 Teste da atividade fotocatalítica em fase gasosa

O processo de fotodegradação de formaldeído em fase gasosa por fotocatalise heterogênea já é um processo bem conhecido na literatura, como já dito anteriormente. Na ausência ou baixa concentração de moléculas de água no meio reacional, a degradação do formaldeído ocorre por reações diretas com os elétrons e

lacunas formados durante a ativação do TiO_2 , como pode ser visto no mecanismo da Figura 38 proposto por Fujishima e Noguchi (1998).

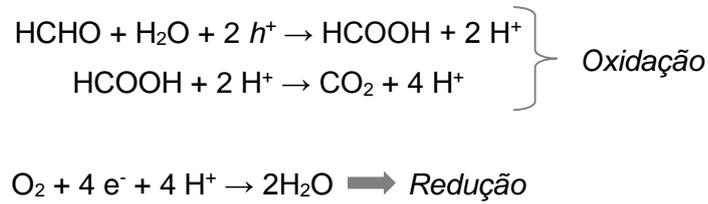


Figura 38. Mecanismo de fotodegradação de formaldeído por FH em um meio reacional com baixa umidade

Além disso, quando o meio reacional possui baixa umidade, os sítios ativos do TiO_2 ficam ocupados por formaldeído e O_2 , sendo o poluente também degradado pela reação com radicais do tipo superóxidos. No entanto, o potencial redox do íon radical superóxido é 0,15 V, enquanto que o radical hidroxila possui um potencial redox de 2,8 V, muito superior, devido a isto, em atmosfera úmida uma grande quantidade de sítios ativos do TiO_2 são ocupados por moléculas de água, produzindo os radicais hidroxilas, sendo o principal responsável pelo fotodegradação do formaldeído (Sun et al, 2010).

Na Figura 39 está ilustrado um mecanismo de fotodegradação de formaldeído pelo ataque por radicais superóxidos e radicais hidroxilas apresentado por Sun e colaboradores (2010).

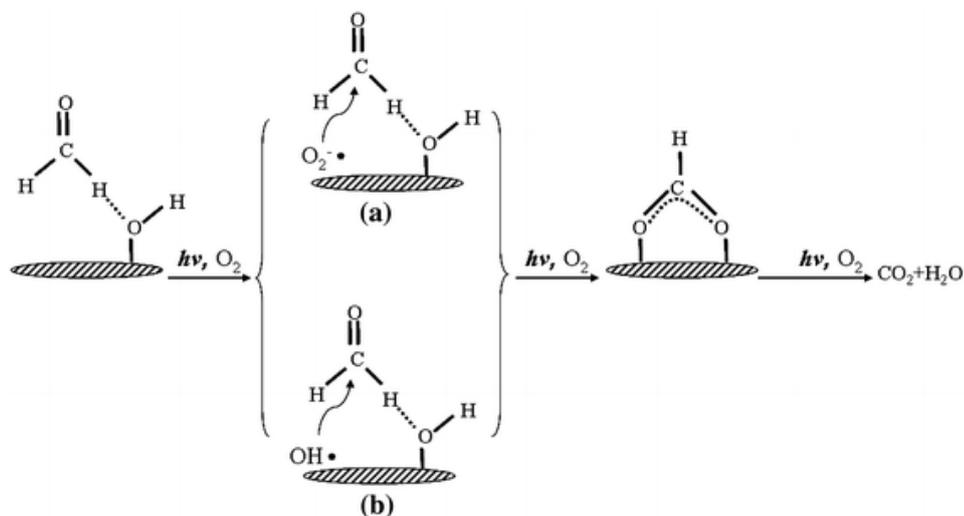


Figura 39. Mecanismo de fotodegradação de formaldeído em fase gasosa em (a) atmosfera com baixa umidade e (b) atmosfera úmida. **Fonte:** Sun et al 2010.

O uso de polímeros com alguma camada de proteção contra a degradação causado pela radiação UV é algo ainda pouco utilizado, além disso, alguns artigos disponíveis na literatura sobre este tema não analisam a durabilidade dos materiais, como em Mejia e colaboradores (2010), que incorpora o TiO_2 em uma matriz de SiO_2 sol-gel e utiliza o poliéster como suporte. Mejia e colaboradores (2007) utiliza a mesma matriz de $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, no entanto o suporte é o Nylon, e, como já citado anteriormente, Portela e colaboradores (2007), que utiliza uma camada de SiO_2 sol-gel entre o TiO_2 e o poli(etileno tereftalato) utilizado como suporte, além de não verificar a eficiência da camada de proteção, observa uma perda de rendimento quando o SiO_2 é utilizado, porém este fato não é discutido no trabalho.

Diante disto, a degradação fotocatalítica de formaldeído em fase gasosa foi testada utilizando fotocatalisadores de TiO_2 sol-gel suportados em PP e NTPP após a deposição do filme de organossilicone, sob dois diferentes tratamentos (Tratamento 1: 50% HMDSO e 50 % $\text{O}_2 - 80 \text{ W}$; Tratamento 2: 70% HMDSO e 30% Ar – 45 min e 50 W), a fim de verificar a eficiência do processo de deposição a plasma para proteção do suporte em função da atividade fotocatalítica.

Num primeiro momento, os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando a lâmpada de luz negra com menor intensidade de radiação ($3,5 \pm 0,6 \mu\text{W}.\text{cm}^{-2}$). Esses testes foram utilizados como testes preliminares para verificar o desempenho fotocatalítico do material.

As Figura 40 e Figura 41 mostram a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores formados pela fase ativa, TiO_2 sol-gel suportados em PP e NTPP submetidos ao tratamento 1 para a deposição do filme de organossilicone, além de apresentar os resultados de fotólise realizada sob as mesmas condições experimentais dos demais testes.

A Figura 40 apresenta o desempenho dos fotocatalisadores que utilizam PP como suporte da fase ativa, na qual observa-se claramente que o desempenho fotocatalítico do $\text{TiO}_2.\text{OSPP60}$ é inferior aos demais materiais, enquanto que o $\text{TiO}_2.\text{OSPP30}$ e $\text{TiO}_2.\text{OSPP45}$ apresentam um desempenho semelhante ao $\text{TiO}_2.\text{PP}$. O mesmo fato pode ser observado na Figura 41, na qual o suporte utilizado foi o NTPP.

Já o desempenho fotocatalítico do $\text{TiO}_2.\text{OSNTPP30}$ e $\text{TiO}_2.\text{OSNTPP45}$ é muito superior ao $\text{TiO}_2.\text{OSPP30}$ e $\text{TiO}_2.\text{OSPP45}$, pois nos primeiros 15 minutos de teste a

concentração do poluente não foi mais detectada. Este melhor desempenho pode ser atribuído à maior adsorção de poluente na superfície desses fotocatalisadores, como já demonstrado na Tabela 23. Além disso, é importante destacar que em nenhum dos testes realizados com este tipo de radiação foram detectados intermediários durante o processo de fotodegradação. No anexo 2 estão disponíveis o perfil dos cromatogramas encontrados durante os testes fotocatalíticos.

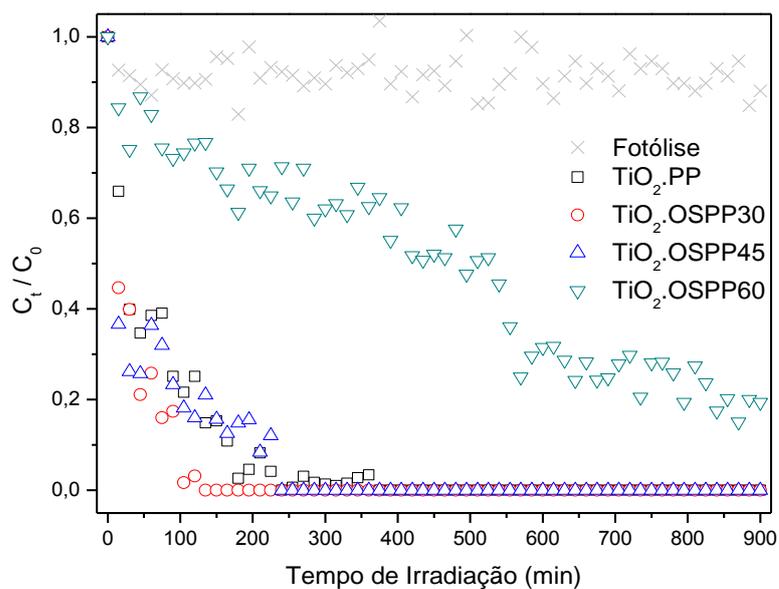


Figura 40. Desempenho fotocatalítico do TiO₂.PP, TiO₂.OSPP30, TiO₂.OSPP45 e TiO₂.OSPP60 frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de baixa intensidade.

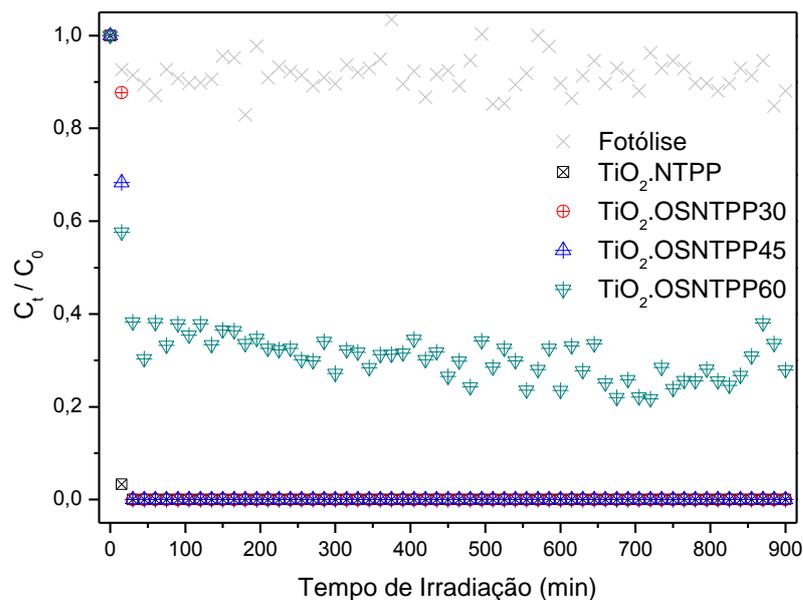


Figura 41. Desempenho fotocatalítico do TiO₂.NTPP, TiO₂.OSNTPP30, TiO₂.OSNTPP45 e TiO₂.OSNTPP60 frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de baixa intensidade.

Segundo Curcio e colaboradores (2014) e Portela e colaboradores (2007), um dos fatores que diminui a eficiência do fotocatalisador é o uso de surfactante adicionado juntamente a suspensão de TiO₂ sol-gel para aumentar a molhabilidade do filme de TiO₂ sobre o substrato polimérico, tornando-o mais homogêneo. No entanto, como os surfactantes são compostos orgânicos, como é o caso do Triton-X 100[®] (Figura 42), pode ocorrer uma competição entre a fotodegradação do formaldeído e do surfactante. Outra hipótese para que haja menor degradação nos filmes com deposição de organossilicone por 60 min é que a presença do organossilicone também pudesse competir com a degradação do próprio formaldeído.

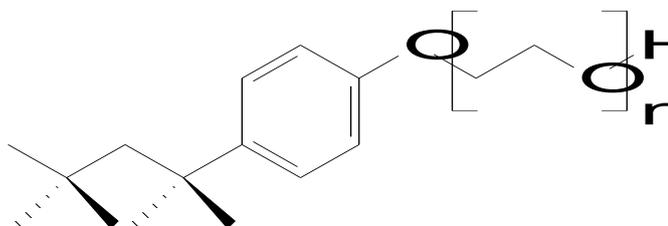


Figura 42. Molécula orgânica do surfactante Triton-X 100[®]

Desta forma, a fim de melhorar o desempenho fotocatalítico e verificar a hipótese acima, os fotocatalisadores foram submetidos a um pré-tratamento com

radiação UV, antes do início dos testes fotocatalíticos, que foi realizado de duas diferentes formas:

1. Somente o suporte, sem a camada de TiO_2 sol-gel, foi submetido à radiação UV-A por 1 hora em cada lado do material, sob fluxo constante de ar sintético;
2. Todo o fotocatalisador, suporte + fase ativa, foi exposto à radiação UV-A por 1 hora em cada lado do material, sob fluxo constante de ar sintético.

Este pré-tratamento teve como objetivo degradar qualquer matéria orgânica presente no filme de organossilicone ou o surfactante adicionado na suspensão de TiO_2 e verificar se algum destes fatores competiam pelos sítios ativos do fotocatalisador, diminuindo assim o seu desempenho.

O gráfico apresentado na Figura 43 apresenta os resultados da atividade fotocatalítica obtidos com o TiO_2 .OSPP30 com e sem pré-tratamento. Neste experimento observa-se que ao tratar somente o suporte com a radiação UV-A, não houve alteração no desempenho do fotocatalisador. No entanto, quando todo o conjunto do fotocatalisador foi exposto à radiação, ocorreu uma melhora significativa no desempenho do material, mostrando que a matéria orgânica, presente no filme de organossilicone não interfere em seu desempenho, enquanto que a ativação do TiO_2 pela radiação UV-A foi capaz de degradar o surfactante presente do filme do dióxido de titânio, melhorando de forma significativa seu desempenho.

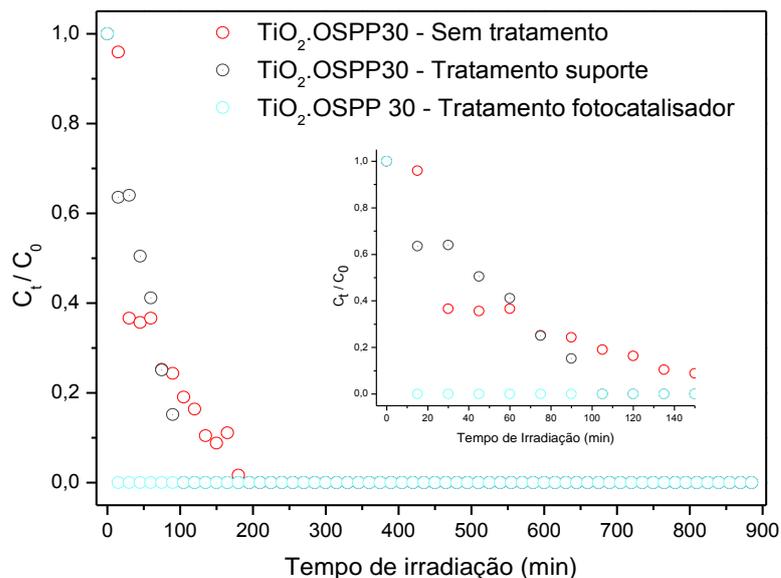


Figura 43. Desempenho dos fotocatalisadores submetidos ou não ao pré-tratamento com radiação UV-A

A fim de confirmar os resultados apresentados na Figura 43, foram realizados teste fotocatalíticos, utilizando o mesmo arranjo experimental, no entanto o suporte utilizado para o TiO_2 foram lâminas de vidro de borossilicato nas mesmas dimensões dos demais fotocatalisadores. Nestes testes foram utilizados três diferentes fotocatalisadores:

1. TiO_2 sol-gel com surfactante suportado no vidro – neste caso o fotocatalisador não foi submetido ao tratamento prévio com radiação UV-A;
2. TiO_2 sol-gel com surfactante suportado no vidro – neste caso o fotocatalisador foi submetido ao tratamento prévio com radiação UV-A, da mesma forma como descrito para os demais materiais;
3. TiO_2 sol-gel suportado no vidro sem surfactante – o TiO_2 apresenta uma boa aderência ao vidro, não sendo necessário o uso de surfactante para a obtenção de um filme homogêneo sobre o suporte.

O desempenho fotocatalítico obtido com esses fotocatalisadores é apresentado na Figura 44, na qual observa-se claramente que o fotocatalisador que utilizou o surfactante no filme de TiO_2 apresentou um desempenho muito inferior ao demais, já que o fotocatalisador com surfactante e submetido ao tratamento prévio com radiação UV-A mostrou uma atividade fotocatalítica semelhante ao fotocatalisador que não utilizou surfactante no filme de TiO_2 sol-gel.

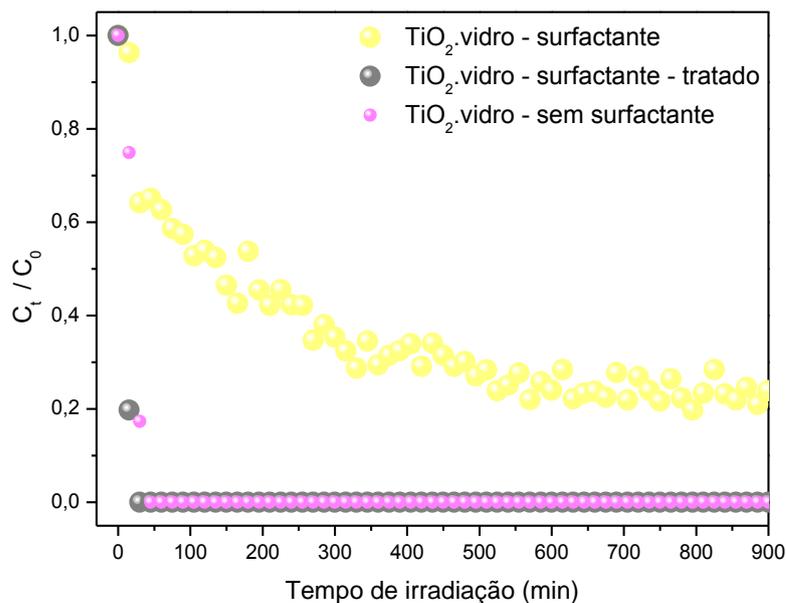


Figura 44. Desempenho dos fotocatalisadores onde o TiO₂ foi suportado em laminas de vidro.

Assim, verifica-se que a presença do surfactante Triton-X, mesmo em pequena concentração, influencia de forma negativa na eficiência fotocatalítica do TiO₂. Como já observado em Portela e colaboradores (2007), onde o mesmo surfactante Triton-X foi adicionado a uma suspensão de TiO₂ sol-gel, suportado em poli(etileno tereftalato) (PET), acetado de celulose e vidro de borossilicato. Neste trabalho, o PET recebeu uma camada de SiO₂, e depositou-se o TiO₂ com e sem surfactante sobre os três diferentes suportes e testou-se o desempenho do fotocatalisador frente a degradação de H₂S em fase gasosa, mostrando que, apesar de possuir um filme mais homogêneo, o fotocatalisador que recebeu o surfactante apresenta um pior desempenho e que a camada de SiO₂ retarda o desempenho do material, porém nenhum dos dois fatores são explorados no artigo.

Desta forma, devido à evidência na melhoria do desempenho do fotocatalisador tratado previamente com radiação UV-A, todos os demais testes foram realizados seguindo esta metodologia.

Os gráficos das Figura 45 e Figura 46 apresentam o desempenho fotocatalítico dos fotocatalisadores cujo filme de organossilicone foi depositado pelo tratamento 1, e a fonte de radiação utilizada foram lâmpadas com maior intensidade de radiação UV-A ($11,5 \pm 0,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). O principal objetivo da mudança da fonte de radiação foi melhorar ainda mais o desempenho do fotocatalisador, sem a produção de compostos indesejáveis que podem ser gerados a partir da fotólise direta do formaldeído

(Andrade et al., 2012). Além disso, de acordo com os fabricantes das duas lâmpadas utilizadas neste trabalho, o consumo energético é menor na lâmpada que emite a maior radiação UV-A.

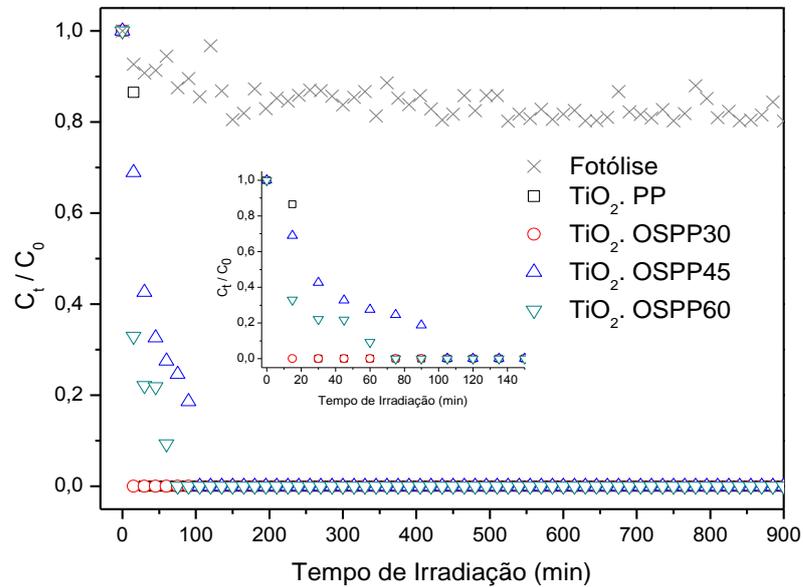


Figura 45. Desempenho fotocatalítico do TiO₂.PP, TiO₂.OSPP30, TiO₂.OSPP45 e TiO₂.OSPP60 frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de alta intensidade.

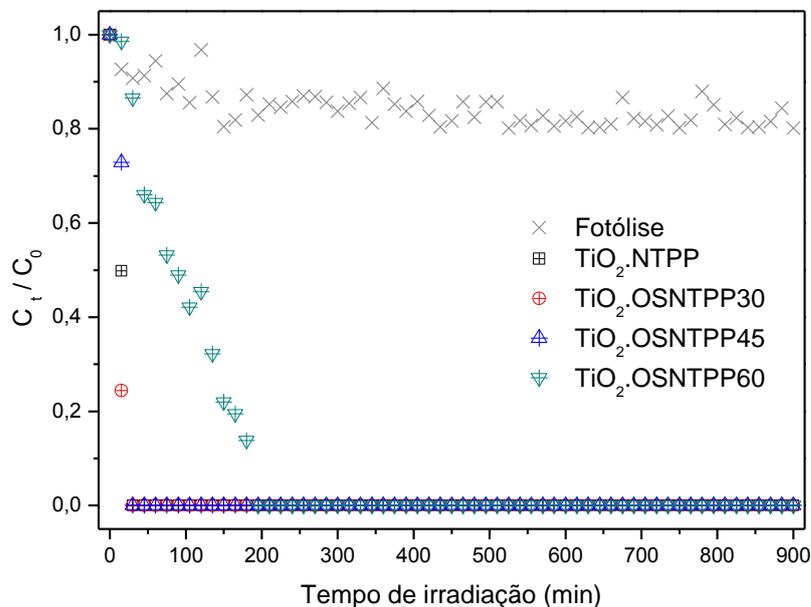


Figura 46. Desempenho fotocatalítico do TiO₂.NTPP, TiO₂.OSNTPP30, TiO₂.OSNTPP45 e TiO₂.OSNTPP60 frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de alta intensidade.

Com esses gráficos é possível observar uma grande melhora no desempenho dos fotocatalisadores. Além disso, como observado nos testes utilizando uma radiação de menor intensidade, em nenhum teste foi verificado a presença de intermediários gerados pelo aumento da radiação UV-A.

Quando compara-se os resultados do desempenho fotocatalítico com os resultados de estabilidade dos fotocatalisadores frente a radiação UV-A, obtidos até o momento, percebe-se que o $\text{TiO}_2\text{.OSPP45}$ apresenta a melhor relação de eficiência fotocatalítica e estabilidade, já que, apesar dos resultados de fotodegradação do formaldeído com o $\text{TiO}_2\text{.PP}$ e $\text{TiO}_2\text{.OSPP30}$ serem superiores aos demais, eles apresentam menor estabilidade frente a radiação UV. Já os resultados de estabilidade do $\text{TiO}_2\text{.OSPP60}$ são semelhantes ao $\text{TiO}_2\text{.OSPP45}$, no entanto seu desempenho fotocatalítico é relativamente inferior aos demais materiais testados.

Devido a isto, foram realizados testes de degradação fotocatalítica utilizando $\text{TiO}_2\text{.PP}$ e $\text{TiO}_2\text{.OSPP45}$ por cinco vezes cada material, sendo que entre um teste e outro o fotocatalisador foi lavado e seco em temperatura ambiente. Estes testes tiveram um menor duração, apenas 100 minutos, e tiveram como o principal objetivo avaliar a aderência do TiO_2 ao suporte. Os resultados destes testes estão apresentados na Figura 47, na qual é possível observar que os fotocatalisadores testados não perderam atividade fotocatalítica durante os 100 minutos de teste, mesmo após cinco utilizações, mostrando que o TiO_2 possui boa aderência aos suportes utilizados.

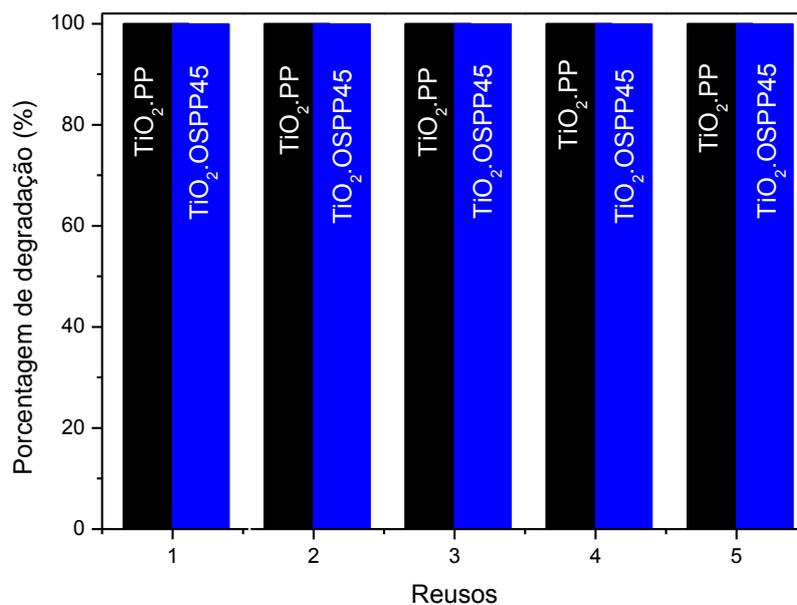


Figura 47. Eficiência do TiO₂.PP e TiO₂.OSPP45 após 100 minutos de teste de degradação fotocatalítica de formaldeído

As Figura 48 e Figura 49 mostram a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores que tiveram o filme de organossilicone depositado pela metodologia descrita como Tratamento 2. Os fotocatalisadores foram submetidos ao mesmo pré-tratamento por radiação UV-A, já descrito anteriormente, e a radiação utilizada foi de alta intensidade. Os resultados obtidos foram altamente satisfatórios.

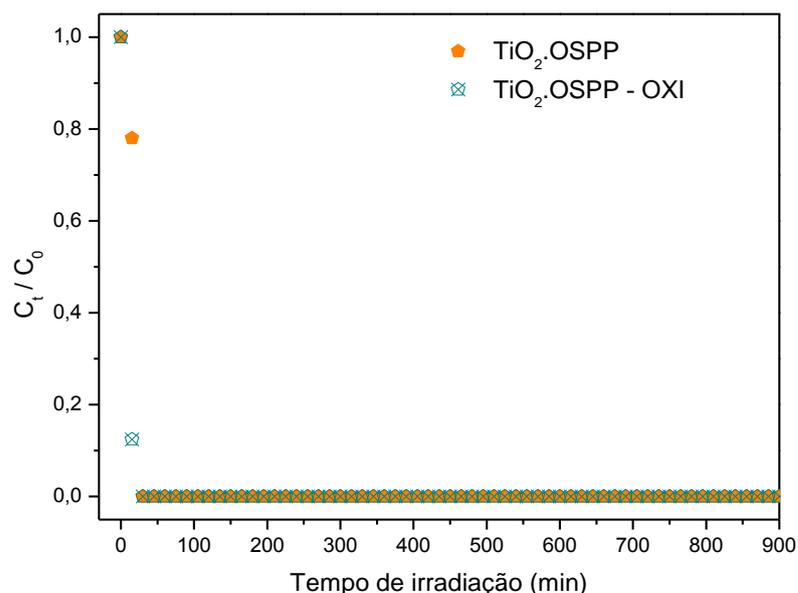


Figura 48. Desempenho fotocatalítico do TiO₂.OSPP e TiO₂.OSPP – OXI frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de alta intensidade.

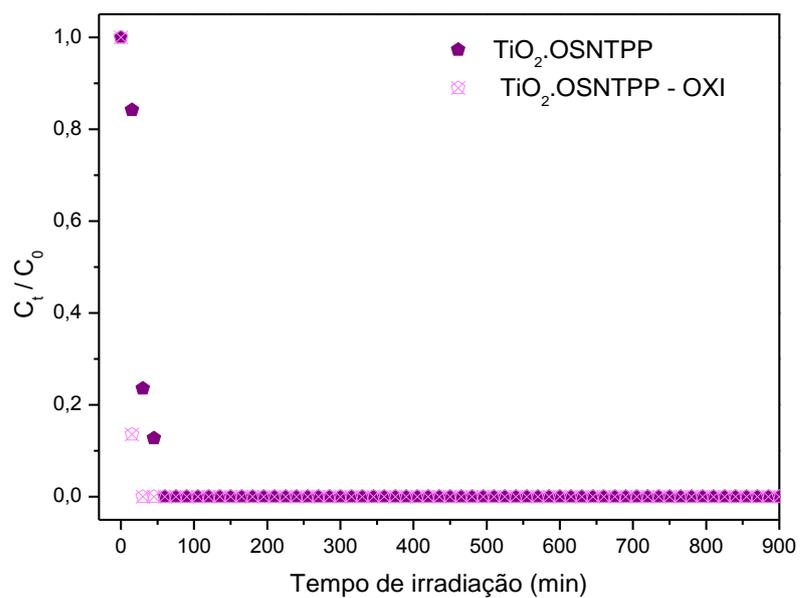


Figura 49. Desempenho fotocatalítico do $\text{TiO}_2\text{.OSNTPP}$ e $\text{TiO}_2\text{.OSNTPP - OXI}$ frente a fotodegradação do formaldeído gasoso utilizando radiação UV-A de alta intensidade.

6. CONCLUSÃO

Filmes finos de organossilicone foram depositados satisfatoriamente sobre polipropileno filme e polipropileno não-tecido pelo método de PECVD utilizando dois diferentes tratamentos.

Os resultados de caracterização das amostras por espectroscopia de absorção no UV-VIS mostraram que o filme de organossilicone depositado pelo tratamento 1 modificou de forma considerável a região de absorção de radiação nos espectros destes materiais, quando comparados com polipropileno sem o filme de organossilicone. Já o filme depositado pelo tratamento 2 não modificou significativamente esta absorção. Comparando este resultado para os dois filmes, a proteção através do tratamento 2 pode ser uma melhor alternativa para a deposição de TiO_2 sol gel, pois não haverá competição na absorção entre o catalisador e o filme de proteção. No entanto, a escolha do melhor tratamento também deverá depender de outras características do filme, assim como da eficiência fotocatalítica.

As análises de espectroscopia de Infravermelho por refletância total atenuada revelaram que o tratamento 1 produz um filme de organossilicone com mais espécies oxigenadas em sua composição do que o tratamento 2, onde prevaleceram as espécies hidrogenadas nas amostras que não foram submetidas à etapa de oxidação após a etapa de deposição. Neste sentido, esta pode ser a causa de maior absorção dos filmes com tratamento 1.

O ângulo de contato com água das amostras estudadas diminuiu após a deposição do filme de organossilicone para os dois diferentes tratamentos. No entanto, nas amostras de OSPP45, OSPP60 e OSPPOXI, o ângulo de contato ficou em torno ou abaixo de 90° , indicando que a superfície das amostras se tornou mais hidrofílica, o que poderia aumentar o espalhamento da solução aquosa de sol-gel sobre o filme polimérico. A confirmação da melhora desta superfície pode ser vista também através das análises de MEV. Nas microscopias eletrônicas de varredura dos filmes depositados pelo tratamento 1 observou-se que o tempo de deposição influencia na morfologia do filme, e que a deposição do TiO_2 sol-gel sobre estes substratos é mais contínua e homogênea quando é utilizado um surfactante na suspensão do TiO_2 durante seu processo de deposição.

Os resultados de perfilometria indicaram uma forte relação entre a espessura do filme de organossilicone e o tempo de deposição utilizado no tratamento 1, já que, quanto maior foi este tempo, mais espesso foi o filme. Já o tratamento 2 produziu filmes menos espessos do que aqueles produzidos pelo tratamento 1 utilizando o mesmo tempo de deposição (45 minutos).

O teste de fotoestabilidade dos materiais estudados frente a radiação UV-C mostrou que os filmes de organossilicone depositados pelo tratamento 1 durante 45 e 60 minutos apresentaram uma menor formação de espécies carboniladas do que o controle (PP sem nenhum tratamento) e o filme depositado durante 30 minutos, mesmo na presença do TiO_2 sol-gel. Já ao comparar o comportamento do PP com TiO_2 e o filme de organossilicone depositado pelo tratamento 1 com o PP- TiO_2 sob radiação UV-A, observa-se um aumento das espécies carboniladas nas amostras com o filme de organossilicone. Porém, mesmo produzindo mais carbonilas, as amostras com o filme de organossilicone e TiO_2 permaneceram visualmente com melhores propriedades mecânicas do que aquelas com o filme de organossilicone sem o TiO_2 . Além disso, sob a radiação UV-A, o PP coberto somente de TiO_2 apresentou uma formação de carbonilas consideravelmente menor do que apenas o PP, nos últimos 70 dias de exposição à radiação. Estes resultados mostram que o TiO_2 protege o filme de polipropileno de maior formação de carbonila e que a presença de carbonilas no filme contendo o filme de organossilicone precisa ser melhor investigada, pois parece não afetar as propriedades mecânicas dos filmes, como acontece em um filme fotodegradado.

Finalmente, nos testes fotocatalíticos observou-se que a estrutura do suporte (PP ou NTPP) influencia diretamente no tempo para que o equilíbrio gás-sólido seja alcançado. Para os fotocatalisadores com NTPP, houve uma adsorção superior do formaldeído comparado àquele com PP, e que a deposição do filme de organossilicone sobre o NTPP diminui este tempo de adsorção, provavelmente pela cobertura de poros, diminuindo a área específica do material.

O desempenho dos fotocatalisadores frente a fotodegradação de formaldeído em fase gasosa testados com a radiação UV-A de menor intensidade mostrou que os fotocatalisadores de PP com filme de organossilicone depositado pelo tratamento 1 durante 30 e 45 minutos apresentaram um desempenho semelhante ao fotocatalisador de PP com TiO_2 sem o filme de organossilicone. Este mesmo fato foi

também observado com o uso do NTPP como suporte, mostrando não haver perda de atividade com a presença de organossilicones. Por outro lado, o pré-tratamento com radiação UV-A influenciou positivamente no desempenho dos fotocatalisadores, mostrando que o surfactante utilizado compete com a atividade fotocatalítica inicial destes materiais. Este fato foi corroborado pelos testes fotocatalíticos com fotocatalisadores que utilizaram vidro de borossilicato como suporte e o surfactante.

Por fim, o teste de reuso dos fotocatalisadores mostrou que os materiais testados possuíam boa atividade fotocatalítica mesmo após cinco testes e que podem ser um material alternativo para reatores e sistemas de purificação de ar.

7. SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DOS ESTUDOS

Após os resultados obtidos neste trabalho, várias outras perspectivas de estudo se abriram, tanto na área de proteção de polímeros, quando na produção de filmes para serem aplicados em fotocatalise heterogênea. Em seguida, estão listados alguns itens, dos quais alguns serão realizados para dar continuidade a este trabalho e outros são sugestões para futuros trabalhos.

- Realizar as caracterizações dos filmes feitos através do tratamento 2 para finalizar esta parte, que não pode ser realizada durante o trabalho;
- Realizar testes de fotoestabilidade para os filmes depositados através do tratamento 2;
- Estudar quais alterações a radiação UV causa no filme de organossilicone, aprofundando com outras técnicas de caracterização, principalmente no que diz respeito à formação mais abundante de carbonilas nos filmes com TiO_2 ;
- Estudar novas metodologias de deposição do filme de organossilicone por PECVD sobre o polímero, para proporcionar uma melhor aderência ao TiO_2 , para que o uso do surfactante não seja mais necessário;
- Estudar novas metodologias para o acompanhamento do envelhecimento dos materiais frente a radiação UV;
- Realizar ensaios mecânicos dos materiais antes e após o envelhecimento por radiação UV;
- Verificar a eficiência do fotocatalisador na degradação de formaldeído em fase gasosa após o teste de envelhecimento do polímero.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberici, R. M. (1996). Destruição de compostos orgânicos voláteis por fotocatalise heterogênea. *Tese de doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
- Alberici, R. M.; Jardim, W. F. (1997). Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, 55-68.
- Andrade, de, M. V. A. S.; Pinheiro, H. L. C.; Pereira, P. A. de P.; Andrade, de, J. B. (2002) Compostos Carbonílicos Atmosféricos: Fontes, Reatividade, Níveis de Concentração e Efeitos Toxicológicos. *Química Nova*, 25, 1117-1131.
- Ao, C. H.; Lee, S. C.; Yu, J. Z.; Xu, J. H. (2004) Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 41–50.
- Auvinen, J.; Wirtanen, L. (2008). The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atmospheric Environment*, 42, 4101–4112.
- Baran, T.; Macyk, W. (2012). Photocatalytic oxidation of volatile pollutants of air driven by visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 241, 8-12.
- Bellardita, M.; Augugliaro, V.; Loddo, V.; Megna, B.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Puma, M. (2012). Selective oxidation of phenol and benzoic acid in water via home-prepared TiO₂ photocatalysts: Distribution of hydroxylation products. *Applied Catalysis A: General*, 441-442, 79-89
- Bernstein, J. A. ; Alexis, N. ; Bacchus H. (2008) The health effects of nonindustrial indoor air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 121, 585-591.
- Bieder, A.; Gruniger, A.; Rohr, R. V. Ph. (2005). Deposition of SiO_x diffusion barriers on flexible packaging materials by PECVD. *Surface & Coatings Technology* 200, 928– 931.
- Blanco, J.; Avila, P.; Bahamonde, A.; Alvarez, E.; Sánchez, B.; Romero, M. (1996). Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst. *Catalysis Today*, 29, 437-442.
- Blin, J.-L.; Stébé, M.-J.; Roques-Carmes, T. (2012). Use of ordered mesoporous titania with semi-crystalline framework as photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 407, 177– 185.

- Brasil, M. D. (2010). *Relatório Técnico 36 - Perfil do titânio*. Ministério de Minas e Energia.
- Cámara, R.M.; Crespo, E.; Portela, R.; Suárez, S.; Bautista, L.; Gutiérrez-Martín, F.; Sánchez, B. (2013). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ thin films on plasma-pretreated organic polymers. *Catalysis Today*, doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.049>
- Canela, M. C.; Alberici, R. M.; Jardim, W. F. (1998). Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 112, 73 -80.
- Canela, M. C.; Alberici, R. M.; Sofia, R. C.; Eberlin, M. N.; Jardim, W. F. (1999). Destruction of Malodorous Compounds Using Heterogeneous Photocatalysis. *Environmental Science and Technology*, 33, 2788-2792.
- Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177.
- Ching, W. H.; Leung, M.; Leung, D. Y. (2004). Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol–gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. *Solar Energy*, 77, 129–135.
- Choudhury, A. J.; Chutia, J.; Kakati, H.; Barve, S. A.; Pal, A. R.; Sarma, N. S.; Choedhury, D.; Patil, D. S. (2010) Studies of Radiofrequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane Films and Their Thermal Stability and Corrosion Resistance. *Behavior. Vacuum*. 84, 1327-1333.
- Choudhury, A. J.; Chutia, J.; Kakati, H.; Barve, S. A.; Pal, S. A.; Sarma, N. S.; Chowdhury, D.; Patil, D. S. (2010). Studies of radiofrequency plasma deposition of hexamethylsiloxane films and their thermal stability and corrosion resistance behavior. *Vacuum*, 84, 11.
- Coutts, J. L.; Levine, L. H.; Richards, J. T.; Mazyck, D. W. (2011). The effect of photon source on heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol by a silica–titania composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 225, 58-64.
- Curcio, M. S.; Oliveira, M. P.; Waldman, W. R.; Sánchez, B.; Canela, M; C. (2014) TiO₂ sol-gel for formaldehyde photodegradation using polymeric support: photocatalysis efficiency versus material stability. *Environmental Science on Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-014-2683-4
- De Paoli, M.-A. (2009). *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora.

- De Vietro, N.; Belforte, L.; Lambertini, V. G.; Fracassi, F. (2014) Low pressure plasma modified polycarbonate: A transparent, low reflective and scratch resistant material for automotive applications. *Applied Surface Science*, 307, 698–703.
- Demeestere, K.; Dewulf, J.; Langenhove, H. V.; Sercu, B. (2003). Gas–solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25. *Chemical Engineering Science*, 58, 2255 – 2267.
- Deng, X.; Yue, Y.; Gao, Z. (2002). Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 135–147.
- Dibble, L. A.; Raupp, G. B. (1990). Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near uv illuminated titanium dioxide. *Catalysis Letters*, 4, 345-354.
- Dibble, L. A.; Raupp, G. B. (1992). Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams. *Environmental Science Technology*, 26, 492-495.
- Djehri, N.; Teichner, S. J. (1980). Heterogeneous Photocatalysis: The Photooxidation of 2-Methylbutane. *Journal of Catalysis*, 62, 99-106.
- Dolat, D.; Quici, N.; Kusiak-Nejman, E.; Morawski, A. W.; Puma, G. L. (2012). One-step, hydrothermal synthesis of nitrogen, carbon co-doped titanium dioxide (N,C-TiO₂) photocatalysts. Effect of alcohol degree and chain length as carbon dopant precursors on photocatalytic activity and catalyst deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115 - 116, 81 -89.
- Du, J.; Chen, W.; Zhang, C.; Liu, Y.; Zhao, C.; Dai, Y. (2011). Hydrothermal synthesis of porous TiO₂ microspheres and their photocatalytic degradation of gaseous benzene. *Chemical Engineering Journal*, 170, 53–58.
- Durrant, S. F.; Mota, R. P.; Bica de Moraes, M. A. (1996) Plasma Polymerized Hexamethyldisiloxane: Discharge and Film Studies. *Vacuum*. 47, 2, 187-192.
- Faure, M.; Gerardin, F.; André, J.-C.; Pons, M.-N.; Zahraa, O. (2011). Study of photocatalytic damages induced on E. coli by different photocatalytic supports (various types and TiO₂ configurations). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222, 323– 329.
- Fei, F.; Wang, Z.; Chen, Q.; Liu, Z.; Sang, L. (2013). Study of functional barrier layer on PVC by PECVD for migrations resistant. *Surface & Coatings Technology*, 228, S61–S66.

- Fresno, F.; Portela, R.; Suarez, S.; Coronado, J. M. (2014) Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2863–2884.
- Fujishima, A.; Noguchi, T.; Sawunyama, P.; Hashimoto, K. (1998) Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO₂ film. *Environmental science Technology*, 32, 3831-3833.
- Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63, 515-582.
- Fujishima, H.; Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 37-38.
- Fukahori, S.; Iguchi, Y.; Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H.; Wariishi, H. (2007). Effect of void structure of photocatalyst paper on VOC decomposition. *Chemosphere*, 66, 2136–2141.
- Gaur, S.; Vergason, G. (2000). Plasma Polymerization: Theory and practice, *Proc. 43rd Annula Technical Conf.*, 267-271, Denver, Colorado, United States: The Society of Vacuum Coaters.
- Golobostanfard, M. R.; Abdizadeh, H. (2012). Effect of mixed solvent on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coated TiO₂ thin films. *Ceramics International*, 38, 5843–5851.
- Gomes, J. – Poluição atmosférica (2001). Porto : Publindústria.
- Goyer, N.; Bégin, D.; Beaudry, C. (2006) Prevention guide : formaldehyde in the workplace. Montréal : Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail.
- Graudenz, G. S.; Oliveira, C. H.; Tribess, A.; Mendes, Jr, C.; Latorre, M. R. D. O.; Kalil, J. (2005). Association of air-conditioning with respiratory symptoms in office workers in tropical climate. *Indoor Air*, 15, 62–66.
- Gruvenket, S.; Azzi, M.; Li, D.; Szpunar, J. A.; Martinu, L.; Klemberg-Sapieha, J. E. (2010). Strutural, mecanical, tribological, and corrosion proprieties of a SiC:H coatings prepared by PECVD. *Surface and Coating Technology*, 204, 3358-3365.
- Habibi, S.; Fatemi, S.; Izadyar, S.; Mousavand, T. (2012). TiO₂ nanoparticle layer formation on ceramic support, a statistical approach to control influential synthesis parameters. *Powder Technology*, 229, 51–60.

- Hall, C. J.; Murphy, P. J.; Schmauder, T.; Griesser, H. J. (2014) Variations in graded organosilicone microwave PECVD coatings modify stress and improve the durability on plastic substrates. *Surface & Coatings Technology*, 259, 616–624.
- Han, Z.; Chang, V.-W.; Wang, X.; Lim, T.-T.; Hildemann, L. (2013) Experimental study on visible-light induced photocatalytic oxidation of gaseous formaldehyde by polyester fiber supported photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 218, 9–18.
- Hauchecorne, B.; Terrens, D.; Verbruggen, S.; Martens, J. A.; Langenhove, H. V.; Demeestere, K.; Lenaerts, S. (2011). Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, 630-638.
- He, G.; Huang, J.; Liu, W.; Wang, X.; Chen, H.; Sun, X. (2012). ZnO–Bi₂O₃/graphene oxide photocatalyst with high photocatalytic performance under visible light. *Materials Technology*, 27, 278-283.
- Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Mozzanega, M. -N.; Pichat, P. (1979). Heterogeneous Photocatalysis: in situ photoconductivity study of TiO₂ during oxidation of isobutane into acetone. *Journal of Catalysis*, 60, 369-377.
- Ho, W.; Yu, J. C.; Lee, S. (2007). Photocatalytic activity and photo-induced hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films coated on aluminum substrate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 135–143.
- Iketani, K.; Sun, R.-D.; Toki, M.; Hirota, K.; Yamaguchi, O. (2003). Sol–gel-derived TiO₂/poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 507–513.
- Jacobsohn, L. G.; Franceschini, D. F.; Afanasyev-Charkin, I. V.; Cooke, D. W.; Daemen, L. L.; Averitt, R. D.; Nastasi, M. (2006) Structural and Optical Characterization of Fluorinated Hydrogenated Silicon Carbide Films Deposited by Pulsed Glow Discharge. *Surface and Coatings Technology*, 200, 6079-6082.
- Kato, S.; Hirano, Y.; Iwata, M.; Sano, T.; Takeuchi, K.; Matsuzawa, S. (2005). Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 109–115.
- Kato, S.-i.; Mashio, F. (1964). Titanium Dioxide-Photocatalyzed Liquid Phase Oxidation of Tetralin . *Journal of the Society of Chemical Industry*, 67, 1131-1135.

- Korologos, C. A.; Nikolaki, M. D.; Zerva, C. N.; Philippopoulos, C. J.; Pouloupoulos, S. G. (2012). Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 244, 24– 31.
- Lam, R. C.; Leung, M. K.; Leung, D. Y.; Vrijmoed, L. L.; Yam, W. C.; Ng, S. P. (2007). Visible-light-assisted photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by parallel-plate reactor coated with Cr ion-implanted TiO₂ thin film. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 54–61.
- Lee, D. M.; Yun, H. J.; Yu, S.; Yun, S. J.; Lee, S. Y.; Kang, S. H.; Yi, J. (2012). Design of an efficient photocatalytic reactor for the decomposition of gaseous organic contaminants in air. *Chemical Engineering Journal*, 187, 203– 209.
- Lee, S. C. ; Guo, H. ; Li, W. M. (2001) Inter-comparison of air pollutant concentrations in different indoor environments in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 36, 1929-1940.
- Lu, G., Linsebigler, A.; Yates, Jr., J. (1995). Photooxidation of CH₃Cl on TiO(110): A Mechanism Not Involving H₂O. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 7626-7631.
- Lu, Y.; Wang, D.; Ma, C.; Yang, H. (2010) The effect of activated carbon adsorption on the photocatalytic removal of formaldehyde. *Building and Environment*, 45, 615–621.
- Lu, Y.; Wang, D.; Wu, Y.; Ma, C.; Zhang, X.; Yang, C. (2012). Synergistic Effect of Nanophotocatalysis and Nonthermal Plasma on the Removal of Indoor HCHO. *International Journal of Photoenergy*, 1-8.
- Lyandres, O.; Finkelstein-Shapiro, D.; Chakthranont, P.; Graham, M.; Gray, K. A. (2012). Preferred Orientation in Sputtered TiO₂ Thin Films and Its Effect on the Photo-Oxidation of Acetaldehyde. *Chemistry of Materials Article*, 24, 3355–3362.
- Matsuzawa, S.; Maneerat, C.; Hayata, Y.; Hirakawa, T.; Negishi, N.; Sano, T. (2008). Immobilization of TiO₂ nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 39–45.
- Mazinani, B.; Beitollahi, A.; Radiman, S.; Masrom, A. K.; Ibrahim, S. M.; Javadpour, J.; Jamil, F. M. (2012). The effects of hydrothermal temperature on structural and photocatalytic properties of ordered large pore size TiO₂-SiO₂ mesostructured composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 519, 72-76.

- McLintock, I. S.; Ritchie, M. (1965). Reactions on Titanium Dioxide; Photoadsorption and Oxidation of Ethylene and Propylene. *Transactions of the Faraday Society*, 61, 1007-1016.
- Mejía, M. I.; Marín, J. M.; Restrepo, G.; Pulgarín, C.; Kiwi, J. (2011). Photocatalytic evaluation of TiO₂/nylon systems prepared at different impregnation times. *Catalysis Today*, 161, 15–22.
- Mejía, M. I.; Marín, J. M.; Restrepo, G.; Rios, L. A.; Pulgarín, C.; Kiwi, J. (2010). Preparation, testing and performance of a TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methan. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, 166–172.
- Menzies, D.; Bourbeau, J. (1997) Building-Related Illnesses. *The New England Journal of Medicine*, 337, 1524 – 1531.
- Mills, A.; Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1-35.
- Morrison, M. (1980). *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Nova York: Editorial Penum Press *apud* Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. (2004). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. In: M. A. Blesa, & B. Sánchez (Eds.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (pp. 1-34). Madrid: Impreso en CIEMAT. Madrid .
- Mota, R. P.; Galvão, D.; Durrant, S. F.; Bica de Moraes, M. A.; Dantas, O. S; Cantão, M. (1995) HMDSO Plasma Polymerization and Thin Film Optical Properties. *Thin Solid Films*, 270, 109-113.
- Nassoko, D.; Li, Y.-F.; Wang, H.; Li, J.-L.; Li, Y.-Z.; Yu, Y. (2012). Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles by using EDTA as nitrogen source and soft template: Simple preparation, mesoporous structure, and photocatalytic activity under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 540, 228–235.
- Noborisaka, M.; Kodama, H.; Nagashima, S.; Shirakura, A.; Horiuchi, T.; Suzuki, T. (2012). Synthesis of transparent and hard SiOC(-H) thin films on polycarbonate substrates by PECVD method. *Surface & Coatings Technology*, 206, 2581–2584.
- Obee, T. N. (1996) Photooxidation of Sub-Parts-per-Million Toluene and Formaldehyde Levels on Titania Using a Glass-Plate Reactor. *Environmental Science & Technology*, 30, 3578-3584.
- Obee, T. N.; Brown, R. T. (1995). TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of

- Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene. *Environmental Science and Technology*, 29, 1223-1231.
- Ohtani, B. (2008). Preparing Articles on Photocatalysis - Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters*, 37, 216 - 229.
- Palau, J.; Colomer, M.; Penya-Roja, J. M.; Martínez-Soria, V. (2012). Photodegradation of Toluene, m-Xylene, and n-Butyl Acetate and Their Mixtures over TiO₂ Catalyst on Glass Fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 5986–5994.
- Paschoalino, M. P., Kiwi, J., & Jardim, W. F. (2006). Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68, 68–73.
- Peral, J.; Ollis, D. F. (1992) Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation. *Journal of Catalysis*, 136, 554-565.
- Portela, R., Canela, M. C., Sánchez, B., Marques, F. C., Stumbo, A. M., Tessinari, R. F., Coronado, J. M.; Suárez, S. (2008). H₂S photodegradation by TiO₂/M-MCM-41 (M = Cr or Ce): Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 643–650.
- Portela, R.; Sánchez, B.; Coronado, J. M.; Candal, R.; Suárez, S. (2007) Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. *Catalysis Today*, 129, 223–230.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F. (1983a). Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Environmental Science & Technology*, 17, 628-631.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F. (1983b). Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water. *Journal of Catalysis*, 82, 404-417.
- Razavi, R. S. (2012). Recent Researches In Corrosion Evaluation and Protection. In: Rangel, R. C. C.; Pompeu, T. C.; Barros Jr., J. L. S.; Antonio, C. A.; Santos, M. N.; Pelici, B. O.; Freire, C. M. A.; Cruz, N. C.; Rangel, E. C. (Org.) Improvement of the Corrosion Resistance of Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films. Croatia: Intech Open. 91-116p
- Renz, C. (1921). Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. *Helvetica Chimica Acta*, 4, 961–968 *apud* Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63, 515-582.

- Ricci, M.; Dorier, J.; Hollestein, C.; Fayet, P. (2011). Influence of Argon and Nitrogen Admixture in HMDSO/O₂ Plasma on Powder Formation. *Plasma Processes and Polymer*, 8, 108-117
- Saloum, S.; Naddaf, M.; Alkhaled, B. (2008) Properties of thin films deposited from HMDSO/O₂ induced remote plasma: Effect of oxygen fraction. *Vacuum*, 82, 742–747.
- Sánchez, B., Sánchez-Muñoz, M., Muñoz-Vicente, M., Cobas, G., Portela, R., Suárez, S., González, A. E.; Rodríguez, N.; Amils, R. (2012). Photocatalytic elimination of indoor air biological and chemical pollution in realistic conditions. *Chemosphere*, 87, 625–630.
- Sánchez, B.; Cardona, A. I.; Romero, M.; Avila, P.; Bahamonde, A. (1999). Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts. *Catalysis Today*, 54, 369–377.
- Sánchez, B.; Coronado, J. M.; Candal, R.; Portela, R.; Tejedor, I.; Anderson, M. A.; Tompkins, D.; Lee, T. (2006). Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 295–301.
- Santos, R.M.; Turria, R.; Rangel, E.C.; da Cruz, N.C.; Schreiner, W.; Davanzo, C.U.; Durrant, S.F. (2012). Diverse Amorphous Carbonaceous Thin Films Obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. *Physics Procedia*, 32, 48 – 57.
- Shen, S.; Burton, M.; Jobson, B.; Haselbach, L. (2012). Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road environment. *Construction and Building Materials*, 35, 874–883.
- Shiraishi, F.; Ikeda, S.; Kamikariya, N. (2009) Photocatalytic decompositions of gaseous HCHO over thin films of anatase titanium oxide converted from amorphous in a heated air and in an aqueous solution of hydrogen peroxide, *Chemical Engineering Journal*, 148, 234–241.
- Shopova-Gospodinova, D.; Jeurgens, L. P.; Welzel, U.; Bauermann, L. P.; Hoffmann, R. C.; Bill, J. (2012). Synthesis of V-doped TiO₂ films by chemical bath deposition and the effect of post-annealing on their properties. *Thin Solid Films*, 520, 5928–5935.
- Singh, S.; Mahalingam, H.; Singh, P. K. (2013) Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General*, 462–463, 178–195.

- Sirisuk, A.; Hill Jr., C. G.; Anderson, M. A. (1999). Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings. *Catalysis Today*, 54, 159–164.
- Song, H.; Yuan, N. Z.; Yu, X. (2005) Optical Properties of Fluorinated Carbon Films Prepared by Inductively Coupled Plasmas. *Thin Solid Films*, 489, 164-168.
- Song, M. Y.; Park, Y.-K.; Jurng, J. (2012). Direct coating of V_2O_5/TiO_2 nanoparticles onto glass beads by chemical vapor deposition. *Powder Technology*, 231, 135–140.
- Subrahmanyam, A.; Biju, K.; Rajesh, P.; Kumar, K. J.; Kiran, M. R. (2012). Surface modification of solgel TiO_2 surface with sputtered metallic silver for Sun light photocatalytic activity: Initial studies. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101, 241-248.
- SUN, S.; Ding, J.; Bao, J.; Gao, C.; Qi, Z.; Li, C. (2010) Photocatalytic Oxidation of Gaseous Formaldehyde on TiO_2 : An In Situ DRIFTS Study. *Catalysis Letter*, 137, 239-246.
- Sunay, M. S.; Pekcan, O.; Ugur, S. (2012). The Effect of Film Thickness and TiO_2 Content on Film Formation from PS/ TiO_2 Nanocomposites Prepared by Dip-Coating Method. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-17.
- Tasbihi, M.; Kete, M.; Raichur, A. M.; Tušar, N. N.; Štangar, U. L. (2012). Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using immobilized titania/silica on aluminum sheets. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 3735–3742.
- Teng, T.-P.; Teng, T.-C.; Pan, S.-I. (2011). Degradation of Gaseous Formaldehyde by Visible Light-Responsive Titania Photocatalyst Filter. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1 -10.
- Tomida, T.; Okada, N.; Katoh, M. (2005). Adsorption and Photocatalytic Decomposition of Volatile Organic Compounds on Photocatalyst of TiO_2 -Silica Beads. *Adsorption*, 11, 865–869.
- Turria, R. G.; Santos, R. M.; Rangel, E. C.; da Cruz, N. C.; Bortoleto, J. R. R.; da Silva, J. H. D.; Antonio, C. A.; Durrant, S. F. (2013) Optical, mechanical and surface properties of amorphous carbonaceous thin films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition and plasma immersion ion implantation and deposition. *Applied Surface Science*, 280, 474– 481.
- Vinogradov, A. V.; Agafonov, A. V.; Vinogradov, V. V. (2012). High-Induced Photoemf and Photocatalytic Properties of Nanostructured TiO_2 -Based Powders

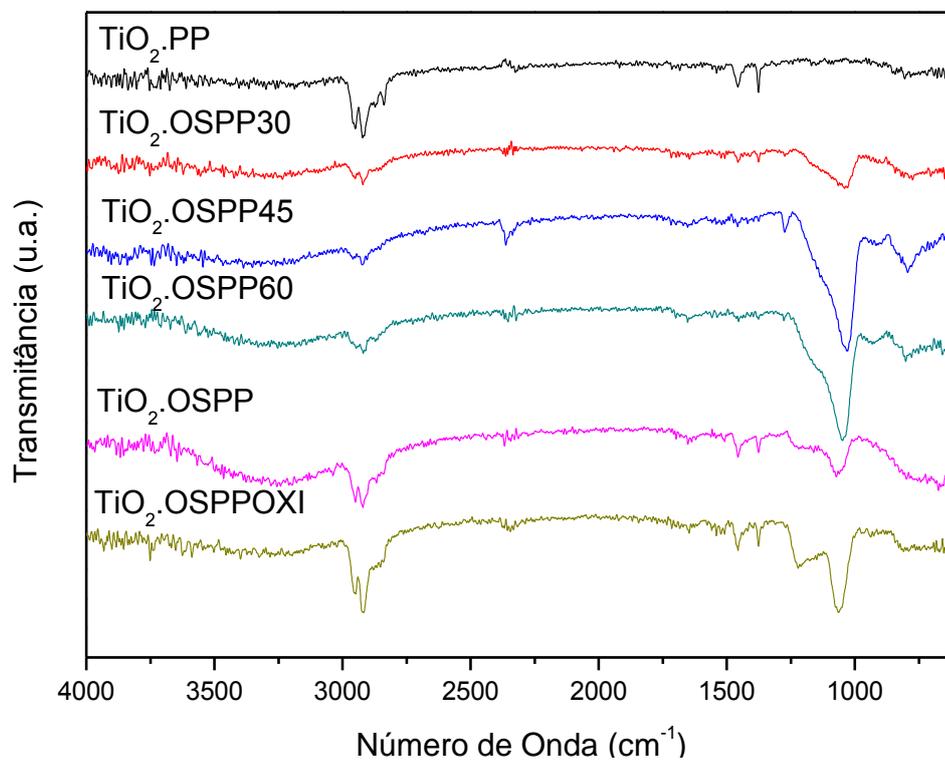
and Films Obtained by the Sol–Gel Template Synthesis. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 22, 1034-1040.

- Waldman, W. R. (2006) Interação entre Processos Degradativos na Blenda de Polipropileno e Poliestireno Compatibilizada com SBS. Tese (Tese de doutorado), Campinas, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 133p.
- Walker, A.; Formenti, M.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J. (1977). Heterogeneous Photocatalysis: Photo-oxidation of Methylbutanols. *Journal of Catalysis*, 50, 237 - 243.
- Wang, S; Ang, H.M.; Tade, M.O. (2007) Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International*, 10, 694 – 705.
- Wang, W., & Ku, Y. (2003). Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159, 47–59.
- Wang, W.; Lu, C.; Ni, Y.; Su, M.; Xu, Z. (2012b). Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of flower-like TiO₂ on carbon nanotubes. *Materials Letters*, 79, 11-13.
- Wang, Z.; Ci, X.; Dai, H.; Yin, L.; Shi, H. (2012c). One-step synthesis of highly active Ti-containing Cr-modified MCM-48 mesoporous material and the photocatalytic performance for decomposition of H₂S under visible light. *Applied Surface Science*, 258, 8258– 8263.
- Wang, Z.; Liu, J.; Dai, Y.; Dong, W.; Zhang, S.; Chen, J. (2012d). CFD modeling of a UV-LED photocatalytic odor abatement process in a continuous reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 215 - 216, 25– 31.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION (1983). Indoor air pollutants: exposure and health effects. *Euro Reports and Studies*, 78; Copenhagen.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION (2001). *Air quality guidelines for Europe* – 2^o ed, cap. 5.8.
- Wu, C.; Yue, Y.; Deng, X.; Hua, W.; Gao, Z. (2004). Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*, 93-95, 863–869.

- Xu, Q.; Anderson, M. A. (1994). Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: Preparation and characterization of microporous TiO₂ and ZrO₂ xerogels. *Journal of the American Ceramic Society*, 77, 1939-1945.
- Yao, Y.; Ochiai, T.; Ishiguro, H.; Nakano, R.; Kubota, Y. (2011). Antibacterial performance of a novel photocatalytic-coated cordierite foam for use in air cleaners. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, 592– 599.
- Yasuda, H. (1985). Plasma Polymerization. New York: Academic Press.
- You, Y.; Zhang, S.; Wan, L.; Xu, D. (2012). Preparation of continuous TiO₂ fibers by sol–gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde. *Applied Surface Science*, 258, 3469– 3474.
- Yousefpour, M.; Shokuhy, A. (2012). Electrodeposition of TiO₂–RuO₂–IrO₂ coating on titanium substrate. *Superlattices and Microstructures*, 51, 842–853.
- Zhang, H.; Zhu, H.; Sun, R. (2012). Fabrication of photocatalytic TiO₂ nanoparticle film on PET fabric by hydrothermal method. *Textile Research Journal*, 82, 747 - 754.
- Zhao, J; Yang, X. (2003) Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environmental*, 38, 645 – 654.
- Zhao, X.; Liu, M.; Zhu, Y. (2007). Fabrication of porous TiO₂ film via hydrothermal method and its photocatalytic performances. *Thin Solid Films*, 515, 7127– 7134.
- Zhu, Z.; Wub, R-J. (2014) The degradation of formaldehyde using a Pt@TiO₂ nanoparticles in presence of visible light irradiation at room temperature. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, 1–6.

ANEXO 1

FTIR – ATR dos fotocatalisadores (TiO_2 + suporte) que utilizaram o PP como suporte.



ANEXO 2

Perfil dos cromatogramas observados durante os testes fotocatalíticos, antes e após o acionamento da radiação UV-A, nas duas diferentes intensidades de radiação.

