

2.1. Nanocompósitos

O nanocompósito pertence a uma classe de materiais composta por duas fases diferentes que não se misturam, mas que interagem entre si. Uma fase é contínua e a outra descontínua. A fase descontínua é formada por partículas nanométricas que estão dispersas na fase contínua, denominada matriz. É possível utilizar matrizes cerâmicas, metálicas e poliméricas, sendo esta última a mais aplicada e estudada. Existem também vários tipos de nanomateriais que podem ser utilizados como nanoreforços. Atualmente, estes materiais são classificados de acordo com o número de dimensões que não estão em escala nanométrica. Como é mostrado na Figura 1, existem três categorias: 0-D (partículas), 1-D (nanotubos, nanofios e nanofitas) e 2-D (nanofilmes e nanoplacas). Os mais utilizados são nanotubos de carbono, partículas em geral e silicatos, entre outros [5].

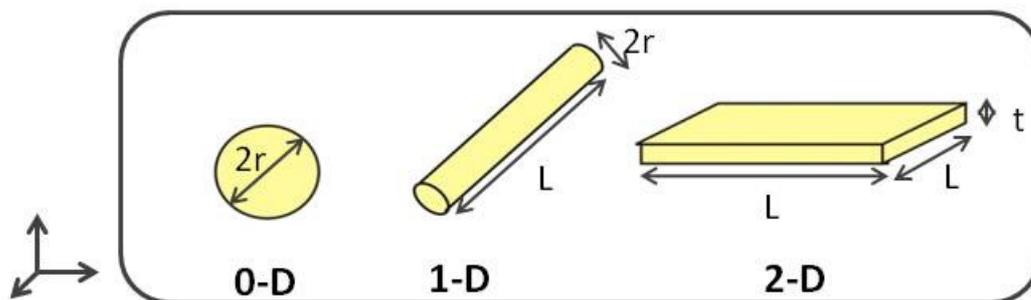


Figura 1: desenho esquemático dos tipos de nanomateriais

Compósitos formados por nano-reforços possuem melhores propriedades do que os compósitos com reforços micrométricos devido à maior razão entre área da superfície e volume dos nano-reforços. Logo, estes reforços possuem uma área muito maior do que seu volume, possibilitando o aperfeiçoamento nas propriedades mecânicas, físicas, ópticas e térmicas dos materiais [5].

As propriedades obtidas com estes compósitos dependem dos materiais utilizados nas duas fases e de algumas características da fase descontínua, como a geometria, fração volumétrica e sua distribuição dentro da matriz [5].

Para se obter melhores propriedades no novo material produzido é necessário que dois fatores principais sejam atendidos: boa interface entre a matriz e o reforço e dispersão uniforme da fase descontínua na matriz polimérica [5].

Este último fator é muito importante, uma vez que pesquisas vêm demonstrando que aglomerações de reforços podem não gerar ganhos nas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas do material [6]. Entretanto, a dispersão de nanocargas ainda é um problema que está sendo investigado. Por isso vários métodos estão sendo elaborados e testados para ser possível atingir uma eficiente dispersão de vários tipos de nanocargas [7, 8, 9, 10, 11].

2.2. Propriedades fotocatalíticas do Óxido de Titânio (TiO₂)

Os semicondutores (TiO₂, ZnO, CdS e ZnS) possuem propriedades químicas que favorecem seu uso em fotocatalise, pois suas estruturas eletrônicas são basicamente formadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia que estão separadas por uma banda proibida na ordem de 1 a 4 eV [12]. Ao incidir um fóton na superfície do semicondutor com uma energia $h\nu$ maior ou igual à banda proibida (*bandgap*) um elétron (e^-) é promovido da banda de valência para a banda de condução. Quando isso ocorre, um buraco (h^+) é gerado na BV e um elétron (e^-) livre na BC criando um par elétron-buraco (e^-h^+). A fotogeração de par elétron-buraco é representada a seguir (Eq. 1):



Neste momento dois processos podem ocorrer [12]:

Recombinação: o elétron volta rapidamente (em nanossegundos) para o buraco na BV, liberando energia em forma de calor [13];

Processo de redução: elementos receptores ou doadores de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor podem capturar estes elétrons soltos na BC ou podem liberar elétrons para preencher o buraco na BV [12]

Ambos os processos estão representados esquematicamente na Figura 2:

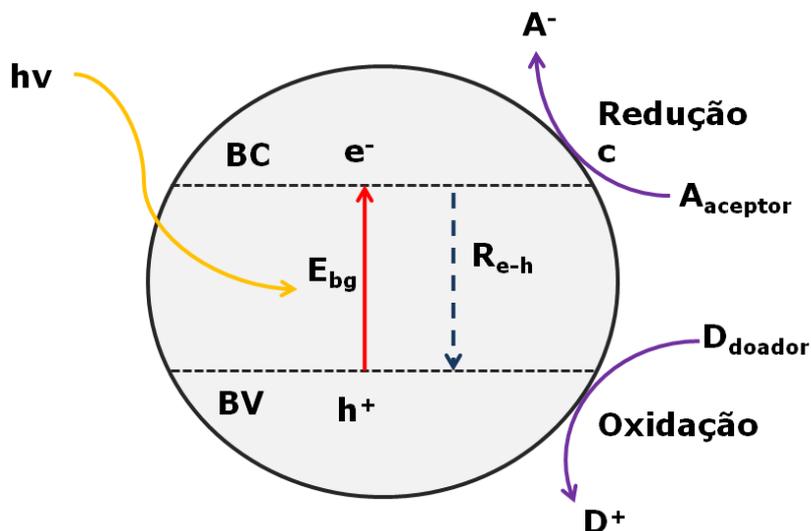


Figura 2: Representação esquemática do processo de recombinação (R_{e-h}) e Redução-Oxidação com partículas receptoras e doadoras [12].

Para ocorrer o processo fotocatalítico é necessário diminuir a taxa de recombinação e aumentar a probabilidade de que o processo de redução ocorra. Uma das formas de retardar a recombinação é adicionar partículas metálicas na superfície do semicondutor que prendam o elétron e não o deixem recombinar [12, 13, 14].

Até o momento, dentre todos os semicondutores existentes, o óxido de titânio demonstrou ser o melhor para processos fotocatalíticos, devido a seu baixo custo, baixa taxa de recombinação, não ser tóxico e ter boa fotoestabilidade [14, 15]. Por isso, ele vem sendo aplicado em uma série de problemas ambientais, tais como purificação de água e ar [12, 15], fotodegradação de filmes poliméricos e corantes, entre outros.

O TiO_2 é um dos compostos mais abundantes da crosta terrestre [16]. Ele existe na natureza em três fases: rutilo, anatásio e bruquita. As duas primeiras fases possuem estrutura cristalina tetragonal ($a=b \neq c$), e a terceira estrutura ortorrômbica ($a \neq b \neq c$) (Figura 3). Esta última é muito difícil de ser sintetizada em laboratório enquanto as outras são mais facilmente obtidas [14, 17].

Todas as fases possuem estruturas cristalinas formadas por octaedros de TiO_6 . A diferença principal entre elas é a posição de cada octaedro e seu padrão de montagem dentro da célula unitária, como podemos observar na Figura 3. O rutilo é a fase termodinamicamente mais estável [13].

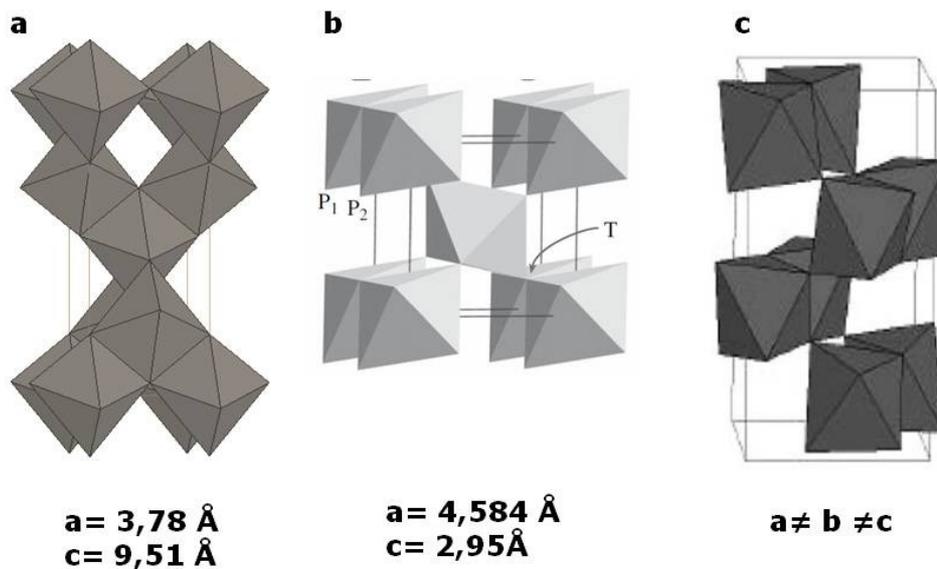


Figura 3: As três fases do TiO_2 : (a) anatásio, (b) rutilo (c) bruquita [17, 18]

A fase do óxido de titânio tem um grande impacto na sua atividade fotocatalítica. Geralmente o anatásio e rutilo são os mais utilizados nos processos fotocatalíticos [14], sendo que a fase anatásio tem se mostrado a mais ativa para realizar o processo de fotodegradação [13].

A atividade fotocatalítica do TiO_2 na fase anatásio é influenciada pela área específica, porosidade e densidade de grupos hidroxilas na superfície. Esses parâmetros influenciam a produção de pares de elétron-buraco e a reação redox com os elementos adsorvidos na superfície [14].

Na maioria das vezes o óxido de titânio comercial utilizado para estes processos é fornecido pela Degussa, denominada de P-25. Ele é composto por 70% anatásio e 30% rutilo e possui uma alta superfície específica de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [12]. O P-25 é produzido por meio da hidrólise do TiCl_4 em fogo. A transformação do vapor de TiCl_4 em TiO_2 ocorre rapidamente em alta temperatura, permitindo a fabricação de um produto com alta superfície específica e com uma mistura de fases (anatásio + rutilo) [14].

Este óxido de titânio é conhecido por ter uma boa atividade fotocatalítica como pode ser constatado por alguns trabalhos [12, 15, 17]. O desempenho fotocatalítico se deve possivelmente à maior porcentagem da fase anatásio na estrutura cristalina.

Apesar de todas as vantagens do óxido de titânio, existem duas desvantagens para usá-lo como catalisador. A primeira é o valor da banda de

energia proibida (*bandgap*) do anatásio (3,2 eV), que corresponde a comprimentos de onda menores do que 387 nm. Isso significa que a fotocatalise é ativada somente com radiação Ultravioleta (200-400 nm) que corresponde a somente 4% da iluminação solar incidente sobre a Terra. Com isso, não é possível ativar o processo fotocatalítico pela de luz visível, diminuindo a eficiência ao utilizar a luz solar [12, 15].

A outra desvantagem é a recombinação das cargas fotogeradas que dificultam a ocorrência do processo fotocatalítico, pois a recombinação ocorre rapidamente, em nanosegundos, se não houver receptores e doadores para captar e liberar elétrons respectivamente [19].

Desta forma, pesquisas [2, 4, 20, 21, 22] estão sendo realizadas com o objetivo de ampliar a banda de absorção do TiO_2 , aumentando a velocidade de fotoatividade para impedir o processo de recombinação elétron-buraco e, conseqüentemente, melhorar a atividade fotocatalítica [14, 19].

2.3. Nanomateriais à base de TiO_2

Quando Iijima descobriu os nanotubos de carbono na década de 90 [23], iniciou-se um grande interesse em outros materiais nanotubulares devido às suas propriedades físico-químicas. Com isso, diversas pesquisas foram iniciadas com o objetivo de estudar a síntese e caracterização de novos nanomateriais [16].

Nesse contexto começaram a surgir nanomateriais à base de titânio (TiO_2) com o objetivo de ampliar e aperfeiçoar suas propriedades ópticas[16]. Um destes materiais são os nanotubos de titanato que vêm atraindo atenção devido a sua inovadora microestrutura e suas diversas aplicações como, por exemplo, em células fotovoltaicas, fotocatalise, placas solares, entre outros [16, 24].

2.4. Métodos de fabricação de nanomateriais à base de TiO_2

Na década de 90, três métodos de síntese de titanatos foram desenvolvidos. Os métodos são: Síntese química com “*template*”, síntese eletroquímica e síntese hidrotérmica alcalina (conhecida como tratamento hidrotérmico) [16].

2.4.1. Síntese utilizando *templates*

O método produz materiais com morfologia semelhante a um *template* (modelo) utilizado pelo processo de deposição reativa ou dissolução. A desvantagem deste processo é que o *template* é sacrificado e destruído depois da síntese, aumentando o custo de fabricação. Por exemplo, a alumina porosa, produzida por meio da anodização de uma lamina de alumínio, é largamente utilizada como um *template* para a preparação dos nanotubos de TiO₂ [16]. Após a deposição reativa, realiza-se uma calcinação a 500°C, no qual a estrutura cristalina do TiO₂ formada é amorfa ou anatásio policristalino. O diâmetro dos nanotubos formados por este processo depende da estrutura morfológica do *template* [16].

2.4.2. Síntese eletroquímica

Trata-se de um processo de eletrólise para a preparação de nanotubos de titanato pela anodização de uma lâmina de titânio em um eletrólito de H₂O-HF em temperatura ambiente. Depois da calcinação a 500°C, o TiO₂ forma uma estrutura cristalina de anatásio e rutilo. A vantagem deste processo é que os nanotubos ficam imobilizados na superfície de titânio anodizado durante a preparação, possibilitando uma série de aplicações tais como fotocatalisadores e superfícies autolimpantes [16].

2.4.3. Síntese hidrotérmica alcalina (tratamento hidrotérmico)

Em 1998, Kasuga et al [25, 16] foram os primeiros a desenvolver um método de produção de nanotubos de titanato simples e com baixo custo [26], pois não precisava de um *template* para ser sacrificado [16]. Com este processo, é possível obter nanotubos com diâmetro externo de aproximadamente 10 nm e comprimento de alguns nanômetros [24].

O método consiste em utilizar um precursor de óxido de titânio de qualquer um dos tipos de estrutura (bruquita, anatásio, rutilo ou amorfo) em uma solução de NaOH (utilizando em geral 10M) com água destilada num reator fechado em temperatura de 100°C a 200°C, dependendo do processo [16]. Ao elevar a temperatura do sistema o TiO₂ é dissolvido até ocorrer a saturação da solução. Em

seguida, é iniciada a formação do titanato que dependendo das condições de síntese pode formar produtos com morfologia de nanofitas ou nanotubos. As condições de síntese podem variar de acordo com a estrutura cristalina, morfologia e tamanho do precursor utilizado, e também temperatura e agitação da solução. Na Figura 4 é possível observar a imagem de MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) do TiO_2 antes do tratamento, e após o tratamento hidrotérmico evidenciando a formação dos nanotubos.

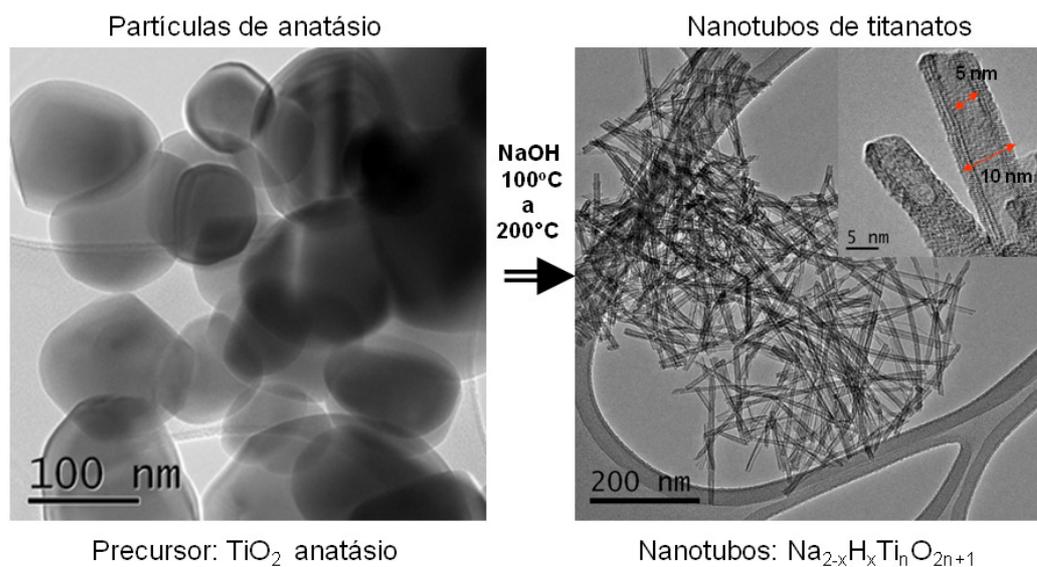


Figura 4: Tratamento das partículas de óxido de titânio para nanotubos de titanato [19, 24]

Após a formação desta nova estrutura, os titanatos são lavados com água para retirar o excesso de NaOH e depois podem ser lavados com HCl para realizar a troca iônica do Na^+ por H^+ . Com relação à formação dos nanotubos, acredita-se que inicialmente são formadas nanofolhas que se enrolam [24].

É importante ressaltar que existe uma discordância entre pesquisadores em relação ao momento exato em que a folha se enrola para formar a estrutura nanotubular. Kasuga et al [25], com o suporte de outros autores, defendiam que os nanotubos se formavam durante a lavagem ácida. Entretanto, muitos outros defendem e comprovam que os nanotubos se formam durante o tratamento hidrotérmico [24].

Segundo Morgado et al [24], a estrutura formada no tratamento hidrotérmico de Kasuga com TiO_2 anatásio e NaOH é o Trititanato com fórmula geral $\text{Na}_x\text{H}_{x-2}\text{Ti}_3\text{O}_7.n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < x < 2$ e $n < 1,2$, dependendo do grau de troca iônica de Na^+ por H^+ ocorrida durante a lavagem com o HCl.

Estruturalmente, os nanotubos são formados por folhas enroladas com um diâmetro constante como se fosse um pergaminho. E as nanofitas são cilindros sólidos muito compridos.

Desta forma, devido à variedade de morfologias encontradas destes nanomateriais sintetizados, começaram a surgir muitas pesquisas sobre a estrutura cristalina. Nas primeiras análises Kasuga acreditava que a estrutura cristalina dos nanotubos fosse igual à da fase anatásio, porém várias outras pesquisas demonstraram que é mais complexa e distinta do que a do seu precursor [16]. Alguns pesquisadores [27, 28] apontam que os nanotubos possuem uma estrutura do tipo monoclinica formadas por redes lamelares constituídas por octaedros de TiO_6 , e com espaços interlamelares ocupados com cátions de metais que mantêm a neutralidade das cargas, como podemos ver na Figura 5 [16, 28].

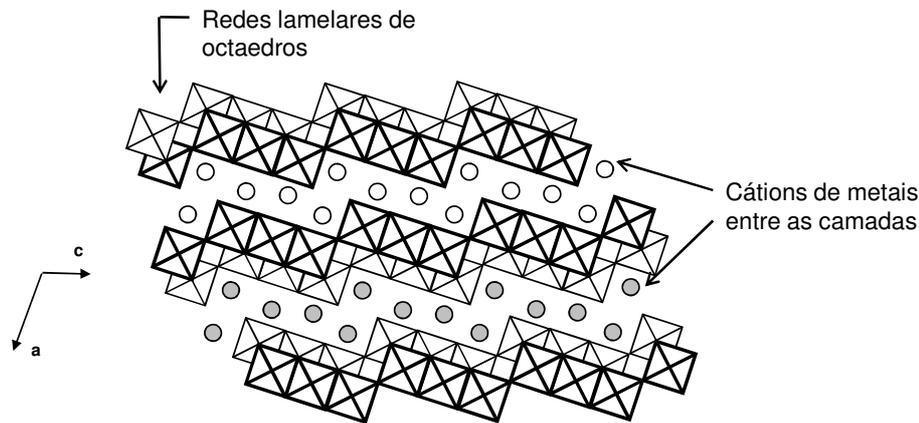


Figura 5: Estrutura cristalina do Trititanato ($Na_2Ti_3O_7$)

Como podemos ver, a estrutura cristalina e morfologia dos nanotubos são diferentes das partículas de óxido de titânio. Tais diferenças podem indicar propriedades distintas destes nanomateriais. Por exemplo, como o nanotubo possui uma área específica (obtida por BET) muito maior do que o óxido de titânio (ver Tabela 1), tendo maior área disponível para que reações químicas ocorram. Isso pode indicar que os nanotubos possam ser mais ativos em alguns tipos de reações químicas.

Tabela 1: Valores médios da área específica das partículas de TiO_2 e nanotubos de titanato.

AMOSTRA	FASE	ÁREA BET(m^2/g)
Óxido de titânio P-25	70% anatásio+ 30% rutilo	~ 50 m^2/g
TTNT	$H_2Ti_3O_7$	~ 196-316 m^2/g

2.4.4. Pós-tratamentos

Como a estrutura nanotubular é instável a variações de temperatura e acidez, é possível modificar a estrutura cristalina e a morfologia dos titanatos através de pós-tratamentos térmicos e ácidos. Tais processos permitem que os nanotubos formem outros polimorfos de TiO_2 [16]. A seguir, uma breve explicação destes dois métodos.

2.4.4.1. Tratamento térmico: Calcinação

O tratamento térmico com diferentes temperaturas altera a morfologia dos nanotubos de titanato e com isso modifica algumas propriedades permitindo outras aplicações destes materiais, como por exemplo, a fotocatalise [19].

Morgado et al [24] demonstraram que ao realizar a calcinação de trititanatos do tipo $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (produzidos pelo método hidrotérmico alcalino) ocorriam mudanças na morfologia e estrutura cristalina destes materiais. O $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é convertido em anatásio na temperatura de 550°C passando por uma fase metaestável TiO_2 (B) entre 300°C a 400°C . Esse tipo de estrutura cristalina final proporcionou, por exemplo, melhor propriedade fotocatalítica para degradação de gases tóxicos do tipo NO_x [19].

2.4.4.2. Pós-tratamento ácido

Os tratamentos ácidos nos titanatos também modificam sua estrutura, pois estes materiais não são estáveis em condições ácidas, podendo ser transformados em polimorfos do TiO_2 (rutilo, anatásio, bruquita) [19]. O tratamento ácido consiste em uma lavagem com concentração e *pH* controlado.

2.5. Propriedades fotocatalíticas dos Trititanatos Nanotubulares (TTNT)

Pesquisas vêm demonstrando que os nanotubos de titanato não são eficientes para o processo de fotocatalise em poluentes orgânicos, possuindo uma

atividade fotocatalítica inferior ao TiO_2 comercial [29, 30, 31, 32, 33]. No entanto, mudanças na fase, morfologia e área específica influenciam esta propriedade [30, 32]. Assim, ao realizar pós-tratamentos em nanotubos de titanato, algumas pesquisas conseguiram obter titanatos pós-tratados com melhor atividade fotocatalítica do que a do óxido de titânio e dos nanotubos de titanato sem pós-tratamento [19, 30,32].

Outro fator que também pode modificar a atividade fotocatalítica dos nanotubos é a quantidade de sódio (Na) nos titanatos. Durante a calcinação, a quantidade de Na presente no material, juntamente com a temperatura utilizada no tratamento térmico, influencia as fases e morfologias obtidas ao final do processo [32].

A quantidade de Na é controlada através da lavagem ácida que pode ser realizada após a fabricação dos nanotubos. Neste processo quanto maior a concentração de ácido utilizado, maior a troca iônica de Na^+ por H^+ e menor a quantidade de sódio na superfície do nanotubo [24]. Por exemplo, Morgado et al [24] estudaram a influência da concentração de sódio nos nanotubos relacionando-a com as mudanças na morfologia e na estrutura cristalina produzidas durante as calcinações em diferentes temperaturas. Os resultados da pesquisa indicam que a remoção do sódio através da troca iônica diminui a quantidade de água que fica intercalada entre as camadas de titanatos causando um aumento da área específica e uma redução da estabilidade térmica do material. Logo, diferentes concentrações de sódio podem levar a diferentes estruturas cristalinas e morfologias durante a calcinação [24, 32].

Qamar et al [32], além de analisar as influências do Na nas mudanças de fases dos titanatos durante o tratamento térmico, detectou que titanatos com baixa concentração de Na e calcinados em algumas temperaturas, têm sua atividade fotocatalítica aumentada. Neste caso, os nanomateriais que possuem concentrações de 1,09% e aproximadamente 0% em peso de sódio (Na), e foram calcinados em temperaturas de 500°C e 400°C respectivamente, obtiveram melhor atividade fotocatalítica na degradação de poluentes orgânicos em relação ao óxido de titânio comercial P-25. A amostra com 7,08wt% de Na não degradou em nenhuma temperatura de calcinação. Como também os nanotubos sem pós-tratamento (independente da concentração de Na (sódio) na superfície) que não apresentaram atividade fotocatalítica significante[32].

2.5.1. Aplicação de Trititanatos Nanotubulares (TTNT) em processos fotocatalíticos

Marco Abreu [19] aplicou o método Hidrotérmico Alcalino para produzir os Trititanatos nanotubulares ($H_2Ti_3O_7$) com o objetivo de utilizá-los como catalisadores na fotodegradação do NO_x .

Foi utilizada uma titânia comercial (Millennium- Tiona AT1®) que possui 98,5% de fase anatásio em sua estrutura cristalina. A titânia foi dispersa em uma solução de NaOH dentro de um reator selado e aquecida a uma taxa média de $10^\circ C/min$ até a temperatura de $140^\circ C$, permanecendo nesta temperatura por 48 horas. Após este processo, o material resultante foi resfriado e diluído em água deionizada. Depois foi filtrado a vácuo e suspenso novamente em água por três vezes no intuito de remover o NaOH residual. Em seguida o material passou por uma lavagem ácida onde ocorre a maior parte da troca iônica de Na^+ por H^+ . Após esta lavagem repetiu-se o processo de filtragem a vácuo e suspensão por três vezes. Ao final o produto foi lavado com água para a completa remoção de cloreto e ficou na estufa numa temperatura de $120^\circ C$ durante 15h para secar [19]. Após a lavagem ácida, o TTNT-A1 ficou com 0,08wt% de Na.

Terminado este processo de síntese, os trititanatos tubulares obtidos foram divididos em dois grupos, cada um com um tipo de pós-tratamento.

O primeiro pós tratamento utilizado foi a calcinação, no qual foi produzida uma série de materiais calcinados a diferentes temperaturas ($250^\circ C$, $350^\circ C$, $450^\circ C$, $550^\circ C$). A rampa de temperatura utilizada foi de $10^\circ C/min$ até chegar à temperatura desejada [19].

O segundo pós-tratamento foi realizado com uma suspensão dos TTNT em ácido (H_2SO_4 (1M)) variando os parâmetros de pH (valores: 0,5; 1,5; 3,0), temperatura ($80^\circ C$ e $150^\circ C$) e tempo do processo (12h). As amostras com pós-tratamento ácido foram lavadas para eliminar resíduos de H_2SO_4 . No final a amostra foi seca em estufa à $120^\circ C$ até ser obtido o pó [19].

Todas as amostras foram introduzidas no sistema de fotodegradação do NO_x . O óxido de titânio P-25 também foi utilizado para servir como parâmetro de comparação. Como podemos observar na Tabela 2, dentre todas, as amostras que tiveram melhores atividades fotocatalíticas para o abatimento do NO_x foram:

- Amostra A5- TTNT calcinado à 550°C;
- Amostra A11- TTNT submetido a tratamento ácido H_2SO_4 (1M – pH:3) em temperatura de 150°C por 12h.

Os nanotubos de trititanatos sem pós tratamento (amostra A1) apresentaram atividade fotocatalítica muito inferior ao óxido de titânio comercial (P-25).

Tabela 2: Valores das atividades fotocatalíticas das amostras preparadas por Marco Abreu [19]

Amostra	Condição	Atividade Fotocatalítica (u.a.)	DRS (E _{bg} =eV)	Área BET (m ² /g)	Fase Cristalina
A1	precursor seco	0,26	3,26	300	H ₂ Ti ₃ O ₇
A2	calcinação 250°C	0,30	3,22	299	H ₂ Ti ₆ O ₁₃
A3	calcinação 350°C	0,44	3,16	272	H ₂ Ti ₁₂ O ₂₅
A4	calcinação 450°C	0,81	3,14	182	Anatásio + TiO ₂ (B)
A5	calcinação 550°C	1,18	3,20	110	Anatásio
A6	H ₂ SO ₄ pH 0,5_80°C/12h	0,89	3,18	301	Anatásio
A7	H ₂ SO ₄ pH 1,5_80°C/12h	0,41	3,17	276	Anatásio+TTNT
A8	H ₂ SO ₄ pH 3,0_80°C/12h	0,40	3,23	285	TTNT
A9	H ₂ SO ₄ pH 0,5_150°C/12h	0,36	nd	160	Anatásio
A10	H ₂ SO ₄ pH 1,5_150°C/12h	0,87	3,12	148	Anatásio
A11	H ₂ SO ₄ pH 3,0_150°C/12h	0,89	3,03	108	Anatásio
A12	TiO ₂ Tiona Millenium	0,31	3,20	7	Anatásio
A13	TiO ₂ P-25 Degussa	1,00	nd	50	Anatásio+Rutilo
A14	H ₂ SO ₄ pH 0,5_80°C/72h	0,41	nd	212	Anatásio
A15	H ₂ SO ₄ pH 0,5_25°C/14d	0,14	nd	253	TTNT
A16	H ₂ SO ₄ pH 0,5_25°C/28d	0,14	nd	245	Rutilo + TTNT+ Anat.

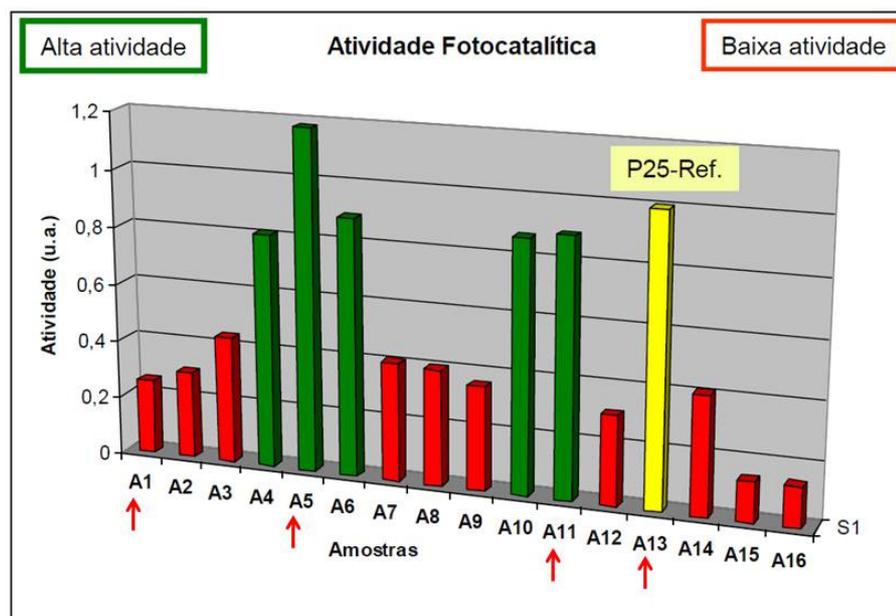


Figura 6: Gráfico com os valores das atividades fotocatalíticas das amostras preparadas por Marco Abreu

Como é possível observar na Figura 6 e Tabela 2, a amostra A5 teve atividade fotocatalítica 20% maior enquanto a amostra A11 teve atividade 10% menor, em comparação com o P-25.

Essas duas amostras possuem morfologias diferentes para os nanotubos de titanato, corroborando com a literatura que afirma que durante o tratamento térmico ocorre uma série de transformações de fases e morfológicas no trititanato, fazendo com que estes materiais percam sua morfologia nanotubular. No trabalho desenvolvido por Marco Abreu, os nanotubos ao passarem por uma calcinação a 550°C (A5) ou por um tratamento ácido nas condições descritas acima (A11) apresentam uma única fase, o anatásio. A diferença entre as duas amostras é a morfologia dos cristais de anatásio: no A5 a fase anatásio está na forma de nanobastões enquanto no A11 está na forma de bi-pirâmide truncada. A Figura 7 mostra as imagens destas amostras obtidas no MET.

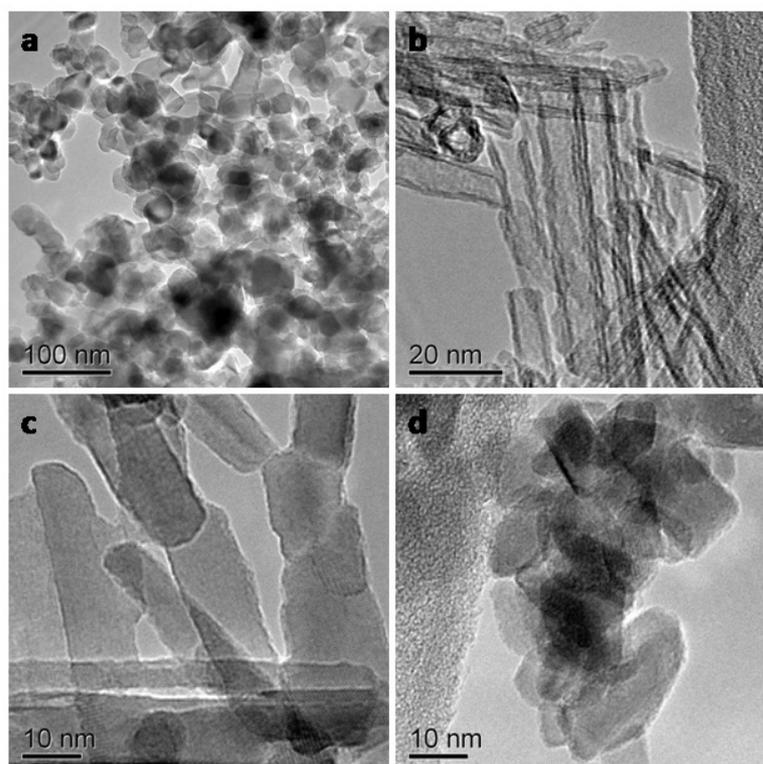


Figura 7: Imagens de MET dos nanomateriais (a) partículas de P-25; (b) nanotubos de titanato (A1); (c) Titanatos tratados termicamente a 550°C (A5); (d) Titanatos tratados com ácido (A11) [19]

Os resultados da atividade fotocatalítica dos nanomateriais à base de TiO_2 fabricado por Marco Abreu [19] estão próximos dos resultados obtidos em outras pesquisas. Por exemplo, Qamar et al [32] também produziram nanotubos pelo método Kasuga e depois os calcinaram nas temperaturas de 300°C a 900°C. Os

nanomateriais com baixas concentrações de sódio (1,08% e 0%) e calcinados na temperatura de 400°C e 500°C, obtiveram boa atividade fotocatalítica na degradação de poluentes orgânicos. Vide Figura 8 a seguir:

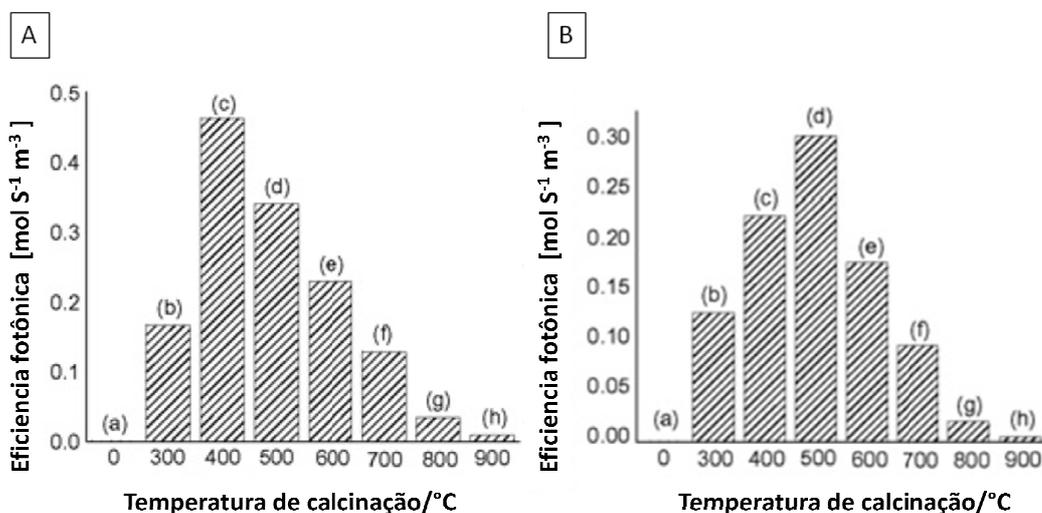


Figura 8: A eficiência fotocatalítica dos nanotubos de titanatos: (A) com 0wt% Na; (B) com 1,08wt% Na. Resultados de Qamar et al [32] para a degradação de poluentes orgânicos.

Resultados semelhantes também foram encontrados por Jianguo Yu et al [30], que também produziram nanotubos com o método hidrotérmico seguido de um pós-tratamento de calcinação, para a fotodegradação de acetona no ar. Foram realizadas calcinações com temperaturas variando de 300°C à 900°C. Os nanomateriais que foram calcinados nas temperaturas de 400°C e 500°C apresentaram atividade fotocatalítica três vezes maiores do que o óxido de titânio comercial (P-25), como se pode observar na Figura 9:

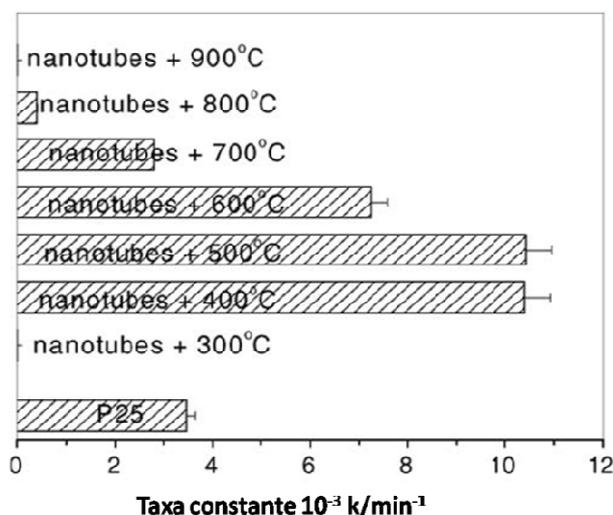


Figura 9: A eficiência fotocatalítica dos nanotubos de titanatos de Jianguo Yu [30], para a degradação de acetona do ar.

Nos três trabalhos citados acima, o resultado pode ser explicado pelo fato de que nesta faixa de temperatura na calcinação, a partir de 400°C, as estruturas cristalinas destes titanatos começam a se transformar em fase anatásio, pois perderam a morfologia nanotubular durante a calcinação. Essa fase anatásio geralmente possui maior área de superfície se comparado com o anatásio do P-25 [19, 32].

Por outro lado, Qamar et al [32] e Jiaguo Yu [30] concluíram que tratamentos com calcinação em temperaturas muito elevadas, maiores do que 550°C, podem levar a uma diminuição das propriedades fotocatalíticas dos nanotubos calcinados (observar Figura 8, Figura 9). A possível justificativa é que em temperaturas elevadas a fase anatásio se transforma em outra estrutura cristalina (rutilo), diminuindo drasticamente a área específica [30, 32].

Qamar et al [32] afirmam que nanotubos tratados com tratamento ácido são menos eficientes do que os tratados termicamente (calcinação) [32]. Entretanto, foi encontrado apenas um trabalho que faz uma comparação entre os pós-tratamentos térmico e ácido para aplicar em fotocatalise, que afirma o inverso [34].

Church et al [34] compararam a eficiência fotocatalítica de um material calcinado a 700°C e outro com tratamento ácido, na decomposição de alaranjado de metila em pH=1. O resultado obtido foi uma atividade fotocatalítica maior para o material tratado com ácido. Esta comparação deve ser analisada com cuidado uma vez que o material resultante do tratamento ácido foi comparado com o material calcinado numa temperatura muito elevada, tanto que o titanato calcinado se mostrou menos eficiente do que o P-25 (Vide Figura 10). Como foi demonstrado nos trabalhos anteriormente citados [30,32] a calcinação em temperaturas superiores a 550°C podem diminuir o poder fotocatalítico dos nanomateriais.

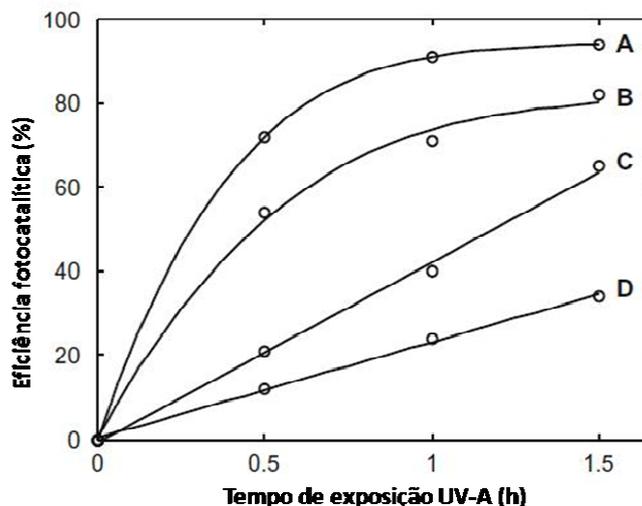


Figura 10: Fotodegradação do alaranjado de metila por irradiação UV em pH 1:(A) nanopartículas de anatásio por tratamento ácido (B) P25 (C) nanotubos calcinados à 700°C (D) mistura de nanopartículas de 60% anatásio, 35% rutilo, 5% bruquita [34].

2.6. Mecanismo de fotodegradação

2.6.1. Filmes de Polímero

O mecanismo de degradação dos filmes poliméricos é diferente dos filmes de nanocompósitos com a presença de um catalisador. Enquanto nos compósitos ocorre o processo de fotocatalise, nos polímeros ocorre o processo de fotólise e oxidação [4, 35].

A degradação do polímero ocorre quando estes são expostos à irradiação UV e nesse momento, começam a ocorrer modificações estruturais do material que geram uma deterioração das propriedades físicas e mecânicas. Por exemplo, ao ser exposto por um período prolongado à irradiação, o polímero se torna quebradiço [36].

A mudança estrutural é causada por dois processos que ocorrem na estrutura do material: fotólise e oxidação. A importância destes vai depender do tipo de polímero

Ao expor os polímeros à irradiação UV, suas macromoléculas absorvem a energia gerando elétrons em estado excitado que causam a ocorrência de três processos: quebra das cadeias carbônicas, formação de ligações cruzadas e ramificações, e oxidação [4, 37]. A formação de ligações cruzadas faz com que o

polímero fique mais rígido, pois diminui a mobilidade das cadeias de deslizarem ao serem submetidas a esforços mecânicos [38].

Por outro lado, os polímeros possuem a tendência de se degradarem pouco com a luz solar porque só absorvem comprimentos de onda menores que 290 nm, e a irradiação solar que chega a terra possui comprimentos maiores do que 300 nm, pois abaixo disto é absorvida pela camada de ozônio [38].

2.6.2. Filmes de Nanocompósitos

O processo de fotodegradação dos filmes compósitos é diferente da degradação do polímero puro [4]. Na fotodegradação dos filmes poliméricos com cargas de óxido de titânio, o processo se inicia quando o material fica exposto a irradiação UV. Neste processo, o semicondutor TiO₂ absorve luz UV ($\lambda < 387$ nm) que fornece uma energia igual ou maior ao valor da banda proibida do semicondutor (3,2 eV) permitindo que um elétron da camada de valência (BV) seja promovido para a banda de condução (BC) vazia, de acordo com a equação [21]:



Após este processo pode ocorrer a recombinação, que não é desejada, ou o processo de fotocatalise.

No processo de fotocatalise as partículas receptoras e doadoras adsorvidas na superfície do semicondutor capturam o elétron e⁻ da BC e preenchem o buraco h⁺ da BV. Neste processo, reações de oxidação e redução ocorrem gerando íons que perderam ou ganharam elétrons [12, 21].

O elétron (e⁻) é capturado pelo O₂ e o buraco (h⁺) pelo OH⁻ adsorvido ou da H₂O adsorvida na superfície [12, 21], esta última é proveniente da umidade do ar.



Os dois produtos destas reações ^oO₂⁻ e ^oOH são espécies reativas muito importantes para a degradação do PE. Essas espécies reativas iniciam o processo de degradação quebrando e reagindo com as cadeias carbônicas do polímero. Com

isso, a degradação vai se distribuindo espacialmente para toda a matriz polimérica. Ao longo desse processo são formados grupos carboxilas e carbonilas que podem ser oxidados com outras espécies reativas de oxigênio formando os produtos finais CO_2 e H_2O [2, 4, 39].

O mecanismo que explica as reações que ocorrem com o polímero com essas espécies reativas ainda não é muito claro na literatura [14]. Cada artigo traz um possível processo de reações que levam aos produtos finais da reação [3, 4, 37].

2.6.3. Fotodegradação de Filmes poliméricos com óxido de titânio (TiO_2)

Nos últimos anos, o semicondutor TiO_2 começou a chamar atenção para aplicação na degradação de plásticos. Com isso, pesquisas começaram a desenvolver filmes de compósitos formados por uma matriz polimérica reforçada por partículas de óxido de titânio. A vantagem deste novo material é acelerar a degradação dos polímeros quando descartados a céu aberto [4].

Entretanto, existem alguns limitadores para aplicar o processo de fotocatalise na degradação de filmes poliméricos. O fator mais crítico é que o TiO_2 absorve somente a radiação na faixa do UV ($\lambda < 380$ nm), sendo que o UV está presente em apenas 3-4% da radiação solar. Logo, se tornou um desafio para muitos pesquisadores ampliar a faixa de absorção do catalisador TiO_2 para a faixa do visível [2, 21].

Além disso, para o processo fotocatalítico ser eficiente é necessário que as cargas tenham boa dispersão, pois quanto maior a aglomeração, menor a área de contato entre a carga e a matriz polimérica, reduzindo propriedades do material [5, 10, 40] como o processo de degradação, uma vez que a reação de fotodegradação ocorre na superfície destes materiais [20, 22].

Outra questão que deve ser analisada é a geração de subprodutos voláteis durante a degradação do polímero. Durante a degradação no processo fotocatalítico ocorre uma perda de peso do material, liberando gases como produtos [21]. Alguns artigos [20, 21, 37] medem a quantidade de gases para identificar a concentração de CO_2 emitido durante a fotodegradação. Até o

momento, pesquisas evidenciam que o produto principal gerado é o dióxido de carbono (CO₂) [20, 21, 37].

2.6.4. Estudos de casos

Geralmente os experimentos empregam os polímeros mais utilizados no dia-a-dia, principalmente em embalagens de alimentos e sacos plásticos como, por exemplo, o poliestireno (PS), o cloreto de polivinila (PVC) e o polietileno (PE) [20].

Para produzir estes filmes em pequena escala, os pesquisadores adotaram um método simples e com baixo custo. Desta forma, com pouco polímero e cargas é possível fabricar um novo material com área suficiente para realizar todas as caracterizações e análises necessárias, sem a necessidade de utilizar equipamentos como injetoras e/ou extrusoras, os quais exigiriam uma quantidade maior de material. Todos os artigos estudados utilizaram este método [2, 4, 20, 21, 22, 37].

O método consiste em misturar um solvente com o polímero em vigorosa agitação, numa temperatura específica para cada tipo de solução (solvente + polímero). Quando o polímero está dissolvido no solvente, as cargas são adicionadas. No final coloca-se uma alíquota da solução em uma placa de petri e deixa-se secar.

A Tabela 3 explica resumidamente o procedimento utilizado em cada artigo:

Tabela 3: Resumo da fabricação de filmes

ARTIGO	SOLVENTE	POLÍMERO	DOPAGEM	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)	SECAGEM	
4	CICLOHEXANO	POLIETILENO	FE/Ag	70°C	60	20 min à 70°C	48hs em temp. amb.
20	CICLOHEXANO	POLIETILENO	CuPc	70°C	60	20 min à 70°C	48hs em temp. amb.
37	CICLOHEXANO	POLIETILENO	x	70°C	60	20 min à 70°C	48hs em temp. amb.
22	THF	PVC	VITAMINA C	X	120	recipiente hermético por 48hs- temp. amb.	
2	THF	POLIESTIRENO	Fe-Pc	X	120	recipiente hermético por 48hs- temp. amb.	
21	THF	POLIESTIRENO	CuPc	x	30	48hs em temp. amb.	

Após a produção dos filmes, os autores fazem a caracterização do material com imagens de MEV, espectros de absorção UV-Vis e pela perda de peso que é medida a cada 24 horas. Esta última técnica permite que se avalie a degradação do material.

Pesquisas recentes [4, 22] estão realizando modificações na superfície das partículas de TiO_2 com metais, com o intuito de aumentar a faixa de absorção e diminuir a quantidade de recombinações dos pares elétron-buraco gerados. Os resultados obtidos até agora são promissores, pois realizando a dopagem na superfície das partículas a atividade fotocatalítica do TiO_2 pode aumentar. Com isso, a degradação de plásticos pela radiação solar se torna mais eficiente [4, 21].

Por exemplo, Wenjun Fa [2] realizou uma modificação na superfície das partículas de TiO_2 com uma mistura de Ferro e Ftalocianina (FePc) [2]. Este último é comumente utilizado na composição de corantes e pigmentos, sendo considerado um possível dopante para o TiO_2 devido a sua boa estabilidade química e alto coeficiente de absorção da radiação solar [20].

Após o processo de dopagem, as cargas foram adicionadas numa matriz de poliestireno (PS) de forma que se obtivesse 1wt%. Em seguida, foi realizado o experimento de fotodegradação em três situações diferentes: o primeiro em uma caixa fechada com uma lâmpada UV (30W) com intensidade de luz de $1\text{mW}/\text{cm}^2$, o segundo também numa caixa fechada com a mesma lâmpada UV com intensidade de luz de $2\text{mW}/\text{cm}^2$ e o último em um recipiente de vidro fechado ao ar livre sob radiação solar. A principal forma de verificar a degradação foi pela perda de peso e imagens de MEV da superfície dos filmes. Os resultados demonstraram que os filmes de nanocompósitos com partículas de TiO_2 não dopadas degradaram muito menos do que os filmes com as partículas de FePc- TiO_2 (Ver Figura 11) [2].

Neste experimento, outros três parâmetros também foram analisados. O primeiro foi a influência da intensidade de luz, no qual se pode observar na Figura 11(A, B) que quanto maior a intensidade, mais os filmes são degradados. O segundo parâmetro foi a influência da umidade do ar no ambiente sobre a atividade fotocatalítica. Este experimento foi realizado em duas condições diferentes de umidade dentro da caixa com lâmpada UV. Os filmes que foram degradados na caixa que possuía o ambiente com 95% de umidade perderam mais peso do que os filmes em condições de ar seco, Figura 11(C, D). Este resultado é muito importante porque demonstra que a umidade do ar tem uma forte influência na fotodegradação dos polímeros.

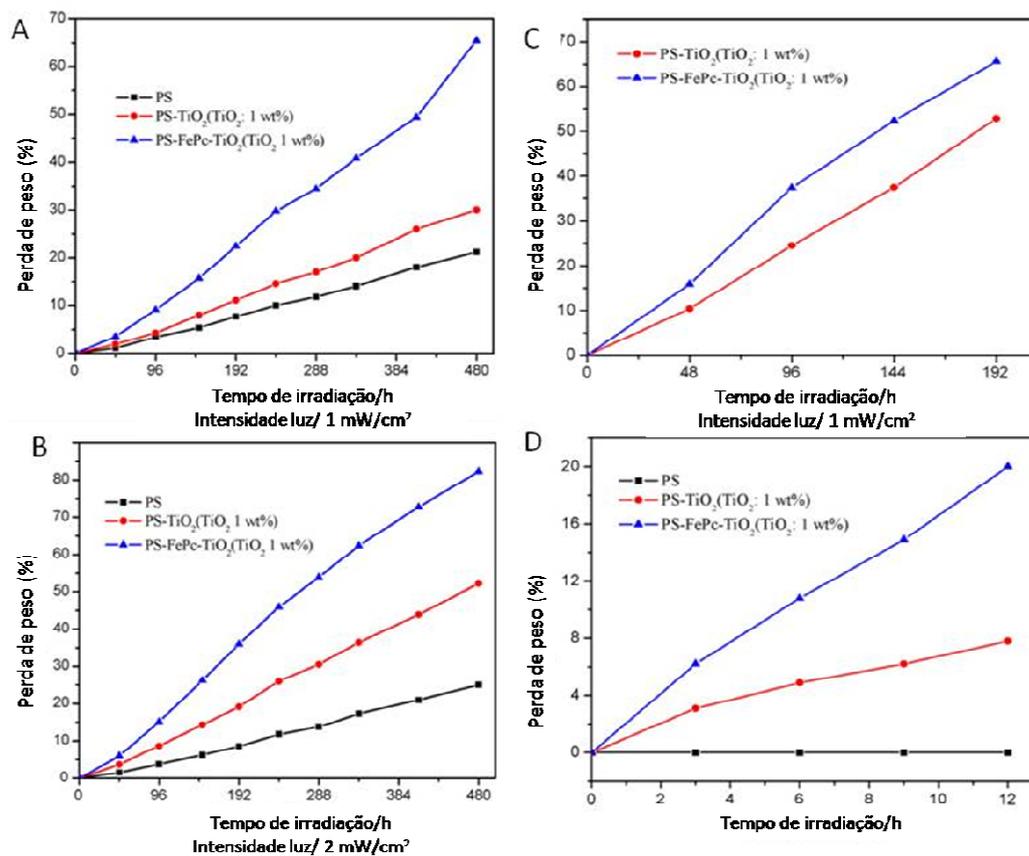


Figura 11: (A) Perda de peso com lâmpada UV com intensidade de 1 mW/cm^2 em ar seco; (B) Perda de peso com lâmpada UV com intensidade de 2 mW/cm^2 em ar seco; (C) Perda de peso com lâmpada UV com ar úmido em 95%; (D) Perda de peso com radiação solar em Julho (verão- Hemisfério Norte) [2]

O terceiro parâmetro foi a comparação da degradação realizada com lâmpadas UV e com a luz solar. Os filmes com FePc-TiO₂ apresentaram mais perda de peso do que os filmes com apenas partículas de TiO₂ nas duas situações. Todos os filmes expostos à luz solar demonstraram menor redução de peso em relação aos que foram expostos a lâmpadas UV. Estes resultados indicam que a dopagem nas partículas de óxido de titânio pode aumentar a degradação dos polímeros mesmo em condições ambientais naturais [2].

Para analisar mudanças na superfície dos filmes, foram obtidas imagens de MEV. A superfície do PS puro pouco modificou, pois não sofreu degradação (Figura 12). Os filmes com partículas de óxido de titânio apresentaram algumas cavidades na superfície. A superfície do filme PS+FePc-TiO₂ apresentou muito mais cavidades do que a superfície do filme PS+TiO₂ (Figura 12), confirmando os resultados de perda de peso. Outro aspecto interessante de observar nas imagens é o fato de haver muitas cavidades no entorno das partículas de TiO₂, o que pode

indicar que a fotodegradação ocorre na superfície do semiconductor, na interface matriz-carga [2].

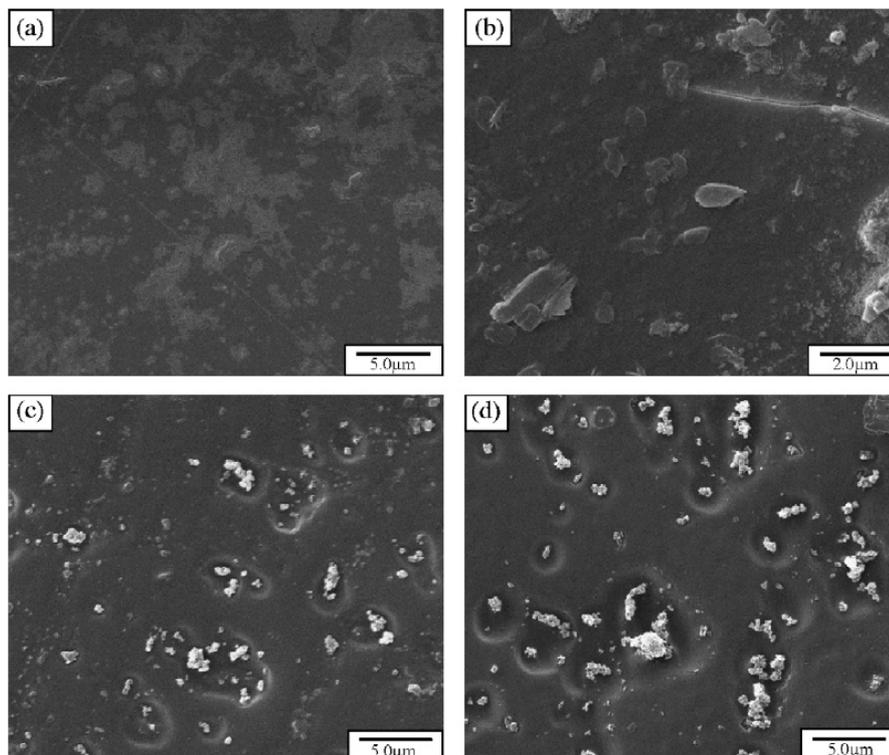


Figura 12: Imagens de MEV dos filmes que estiveram expostos a lâmpada UV com intensidade de radiação $1\text{mW}/\text{cm}^2$. (a) filme de PS puro após 100h de irradiação (b) filme de PS-TiO₂ com 100h de irradiação; (c) filme de PS-FePc-TiO₂ após 50 h de irradiação (d) filme de PS-FePc-TiO₂ após 100 h de irradiação [2] .

Por outro lado, os autores observaram que as partículas de TiO₂ sem tratamento aglomeraram muito mais do que as partículas que passaram por uma modificação de sua superfície com FePc. Logo, a dopagem melhora a dispersão das partículas na matriz polimérica e, conseqüentemente, contribui para o aumento da atividade fotocatalítica das partículas de TiO₂ sob irradiação UV [2].

Jing Shang et al [21] encontraram resultados diferentes dos de Wenjun Fa et al [2] quando produziram filmes de nanocompósitos com matriz de poliestireno (PS) e 2wt% de partículas de óxido de titânio dopadas com uma mistura de Cobre com Ftalocianina (C₃₂H₁₈N₈), denominadas CuPc. Neste caso os filmes ficaram numa caixa fechada composta por três lâmpadas fluorescentes de 8W e com comprimentos de onda variando de 310 a 750 nm numa intensidade total de $1,75\text{mW}/\text{cm}^2$ na faixa do visível e $0,0575\text{mW}/\text{cm}^2$ na faixa UV. A temperatura foi mantida em torno de 25°C. No total foram produzidos dois filmes, um com o PS e partículas de TiO₂ (2w%) sem dopagem e outro com PS e partículas de

TiO₂/CuPc (2wt%). O filme PS+TiO₂/CuPc teve redução de peso muito maior do que o filme PS+TiO₂, como é mostrado na Figura 13 [21] - logo a modificação da superfície da partícula foi eficiente.

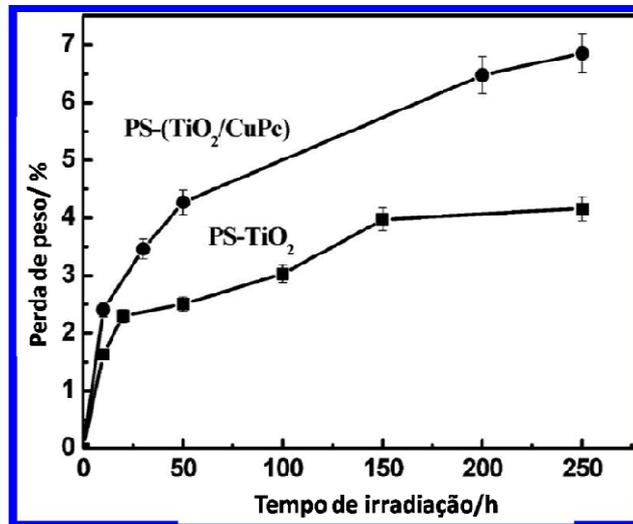


Figura 13: Resultado da fotodegradação através da perda de peso ao longo do tempo [21].

Como podemos observar na Figura 14, as imagens obtidas no MEV destes filmes apresentaram diferenças na morfologia da superfície antes e depois da irradiação. A superfície do filme de PS+TiO₂ apresentou muito menos cavidades do que a superfície do filme PS+ TiO₂/CuPc. O resultado das imagens é coerente uma vez que o filme PS+TiO₂/CuPc degradou mais do que o filme PS+ TiO₂ [21].

Comparando os dois casos acima, enquanto no experimento do Wenjun Fa [2] a perda de peso do filme de PS+TiO₂ (1wt%) foi de 30 a 52% para uma intensidade de radiação de 1 mW/cm² e 2 mW/cm³, respectivamente, no experimento do Jing Shang [21] a perda de peso do filme de PS+TiO₂ (2wt%) foi de 4,1% para uma intensidade de 0,0575 mW/cm² na faixa UV. Apesar de ambos serem com o mesmo tipo de matriz polimérica, a diferença de resultados pode ser explicada pela diferença do tipo de modificação da superfície das partículas, da porcentagem em peso das cargas, pelas condições do ambiente (umidade e temperatura) e pela intensidade de radiação, que no caso de Jing Shang [21] foi muito menor.

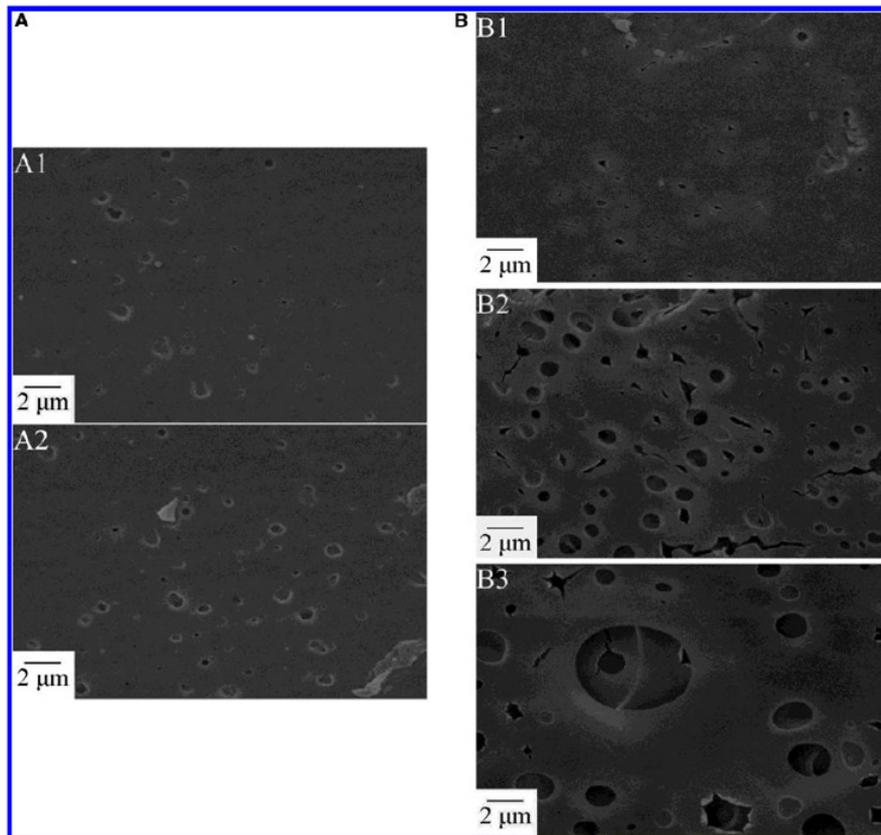


Figura 14: Imagens de MEV: (A) filme PS-TiO₂: A1- antes da irradiação, A2- depois de 10h de irradiação; (B) filme PS-TiO₂/CuPc: B1- antes da radiação, B2- depois de 5 h de radiação, B3- depois de 10 h de radiação [21].

Os espectros de absorção demonstraram que as cargas analisadas em suspensão absorvem até a faixa do visível quando dopadas por metais, como podemos ver na Figura 15 e na Figura 16.

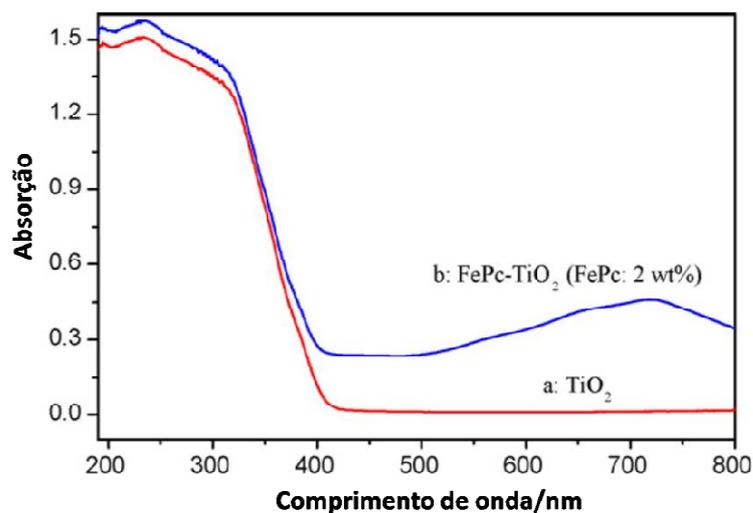


Figura 15: Espectro de absorção UV-Vis das cargas TiO₂ e TiO₂/CuPc em suspensão [2].

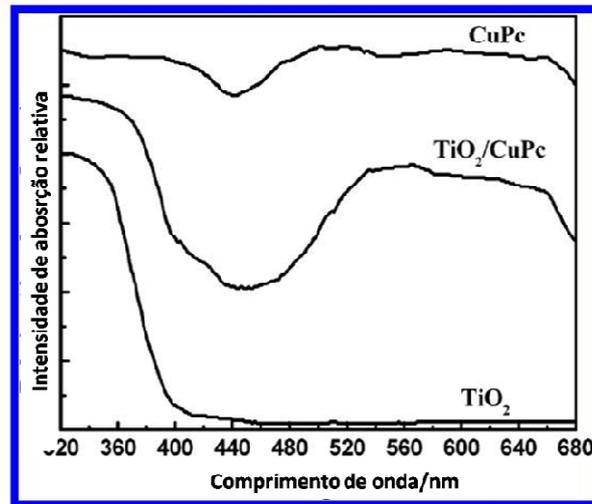


Figura 16: Espectro de absorção UV-Vis das cargas TiO_2 , TiO_2/CuPc e CuPc em suspensão[21]

Apesar de a dopagem com metais ser considerada eficiente, o tipo de metal pode fornecer resultados diferentes. No experimento realizado por Wasim Asghar et al [4], por exemplo, foram testados dois tipos de metais e uma mistura dos dois para averiguar se uma combinação de metais pode tornar o processo mais eficiente. Para isso foram preparados quatro tipos de filmes diferentes: PE puro, PE+ TiO_2 sem dopagem, PE+ TiO_2 dopado com Fe (ferro), PE+ TiO_2 dopado com Ag (prata) e PE+ TiO_2 dopado com Fe+Ag, todos com 1wt% de carga.

Os filmes foram divididos em três grupos, dos quais dois grupos foram expostos a irradiação e o outro foi guardado em caixa escura. Aplicaram-se dois tipos de irradiação: a primeira numa caixa com duas lâmpadas UV (6 W) com intensidade de iluminação de $1,4 \text{ mW/cm}^2$ e a outra com uma lâmpada comum (24 W). Os resultados podem ser analisados na Tabela 4.

Tabela 4: Fotodegradação com a perda de peso (%) máxima dos filmes PE puro, PE+ TiO_2 , PE+ TiO_2/Fe , PE+ TiO_2/Ag , PE+ TiO_2/FeAg [4]

Identificação da amostra	Máxima redução de peso (%)		
	UV	Luz artificial	Escuro
1 PE puro	3,32	0,65	sem redução
2 PE+ TiO_2	10,6	6,51	sem redução
3 PE+ TiO_2 dopado com Fe	13,49	11,9	sem redução
4 PE+ TiO_2 dopado com Ag	13,75	14,28	sem redução
5 PE+ TiO_2 dopado com Fe/Ag	14,34	13,18	sem redução

Os resultados para a perda de peso são maiores para radiação UV, como esperado, uma vez que a absorção do TiO_2 é na faixa de comprimentos de onda menores do que 387 nm. O polímero puro praticamente não perdeu peso em nenhuma das situações. No caso da caixa escura não há mudança nos filmes. Dentre os tipos de dopagem, para a radiação UV a mistura de Fe+Ag foi a mais eficiente, enquanto que para radiação artificial a dopagem com Ag gerou melhor resultado. Na Figura 17 e na Figura 18 é possível observar que os filmes com as partículas de TiO_2 dopadas perderam muito mais peso do que os filmes de PE+ TiO_2 sem dopagem [4].

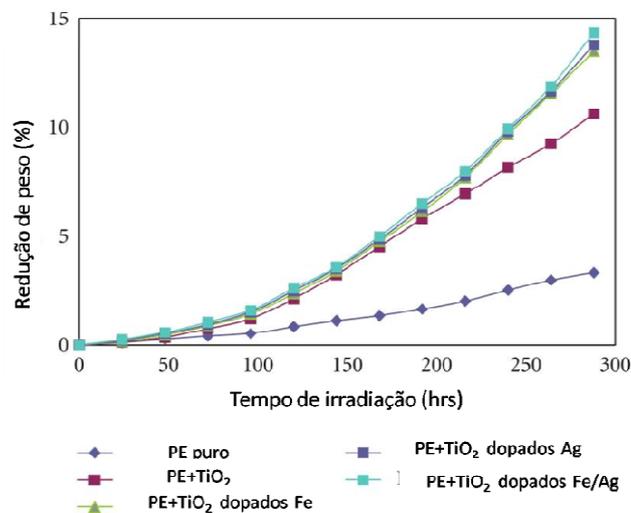


Figura 17: Degradação fotocatalítica dos filmes com radiação UV [4].

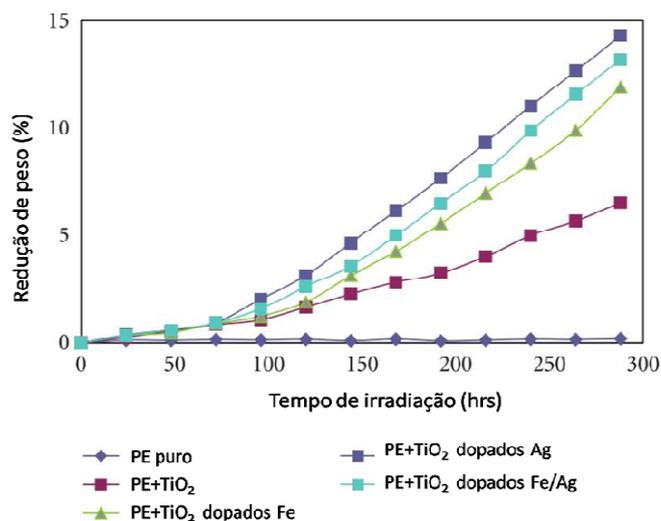


Figura 18: Degradação fotocatalítica dos filmes com radiação artificial [4].

Analisando a morfologia da superfície dos filmes (Figura 19) foram identificadas cavidades no filme de PE puro devido ao escape de produtos voláteis provenientes do próprio polímero. Já nos filmes com carga é possível visualizar

uma concentração maior de cavidades em torno das partículas de TiO_2 , como também foi identificado por [2, 21]. Estas cavidades se devem à presença de íons de oxigênio (O_2^-) ativados na fotodegradação que ficam na superfície do TiO_2 e agem na degradação da matriz polimérica [4].

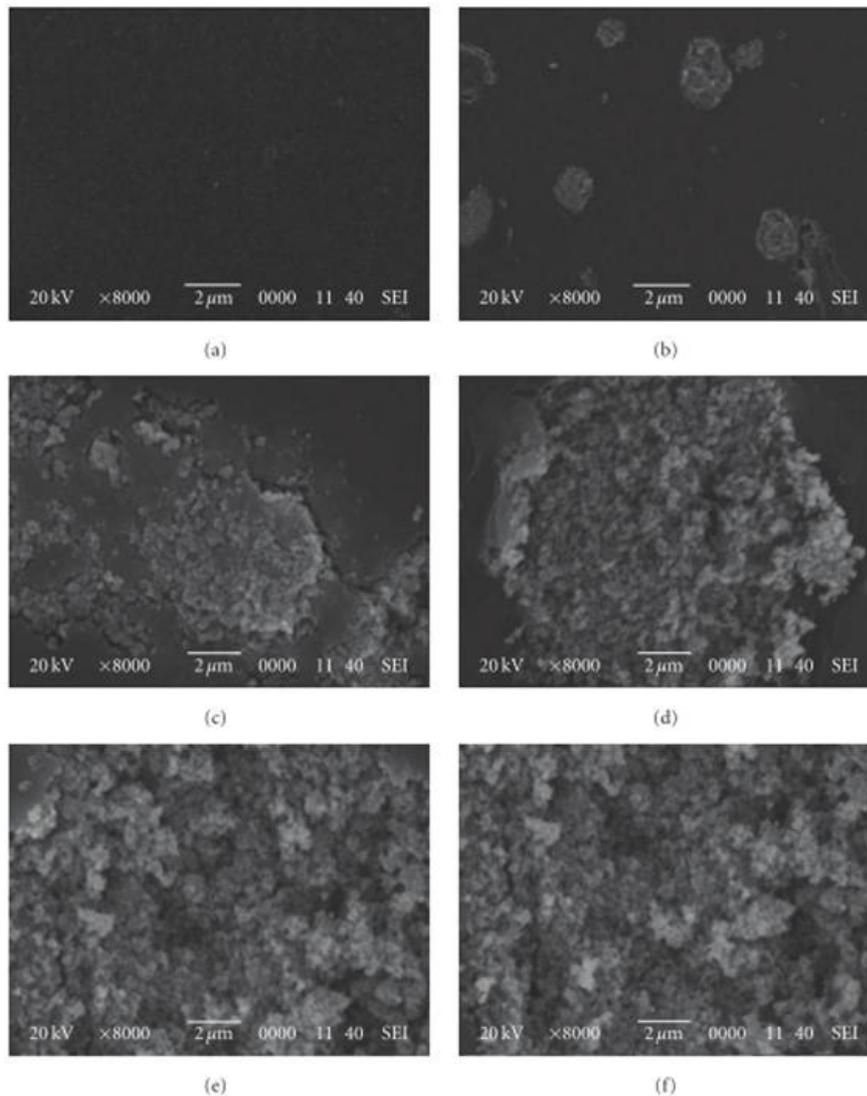


Figura 19: Imagens de MEV dos filmes antes e depois da degradação. (a) filme de PE puro antes da irradiação (b) filme de PE puro depois da irradiação, (c) filme, PE- TiO_2 depois da irradiação, (d) filme PE- TiO_2/Fe depois da irradiação, (e) filme PE- TiO_2/Ag depois da irradiação, (f) filme PE- $\text{TiO}_2/\text{Fe-Ag}$ depois da irradiação [4].

Outra forma de dopagem foi adotada por Changjun Yang [22] que modificou a superfície das partículas de TiO_2 com Vitamina C (chamada por VC) e as inseriu numa matriz de PVC, produzindo nanocompósitos com 1 a 2wt% de carga. Os filmes foram expostos a uma lâmpada UV (30 W), com uma intensidade de radiação de 1 mW/cm^2 em temperatura ambiente. Esta dopagem alternativa se

apresentou eficiente para o processo fotocatalítico nos polímeros, pois o filme de PVC com 1 w% de TiO_2/VC teve a maior perda de peso e superou, inclusive, o filme de PVC- TiO_2 . Os resultados estão apresentados na Figura 20 [22]:

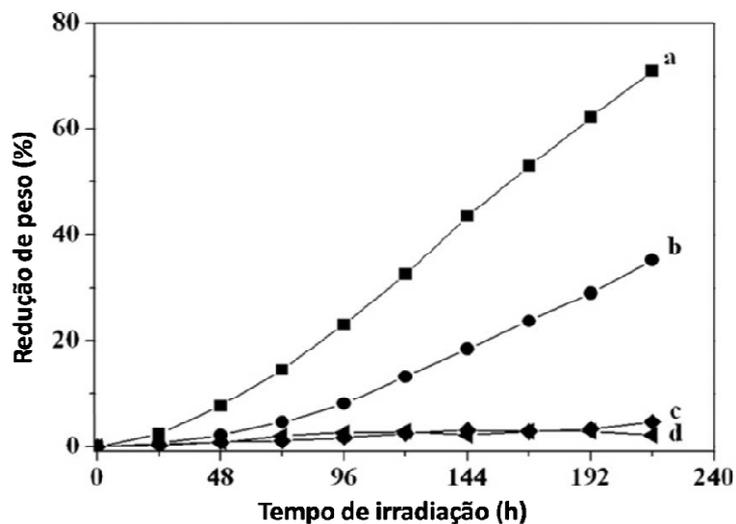


Figura 20: Perda de peso dos filmes: (a) PVC-VC-TiO₂ (TiO₂:2wt% e VC:1wt%); (b) PVC-TiO₂ (TiO₂: 2w%); (c) PVC puro; (d) PVC-VC (VC: 2wt%) [22]

As imagens de MEV confirmam os resultados (Figura 21):

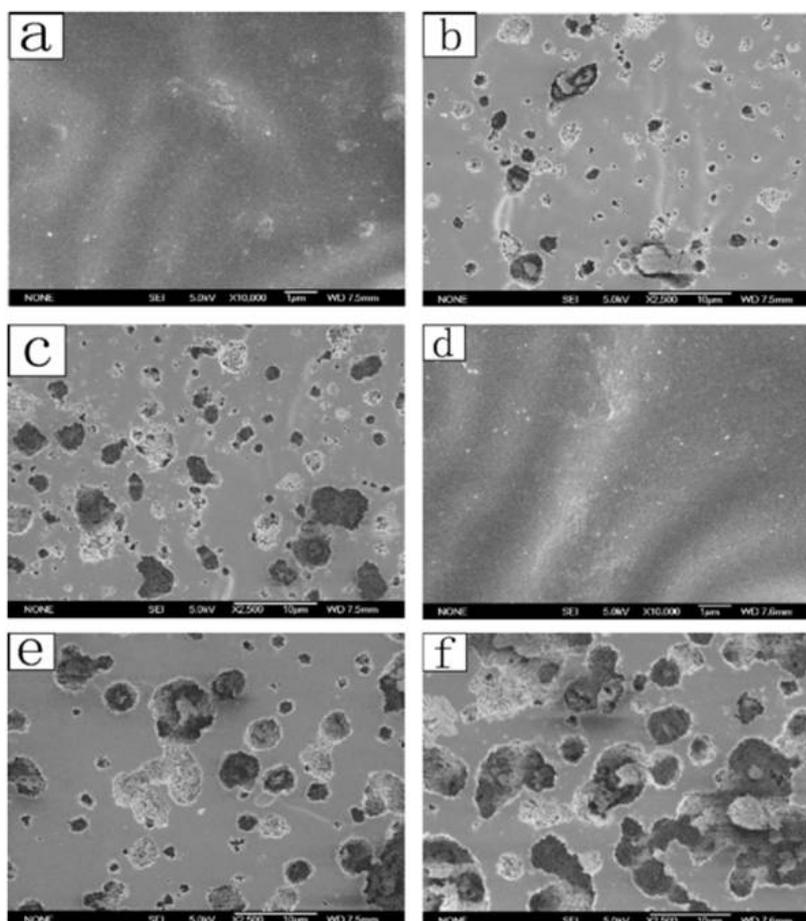


Figura 21: Imagens de MEV dos filmes após serem expostos a radiação UV com intensidade de 1mW/cm²: (a) filme de PVC-TiO₂ antes da irradiação; (b) filme de PVC-TiO₂ depois de 70hs de irradiação; (c) filme de PVC-TiO₂ depois de 100h de irradiação; (d) filme de PVC-VC-TiO₂ antes da irradiação; (e) filme de PVC-VC-TiO₂ depois de 70h de irradiação; (f) PVC-VC-TiO₂ depois de 100h de irradiação [22].

A vitamina C (VC) contribuiu também para o aumento da absorção para a faixa do visível (Figura 22), pois enquanto a absorção do filme de PVC puro é interrompida em 250 nm, os filmes de nanocompositos absorvem além deste valor. Dentre os nanocompositos, o filme PVC-VC-TiO₂ absorve mais do que o filme PVC-TiO₂, pois este último absorve até a faixa que o óxido de titânio absorve que é 400 nm.

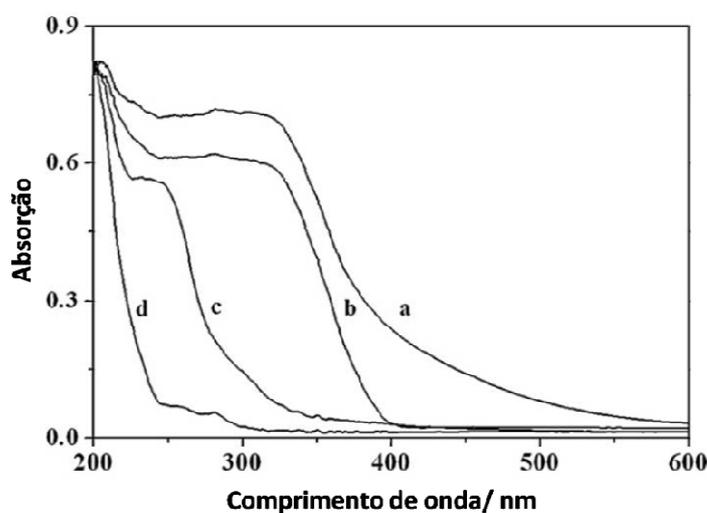


Figura 22: UV-Vis do espectro de absorção de diferentes filmes após a irradiação. (a) PVC-VC-TiO₂ (TiO₂:2wt%); (b) PVC- TiO₂ (TiO₂:2wt%); (c) PVC-VC (TiO₂:2wt%); (d) PVC puro (TiO₂:2wt%) [22].

Uma questão que deve ser considerada na fotodegradação de nanocompósitos com TiO₂ é a quantidade de dopante que deve ser misturado com as partículas de óxido de Titânio. O artigo em que se utilizou Vitamina C realizou dopagens com várias concentrações e descobriu que existia uma relação dopante/partículas ideal que apresentava melhor atividade fotocatalítica. Neste caso, o valor ideal encontrado foi 0,5wt% de vitamina C em relação ao peso total das partículas de TiO₂, como é possível observar na Figura 23 [22].

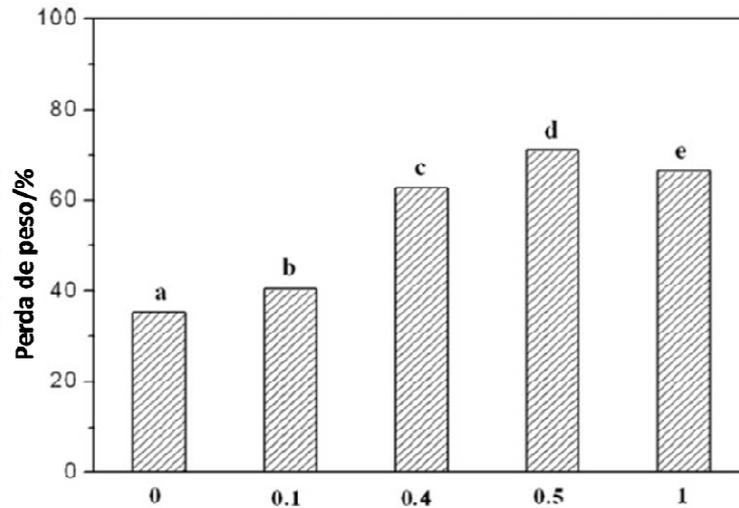


Figura 23: A diferença de perda de massa em relação a razão entre Vitamina C e TiO₂ (2wt%) após irradiação UV com intensidade de 1mW/cm²: (a) VC/TiO₂=0; (b) VC/TiO₂=0,1; (c) VC/TiO₂=0,4; (d) VC/TiO₂=0,5; (e) VC/TiO₂=1 [22].

Xu Zhao et al [20] também analisaram a concentração do modificador na superfície das partículas de TiO₂ em relação à atividade fotocatalítica da partícula. Neste caso o dopante foi o composto CuPc. Como é possível observar na Figura 24, também foi encontrado um valor ideal que, ultrapassado, a atividade fotocatalítica decai. Neste experimento o processo fotocatalítico foi realizado com irradiação solar.

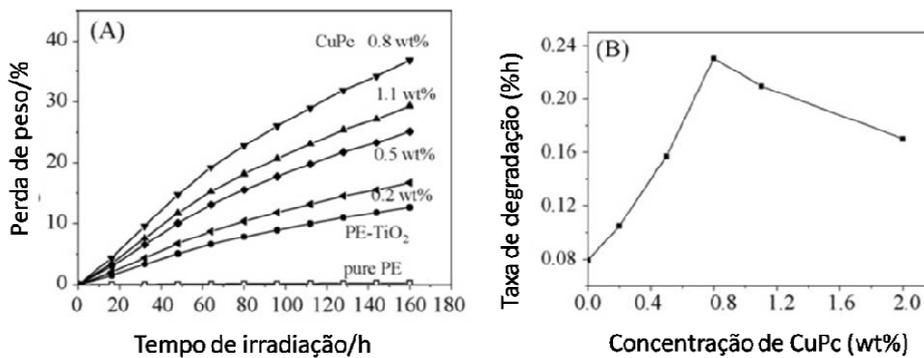


Figura 24: (A) Perda de peso dos filmes PE, PE-TiO₂ e PE-TiO₂/CuPc em várias concentrações durante a irradiação solar. (B) Taxa de degradação versus concentração do composto CuPc no compósito [20].

Os artigos discutidos até o momento [2, 4, 20, 21, 22] conseguiram melhorar a fotodegradação de filmes plásticos através de um processo de dopagem metálica na superfície das partículas do semiconductor. Os resultados são expressivos, pois a perda de peso dos filmes com o TiO₂ dopado é consideravelmente maior do que os filmes sem dopagem. Entretanto Xu Zhao [37]

conseguiu obter resultados muito bons em filmes com partículas de TiO_2 sem dopagem e com baixa porcentagem em peso de carga considerando o peso total da matriz polimérica. Os filmes produzidos continham 0,02, 0,1 e 1wt% em peso de cargas (P-25) que foram adicionadas uniformemente na solução de PE e solvente (no caso, ciclohexano, ver Tabela 3). Os filmes produzidos foram divididos em dois grupos com irradiações diferentes: o primeiro grupo foi exposto à irradiação solar e o segundo à irradiação com quatro lâmpadas UV (8 W) com uma intensidade de radiação de $1,0 \text{ mW/cm}^2$ em temperatura aproximada de 25°C .

Na Figura 25 está representada a porcentagem de perda de peso dos filmes expostos a irradiação ultravioleta e irradiação solar.

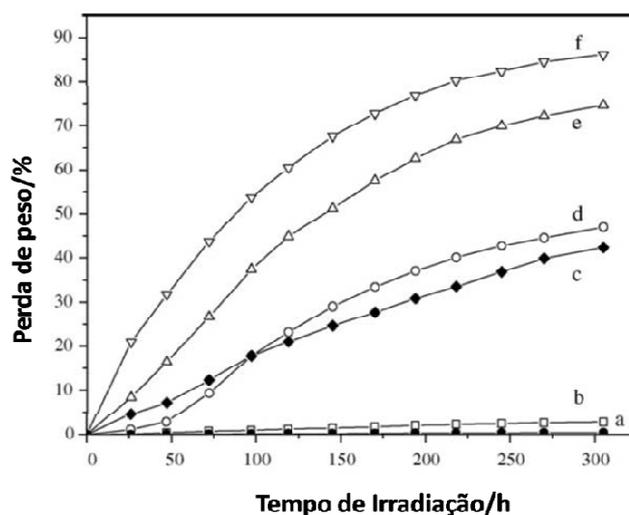


Figura 25: Perda de peso dos filmes de PE e PE-TiO₂. (a) PE sob radiação solar; (b) PE sob radiação UV; (c) PE-TiO₂ (1wt%) sob radiação solar; (d) PE-TiO₂ (0,02wt%) sob radiação solar; (e) PE-TiO₂ (0,1wt%) sob radiação UV (f) PE-TiO₂ (1wt%) sob radiação UV [37].

Comparando a perda de peso dos filmes expostos a radiação UV e radiação solar, é evidente que os expostos a UV perderam muito mais peso e, conseqüentemente, degradaram muito mais como pode ser observado na Figura 25 e na Figura 26. Isto está de acordo com os resultados comentados anteriormente.

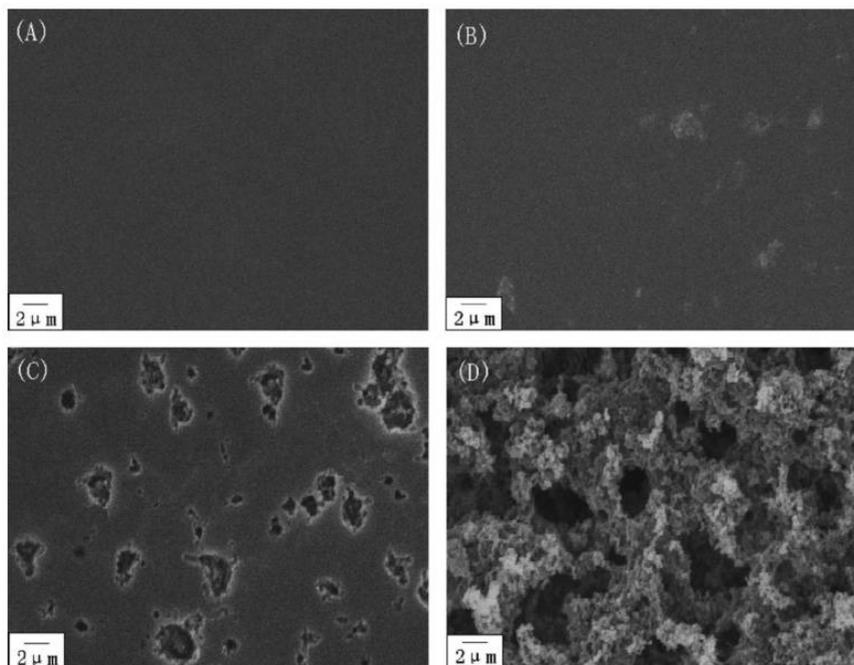


Figura 26: Imagens de MEV dos filmes: (a) PE-TiO₂ (1wt%) antes da radiação; (b) PE puro depois de 100h sob radiação UV; (c) PE-TiO₂ (1wt%) depois de 20hs sob radiação UV; (d) PE-TiO₂ (1wt%) depois de 100h sob radiação UV.

Apesar de o objetivo de dopar as partículas ser aumentar a faixa de absorção do semicondutor, podemos notar que os resultados até o momento estão sendo mais eficientes em caixas de luz com lâmpadas UV e menos eficientes em ambiente natural com luz solar.

Como foi comentado no início deste capítulo, outro aspecto importante que deve ser analisado durante a fotodegradação de nanocompósitos com matriz polimérica é a emissão dos gases gerados neste processo. Dentre os artigos estudados de fotodegradação de filmes reforçados com partículas de TiO₂, três deles mediram a concentração de gases liberados durante o processo de irradiação dos filmes. Jing Shang et al [21], por exemplo, mediram a quantidade de produtos voláteis liberados dos filmes de PS-TiO₂ e PS-TiO₂/CuPc. De acordo com a análise realizada a quantidade de componentes orgânicos voláteis liberados foi maior no filme PS-TiO₂/CuPc. No início da fotodegradação a geração de produtos voláteis é mais rápida e ao longo do tempo essa taxa de emissão é reduzida mantendo crescimento constante. (Vide Figura 27) [21].

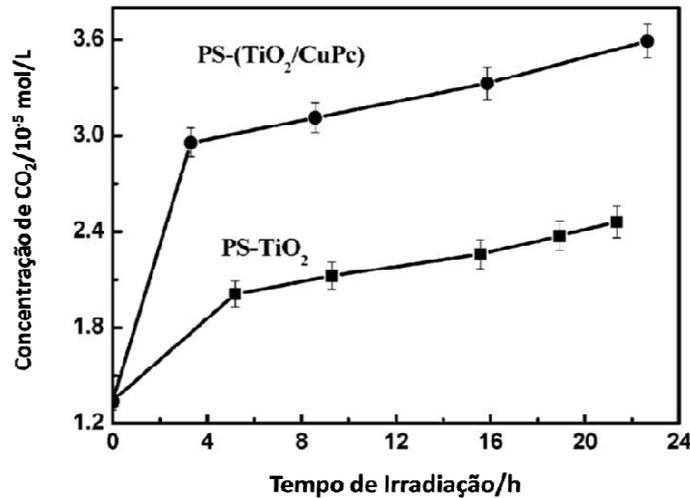


Figura 27: A concentração de CO₂ durante o período de irradiação que os filmes de de PS-TiO₂ e PS-TiO₂/CuPc ficaram expostos [21].

Xu Zhao et al [37] também analisaram a liberação de gases orgânicos dos filmes de PE e PE+TiO₂ (1wt%) durante a irradiação UV e concluíram que o tipo predominante é o CO₂. A concentração de CO₂ liberada por PE aumentou no início do processo e depois ficou constante, enquanto no filme de PE+TiO₂ (1wt%) a liberação de CO₂ aumentou continuamente durante todo o tempo da irradiação solar. Além disso, o filme de PE+TiO₂ (1wt%) liberou mais CO₂ do que o filme de PE durante todo o processo (Vide Figura 28).

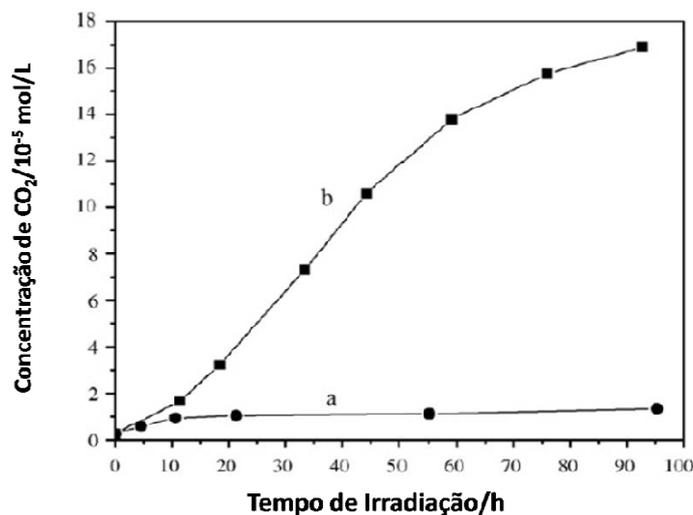


Figura 28: (a) PE, (b) PE+TiO₂ (1wt%) [37]

Em outro experimento o grupo do Xu Zhao et al [20] mediu a quantidade de CO₂ liberada em três tipos de filmes diferentes (PE-TiO₂/CuPc; PE-TiO₂ e PE) durante irradiação solar. Como nos trabalhos anteriormente citados, o filme com a

dopagem de CuPc liberou maior concentração de CO₂ ao longo do processo do que o PE-TiO₂ e PE (ver Figura 29).

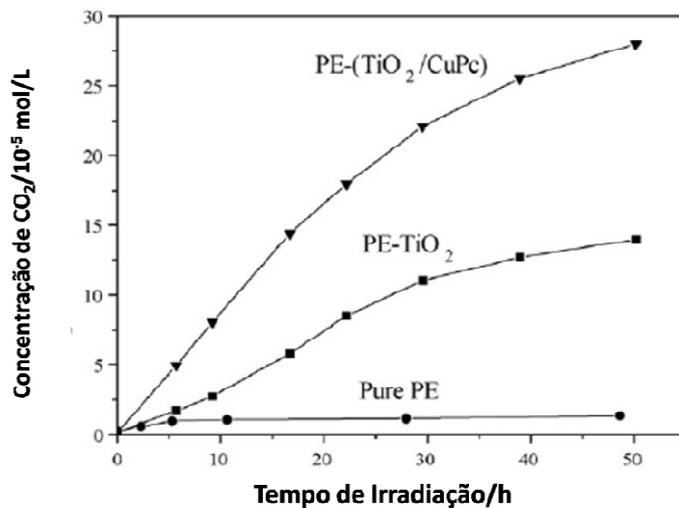


Figura 29: Concentração de CO₂ liberada dos filmes de PE-TiO₂/CuPc; PE-TiO₂ e PE durante o processo de fotodegradação com irradiação solar [20].

Os resultados demonstram que a concentração de CO₂ liberada durante o processo fotocatalítico é proporcional à degradação sofrida pelo material. Isso se explica pelo fato de que o CO₂ liberado é proveniente da perda de carbono do polímero [20].