



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química – Departamento de Química Inorgânica

Tese de Doutorado

**Atividade fotocatalítica de TiO_2 em matrizes de
siloxano**

Viviane Pacheco e Silva

Orientadora: Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida

Co-orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Campinas, 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

P115a Pacheco e Silva, Viviane.
Atividade fotocatalítica de TiO₂ em matrizes de siloxano / Viviane Pacheco e Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida.
Co-orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. TiO₂. 2. Siloxano. 3. Fotocatálise. I. Yoshida, Inez Valéria Pagotto. II. Jardim, Wilson de Figueiredo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Photocatalytic activity of TiO₂ in siloxane matrices

Palavras-chaves em inglês: TiO₂, Siloxane, Photocatalysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida (orientadora), Claudia Longo (IQ-UNICAMP), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP), Valdir Mano (DCNAT-UFSJ), Maria Cristina Canela Gazotti (GPQA-UENF)

Data de defesa: 08/04/2009

Dedico mais esta conquista, com profundo amor e admiração:

Aos meus pais, que sempre me apoiaram incondicionalmente e me
incentivaram a prosseguir.

Ao meu marido, Leandro, por estar ao meu lado, lutando comigo, com muito
amor e companheirismo.

Aos meus irmãos, minhas cunhadas e meus sobrinhos, por participarem
sempre da minha vida.

À minha melhor amiga Wicca, por me fazer mais feliz a cada dia.

AGRADECIMENTOS

- ❖ À Valéria, pela orientação e pelo exemplo de dedicação e amor ao trabalho.
- ❖ Ao Prof. Wilson, pela co-orientação e pelas enormes contribuições a esse trabalho.
- ❖ À Bel e à Carminha, pelas fundamentais colaborações ao trabalho, e pela agradável e divertida convivência diária.
- ❖ Ao Matheus Paschoalino e ao Rodnei Santos, pela ajuda e prestatividade.
- ❖ A todos os colegas e amigos do laboratório, pelo apoio, pela companhia, e por tornarem a execução desse trabalho muito mais alegre e prazerosa: Jú, Ciça, Fabby, Mari, Sabrina, Geovanna, Manu, Cassi, Emerson, Valdir, Dú, Jonathan, Rafael e Miguel.
- ❖ Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, por todos os serviços prestados.
- ❖ À CAPES, pelo auxílio financeiro.
- ❖ A todos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

07/10/1980, brasileira de Campinas, SP

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- ❖ *Mestrado em Química, Departamento de Química Inorgânica*

Título: “Compósitos elastoméricos de fibras curtas de sílica/silicona”

Orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida. Instituto de Química da UNICAMP, 2005

- ❖ *Licenciatura em Química*

Instituto de Química da UNICAMP, 2004

- ❖ *Bacharelado em Química*

Instituto de Química da UNICAMP, 2002

2. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- ❖ Participação no curso “*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*”, Instituto de Química da UNICAMP, 2007. Ministrado pelo Dr. Matthias Thommes, Quantachrome Instruments, EUA. Carga horária: 30 horas

- ❖ Participação no Programa de Estágio Docente II, na disciplina de Química Inorgânica Experimental, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química da UNICAMP, 2007

- ❖ Participação no Programa de Estágio Docente II, na disciplina de Química Inorgânica I, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química da UNICAMP, 2004

3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

3.1. Iniciação científica

- ❖ “*Preparação e intercalação de aminas em fenilarsenato de titânio lamelar*”

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi. Instituto de Química da UNICAMP, agosto/2000 a julho/2001

❖ “*Síntese de Filossilicatos de Zinco Aminados*”

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi. Instituto de Química da UNICAMP, agosto/1999 a julho/2000

3.2. Artigos completos publicados em periódicos

❖ Silva, V. P.; Paschoalino, M. P.; Gonçalves, M. C.; Felisberti, M. I.; Jardim, W. F.; Yoshida, I. V. P. Silicone rubbers filled with TiO₂: characterization and photocatalytic activity, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (1), 395-400, 2009.

❖ Silva, V. P.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Biogenic Silica Short Fibers as Alternative Reinforcing Fillers of Silicone Rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (1), 290-299, 2006.

❖ Goraieb, K., Lopes, A. S., Sato C. A., Segatelli, M. G., Silva V. P., Verzoto J. C., Bueno, M. I. M. S. Characterization of Portland cements by X-ray spectrometry allied to chemometrics, *Journal of Chemometrics*, 20 (11-12), 455-463, 2006.

❖ Silva, V. P.; Machado, H. D.; Yoshida, I. V. P.; Gonçalves, M. C. Characterization of biogenic silica microfibers with potential application as reinforcement fillers in polymeric matrixes, *Acta Microscopica*, v. 12 B-C, 117-118, 2003.

3.3. Patente

❖ Silva, V. P.; Jardim, W. F.; Yoshida, I. V. P. TiO₂ imobilizado em “ceramer” monolítico poroso derivado de siloxano, com atividade fotocatalítica para a fotodegradação de substâncias orgânicas e inorgânicas por fotocatalise heterogênea. Patente submetida à Agência de Inovação da UNICAMP - INOVA no dia 06 de abril de 2009.

3.4. Trabalhos completos publicados em anais de congressos

❖ Silva, V. P.; Paschoalino, M. P.; Jardim, W. F.; Yoshida, I. V. P. Photocatalytic activity of TiO₂-containing ceramic matrix composite, 2nd International Congress on

Ceramics, Verona, Itália, 2008. Proceedings, 2008. v. 1. p. 5-O19. Apresentação oral em inglês.

❖ Silva, V. P.; Rodrigues, M.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Compósito elastomérico de fibras curtas de sílica/silicona: propriedades mecânicas e morfologia, XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, Porto Alegre, RS, 2004. CD-Rom, 2004. p. 474-486.

3.5. Resumos expandidos publicados em anais de congressos

❖ Silva, V. P.; Paschoalino, M. P.; Jardim, W. F.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Characterization and evaluation of the photoactivity of fumed-TiO₂/poly(dimethyl)siloxane composites, 41^o Simpósio Internacional de Macromoléculas, MACRO, Rio de Janeiro, RJ, 2006. CD-Rom, 2006.

❖ Silva, V. P.; Machado, H. D.; Yoshida, I. V. P.; Gonçalves, M. C. Characterization of biogenic silica microfibers with potential application as reinforcement fillers in polymeric matrixes, XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, CSBMM, Caxambú, MG, 2003. Livro de resumos, 2003. p. M0306.

3.6. Resumos publicados em anais de congressos

❖ Silva, V. P.; Rodrigues, M.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Biogenic silica microfibers/silicone composite, II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, SBPMat, Rio de Janeiro, RJ, 2003. Livro de resumos, 2003. p. EP8.

❖ Silva, V. P.; Oliveira, V. S.; Airoidi, C. Preparação e Intercalação de Aminas em Fenilarsenato de Titânio lamelar, IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, SP, 2001. Livro de resumos, 2001. p. 97.

❖ Oliveira, V. S.; Silva, V. P.; Airoidi, C. Preparação, Caracterização e Intercalação de n-alquilaminas em Fenilfosfonato de Titânio, 24^o Semana Brasileira

de Química, SBQ, Poços de Caldas, MG, 2001. Livro de resumos, 2001. v. 24. p. QI046.

❖ Silva, V. P.; Fonseca, M. G.; Airoidi, C. Síntese e caracterização de Filossilicatos de Zinco Aminados, VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, SP, 2000. Livro de resumos, 2000. p. 77.

❖ Fonseca, M. G.; Silva, V. P.; Airoidi, C. Síntese, caracterização e reatividade de três filossilicatos de níquel aminados, XL Congresso Brasileiro de Química, Recife, PE, 2000. Livro de resumos, 2000. p. QT67.

4. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

❖ *Estágio: Rhodia Brasil Ltda., Paulínia - SP*

Centro de Pesquisas de Paulínia (CPP) - Laboratório de Físico-Química, área de desenvolvimento de produtos

Período: janeiro a dezembro de 2002

RESUMO

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE TiO₂ EM MATRIZES DE SILOXANO

Este trabalho relata a imobilização do TiO₂ em matrizes de siloxano, como alternativa ao emprego do TiO₂-pó em suspensão, para a fotodegradação de espécies orgânicas em solução aquosa, sob radiação UV-Vis ou radiação solar, tendo o ácido salicílico (AS) como modelo de poluente. Incorporou-se o TiO₂-pó em uma matriz elastomérica de silicona com grau de reticulação relativamente baixo, obtida a partir de goma de poli(dimetilsiloxano) de alta massa molar, obtendo-se compósitos elastoméricos na forma de monólitos. O TiO₂-pó também foi incorporado em uma matriz de silicona altamente reticulada, na presença de um agente porogênico, obtendo-se um compósito monolítico rígido e poroso, com características de “ceramer”. Sintetizou-se ainda o TiO₂ *in situ* na forma anatásio, por síntese hidrotérmica, empregando-se como matriz os compósitos contendo TiO₂-pó, e placas porosas de vidro. Comparando-se a eficiência dos compósitos elastoméricos com diferentes composições, frente à fotodegradação do AS, sugeriu-se que apenas os sítios de TiO₂ mais próximos da superfície iluminada tiveram acesso à radiação UV-Vis. Apesar das amostras com matriz elastomérica terem apresentado os maiores valores de sorção de AS, o material que apresentou a maior eficiência fotocatalítica sob radiação UV-Vis, superando inclusive o desempenho do TiO₂-pó, foi o compósito poroso contendo também o TiO₂ gerado *in situ*, provavelmente devido a sua maior área superficial. Os experimentos conduzidos com esse compósito sob radiação solar evidenciaram uma diminuição na porcentagem de fotodegradação do AS, provavelmente pela menor intensidade da radiação solar, em relação à lâmpada UV-Vis, associada ao efeito da atenuação da radiação no monólito. Observou-se um pequeno aumento na atividade fotocatalítica do TiO₂ com o aumento no tamanho dos cristalitos de anatásio sintetizados *in situ*, após o tratamento térmico das placas porosas de vidro a 600°C. Os resultados apresentados neste estudo sugerem grande potencialidade na imobilização do TiO₂ em matrizes de silicona, tanto pela incorporação do TiO₂-pó, quanto pela síntese *in situ* da fase anatásio.

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ IN SILOXANE MATRICES

This study reports the immobilization of TiO₂ in siloxane matrices, as an alternative to the use of TiO₂-powder in suspension, for the photodegradation of organic species in aqueous solution, under UV-Vis radiation or solar radiation, having the salicylic acid (SA) as model pollutant. TiO₂-powder was incorporated in an elastomeric silicone matrix with a relatively low crosslinking degree, obtained from a poly(dimethylsiloxane) gum with high molecular weight, giving rise to monolithic elastomeric composites. TiO₂-powder was also incorporated in a silicone matrix with a high crosslinking degree, in the presence of a pore forming agent, resulting in a hard and porous monolithic composite, with “ceramer” characteristics. TiO₂ in the anatase form was obtained *in situ*, by hydrothermal synthesis, on the previously prepared composites containing TiO₂-powder, and also on glass porous plates. Comparing the efficiency of the elastomeric composites with different compositions, in relation to the SA photodegradation, the results suggested that only the TiO₂ sites near the illuminated surface were accessed by the UV-Vis radiation. Although the samples with the elastomeric matrix presented the highest SA adsorption values, the porous composite containing the *in situ* obtained-TiO₂ presented the highest photocatalytic efficiency, with better performance than the TiO₂-powder, probably due to the high surface area of this material. When this porous composite was tested under solar radiation, the lower intensity of this radiation, in relation to the UV-Vis lamp, associated to the radiation attenuation effect in the monolith, promoted a decrease in the percentage of SA photodegradation. An increase in the size of the *in situ* obtained-anatase crystallites, promoted by the thermal treatment of the glass porous plates at 600°C, resulted in an increase in the photocatalytic activity of the TiO₂. The results presented in this study suggest a great potential in the immobilization of TiO₂ in silicone matrices, either by the incorporation of TiO₂-powder, as by the *in situ* synthesis of the anatase form.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE FIGURAS	xxi
1. Introdução	1
1.1. Fotoatividade do TiO ₂	1
1.2. Utilização do TiO ₂ em fotocatalise.....	6
1.3. Silicona como matriz polimérica para a incorporação de TiO ₂	13
2. Objetivos	18
3. Parte Experimental	19
3.1. Materiais de partida	19
3.2. Imobilização do TiO₂ em matrizes de siloxano	21
3.2.1. Incorporação do TiO ₂ -pó em compósitos elastoméricos, CE	21
3.2.2. Incorporação do TiO ₂ -pó em um compósito poroso, CP	22
3.2.3. Síntese hidrotérmica do TiO ₂	22
3.3. Caracterização dos materiais preparados	24
3.3.1. Termogravimetria (TG).....	24
3.3.2. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	24
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) ..	25
3.3.4. Ensaio de intumescimento	25
3.3.5. Área superficial e porosidade por adsorção de gás	25
3.3.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio	26
3.3.7. Difratometria de raios X (XRD).....	26
3.3.8. Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa.....	27
3.3.9. Avaliação da atividade fotocatalítica	27
3.3.9.1. Sob radiação UV-Vis	27
3.3.9.2. Sob radiação solar.....	29
4. Resultados e Discussão	30

4.1. Obtenção dos compósitos elastoméricos e porosos.....	30
4.2. Caracterização dos compósitos elastoméricos.....	32
4.2.1. Termogravimetria (TG).....	32
4.2.2. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	35
4.2.3. Ensaio de intumescimento	37
4.2.4. Análise morfológica.....	42
4.2.6. Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa.....	44
4.3. Caracterização dos materiais contendo TiO₂ sintetizado <i>in situ</i>.....	45
4.3.1. Termogravimetria (TG).....	47
4.3.2. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	51
4.3.3. Análise morfológica.....	52
4.3.4. Avaliação da porosidade dos materiais.....	57
4.3.4.1. Por adsorção de nitrogênio.....	57
4.3.4.2. Por intrusão de mercúrio	60
4.3.5. Difractometria de Raios X (XRD)	63
4.3.6. Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa.....	65
4.4. Avaliação da atividade fotocatalítica	68
4.4.1. Ensaio sob radiação UV-Vis.....	75
4.4.2. Ensaio sob radiação solar	84
5. Conclusões.....	87
6. Referências bibliográficas.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição resumida e código das amostras estudadas neste trabalho.	24
Tabela 2: Valores de coeficiente de intumescimento ($Q_{i(eq)}$), densidade de reticulação (n^{FR}) e massa molar média entre os nós da rede polimérica (M_C), obtidos a partir das medidas de intumescimento em tolueno.	41
Tabela 3: Valores de volume de poros e área superficial BET, para CPTiO ₂ 40 e CPTiO ₂ 40h.	59
Tabela 4: Valores estimados de espaçamento entre bandas (E_g) para as amostras estudadas.	68
Tabela 5: Valores médios de porcentagem de sorção e de fotodegradação, obtidos para as amostras deixadas no escuro ou sob radiação UV-Vis, respectivamente, juntamente com os valores de área superficial BET determinados pela técnica de adsorção de nitrogênio.	76
Tabela 6: Valores médios de porcentagem de sorção (escuro) e de fotodegradação (radiação UV-Vis), obtidos para a reutilização da amostra CPTiO ₂ 40h.	84
Tabela 7: Valores médios de porcentagem de sorção e de fotodegradação, obtidos para as amostras TiO ₂ -pó e CPTiO ₂ 40h, a partir dos ensaios sob radiação UV-Vis e sob radiação solar.	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrativo da estrutura cristalina de (a) anatásio e (b) rutilo.....	2
Figura 2: Esquema simplificado da fotoatividade na partícula do TiO_2 , adaptado da referência [24].	3
Figura 3: Micrografia obtida por TEM para a amostra de TiO_2 preparada por sol-gel, contendo uma mistura de anatásio e rutilo. A escala apresentada no canto inferior esquerdo é de 20 nm [23].	9
Figura 4: Modelo proposto no trabalho de Hurum [32] para explicar a alta atividade fotocatalítica de catalisadores contendo as fases anatásio e rutilo misturadas. Sendo h^+ : lacuna fotogerada; h_i : lacuna aprisionada; CB: banda de condução; VB: banda de valência.	10
Figura 5: Representação simplificada da estrutura molecular de um segmento da cadeia do PDMS.	13
Figura 6: Estruturas dos componentes das matrizes de silicóna.....	20
Figura 7: Esquema experimental utilizado nos ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica do TiO_2 nas amostras: (a) lâmpada UV-Vis, (b) placas de Petri.....	28
Figura 8: Curva termogravimétrica e derivada dessa curva para o PMMA.	31
Figura 9: (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivadas dessas curvas para o ER e os compósitos elastoméricos.	33
Figura 10: Esquema idealizado dos mecanismos de degradação do PDMS linear [94,95].	34
Figura 11: Curvas de módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura, para o ER e os compósitos elastoméricos.	36
Figura 12: Curvas de Q_i em função do tempo obtidas a partir das medidas de intumescimento do ER e dos compósitos elastoméricos em (a) tolueno e (b) solução aquosa de ácido salicílico.	39
Figura 13: Micrografias obtidas para a superfície das amostras: (a) ER; (b) $CETiO_28$; (c) $CETiO_222$; (d) $CETiO_227$; (e) $CETiO_240$	43
Figura 14: Espectros de absorvância UV-Vis para o TiO_2 -pó, o ER e os compósitos elastoméricos.	44

Figura 15: Esquema idealizado das reações de hidrólise e condensação envolvidas na síntese hidrotérmica do TiO_2 .	46
Figura 16: Curvas termogravimétricas para (a) ER e ERh, (b) $CETiO_240$ e $CETiO_240h$, (c) $CPTiO_240$ e $CPTiO_240h$.	48
Figura 17: Esquema idealizado da reação dos grupos Ti-OH com as cadeias de siloxano na matriz.	51
Figura 18: Curvas de módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura, para (a) ER e ERh, (b) $CETiO_240$ e $CETiO_240h$.	52
Figura 19: Micrografias obtidas para a superfície das amostras: (a) ER e (b-c) ERh.	53
Figura 20: Micrografias obtidas para a superfície das amostras: (a) $CETiO_240$ e (b-c) $CETiO_240h$.	54
Figura 21: Micrografias obtidas para a superfície das amostras: (a-b) $CPTiO_240$; (c) $CPTiO_240h$.	55
Figura 22: Micrografias obtidas para a superfície da PLh.	56
Figura 23: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras $CPTiO_240$ e $CPTiO_240h$.	58
Figura 24: Histogramas de volume de Hg normalizado em função do diâmetro de poros para (a-a') $CPTiO_240$ e (b-b') $CPTiO_240h$, sendo (a) e (b) obtidos na estação de baixa pressão, (a') e (b') na de alta pressão.	61
Figura 25: Histogramas de volume de Hg normalizado em função do diâmetro de poros para PLh, obtidos nas estações de baixa pressão (a) e alta pressão (a'), respectivamente.	62
Figura 26: Difrátogramas para (a) ER e ERh, (b) $CETiO_240$ e $CETiO_240h$; (c) $CPTiO_240$ e $CPTiO_240h$, (d) PLh, PLh400, PLh500 e PLh600.	64
Figura 27: Espectros de absorbância UV-Vis para: (a) ER e ERh; (b) $CETiO_240$ e $CETiO_240h$; (c) $CPTiO_240$ e $CPTiO_240h$; (d) PLh, PLh400, PLh500 e PLh600.	66
Figura 28: Esquema simplificado das reações possíveis para o mecanismo geral de fotocatalise por TiO_2 .	72

Figura 29: Esquema da reação das lacunas fotogeradas com o complexo Ti(IV)-salicilato mais reativo [92].	73
Figura 30: Esquema da sequência de reações possíveis para o mecanismo de fotodegradação do ácido salicílico via $\cdot\text{OH}$ [118].	74
Figura 31: Curvas de porcentagem de sorção e porcentagem de fotodegradação de AS em função do tempo, para o CETiO_2	78
Figura 32: Curva termogravimétrica e derivada dessa curva para o AS.	83

1. Introdução

1.1. Fotoatividade do TiO₂

Dióxido de titânio, TiO₂, tem sido objeto de inúmeros estudos nas últimas três décadas, em diferentes áreas, devido à extensa variedade de aplicações descrita para este material. Isso pode ser atribuído a algumas de suas propriedades, como natureza atóxica, elevada estabilidade química, custo de produção relativamente baixo, grande disponibilidade, e, principalmente, sua fotoatividade [1,2]. Entre as principais aplicações do TiO₂, pode-se destacar a sua utilização como pigmento branco nas indústrias de tintas e cosméticos [3-5], por exemplo, e também aquelas aplicações associadas a sua fotoatividade, como a geração de energia elétrica em células solares [1,6-9], a fotocatalise, empregada para a fotodegradação de substâncias orgânicas poluentes e bactérias [10-16], e ainda a super-hidrofilicidade fotoinduzida [1,17-20].

O TiO₂ pode ser encontrado nas formas amorfa ou cristalina. Quando cristalino, apresenta três formas cristalográficas: anatásio, rutilo e brucita, sendo que apenas as duas primeiras apresentam potencial de aplicação em fotocatalise [21,22]. A transformação de dióxido de titânio amorfo a anatásio, por tratamento térmico, se inicia na faixa de 100-150°C, obtendo-se a forma metaestável anatásio pura a 450-550°C. A forma cristalina estável rutilo geralmente se forma acima de 550°C. Em relação à estrutura cristalina, tanto anatásio quanto rutilo são constituídos de octaedros de TiO₆ como unidade estrutural básica, diferindo apenas quanto à disposição dessas unidades no retículo cristalino, conforme ilustrado no esquema da Figura 1, o que confere a essas formas cristalinas diferentes parâmetros de cela unitária e propriedades físico-químicas [23]. Já quanto à propriedade de fotoatividade, vale a pena salientar que o TiO₂ amorfo não é fotoativo, e que a forma cristalina anatásio é usualmente considerada a mais fotoativa [2].

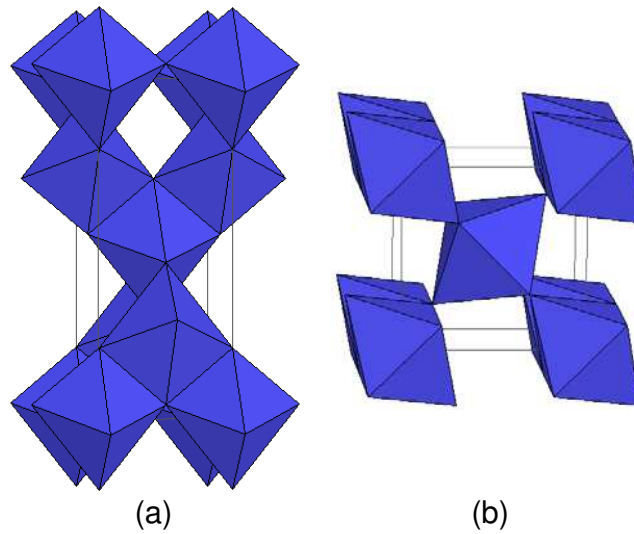


Figura 1: Esquema ilustrativo da estrutura cristalina de (a) anatásio e (b) rutilo.

De forma simplificada, a fotoatividade do TiO₂ ocorre quando esse semicondutor é irradiado com uma fonte luminosa de energia igual ou maior que seu espaçamento entre bandas (“band-gap”, E_g). A absorção de radiação com um comprimento de onda adequado promove a excitação de elétrons (e^-) para a banda de condução (BC) do TiO₂ e lacunas positivas (L^+) são geradas na sua banda de valência (BV). A eficiência da fotoatividade depende da competição entre o processo em que o elétron é promovido para a banda de condução e a recombinação e^-/L^+ , a qual inibe a fotoatividade do semicondutor, resultando na liberação de calor [2,24,25], conforme ilustrado no esquema simplificado da Figura 2.

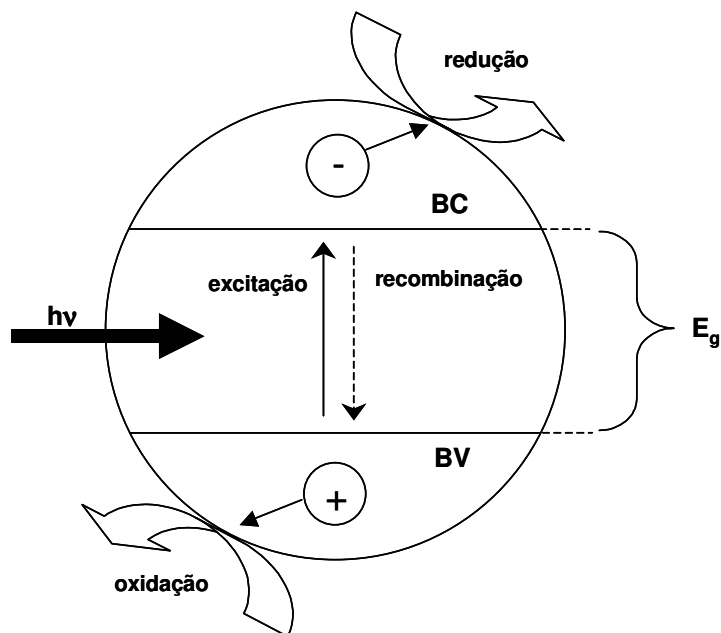


Figura 2: Esquema simplificado da fotoatividade na partícula do TiO_2 , adaptado da referência [24].

A grande limitação no uso do TiO_2 como um material fotoativo se deve ao seu alto valor de espaçamento entre bandas (anatásio: 3,2 eV; rutilo: 3,0 eV), que restringe a utilização da radiação solar apenas à região UV, que corresponde a cerca de 3-4% do espectro solar [2]. Uma forma de contornar esse problema é a sensibilização do TiO_2 com um corante, que pode ser ancorado a sua superfície por quimissorção ou fisissorção. Nesse caso, com radiação de comprimento de onda adequado, o corante, que absorve radiação na região do visível, é excitado e injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 , possibilitando as reações de redução na superfície desse semiconductor. Os corantes são então capazes de promover um deslocamento da banda de absorção do TiO_2 para comprimentos de onda maiores, expandindo a faixa de energia de excitação também para a luz visível [2,26]. No entanto, os corantes não são estáveis termicamente e fotoquimicamente, o que limita a sua aplicação. Deste modo, uma alternativa que vem sendo amplamente explorada para possibilitar a utilização da luz visível é a incorporação de espécies dopantes à

estrutura do TiO_2 , geralmente íons metálicos, por diversos métodos, dentre eles o sol-gel. Os dopantes introduzem novos níveis de energia entre as bandas de valência e de condução do TiO_2 , diminuindo o seu espaçamento entre bandas, o que resulta no deslocamento da banda de absorção desse semicondutor para regiões de menor energia [2].

Em células solares à base de TiO_2 , a conversão de energia solar em energia elétrica se baseia na fotoatividade desse semicondutor. As células fotoeletroquímicas geralmente são constituídas por um fotoeletrodo contendo um filme poroso de TiO_2 , depositado sobre um eletrodo de vidro recoberto com uma camada de um óxido condutor transparente, modificado por um corante fotossensibilizador. Esse fotoeletrodo é conectado a um contra-eletrodo, usualmente constituído de vidro recoberto com um óxido condutor, sendo a distância entre esses dois eletrodos preenchida com um eletrólito, responsável pelo transporte de cargas entre o fotoeletrodo e o contra-eletrodo. Então, sob a incidência de radiação solar, o corante é excitado, transfere elétrons para a banda de condução do TiO_2 , os quais atravessam o filme de dióxido de titânio, atingem o eletrodo e se difundem até o circuito externo. O circuito é fechado quando o corante é reduzido pela reação com o eletrólito [1].

A aplicação do TiO_2 como fotocatalisador para a degradação de substâncias orgânicas (inclusive bactérias), tanto em fase aquosa quanto gasosa, se baseia no mesmo mecanismo geral apresentado anteriormente. Entretanto, nesses casos, como a irradiação é feita na presença de H_2O e/ou O_2 , ou seja, em fase aquosa ou gasosa, as lacunas foto geradas podem reagir com as moléculas de água adsorvidas na superfície do óxido, ou ainda com os grupos hidroxila presentes nessa superfície, produzindo radicais hidroxila altamente oxidantes ($\cdot\text{OH}$). Já os elétrons foto gerados podem interagir com o O_2 adsorvido, produzindo $\text{O}_2^{\cdot-}$, e/ou com sítios de Ti(IV) , gerando Ti(III) . As espécies $\text{O}_2^{\cdot-}$ também podem ser produzidas quando o oxigênio adsorvido é reduzido nos sítios de Ti(III) . Em outras palavras, os elétrons e as lacunas podem gerar espécies ativas como $\cdot\text{OH}$, Ti(III) e $\text{O}_2^{\cdot-}$. Estas espécies, assim como as próprias lacunas, poderão então iniciar reações de oxidação e/ou redução

com as substâncias orgânicas adsorvidas ou próximas da superfície desse fotocatalisador [27,28].

No caso da degradação de bactérias, que também pode ser realizada em água ou em ambiente atmosférico, as espécies ativas $O_2^{\cdot-}$ e $\cdot OH$ atacam inicialmente a membrana externa das bactérias, causando a sua decomposição parcial, e então penetram na membrana citoplasmática, desorganizando-a e resultando na morte das células. Sunada e colaboradores [16] evidenciaram esse mecanismo estudando a degradação de *Escherichia Coli*, sob incidência de radiação UV-Vis, em contato com um filme de TiO_2 depositado sobre um suporte de vidro, preparado pelo método sol-gel e submetido a um tratamento térmico a $500^\circ C$ por 1 hora. Nesse caso, houve degradação total das células de *E. Coli* após 90 minutos de irradiação. A atividade bactericida do TiO_2 tem sido bastante explorada para diversas aplicações, dentre elas a fotoesterilização de azulejos de centros cirúrgicos, equipamentos e utensílios hospitalares, e também a descontaminação de águas e ambientes contendo as mais diversas bactérias.

Há ainda outro fenômeno que pode ocorrer quando o TiO_2 é irradiado com radiação UV-Vis denominado super-hidrofilicidade. Esse fenômeno se baseia na modificação da superfície do TiO_2 a partir da sua fotoatividade. Nesse caso, elétrons e lacunas positivas também são fotogerados, mas as lacunas reagem de uma forma diferente, uma vez que elas oxidam também os ânions O^{2-} da estrutura do TiO_2 . Então, átomos de oxigênio são ejetados, criando sítios vazios, que podem ser ocupados por moléculas de água, gerando grupos hidroxila adsorvidos na superfície do TiO_2 , que promovem um aumento significativo na hidrofilicidade dessa superfície. Outro aspecto interessante é que a super-hidrofilicidade e a fotocatalise podem ocorrer simultaneamente na superfície [1,20]. Apesar de ocorrerem por mecanismos diferentes, pode-se dizer ainda que a super-hidrofilicidade e a fotocatalise são fenômenos diretamente relacionados. Isso porque quanto maior o número de grupos hidroxila na superfície do TiO_2 , gerados a partir do fenômeno de super-hidrofilicidade, maior será sua atividade fotocatalítica, uma vez que grande parte das reações de oxidação/redução das moléculas orgânicas acontece a partir da espécie ativa $\cdot OH$.

Além disso, a remoção de substâncias orgânicas da superfície do TiO_2 , pela fotocatalise, restabelece a sua hidrofiliçidade [20]. Durante longos períodos de armazenamento no escuro, a superfície do TiO_2 tende a se tornar novamente hidrofóbica, evidenciando que essa é a situação mais estável, porém a hidrofiliçidade pode ser facilmente regenerada pela iluminação UV. Dois exemplos típicos de aplicação desse fenômeno são os vidros e espelhos retrovisores de carro recobertos por TiO_2 , que apresentam propriedades “antiembaçantes” e “autolimpantes”. O “embaçamento” de vidros ou espelhos acontece quando a umidade do ar se condensa, formando pequenas gotas de água nessas superfícies, que espalham luz. No entanto, quando esses vidros ou espelhos apresentam superfícies super-hidrofílicas, não há espalhamento de luz, uma vez que não há mais a formação de gotas, mas sim de um filme uniforme de água sobre elas [1]. Já o efeito “autolimpante”, causado pelo recobrimento com TiO_2 , pode ser explicado pela fácil remoção de “sujeira” dessas superfícies, que pode ser feita apenas com água de chuva, por exemplo, devido à fraca interação das espécies adsorvidas (geralmente orgânicas) com a superfície super-hidrofílica [20].

1.2. Utilização do TiO_2 em fotocatalise

Um dos principais fatores que afetam a fotocatalise é sem dúvida a cristalinidade do TiO_2 . Quando amorfo, esse fotocatalisador apresenta uma grande quantidade de imperfeições e irregularidades estruturais, que atuam como centros de recombinação e^-/L^+ , tanto superficiais quanto volumétricas, resultando num material sem atividade fotocatalítica [29]. Já entre as formas cristalinas do TiO_2 , mais especificamente entre as mais exploradas anatásio e rutilo, há um consenso na literatura em relação à maior fotoatividade da anatásio, mas as razões atribuídas a esse fato são divergentes [21,30].

Diferentemente dos demais artigos encontrados, Deng e seus colaboradores [30] avaliaram a atividade fotocatalítica de amostras de anatásio e rutilo, preparadas pelo método sol-gel a partir de diferentes precursores, apresentando tamanhos de

crystalitos similares (~ 40 nm), e valores de área superficial comparáveis, da ordem de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isso foi feito com o objetivo de se avaliar o efeito causado apenas pela diferença entre as estruturas cristalinas de anatásio e rutilo na atividade fotocatalítica dos catalisadores. Os resultados evidenciaram desempenhos similares para essas amostras, em relação à fotodegradação de metanol e benzeno em fase gasosa. As diferenças entre os arranjos cristalinos e também a pequena diferença entre os valores de espaçamento entre bandas de anatásio (3,2 eV) e rutilo (3,0 eV) não influenciaram de forma significativa a atividade dos fotocatalisadores. Em outras palavras, a diferença na atividade fotocatalítica entre as formas cristalinas anatásio e rutilo, observada na grande maioria dos trabalhos publicados, pode ser atribuída à diferença no tamanho de partículas, e, conseqüentemente, à área superficial desses materiais, já que a área superficial da anatásio é geralmente maior que aquela do rutilo, devido ao menor tamanho dos cristalitos. Durante a transformação da forma metaestável anatásio na forma cristalográfica estável rutilo por aquecimento, ocorre um colapso de cristalitos pequenos formando cristais maiores e mais bem definidos, diminuindo assim a quantidade de defeitos na estrutura cristalina e aumentando o tamanho de partículas, o que justifica a menor área superficial geralmente apresentada pela forma rutilo [31].

Outro aspecto relacionado ao polimorfismo do TiO_2 que tem gerado bastante discussão na literatura é o efeito sinérgico observado entre anatásio e rutilo, em amostras contendo ambas as fases misturadas, em relação à fotoatividade. Esse efeito foi inicialmente observado para a amostra de TiO_2 comercial mais utilizada, denominada *P25*, da Degussa, contendo uma razão anatásio/rutilo de 75/25, área superficial de $\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e tamanhos de cristalitos de ~ 25 e 94 nm, para anatásio e rutilo, respectivamente [23]. Como o *P25* tem apresentado uma atividade fotocatalítica excepcional para a degradação de uma grande quantidade de moléculas orgânicas, superando amostras contendo apenas a fase anatásio ou rutilo, ou até mesmo aquelas amostras contendo ambas as fases misturadas em outras proporções, têm surgido estudos investigando o efeito proporcionado pela mistura destas duas fases cristalinas, sempre comparando os resultados obtidos com o

desempenho apresentado pelo *P25*, também com o objetivo de atingir a eficiência dessa amostra ou ainda de superar essa boa atuação.

Wu e colaboradores [23] sintetizaram pelo método sol-gel amostras de TiO_2 contendo anatásio pura, rutilo puro e uma mistura de anatásio e rutilo em proporções similares àquelas do *P25*. Também foi preparada outra amostra a partir da mistura mecânica de 88% de anatásio e 12% de rutilo, com o objetivo de avaliar o efeito do contato entre as duas fases cristalinas na atividade do fotocatalisador. O catalisador preparado por sol-gel apresentou morfologia similar à do *P25*, avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo a micrografia apresentada na Figura 3, com uma parte das partículas de anatásio (menores) e de rutilo (maiores) formando aglomerados separados, e outra parte contendo partículas de anatásio e rutilo sobrepostas. Esse catalisador também apresentou atividade fotocatalítica comparável à do TiO_2 comercial, em relação à fotodegradação de hexano e metanol em fase gasosa. O desempenho da amostra preparada a partir da simples mistura mecânica de anatásio e rutilo ficou entre aqueles apresentados pelas amostras de anatásio e rutilo puros, evidenciando que não houve efeito sinérgico neste caso. Então, esse TiO_2 preparado por mistura mecânica foi disperso em água destilada, sob agitação por 1 hora, e seco à temperatura ambiente também por 1 hora, e a 120°C por 12 horas. Nesse caso, o efeito sinérgico foi observado, uma vez que a taxa de fotodegradação de hexano e metanol foi maior para esse fotocatalisador, se comparado àqueles com 100% de anatásio ou rutilo. Isso foi atribuído ao efeito da agitação em solução, que deve ter facilitado a dissociação dos aglomerados, aumentando o contato entre as nanopartículas de anatásio e rutilo. Essa mesma amostra ainda foi aquecida a 450°C por 3 horas, sendo que não houve alteração da composição das fases e da área superficial após o tratamento térmico. A atividade fotocatalítica então apresentada foi similar àquela do fotocatalisador preparado por sol-gel (anatásio + rutilo), evidenciando que o efeito sinérgico de anatásio e rutilo foi aumentado pelo aquecimento, que também deve ter favorecido o contato entre as fases cristalinas. Assim, os autores atribuíram esse efeito sinérgico ao contato direto entre as partículas de anatásio e rutilo, que pode ter facilitado uma transferência de

elétrons e lacunas entre essas fases cristalinas, reduzindo a recombinação das cargas fotogeradas e aumentando a eficiência da fotocatalise. No entanto, não foram apresentadas evidências dessa transferência de cargas entre as fases.

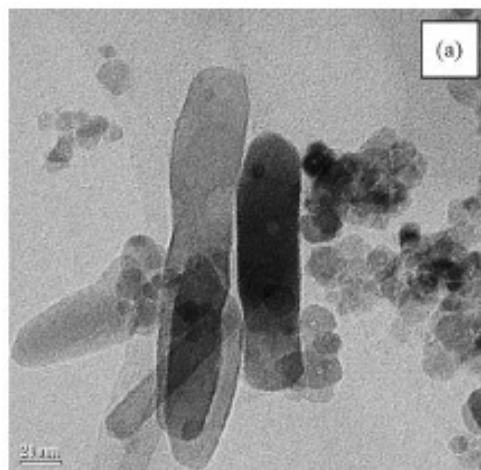


Figura 3: Micrografia obtida por TEM para a amostra de TiO_2 preparada por sol-gel, contendo uma mistura de anatásio e rutilo. A escala apresentada no canto inferior esquerdo é de 20 nm [23].

Também com o objetivo de se entender as causas do efeito sinérgico entre anatásio e rutilo, Hurum e colaboradores [32] investigaram os processos de separação de cargas em fotocatalisadores de TiO_2 contendo as duas fases cristalinas misturadas, pela técnica de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR). Os autores evidenciaram que o efeito sinérgico só ocorre quando há formação de aglomerados contendo cristalitos de anatásio e rutilo misturados, ou seja, quando existe um contato íntimo entre as superfícies desses cristalitos, a fim de facilitar uma transferência eletrônica eficiente entre essas fases cristalinas. Além disso, essa transferência eletrônica só se torna possível devido ao fato dos níveis energéticos dos sítios de aprisionamento de cargas na anatásio apresentarem uma energia menor que a banda de condução do rutilo, como pode ser observado no modelo apresentado na Figura 4.

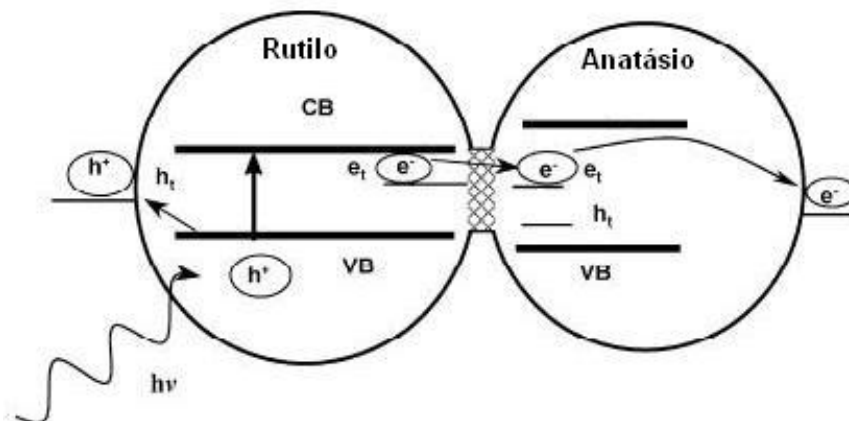


Figura 4: Modelo proposto no trabalho de Hurum [32] para explicar a alta atividade fotocatalítica de catalisadores contendo as fases anatásio e rutilo misturadas. Sendo h^+ : lacuna foto gerada; h_t : lacuna aprisionada; CB: banda de condução; VB: banda de valência.

Desta forma, o tamanho dos cristalitos de rutilo deve ser o menor possível, para se obter uma maior área superficial e uma menor diferença de tamanho entre os cristalitos de anatásio e rutilo, favorecendo o contato entre eles. Uma vez que pares e^-/L^+ são foto gerados nos cristalitos de rutilo, os elétrons que são aprisionados no interior desses cristalitos são transferidos para os sítios de aprisionamento nos cristalitos de anatásio, e, em seguida, para a superfície da anatásio, onde poderão iniciar reações de degradação de moléculas orgânicas adsorvidas. As lacunas positivas foto geradas na BV do rutilo podem migrar à superfície do rutilo para também reagirem com as espécies adsorvidas. Os autores sugerem que esse efeito promove uma efetiva separação das cargas, e, conseqüentemente, uma diminuição nas recombinações e^-/L^+ , aumentando consideravelmente a atividade fotocatalítica de catalisadores de TiO_2 contendo uma mistura das fases anatásio e rutilo. Vale salientar que os autores desconsideraram o fato de pares e^-/L^+ também poderem ser foto gerados nos cristalitos de anatásio, o que, provavelmente, minimiza o efeito positivo da separação de cargas nos cristalitos de rutilo, uma vez que o aumento na concentração de elétrons na anatásio pode aumentar a taxa de recombinação

nesses cristalitos. Entretanto, o balanço entre esses dois efeitos causados pela transferência de elétrons do rutilo para a anatásio deve resultar numa diminuição na taxa de recombinação e^-/L^+ , já que fotocatalisadores contendo ambas as fases misturadas geralmente apresentam um ótimo desempenho.

A adição de dopantes no retículo cristalino do TiO_2 é uma estratégia que vem sendo adotada também para inibir a recombinação e^-/L^+ , devido ao fato dos níveis energéticos introduzidos entre a banda de valência e a banda de condução do TiO_2 também poderem atuar como sítios aprisionadores de carga [33]. A máxima eficiência do processo de dopagem, em relação à inibição da recombinação, acontece quando uma das cargas do par e^-/L^+ é temporariamente aprisionada, enquanto a outra migra para a superfície para poder iniciar as reações com as moléculas adsorvidas. É importante que a carga antes aprisionada possa chegar em seguida à superfície para também reagir com as espécies poluentes. Assim, o aprisionamento da carga deve acontecer o mais próximo possível da superfície, a fim de diminuir o caminho que ela terá que percorrer quando recuperar a sua mobilidade, ao ser excitada termicamente, o que deve acontecer preferencialmente antes da geração de outro par e^-/L^+ dentro da mesma partícula. Já se a carga for aprisionada longe da superfície, o longo caminho que ela terá que percorrer favorecerá a sua recombinação com uma carga proveniente de outro par fotogerado, diminuindo a eficiência da fotocatalise. Entretanto, mesmo quando os dopantes atuam como sítios aprisionadores próximos à superfície do TiO_2 , uma alta concentração desses íons metálicos não é desejável. Quando a concentração de dopantes é alta, há uma grande probabilidade de tanto o elétron quanto a lacuna serem aprisionados, aumentando a chance dessas cargas se recombinarem no caminho até a superfície. Além disso, mesmo se apenas a lacuna positiva for aprisionada, por exemplo, uma alta concentração de espécies dopantes aumentará a probabilidade dessa lacuna ser aprisionada mais de uma vez no caminho, favorecendo a sua recombinação com elétrons provenientes de outros pares fotogerados. Portanto, pode-se dizer que existe uma concentração ótima de dopantes, que diminui com o aumento no tamanho de partículas do TiO_2 , uma vez que em partículas grandes, onde a

recombinação volumétrica é dominante, uma concentração baixa de dopantes minimiza a ocorrência de múltiplos aprisionamentos ao longo do caminho até a superfície [35]. Em outras palavras, dependendo da concentração adicionada, as espécies dopantes podem atuar tanto como sítios aprisionadores de carga, favorecendo a eficiência da fotocatalise, como também podem se comportar como centros de recombinação e^-/L^+ . A influência da concentração dos dopantes na atividade fotocatalítica do TiO_2 também foi avaliada no trabalho de Wang [34], que mostra um aumento na fotodegradação de Rhodamina-B, em solução aquosa e sob radiação UV, com o aumento na dose de íons estanho implantados por plasma no filme de TiO_2 , até uma concentração limite, a partir da qual a atividade fotocatalítica do filme começa a diminuir.

Enfim, a irradiação de partículas de TiO_2 apresenta um grande potencial de aplicação em fotocatalise, no tratamento e na descontaminação de águas [1,2,24,25,28,29,31,32,35-39], bem como na fotodegradação de poluentes orgânicos em fase gasosa [30,40-43]. No entanto, existem diversos problemas associados à utilização de fotocatalisadores na forma de partículas suspensas (pó) em água, como por exemplo, a formação de aglomerados, a sedimentação das partículas, e, principalmente, a difícil separação do fotocatalisador após o processo [38,44], a qual pode inclusive promover a perda desse material para o ambiente. O TiO_2 na forma de pó também não é interessante para aplicação na fotocatalise em fase gasosa para a purificação de ambientes, uma vez que essas partículas podem ser arrastadas pelos gases e absorvidas por respiração, causando problemas de saúde nas pessoas [42].

Uma alternativa que vem sendo amplamente explorada a fim de evitar esses problemas é a imobilização do TiO_2 sobre os mais variados suportes [45-48], como os vidros [49,50], que são os mais comuns, sendo os métodos de deposição de filmes de TiO_2 mais utilizados o "dip-coating" e o "spin-coating". Alguns trabalhos têm relatado a deposição de filmes de TiO_2 também sobre suportes poliméricos, como poliestireno [51], poli(tereftalato de etileno) [52,53], poli(metacrilato de metila) [54,55] e sílica [44]. Outra opção adotada por alguns pesquisadores é a incorporação do

TiO₂ na forma de pó em matrizes poliméricas, como poliéster ortoftálico [42], sendo encontrados pouquíssimos trabalhos utilizando silicona como matriz [39,42].

1.3. Silicona como matriz polimérica para a incorporação de TiO₂

Os poli(organoossiloxanos), ou siliconas, são polímeros sintéticos com cadeia principal inorgânica, constituída por ligações Si-O-Si, e grupos laterais orgânicos. Nesta classe de polímeros, o poli(dimetilsiloxano), PDMS, é o mais estudado e o de maior aplicabilidade, por apresentar propriedades únicas, como boa estabilidade térmica, alta hidrofobicidade, fracas interações intermoleculares, alta flexibilidade da cadeia principal, baixa temperatura de transição vítrea, alta permeabilidade a gases, e ainda permeabilidade seletiva a determinadas substâncias orgânicas [56,57]. A estrutura molecular do PDMS está representada de forma simplificada na Figura 5.

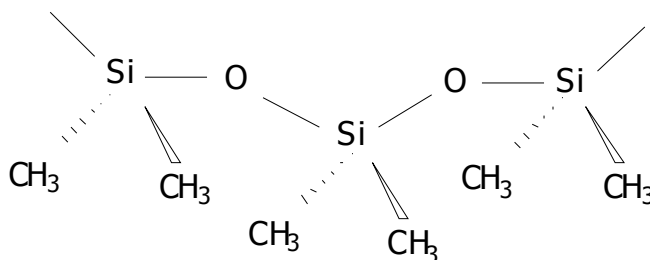


Figura 5: Representação simplificada da estrutura molecular de um segmento da cadeia do PDMS.

Na ausência de cargas e de reticulação das cadeias, as siliconas apresentam propriedades mecânicas relativamente pobres, não adequadas à utilização dessa classe de polímeros em muitas aplicações práticas [58]. Assim, cargas reforçantes são usualmente adicionadas a matrizes de silicona, com a finalidade de melhorar suas propriedades mecânicas, obtendo-se compósitos poliméricos.

Um material compósito deve satisfazer às seguintes condições: ser manufaturado; ser composto por duas ou mais fases fisicamente e/ou quimicamente distintas, com uma interface entre elas; e, ainda, deve possuir características diferentes daquelas apresentadas pelos componentes isolados [59]. Em geral, um compósito é constituído de uma fase contínua (matriz), e de outra fase (carga) que pode ser contínua, no caso de fibras longas, por exemplo, ou descontínua, no caso de partículas. Esta última fase pode ser classificada como carga reforçante ou inerte. As cargas reforçantes são adicionadas à matriz com a finalidade de conferir e/ou melhorar determinadas propriedades, sejam elas mecânicas, elétricas, magnéticas, entre outras [60]. Já as cargas inertes são muito utilizadas para diminuir os custos dos produtos, uma vez que têm pouca influência nas demais propriedades dos compósitos, podendo conferir, dependendo da natureza destas, principalmente um aumento no módulo de Young do compósito. Os compósitos são classificados de acordo com a natureza de sua matriz, sendo então designados como poliméricos, metálicos ou cerâmicos.

A composição carga/polímero afeta as propriedades de compósitos poliméricos. Quanto maior a quantidade de carga rígida na matriz polimérica, como SiO_2 ou TiO_2 , por exemplo, maior a rigidez do compósito resultante. Quando a carga está presente em grandes quantidades no compósito polimérico, a fase inorgânica pode passar a ser a fase contínua e o polímero a fase dispersa, obtendo-se assim um material usualmente denominado “ceramer”, com características de cerâmica, apesar de conter polímero na sua composição [61,62].

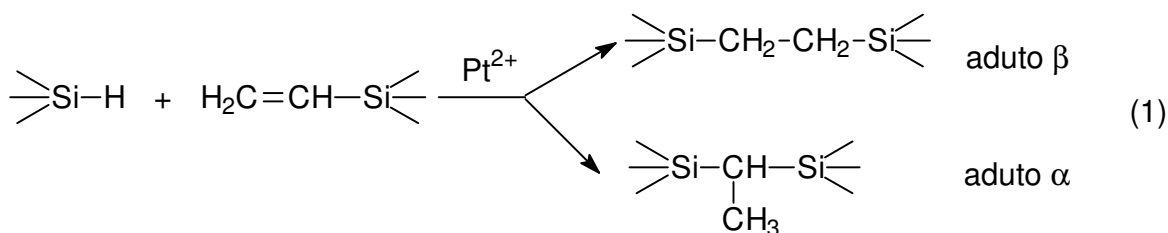
Em uma mesma matriz pode ser adicionado mais de um tipo de carga, dependendo da propriedade que se deseja para o compósito resultante. Existe uma grande quantidade de materiais que podem ser utilizados como cargas (reforçantes ou inertes) em compósitos de um modo geral. Entre as cargas particuladas, as inorgânicas são as mais utilizadas, devido ao baixo custo e à grande disponibilidade das mesmas, que podem ser obtidas tanto naturalmente quanto sinteticamente [60]. As partículas inorgânicas mais comumente empregadas são as sílicas, as argilas, o carbonato de cálcio, entre outras [63]. No caso das cargas particuladas orgânicas,

como o amido, por exemplo, apesar da vantagem de possuírem baixa densidade, há uma grande limitação no uso das mesmas, pelo fato de serem higroscópicas e apresentarem baixa estabilidade térmica.

Em compósitos poliméricos de silicona, as cargas reforçantes mais exploradas são as sílicas, devido as suas excelentes propriedades mecânicas. A sílica pode ser adicionada ao polímero de silicona previamente à etapa de reticulação, nas suas diversas formas particuladas (pirogênica, precipitada, quartzo, etc) [60], ou pode ser gerada *in situ* na matriz, pelo processo sol-gel, que envolve hidrólise e condensação de alcoxissilanos. Neste contexto, é importante salientar que o TiO_2 também tem sido usado como carga reforçante em compósitos poliméricos, com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas como dureza [64], módulo de Young e tensão na ruptura [65], por exemplo.

As propriedades das siliconas também são fortemente dependentes do grau de reticulação das cadeias, da natureza do reticulante, e das condições utilizadas no processo de cura ou reticulação. Quanto mais reticulada uma rede de PDMS, ou seja, menor a massa molar do segmento de cadeia linear entre os nós da rede, menor mobilidade terão as cadeias e mais rígido será o material. As rotas mais usuais de cura são: cura por condensação, por hidrossililação e cura induzida por peróxidos [66]. Na formação de redes poliméricas, os nós da rede são pontos de maior restrição de mobilidade das cadeias.

Na cura por hidrossililação, empregada neste trabalho, ocorre a “adição” da ligação Si-H a duplas ou triplas ligações, sendo o produto predominante (~ 80%) aquele resultante da adição β . Este processo é catalisado, frequentemente, por complexos de Pt, como descrito na Equação 1. Esta reação não envolve a formação de voláteis, e, portanto, a contração do material formado é mínima. Neste caso, a reticulação ocorre por pontes envolvendo $(\text{CH}_2)_n$ entre as cadeias de silicona.



Membranas elastoméricas derivadas de PDMS têm sido bastante utilizadas para a concentração de traços de substâncias orgânicas em água [67-70], e também para a separação pervaporativa de poluentes orgânicos em solução aquosa [71-74]. Em algumas situações, poluentes orgânicos no meio ambiente não podem ser determinados e/ou degradados sem a aplicação prévia de técnicas de concentração.

A permeação de uma substância através de uma membrana ocorre em três estágios: (1) sorção da substância na superfície da membrana, (2) difusão através da membrana e (3) dessorção na face oposta. O termo sorção é usado aqui para descrever a penetração e a dispersão iniciais das moléculas permeantes na membrana, englobando adsorção, absorção e incorporação nos vazios da rede [75]. Em membranas não-porosas ou densas, a permeação é governada por mecanismos de difusão e solubilização. Diferentes modelos são utilizados para descrever o mecanismo de permeação de substâncias orgânicas através de filmes poliméricos densos. Os principais são: teoria do estado ativado, modelo molecular e teoria do volume livre. A teoria do estado ativado considera que, no processo de difusão, o permeante caminha aleatoriamente no material, assumindo que cavidades de diferentes volumes são formadas e destruídas continuamente devido a flutuações térmicas. No modelo molecular, o coeficiente de difusão está relacionado com interações polímero-permeante e com a mobilidade das cadeias do polímero. Já a teoria do volume livre se baseia na idéia de que a mobilidade dos segmentos do polímero e das moléculas do permeante é determinada pela quantidade de volume livre na membrana polimérica [76].

Deste modo, com base no modelo molecular e na teoria do volume livre, a permeação de substâncias orgânicas em siliconas é facilitada, em relação aos polímeros orgânicos convencionais, devido à maior flexibilidade, mobilidade e volume livre das cadeias de silicona. Em função dessas características, a utilização de silicona como matriz para a incorporação do fotocatalisador TiO_2 pode então apresentar vantagens, em relação aos demais suportes ou matrizes usualmente empregados em fotocatalise heterogênea, como a alta permeabilidade a gases [57,77] e a algumas substâncias orgânicas [78-80], que podem favorecer a difusão de poluentes orgânicos entre as cadeias poliméricas, permitindo que alcancem os sítios fotoativos de TiO_2 . Além disso, a silicona é transparente à radiação na região do visível e ultravioleta próximo, apresentando inclusive maior resistência à degradação por radiação UV-Vis, em relação a polímeros orgânicos convencionais, o que pode permitir o acesso direto da radiação à superfície do fotocatalisador.

2. Objetivos

Considerando-se as informações apresentadas no item anterior, o objetivo deste trabalho foi imobilizar o TiO_2 em matrizes de siloxano, avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos e comparar o desempenho dos mesmos em relação à fotodegradação de ácido salicílico (AS) em solução aquosa, como uma alternativa à utilização do TiO_2 -pó em suspensão. Propôs-se ainda correlacionar a natureza da matriz utilizada na imobilização com o desempenho do material no processo de fotodegradação do AS. Para isto, foram traçadas as seguintes etapas:

- ❖ Incorporar o TiO_2 -pó em um elastômero de silicona obtido a partir de um poli(dimetilsiloxano) de altíssima massa molar, obtendo-se compósitos elastoméricos (CE) monolíticos com diferentes quantidades de TiO_2 ;

- ❖ Incorporar o TiO_2 -pó em um elastômero de silicona altamente reticulado, obtido a partir de poli(metilsiloxano) de massa molar relativamente baixa, em presença de um agente porogênico, obtendo-se um compósito monolítico rígido e poroso (CP), com características de “ceramer”;

- ❖ Obter o TiO_2 *in situ* na forma anatásio, por síntese hidrotérmica, empregando-se como matriz os compósitos CE, CP e placas porosas de vidro.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais de partida

❖ O dióxido de titânio (TiO_2) na forma de pó, de nome comercial *P-25*, com área superficial de $\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho médio de partículas de 21 nm, foi de procedência Degussa (Hanau-Wolfgang, Germany). Este material se apresenta na forma cristalina, contendo aproximadamente 75% e 25% das fases anatásio e rutilo, respectivamente [81].

❖ Matrizes de silicona: o poli(dimetilsiloxano), PDMS, empregado na preparação dos compósitos elastoméricos de silicona foi cedido pela Dow Corning (Hortolândia, Brasil). Esse polímero apresenta aspecto de goma e possui altíssima massa molar ($\sim 10^6 \text{ g mol}^{-1}$), contendo uma pequena quantidade de grupos vinila na cadeia lateral, numa razão molar $(\text{SiCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{O}):(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}) < 1:1000$. A cura da matriz de silicona nos compósitos elastoméricos foi feita por uma reação de hidrossililação, empregando-se para isso, além do PDMS de altíssima massa molar, o 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano (D_4V), e o poli(metilsiloxano) (PMS) com massa molar média de 2000 g mol^{-1} , ambos também cedidos pela Dow Corning, além do catalisador dicloro-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(II), de procedência ABCR (Karlsruhe, Germany). Já a matriz de silicona nos compósitos porosos foi obtida a partir de uma reação de hidrossililação apenas entre D_4V e PMS, empregando-se também o catalisador de platina, gerando uma rede de silicona mais rígida e altamente reticulada. As estruturas dos constituintes das matrizes de silicona se encontram na Figura 6.

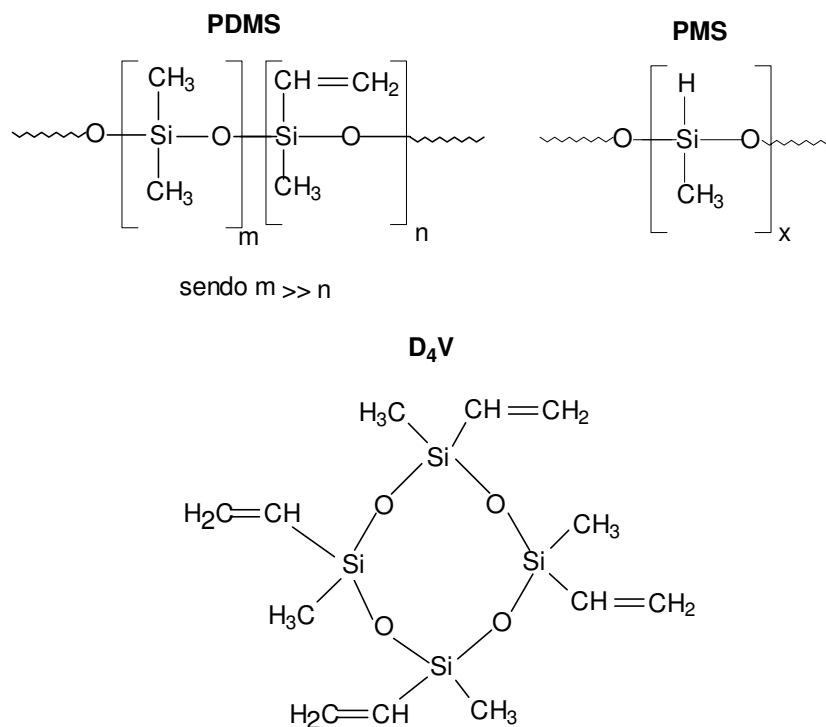


Figura 6: Estruturas dos componentes das matrizes de silicona.

- ❖ O poli(metacrilato de metila) (PMMA), com massa molar média de 120000 g mol⁻¹, empregado como agente formador de poros, por degradação térmica, foi de procedência Aldrich (Milwaukee, USA).
- ❖ As placas porosas de vidro borossilicato sinterizado foram adquiridas da Vidrolabor (Poá, Brasil). Essas placas circulares são usualmente utilizadas na confecção de cadinhos de Gooch. Especificações: 30 mm de diâmetro, 5 mm de espessura e porosidade média (40 a 100 μm).
- ❖ O tetra-n-butóxido de titânio (TBT) utilizado na síntese hidrotérmica do TiO₂ foi adquirido da Acros Organics (New Jersey, USA).
- ❖ A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada em relação à fotodegradação de ácido salicílico (AS), procedência Synth (Diadema, Brasil).

3.2. Imobilização do TiO₂ em matrizes de siloxano

3.2.1. Incorporação do TiO₂-pó em compósitos elastoméricos, CE

Os compósitos elastoméricos de silicona, na forma de monólitos, foram preparados variando-se a quantidade de TiO₂-pó na matriz em 8, 22, 27 e 40% em massa, sendo essa última quantidade o limite máximo de TiO₂-pó que foi possível incorporar na matriz de silicona. Vale ressaltar que a proporção volumétrica TiO₂-pó:silicona, mantendo-se a massa constante, é de aproximadamente 6:1.

Foram misturados o PDMS, o TiO₂-pó nas respectivas quantidades, o inibidor D₄V (1% em massa), o catalisador de platina (0,4% em massa), e, por último, o reticulante PMS (3% em massa). A mistura desses materiais ocorreu num misturador de 2 rolos Copé, durante 20 minutos, à temperatura ambiente. Após a mistura, as amostras foram reticuladas por uma reação de hidrossililação, utilizando-se a técnica de moldagem por compressão, em uma prensa hidráulica Parabor *PL350*, a 155°C e 225 kg cm⁻², por 10 min. A espessura do molde retangular de aço inoxidável utilizado, de 2 mm, determinou a espessura das amostras obtidas, que foram então cortadas em formato circular, com um diâmetro de 29 mm, para se ajustarem ao tamanho exato das placas de Teflon empregadas nos ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica do TiO₂. As amostras foram ainda submetidas a um tratamento pós-cura em estufa a vácuo a 120°C, por 48 horas, obtendo-se assim os compósitos elastoméricos denominados CETiO₂8, CETiO₂22, CETiO₂27 e CETiO₂40. Também foi preparada uma amostra-referência sem adição de TiO₂-pó, ou seja, contendo PDMS, inibidor, catalisador e reticulante. Após a mistura, o material foi curado e submetido ao tratamento pós-cura exatamente nas mesmas condições acima descritas, sendo denominado elastômero reticulado, ER.

3.2.2. Incorporação do TiO₂-pó em um compósito poroso, CP

O compósito poroso monolítico foi obtido a partir do aquecimento de um compósito de silicona previamente preparado, contendo PMMA como principal agente formador de poros. Inicialmente, foram misturados manualmente 40% em massa de TiO₂-pó, 10% em massa de PMMA, uma mistura de PMS e D₄V na proporção de 1:1 em massa, e 1% em massa do catalisador de platina. A matriz de silicona neste compósito foi formada por reação de hidrossililação entre o PMS e o D₄V. As misturas foram compactadas em uma prensa hidráulica (Marconi Equipamentos), a 70°C e ~ 80 MPa, durante 3 horas, em moldes circulares de aço inoxidável, obtendo-se compósitos com as mesmas dimensões dos compósitos elastoméricos (CE), diâmetro de 29 mm e espessura de 2 mm, porém mais rígidos.

Em seguida, esses compósitos previamente preparados foram aquecidos em um forno tubular de alumina *EDGCON 5P* (EDG Equipamentos), sob fluxo de ar sintético de ~ 100 mL min⁻¹, até uma temperatura suficiente para degradar todo o PMMA disperso na matriz de silicona. Esse processo envolveu aquecimento da temperatura ambiente até 450°C, a 2°C min⁻¹, com isoterma de 120 minutos nesta temperatura, seguida de resfriamento a 2°C min⁻¹ até a temperatura ambiente, obtendo-se assim um compósito rígido e poroso denominado CPTiO₂40.

3.2.3. Síntese hidrotérmica do TiO₂

A obtenção do TiO₂ *in situ* no elastômero reticulado ER, no compósito elastomérico CETiO₂40, no compósito poroso CPTiO₂40, e nas placas porosas de vidro PL foi efetuada por síntese hidrotérmica, adaptada do procedimento experimental descrito por Kamitakhara e colaboradores [82]. Os materiais obtidos tiveram a letra h adicionada à sigla inicial, sendo então denominados ERh, CETiO₂40h, CPTiO₂40h e PLh, respectivamente.

A síntese hidrotérmica se iniciou pela imersão dos materiais secos em TBT, em um recipiente fechado, os quais foram sonicados por 15 minutos e deixados

nesse recipiente por 24 horas. Em seguida, foram mergulhados em água desionizada quente (80°C), trocando-se a água quente diversas vezes durante um período de 48 horas. Após esse período, os materiais foram secos à temperatura ambiente por 24 horas, e em estufa a vácuo a 120°C, por mais 16 horas. Vale salientar que, antes da síntese hidrotérmica, as placas porosas de vidro foram previamente lavadas e sonicadas por 10 minutos, em um banho de ultrassom *Thornton* (240 W, Inpec Eletrônica SA), em cada um dos solventes: isopropanol, etanol, e, por último, em água desionizada. Então, elas foram secas em estufa a vácuo a 120°C por 8 horas, para em seguida serem submetidas à síntese. Com o objetivo de estudar a influência do tamanho dos cristalitos de anatásio na fotoatividade do TiO₂ sintetizado *in situ* nas placas porosas, estas foram ainda aquecidas a 400, 500 ou 600°C no forno tubular de alumina, sob fluxo de ar sintético, com rampas de aquecimento e resfriamento de 5°C min⁻¹ e isoterma de 120 minutos na temperatura final. Essas placas foram denominadas PLh400, PLh500 e PLh600, respectivamente.

Na Tabela 1 estão apresentados os códigos das amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 1: Composição resumida e código das amostras estudadas neste trabalho.

	Sem TiO₂	Com TiO₂-pó	Com TiO₂ sintetizado <i>in situ</i>	Com TiO₂-pó + TiO₂ sintetizado <i>in situ</i>
Matriz elastomérica de silicona	ER	CETiO ₂ 8 CETiO ₂ 22 CETiO ₂ 27 CETiO ₂ 40	ERh	CETiO ₂ 40h
Matriz rígida e porosa de silicona		CPTiO ₂ 40		CPTiO ₂ 40h
Placa porosa de vidro borossilicato			PLh PLh400 PLh500 PLh600	

3.3. Caracterização dos materiais preparados

3.3.1. Termogravimetria (TG)

O perfil de degradação térmica dos materiais foi analisado numa termobalança TA Instruments *TGA 2950*, numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹, sob fluxo constante de argônio.

3.3.2. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica das amostras elastoméricas foi realizada num equipamento Rheometric Scientific *DTMA V*, aplicando-se uma frequência fixa de 1 Hz, em um intervalo de temperatura de -135 a 40°C, com taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)

A análise morfológica da superfície dos materiais foi realizada num microscópio JEOL *JSM 6340F*, operando com voltagem de aceleração de 3 kV. Antes da análise, as amostras foram recobertas com uma fina camada de Au/Pd, empregando-se um metalizador modular de alto vácuo Baltec *MED 020*.

3.3.4. Ensaios de intumescimento

Os ensaios de intumescimento dos materiais elastoméricos foram efetuados em tolueno e em solução aquosa de ácido salicílico, a 25°C, segundo a norma ASTM D471 [83]. Os corpos de prova de dimensões aproximadas de (30 x 10 x 2) mm³ foram pesados previamente aos ensaios, utilizando-se 3 corpos de prova para cada composição, em cada um dos líquidos. As amostras foram imersas em 25 mL do líquido, e, em intervalos regulares, foram secas entre dois papéis de filtro, e imediatamente pesadas. A variação de massa das amostras em função do tempo foi determinada em uma balança analítica, até o equilíbrio de intumescimento. Após este período, os corpos de prova foram secos em estufa a vácuo a 50°C, por 24 h, sendo pesados em seguida. Vale ressaltar que os resultados apresentados constituem uma média dos 3 valores obtidos para cada composição.

3.3.5. Área superficial e porosidade por adsorção de gás

A área superficial específica, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros das amostras foram obtidos por meio da técnica de adsorção de nitrogênio, utilizando-se um equipamento Quantachrome Instruments *AUTOSORB*. A área superficial específica foi obtida das isotermas de adsorção usando o método de *Brunauer, Emmet and Teller* (BET) [84]. Os valores de tamanho médio de poros e de volume de poros foram calculados a partir da isoterma de dessorção, de acordo com

o método de *Barret, Joyner and Halenda* (BJH) [85], assumindo que todos os poros são cilíndricos e fechados em uma extremidade.

3.3.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosidade aberta do compósito rígido CPTiO₂40h e da placa PLh foi determinada utilizando-se um porosímetro de mercúrio Quantachrome Instruments *PoreMaster* com variação de pressão de intrusão de 20 a 33000 psi. O diâmetro do poro e a pressão estão relacionados entre si pela equação de Washburn [86], Equação (2):

$$P = - \frac{2 \gamma \cos\theta}{r_p} \quad (2)$$

em que P é a pressão, γ é a tensão superficial do mercúrio, θ é o ângulo de contato da superfície do sólido com o mercúrio, e r_p é o raio do poro.

O ângulo de contato entre a superfície do sólido e o mercúrio foi fixado em 140° e o valor empregado para a tensão superficial do mercúrio foi de 0,48 N m⁻¹. Previamente às análises, as amostras foram mantidas sob vácuo à temperatura ambiente em pressões da ordem de 67 Pa [87].

3.3.7. Difratometria de raios X (XRD)

A análise por difração de raios X foi efetuada num difratômetro Shimadzu *XRD6000*, operando com radiação CuK α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.3.8. Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa

Os espectros UV-Vis obtidos por reflectância difusa do TiO₂-pó e dos monólitos contendo TiO₂ imobilizado foram obtidos num espectrofotômetro Cary 5G UV-VIS-NIR, no intervalo de 200 a 800 nm, empregando-se Teflon como referência. No caso do TiO₂-pó, utilizou-se uma cela de quartzo de 1 mm de caminho óptico.

3.3.9. Avaliação da atividade fotocatalítica

3.3.9.1. Sob radiação UV-Vis

A atividade fotocatalítica do TiO₂ nas amostras foi avaliada em relação à fotodegradação de ácido salicílico em água, numa concentração de $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ [42], sob radiação UV-Vis, utilizando-se uma lâmpada de luz negra Sankyo de 30 W, com intensidade máxima de emissão em $\lambda = 365 \text{ nm}$, ligada a um reator Keiko FR401-226B. A escolha do ácido salicílico como modelo de poluente orgânico pode ser justificada pela facilidade de monitoramento dessa substância por espectroscopia UV-Vis, e pela existência de estudos prévios de sua fotodegradação em presença de dispersão do TiO₂ em água [88-92].

Os ensaios foram feitos sempre em duplicata para cada amostra, as quais foram colocadas em placas circulares de Teflon, com 2,9 cm de diâmetro interno, e recobertas com 5 mL da solução de ácido salicílico. As placas com as amostras e a solução de AS foram então deixadas sob a lâmpada (encostada nas placas) ou no escuro, por 6 h, sendo os ensaios no escuro feitos para avaliar o efeito de sorção do ácido salicílico na amostra. É importante salientar que o fenômeno de sorção engloba tanto a absorção quanto a adsorção [93], ou seja, todos os mecanismos envolvidos no processo de remoção da substância orgânica da solução aquosa, incluindo a difusão entre as cadeias poliméricas e adsorção nos sítios de TiO₂. Em cada ensaio, foram também deixadas sob a lâmpada 2 placas contendo apenas a solução de AS, a fim de quantificar o efeito de fotólise do ácido salicílico. Em todos

os ensaios realizados, a fotólise do ácido salicílico permaneceu por volta de 2%, sendo que esse valor já foi descontado dos valores que serão apresentados no trabalho. A Figura 7 ilustra o esquema experimental utilizado nos ensaios.

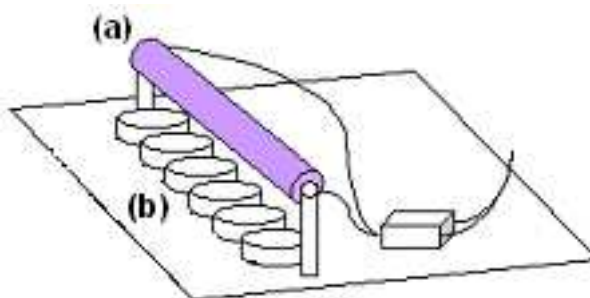


Figura 7: Esquema experimental utilizado nos ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica do TiO_2 nas amostras: (a) lâmpada UV-Vis, (b) placas de Petri.

Após o período de 6 h, a solução de AS em cada uma das placas foi transferida para uma proveta, e o volume completado com água desionizada até o volume inicial adicionado (5 mL), seguido de agitação. Finalmente, as soluções de AS foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, num espectrofotômetro HP 8453, na faixa de 200 a 800 nm, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Os valores de porcentagem de sorção e de fotodegradação foram obtidos monitorando-se a diminuição na concentração de AS em solução aquosa, no escuro ou sob radiação UV-Vis, respectivamente, a partir da relação entre os valores de absorvância do ácido salicílico em 297 nm. Vale a pena salientar que os valores de porcentagem de fotodegradação que serão apresentados nesse trabalho foram calculados descontando-se a porcentagem de sorção do AS. Os resultados apresentados são uma média dos valores obtidos para as análises em duplicata para cada amostra.

Esse ensaio para avaliação da atividade fotocatalítica também foi feito empregando-se o TiO_2 na forma de pó, em duplicata, sendo as suspensões preparadas numa concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ do TiO_2 em relação à solução de ácido

salicílico. A partir daí, seguiu-se exatamente o mesmo procedimento adotado para os monólitos, mas com a etapa adicional de filtragem do fotocatalisador após o término dos ensaios. A filtragem foi feita utilizando-se seringas acopladas a filtros Millipore com poros de 0,2 μm de diâmetro.

3.3.9.2. Sob radiação solar

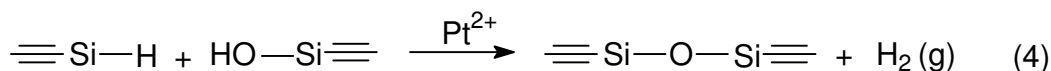
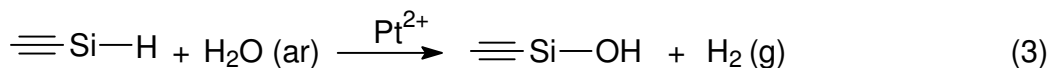
Os ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica do $\text{CPTiO}_2\text{40h}$ e do TiO_2 -pó sob radiação solar foram feitos seguindo-se o mesmo procedimento descrito para os experimentos sob a lâmpada UV-Vis. Esses ensaios foram realizados em um dia ensolarado, mas contendo muitas nuvens, no período das 10 h às 16 h, do horário de verão. A intensidade da radiação solar, em 365 nm, foi medida na mesma altura em que as amostras foram colocadas, a cada 1 h, utilizando-se um radiômetro Cole Parmer 9811-50. A intensidade média da radiação solar nesse período foi de 13 W m^{-2} .

4. Resultados e Discussão

4.1. Obtenção dos compósitos elastoméricos e porosos

Conforme já citado na parte experimental, a matriz de silicona nos compósitos elastoméricos foi obtida por reação de hidrossililação, que consiste em uma reação de adição de grupos Si-H a duplas ligações. Usualmente, compósitos de silicona apresentam características elastoméricas, devido à natureza das cadeias poliméricas. No caso dos compósitos elastoméricos preparados, esta característica é marcante, devido à alta massa molar ($\sim 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) do PDMS empregado, e à densidade de reticulação relativamente baixa das cadeias, a qual é consequência da composição da goma de PDMS, ou seja, da baixa quantidade de grupos vinila na cadeia lateral deste polímero.

Para os compósitos porosos, a reticulação da matriz de silicona também foi efetuada por hidrossililação, mas, nesse caso, entre PMS (2000 g mol^{-1}), que possui a função reativa Si-H em todos os seus meros, e D₄V, tetrafuncional, gerando um material altamente reticulado. Entretanto, apesar da presença do grupo funcional Si-H em todos os meros do PMS, com potencialidade para reagir com os grupos Si-CH=CH₂ do D₄V, dificilmente isso ocorre, provavelmente por impedimento estérico na aproximação do catalisador de platina. Nestas condições, grupos Si-H residuais podem promover as reações paralelas apresentadas nas Equações 3 e 4.



A combinação destas reações à hidrossililação contribuiu para uma alta densidade de reticulação nos compósitos porosos, deixando-os rígidos em comparação ao ER e aos compósitos elastoméricos, provenientes da goma de

PDMS. Além disso, a reação descrita na Equação 4 é susceptível de ocorrer também com grupos Ti-OH presentes na superfície das partículas de TiO₂.

A presença de PMMA nesse compósito permitiu ainda, por degradação térmica controlada, a obtenção de um monólito poroso, CPTiO₂40. O PMMA foi escolhido como agente porogênico por ser completamente degradado até 400°C, sob atmosfera oxidante, sem formação de resíduos orgânicos de degradação, que pudessem competir com o ácido salicílico nas reações de fotodegradação promovidas pelo TiO₂. A curva termogravimétrica apresentada na Figura 8 mostra o comportamento de degradação do PMMA, sob fluxo de ar sintético, que justifica a temperatura de 450°C empregada no tratamento térmico do compósito para a obtenção dos poros.

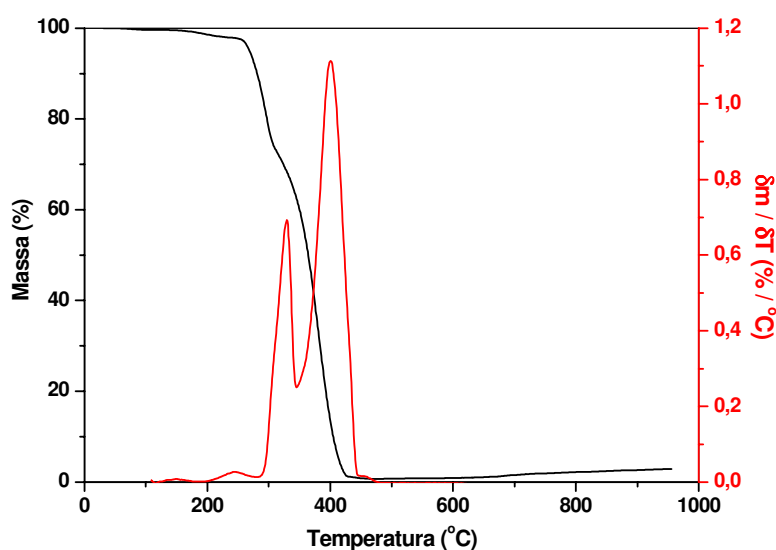


Figura 8: Curva termogravimétrica e derivada dessa curva para o PMMA.

Como o CPTiO₂40 foi preparado com o objetivo de servir como um suporte polimérico poroso para o TiO₂ sintetizado *in situ*, a caracterização desse material será feita juntamente com a caracterização do CPTiO₂40h e dos demais materiais obtidos após a síntese hidrotérmica do TiO₂. Por outro lado, os compósitos

elastoméricos foram caracterizados por técnicas usuais de caracterização de elastômeros, conforme discutido no próximo item.

4.2. Caracterização dos compósitos elastoméricos

4.2.1. Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica dos materiais elastoméricos foi avaliada por termogravimetria. As curvas termogravimétricas e as respectivas curvas derivadas, para o elastômero reticulado (ER) e os compósitos elastoméricos (CE), podem ser observadas nas Figuras 9 (a) e (b), respectivamente.

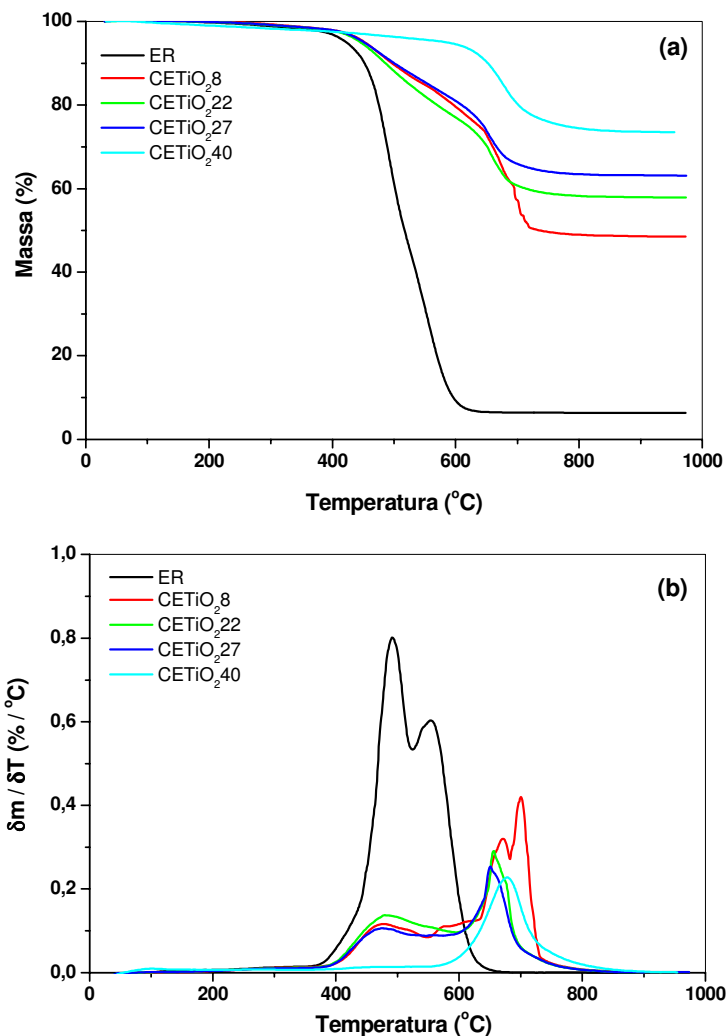


Figura 9: (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivadas dessas curvas para o ER e os compósitos elastoméricos.

Já é bem conhecido que a degradação térmica de cadeias lineares de PDMS com finais bloqueados, ou de elastômeros de PDMS com baixa densidade de reticulação, como o ER, sob atmosfera inerte, ocorre por despolimerização na faixa de 400-600°C, produzindo oligômeros cíclicos voláteis. A formação desses oligômeros cíclicos ocorre a partir de rearranjos intra e inter-cadeias envolvendo ligações siloxano (Si-O). O estado de transição resultante do ataque nucleofílico do oxigênio ao silício é a etapa determinante da degradação térmica, e pode ser

formado em qualquer ponto da cadeia polimérica, como ilustrado no esquema idealizado da Figura 10. A eliminação dos oligômeros, com conseqüente diminuição do tamanho da cadeia, pode acontecer indefinidamente, até que a estrutura do resíduo linear seja muito pequena para haver a ciclização, ocorrendo assim a evaporação destes fragmentos de cadeia [94,95].

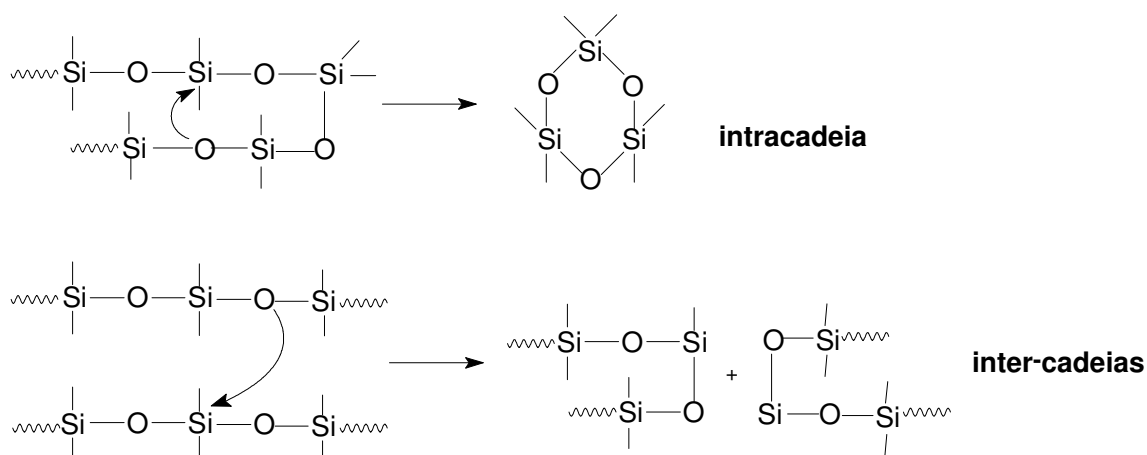


Figura 10: Esquema idealizado dos mecanismos de degradação do PDMS linear [94,95].

Esse mecanismo de termo-despolimerização pode ser associado à primeira etapa do processo de degradação dos materiais, que, no caso do ER, apresentou a temperatura correspondente ao máximo de velocidade de degradação, $T_{\text{máx}}$, em 475°C , como observado na Figura 9 (b). Já o segundo pico observado, com $T_{\text{máx}}$ em 554°C , pode ser relacionado ao processo de degradação das cadeias restantes, incluindo as cadeias laterais, que compete com o processo de ciclização das mesmas, levando à eliminação de fragmentos orgânicos voláteis, como CH_4 , C_2H_6 , dentre outros. Esse segundo pico também pode ser associado à degradação dos domínios da rede do PDMS com maior densidade de reticulação, que restringem a mobilidade das cadeias e dificultam os rearranjos intra e inter-cadeias [96].

A presença do TiO_2 na matriz de PDMS promoveu a ocorrência de múltiplos processos de degradação no caso dos compósitos elastoméricos. Esse comportamento pode ser atribuído a uma mudança nos mecanismos de degradação térmica do PDMS na presença do TiO_2 , que deve ter dificultado a ocorrência dos rearranjos intra e inter-cadeias na matriz. Para os compósitos elastoméricos, a quantidade de resíduos a $\sim 900^\circ\text{C}$ foi maior que a quantidade de TiO_2 adicionado à matriz de PDMS. Por exemplo, a amostra contendo 8% de TiO_2 produziu 49% de resíduos, enquanto aquela com 27% de TiO_2 resultou em 63%, sendo o excedente em relação à quantidade de TiO_2 associado à formação de SiC_xO_y [97]. Esses resultados reforçam a hipótese de mudança nos mecanismos de degradação da matriz. Além disso, o efeito de barreira exercido pelas partículas de TiO_2 na difusão de voláteis pode ter promovido o deslocamento dos principais processos de perda de massa dos compósitos para temperaturas maiores, quando comparados ao elastômero reticulado, e também a sobreposição dos diferentes processos.

4.2.2. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica importante na caracterização de elastômeros. Nesta técnica, uma pequena tensão é aplicada ao material, e a deformação resultante é medida em função da temperatura ou da frequência de oscilação. Podem-se obter então informações sobre os parâmetros dinâmico-mecânicos, isto é, o módulo de armazenamento (E'), que está relacionado à energia potencial armazenada, o módulo de perda (E''), relacionado à energia dissipada como calor quando o material é deformado, e a $\tan \delta$, que é a razão entre a energia dissipada e a armazenada (E''/E') [98].

As regiões onde a curva de módulo de armazenamento em função da temperatura apresenta pontos de inflexão estão associadas às transições apresentadas pelo material (transição vítrea, fusão, cristalização). As transições em polímeros são processos de relaxação em que o tempo de relaxação para o movimento de parte ou de toda a cadeia polimérica, para ser observado, deve ser

comparável com a escala de tempo do experimento. Muitos movimentos moleculares dão origem a transições ou a relaxações de diferentes tipos, sendo seus efeitos manifestados por anomalias no comportamento físico ou mecânico do material, ou pela absorção de energia pelo polímero [98].

As curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o elastômero reticulado (ER) e os compósitos elastoméricos estão apresentadas na Figura 11.

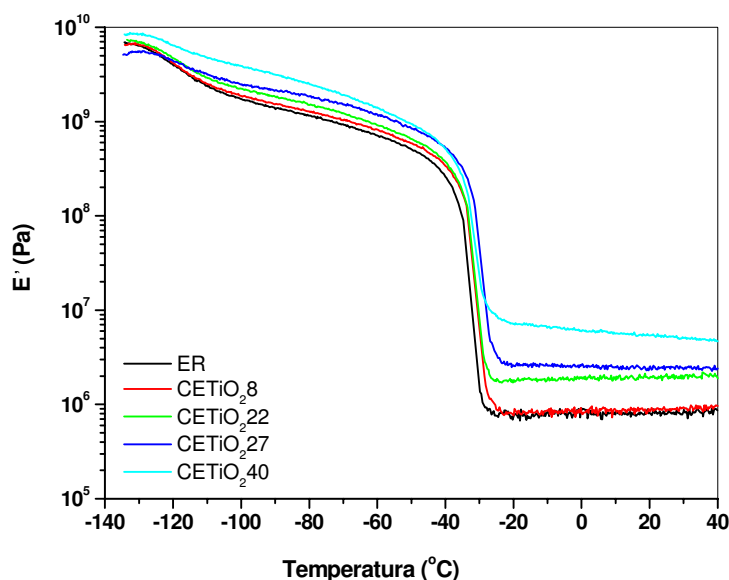


Figura 11: Curvas de módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura, para o ER e os compósitos elastoméricos.

Todas as curvas apresentaram um ponto de inflexão em aproximadamente -120 $^{\circ}\text{C}$, relacionado à transição vítrea, e outro mais acentuado em aproximadamente -40 $^{\circ}\text{C}$, atribuído à fusão dos cristalitos nesses materiais. Essas transições não foram afetadas pela presença do TiO_2 -pó, ou seja, a interação TiO_2 -PDMS não foi suficiente para perturbar a relaxação de uma quantidade relativamente grande de segmentos de cadeias desse polímero, responsáveis pelas transições observadas. Entretanto, observou-se um pequeno aumento no E' na faixa de $\sim -130^{\circ}\text{C}$ a -50°C

com o aumento na quantidade de TiO_2 nos compósitos, sugerindo um efeito de reforço promovido por esta carga, que foi mais pronunciado no patamar da região elástica. Já é bem estabelecido na literatura que a introdução de uma carga (fase rígida) numa matriz polimérica aumenta o módulo de armazenamento do material [99]. Então, apesar da diminuição na densidade de reticulação da matriz, com o aumento na quantidade de TiO_2 , contribuir para uma diminuição no E' na região elástica, esse efeito foi superado pela rigidez do TiO_2 incorporado na matriz elastomérica nos compósitos.

4.2.3. Ensaios de intumescimento

Quando imerso em um bom solvente, o elastômero tende a intumescer, incorporando o solvente nos vazios da rede polimérica, até atingir o equilíbrio de intumescimento, que pode ser determinado pelo balanço entre a pressão osmótica da rede polimérica e o estiramento das cadeias, que são forçadas a assumir uma conformação mais alongada. Assim, quanto maior a densidade de reticulação do polímero, menores serão os segmentos de cadeias entre os nós da rede, e, conseqüentemente, menor o intumescimento [100].

As medidas de intumescimento do elastômero reticulado e dos compósitos elastoméricos foram feitas em tolueno e em solução aquosa de ácido salicílico (AS). Tolueno foi usado com o objetivo de determinar a massa molar média entre os nós da rede (M_C) e a densidade de reticulação da rede polimérica (n^{FR}), que podem ser parâmetros físicos úteis na interpretação dos resultados dos ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica do TiO_2 nos materiais elastoméricos. A solução de ácido salicílico foi empregada a fim de se avaliar uma possível influência do intumescimento nesta solução na fotodegradação do AS.

Apesar de nos ensaios de intumescimento a dissolução do polímero no solvente ser mínima, uma vez que esses ensaios são geralmente efetuados em matrizes reticuladas, pode-se dizer que a interação polímero-solvente, e,

consequentemente, o intumescimento, serão mais efetivos quanto mais próximos forem os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente. Isso justifica a escolha do tolueno como solvente, que apresenta um parâmetro de solubilidade ($\delta = 8,9 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$) próximo àquele do PDMS ($\delta = 7,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$) [101].

Os valores de coeficiente de intumescimento (Q_i) para o elastômero reticulado e os compósitos elastoméricos em tolueno e na solução de ácido salicílico foram calculados utilizando-se a Equação 6. Como o intumescimento acontece na fase polimérica, os valores de Q_i foram calculados descontando-se a quantidade de TiO_2 presente em cada uma das amostras [100], em que m_i corresponde à massa da amostra intumescida, m_s à massa da amostra seca depois do intumescimento, α_{pol} e α_{carga} são a fração em massa do polímero e do TiO_2 na amostra, respectivamente.

$$Q_i = \frac{[m_i - (\alpha_{\text{carga}} m_s)]}{[\alpha_{\text{pol}} m_s]} \quad (5)$$

As curvas de Q_i em função do tempo para os ensaios em tolueno e na solução aquosa de AS estão apresentadas nas Figuras 12 (a) e (b), respectivamente. Observou-se nos dois casos um aumento no valor de Q_i com o aumento da quantidade de TiO_2 nos compósitos, apesar do intumescimento das amostras na solução de ácido salicílico ter sido muito baixo, como esperado, devido à baixa afinidade da matriz de silicona (hidrofóbica) pela solução aquosa. Entretanto, embora o intumescimento na solução aquosa de AS tenha sido baixo, pode ter ocorrido um efeito de pré-concentração do AS na matriz elastomérica de PDMS [67-70].

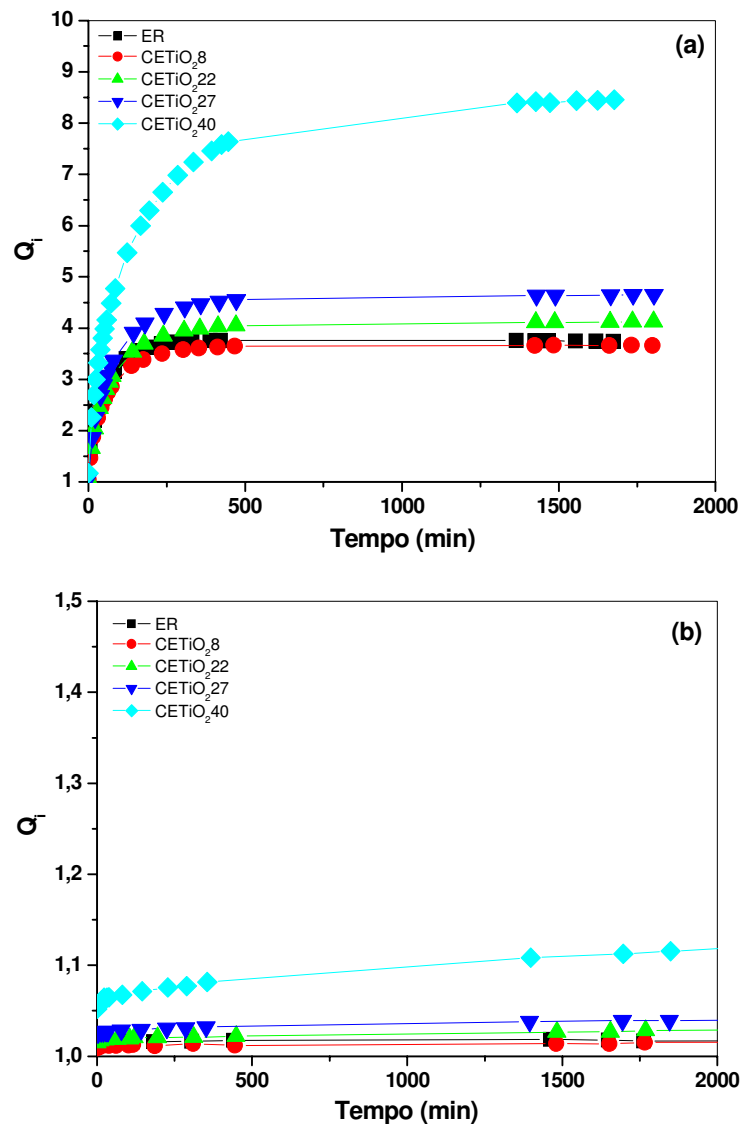


Figura 12: Curvas de Q_i em função do tempo obtidas a partir das medidas de intumescimento do ER e dos compósitos elastoméricos em (a) tolueno e (b) solução aquosa de ácido salicílico.

Com os valores de $Q_{i(eq)}$ obtidos a partir das medidas em tolueno, foram calculados também os valores de massa molar média entre os nós da rede polimérica (M_C), para cada uma das amostras [100], utilizando-se a equação de Flory-Rehner para uma rede polimérica tetrafuncional, Equação 6 [102]:

$$M_C = \frac{[-d_{pol} V_{sol} (\phi_{pol}^{1/3} - \phi_{pol} / 2)]}{[\ln(1 - \phi_{pol}) + \phi_{pol} + \chi \phi_{pol}^2]} \quad (6)$$

onde d_{pol} corresponde à densidade do polímero, V_{sol} ao volume molar do solvente, Φ_{pol} à fração volumétrica do polímero na massa intumescida, e χ ao parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins. Φ_{pol} foi calculada pela Equação 7 [102], onde $Q_{i(eq)}$ é o coeficiente de intumescimento no equilíbrio, e d_{sol} é a densidade do solvente a 25°C.

$$\frac{1}{\phi_{pol}} = 1 + Q_{i(eq)} \frac{d_{pol}}{d_{sol}} \quad (7)$$

Então, com o valor de M_C para cada uma das amostras, calculou-se a densidade de reticulação da rede polimérica (n^{FR}), a partir da relação expressa na Equação 8 [102].

$$n^{FR} = \frac{d_{pol}}{M_C} \quad (8)$$

Os valores de M_C e n^{FR} obtidos estão apresentados na Tabela 2. Os resultados mostraram que um aumento na quantidade de TiO_2 nos compósitos promoveu uma diminuição na densidade de reticulação da matriz, com consequente aumento nos valores de M_C e $Q_{i(eq)}$. Isso pode ser explicado pela ocorrência de reações de condensação entre os grupos $Ti-OH$ presentes na superfície do TiO_2 e os grupos $Si-H$ nas cadeias do reticulante (Equação 9), que reduziram a disponibilidade destes últimos para as reações de reticulação da matriz. Além disso, quanto maior a

quantidade de TiO₂, maiores as restrições físicas às reações de hidrossililação entre o PDMS e o reticulante.

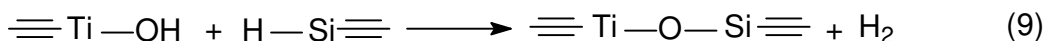


Tabela 2: Valores de coeficiente de intumescimento ($Q_{i(\text{eq})}$), densidade de reticulação (n^{FR}) e massa molar média entre os nós da rede polimérica (M_c), obtidos a partir das medidas de intumescimento em tolueno.

Amostra	$Q_{i(\text{eq})}$	$n^{\text{FR}} (10^{-4} \text{ mol cm}^{-3})$	$M_c (\text{g mol}^{-1})$
ER	$3,74 \pm 0,00$	1,8	$5,2 \cdot 10^3$
CETiO ₂ 8	$3,67 \pm 0,01$	1,8	$5,2 \cdot 10^3$
CETiO ₂ 22	$4,12 \pm 0,02$	1,4	$6,6 \cdot 10^3$
CETiO ₂ 27	$4,66 \pm 0,01$	1,2	$7,4 \cdot 10^3$
CETiO ₂ 40	$8,46 \pm 0,01$	0,4	$21,9 \cdot 10^3$

Os dados na Tabela 2 sugerem ainda que a incorporação de 8% de TiO₂ na matriz de PDMS não foi suficiente para alterar significativamente a densidade de reticulação da matriz. A menor densidade de reticulação da matriz no compósito CETiO₂40 justifica a sua escolha para a síntese hidrotérmica do TiO₂, uma vez que a maior massa molar entre os nós da rede de silicóna nesse caso poderia favorecer a inclusão e a nucleação do TiO₂ *in situ* nos vazios desta rede. Além disso, de acordo com o modelo de permeação descrito na Introdução, o maior volume livre no caso do CETiO₂40, que está associado à maior mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas na matriz com maior massa molar entre os nós da rede, poderia favorecer a permeação das moléculas de ácido salicílico, e o acesso dessa espécie orgânica aos sítios fotoativos de TiO₂ incorporados na matriz elastomérica de silicóna.

4.2.4. Análise morfológica

A morfologia da amostra ER e dos compósitos elastoméricos foi examinada por FESEM, sendo as micrografias obtidas para a superfície desses materiais apresentadas na Figura 13.

A micrografia (a) para o ER mostrou uma superfície lisa, característica de siliconas, mas com uma grande quantidade de fissuras, evidenciando a baixa resistência mecânica da amostra de PDMS reticulado, sem a adição de cargas.

Nas micrografias obtidas para os compósitos elastoméricos (b-e), foi possível observar em todas elas a distribuição do TiO_2 -pó por toda a matriz, o qual pode ser identificado pelos pontos pequenos e brancos (de brilho mais intenso), com a formação de aglomerados de partículas de TiO_2 , recobertos pela matriz de silicona. No caso do compósito CETiO₂40, a micrografia (e) mostrou que, apesar da proporção volumétrica relativamente grande de TiO_2 , de aproximadamente 6:1 (TiO_2 :polímero), o PDMS ainda se constitui como a fase contínua (matriz) nesse compósito. Para todos os compósitos elastoméricos, foi evidente o efeito de reforço promovido pela adição do TiO_2 -pó na matriz de silicona, evidenciado pela ausência de fissuras.

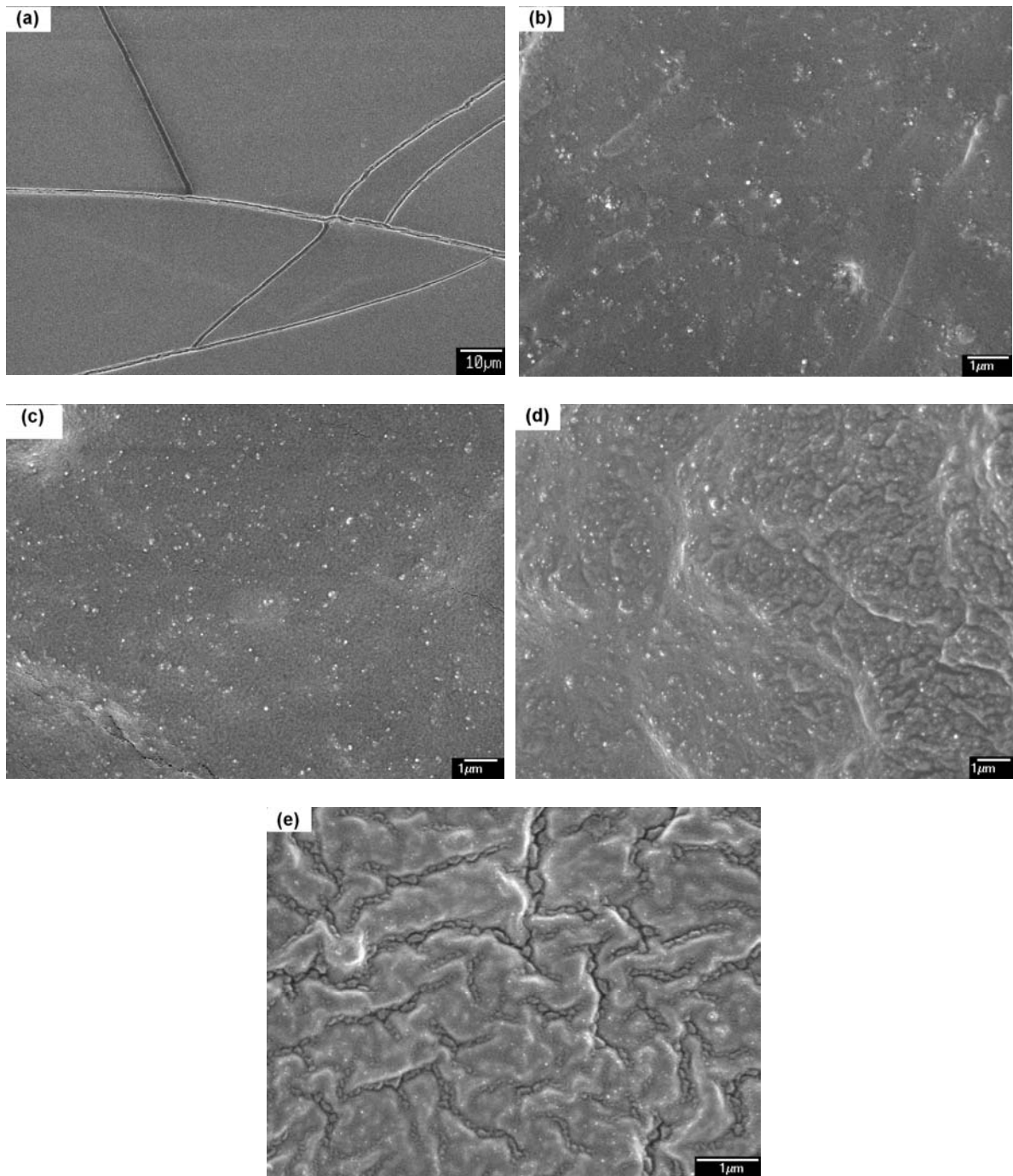


Figura 13: Micrografias obtidas para a superfície das amostras: (a) ER; (b) CETiO₂8; (c) CETiO₂22; (d) CETiO₂27; (e) CETiO₂40.

4.2.6. Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa

Os espectros UV-Vis, obtidos por reflectância difusa, para o TiO₂-pó, o ER e os compósitos elastoméricos, estão apresentados na Figura 14.

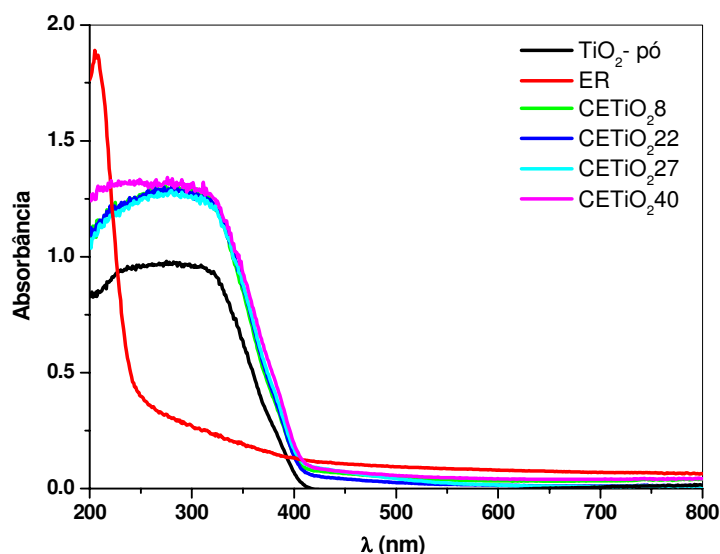


Figura 14: Espectros de absorbância UV-Vis para o TiO₂-pó, o ER e os compósitos elastoméricos.

O espectro para o TiO₂-pó mostrou o pico de absorbância típico do TiO₂ na faixa de aproximadamente 200 a 400 nm, que também foi observado nos compósitos elastoméricos, como esperado. Já o espectro para o ER revelou uma pequena absorbância na região de aproximadamente 250 a 400 nm, atribuída à matriz de PDMS, que explica a maior intensidade da absorbância dos compósitos nessa região, quando comparados ao TiO₂-pó. O aumento na quantidade de TiO₂-pó não promoveu diferenças significativas na absorbância dos compósitos, como esperado, já que a reflectância é um fenômeno superficial, que, no caso de monólitos, não é influenciado pela quantidade de TiO₂ incorporado no interior desses materiais.

4.3. Caracterização dos materiais contendo TiO₂ sintetizado *in situ*

A síntese hidrotérmica do TiO₂ *in situ* foi feita no ER, nos compósitos CETiO₂40 e CPTiO₂40, e nas placas porosas de vidro. Como foi constatado para os compósitos elastoméricos que a sorção e a fotodegradação acontecem principalmente nas primeiras camadas da superfície dos monólitos, a síntese hidrotérmica foi o método escolhido para enriquecer a superfície, principalmente as camadas próximas da superfície, bem como os poros dos materiais estudados, com uma fonte adicional de TiO₂ anatásio. Além disso, objetivou-se tornar a superfície dos monólitos mais hidrofílica, favorecendo assim a molhabilidade dessa superfície pela solução aquosa de AS, e, conseqüentemente, a sorção do AS nas amostras. Vale lembrar que o intumescimento dos compósitos elastoméricos hidrofóbicos na solução aquosa de AS foi muito baixo, como observado na Figura 12 (b).

Por intumescimento, foi possível introduzir TBT nos vazios da rede polimérica do ER e do CETiO₂40, e preencher os poros do CPTiO₂40, dando origem, por síntese hidrotérmica, a TiO₂ anatásio entre as cadeias de silicóna, ou nos poros do último compósito, como ilustrado no esquema idealizado da Figura 15.

4.3.1. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas para as amostras ER, ERh, CETiO₂40, CETiO₂40h, CPTiO₂40 e CPTiO₂40h estão apresentadas na Figura 16.

Pode-se dizer que a presença do TiO₂ sintetizado *in situ* promoveu alterações nos mecanismos de degradação térmica da matriz apenas no ERh, de maneira semelhante ao que foi observado quando o TiO₂-pó foi adicionado à matriz de sílica, nos compósitos elastoméricos. O deslocamento do principal processo de perda de massa no ERh para temperaturas maiores, quando comparado ao ER, Figura 16 (a), também pode ser atribuído ao efeito de barreira exercido pelo TiO₂ na difusão de voláteis.

Para os compósitos, a síntese do TiO₂ *in situ* não influenciou de forma significativa o comportamento de degradação da matriz. Entretanto, a quantidade de resíduos a 900°C apresentada pelos compósitos porosos, Figura 16 (c), de ~ 94%, evidenciou a natureza predominantemente inorgânica da matriz nestes materiais, típica de um “ceramer”, devido à degradação parcial da sílica durante o tratamento térmico efetuado para a geração de poros nesses compósitos.

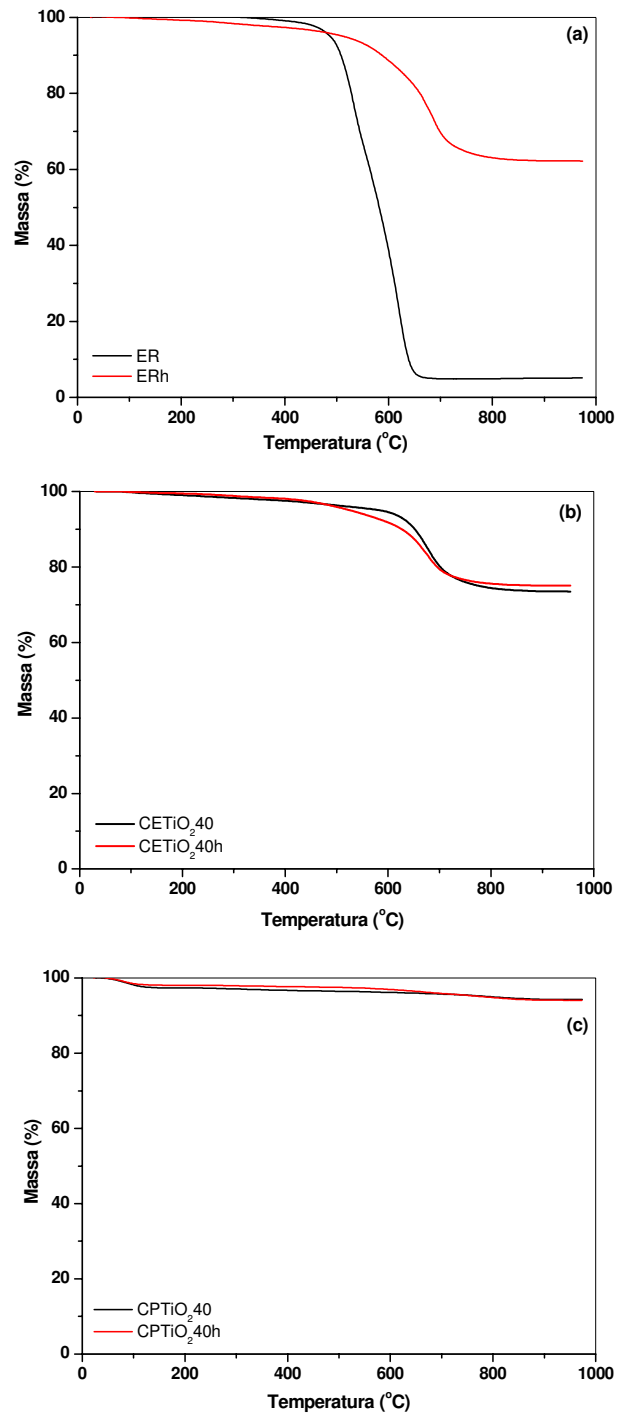
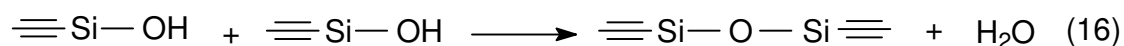
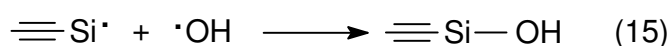
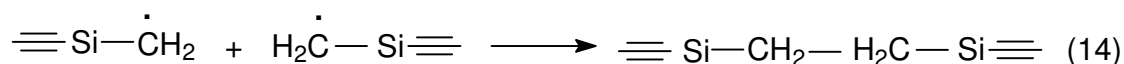
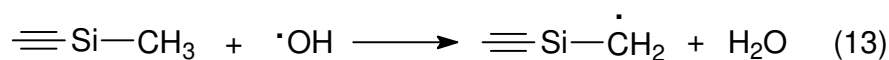
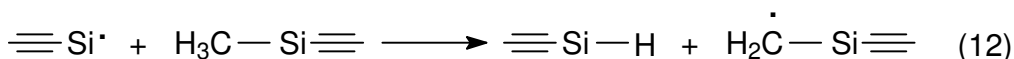
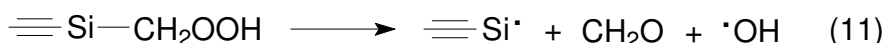


Figura 16: Curvas termogravimétricas para (a) ER e ERh, (b) CETiO₂40 e CETiO₂40h, (c) CPTiO₂40 e CPTiO₂40h.

O tratamento térmico efetuado a 450°C, sob atmosfera oxidante, além de promover a formação dos poros nos compósitos CPTiO₂40 e CPTiO₂40h, degradou parcialmente os grupos CH₃ presentes na rede polimérica, formada a partir da reação de PMS com D₄V, além dos grupos CH₂CH₂ das pontes geradas pela reação de hidrossililação. A degradação termo-oxidativa de siliconas lineares se inicia na faixa de 300-350°C, quando o O₂ radicalar presente no ar pode promover a oxidação dos grupos Si-CH₃, formando peróxidos e hidroperóxidos, conforme a reação ilustrada na Equação 10, a qual pode também ser estendida aos grupos CH₂ [103].



Os peróxidos podem então se decompor, gerando formaldeído e radicais hidroxila e silila, Equação 11, os quais podem reagir com os grupos orgânicos laterais das cadeias de silicona, conforme Equações 12 e 13, levando à formação de outros radicais. Esses radicais podem promover a reticulação das cadeias, através de pontes de carbossilano, Equação 14. Os radicais hidroxila e silila podem ainda se recombinar, formando grupos silanóis, conforme Equação 15. Os silanóis sofrem reações de condensação, levando à formação de siloxano, o que também contribui

para a reticulação do polímero, liberando água como subproduto, como demonstrado na Equação 16. Os principais produtos voláteis das reações de degradação termo-oxidativa das siliconas são monóxido de carbono e água, mas com pequenas quantidades de dióxido de carbono, formaldeído, metanol, além de traços de ácido fórmico [103].

Assim, pode-se dizer que essas reações radicalares promoveram reações de reticulação das cadeias, que contribuíram para a maior rigidez apresentada pelos compósitos porosos, em relação ao ERh e aos compósitos elastoméricos.

A diferença na quantidade de resíduos a 900°C antes e após a síntese hidrotérmica para os compósitos elastoméricos (Figura 16 (b)) e porosos (Figura 16 (c)) poderia ser outra evidência da presença do TiO₂ sintetizado *in situ*. Entretanto, não foram observadas diferenças significativas na porcentagem de resíduos para esses materiais, que pudessem ser associadas ao TiO₂ gerado pela síntese hidrotérmica. Provavelmente, os grupos Ti-OH presentes na superfície do TiO₂ sintetizado *in situ* atuaram como nucleófilos e interagiram com os átomos de silício das cadeias de siloxano, formando interfaces covalentes Ti-O-Si, e resultando na cisão das cadeias, conforme o esquema idealizado na Figura 17. Essas reações devem ter favorecido a degradação térmica da matriz, uma vez que contribuíram para a fragmentação das cadeias, diminuindo assim a quantidade de resíduos de SiC_xO_y a 900°C, em relação aos compósitos antes da síntese hidrotérmica. Dessa forma, a pequena quantidade de TiO₂ sintetizado *in situ* nesses materiais, que certamente permaneceu como resíduo a 900°C, foi contrabalançada pela diminuição na quantidade de SiC_xO_y residual, fazendo com que a porcentagem total de resíduos permanecesse praticamente a mesma após a síntese hidrotérmica nos compósitos. Vale a pena ressaltar que essas reações de fragmentação das cadeias de siloxano, promovidas pelos grupos Ti-OH presentes na superfície do TiO₂ sintetizado *in situ*, também devem ter ocorrido na amostra ERh.

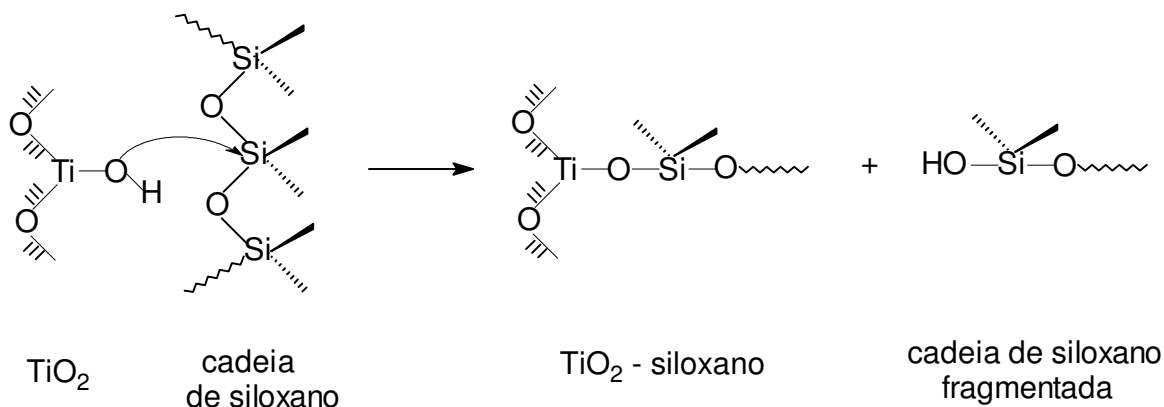


Figura 17: Esquema idealizado da reação dos grupos Ti-OH com as cadeias de siloxano na matriz.

É importante salientar que esse efeito não foi significativo quando o TiO₂-pó foi incorporado na matriz de silicona, nos compósitos elastoméricos sem o TiO₂ sintetizado *in situ*. Provavelmente, isso pode ser atribuído à menor disponibilidade dos grupos nucleófilos Ti-OH no caso do TiO₂-pó, devido à ocorrência das reações de condensação mostradas anteriormente na Equação 9, entre os grupos Ti-OH presentes na superfície do TiO₂ e os grupos Si-H nas cadeias do PMS, que inclusive reduziram a disponibilidade destes últimos para as reações de reticulação da matriz.

4.3.2. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os materiais elastoméricos que foram submetidos à síntese hidrotérmica, ERh e CETiO₂40h, estão apresentadas nas Figuras 18 (a) e (b), respectivamente. Essas curvas mostraram um aumento no E' na região elástica, em relação aos respectivos precursores, ER e CETiO₂40, evidenciando um efeito de reforço no elastômero, promovido pelo TiO₂ gerado *in situ* nesses materiais.

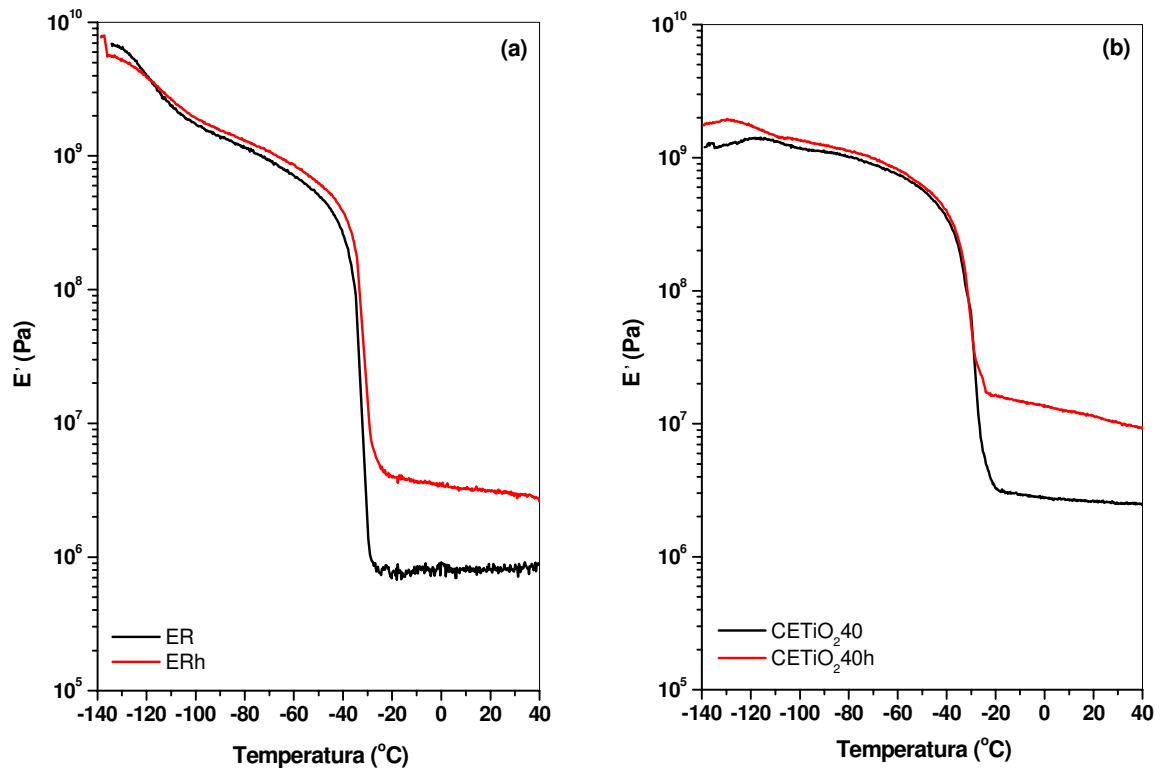


Figura 18: Curvas de módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura, para (a) ER e ERh, (b) CETiO₂40 e CETiO₂40h.

4.3.3. Análise morfológica

As micrografias obtidas por FESEM para a superfície das amostras estudadas, com e sem o TiO₂ sintetizado *in situ*, estão apresentadas nas Figuras 19-22.

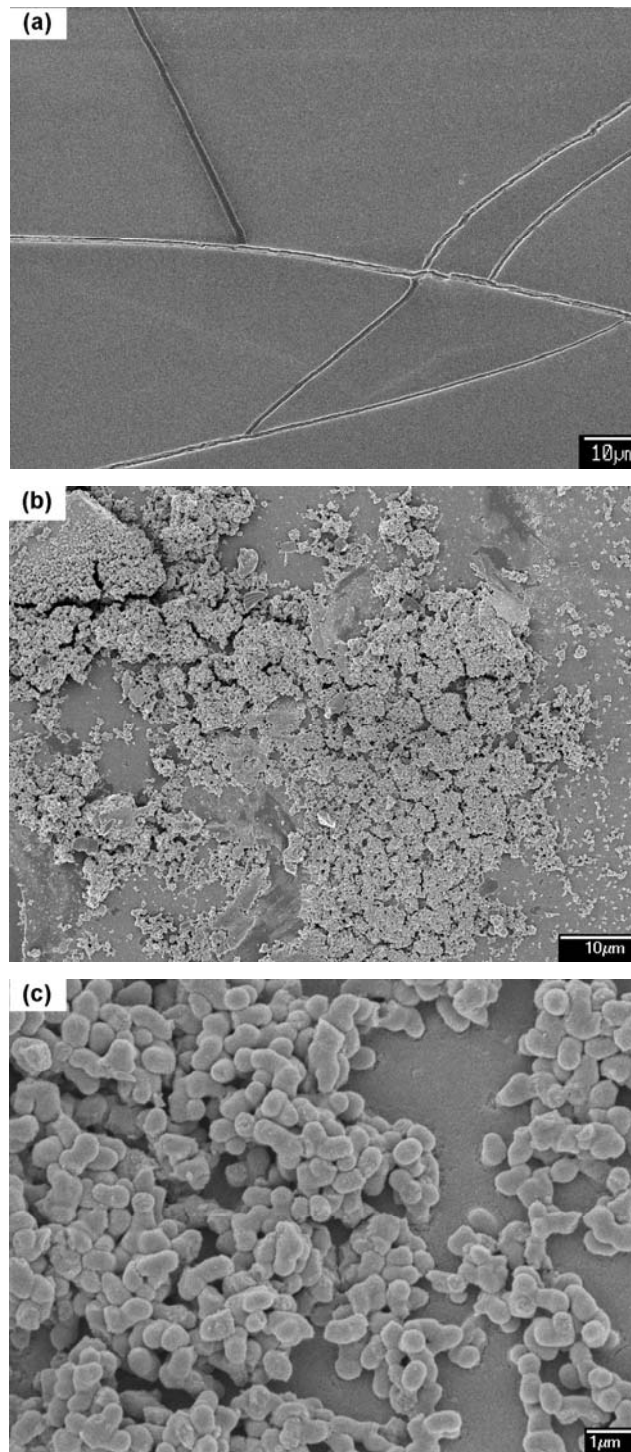


Figura 19: Micrografias obtidas para a superfície das amostras: (a) ER e (b-c) ERh.

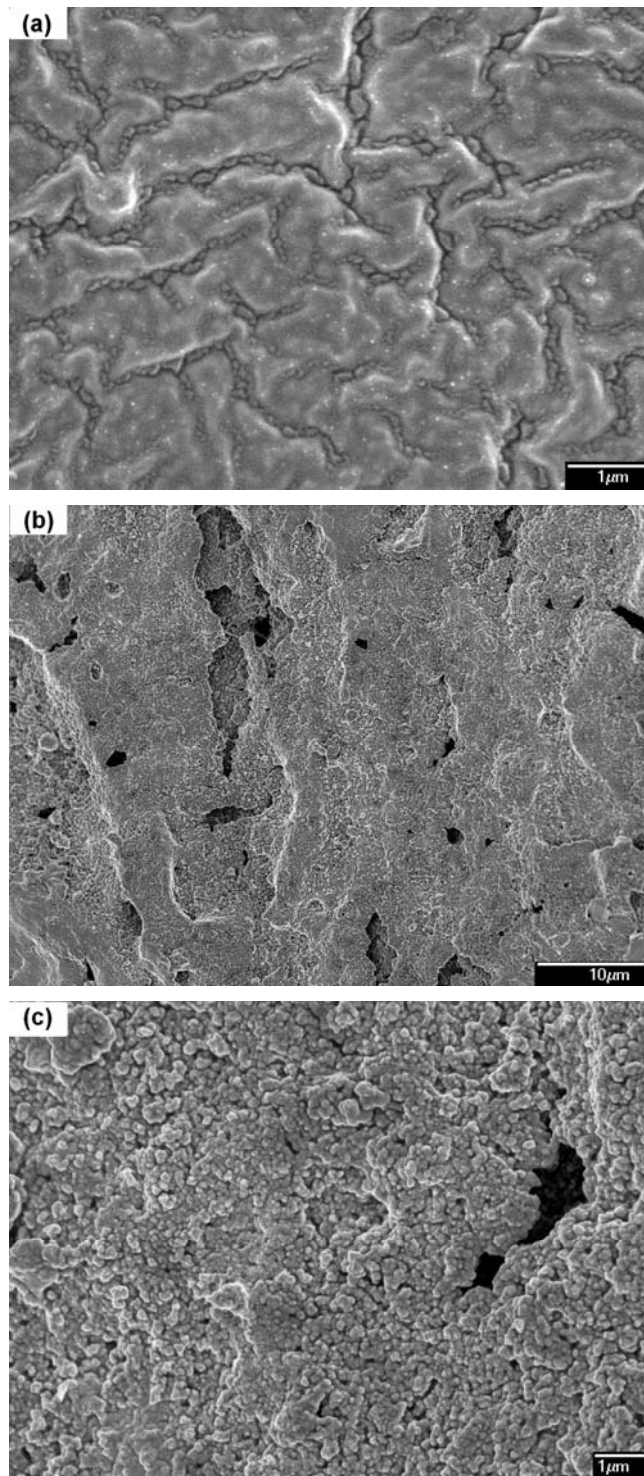


Figura 20: Micrografias obtidas para a superfície das amostras: (a) CETiO_240 e (b-c) CETiO_240h .

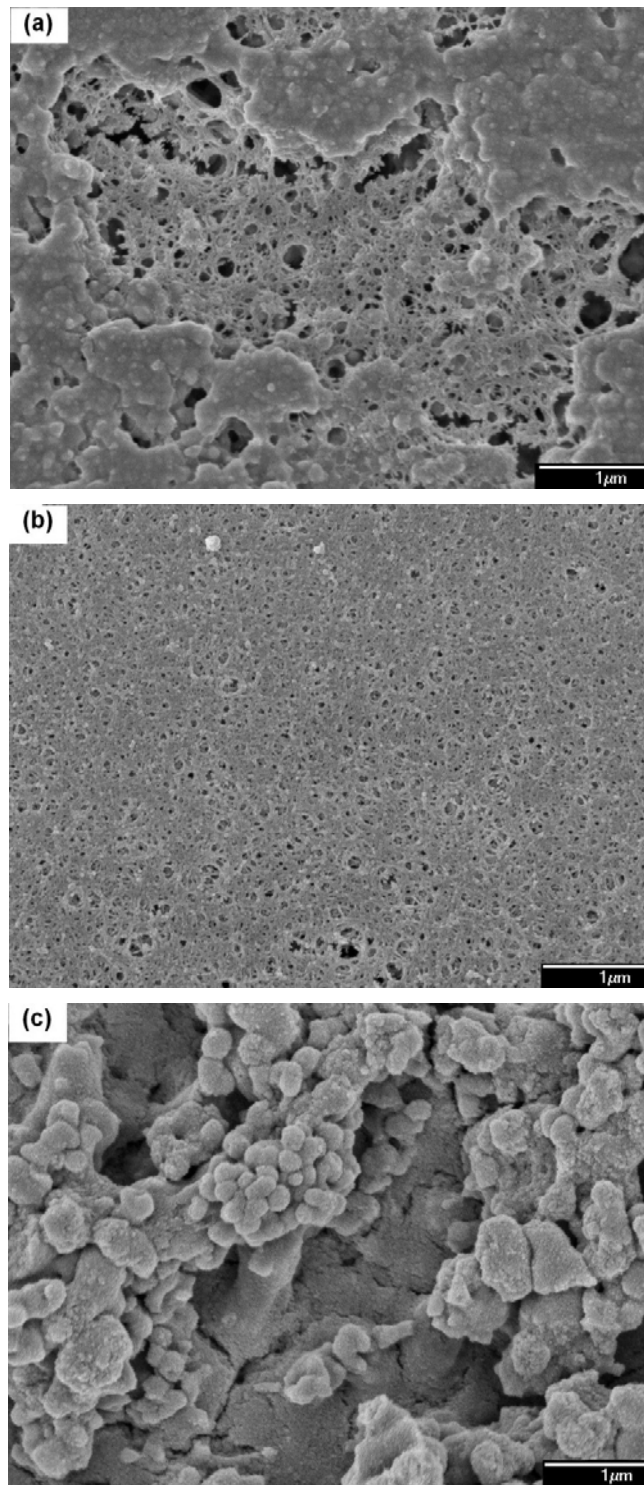


Figura 21: Micrografias obtidas para a superfície das amostras: (a-b) CPTiO₂40; (c) CPTiO₂40h.

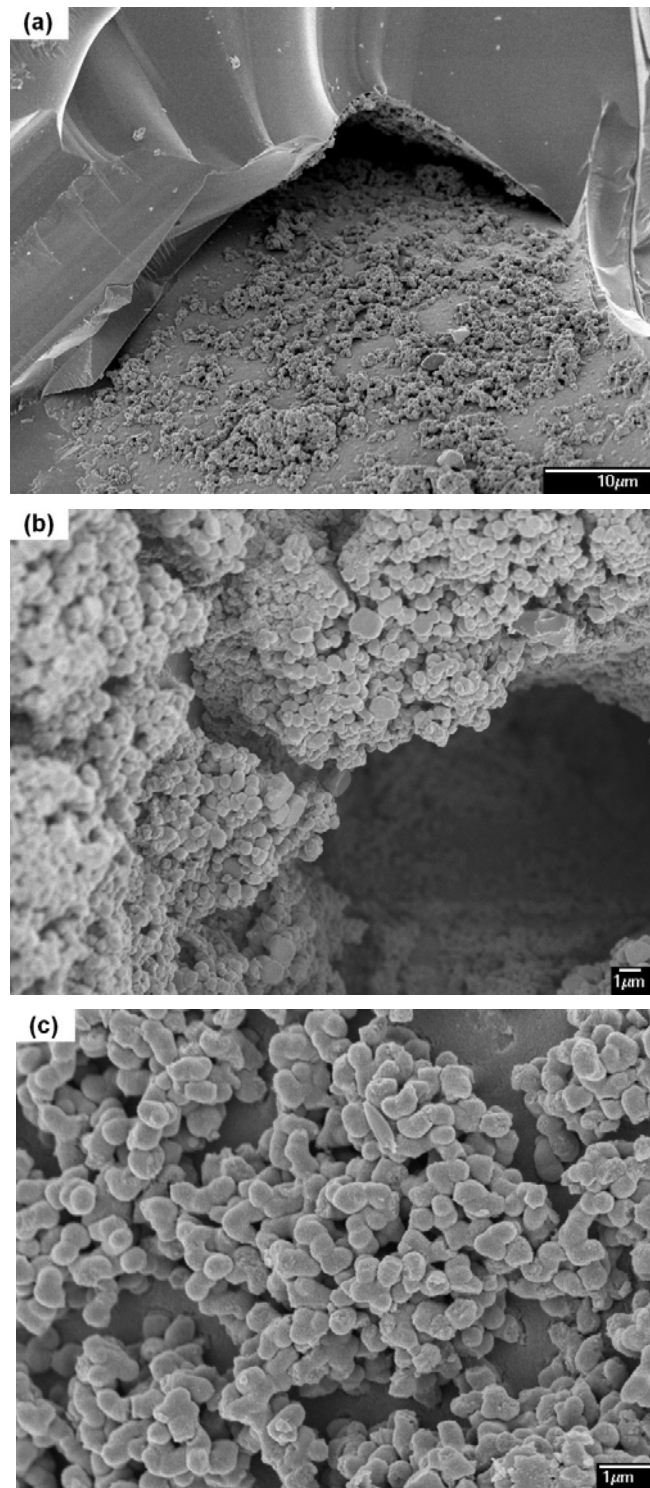


Figura 22: Micrografias obtidas para a superfície da PLh.

Na Figura 19, as micrografias (b) e (c) para a amostra ERh mostraram o recobrimento da superfície do ER resultante da síntese hidrotérmica do TiO_2 . As micrografias (b) e (c) para o CETiO_2 40h, Figura 20, evidenciaram a deposição de TiO_2 , obtido *in situ*, por toda a superfície do compósito, com a geração de poros decorrentes dos espaços vazios formados entre as partículas de TiO_2 sintetizadas.

No caso do CPTiO_2 40, Figura 21, as micrografias (a) e (b) mostraram a presença de poros com grande dispersão de tamanhos na superfície da amostra, evidenciando que o método empregado para a obtenção de um compósito poroso foi eficiente, apesar de não ter sido possível observar uniformidade de tamanho de poros. A micrografia (c) para o CPTiO_2 40h mostrou a formação de aglomerados de partículas de TiO_2 , obtidas pela síntese hidrotérmica, sobre a superfície desse compósito poroso, recobrando parcialmente os poros e gerando outros, da mesma forma que para o compósito elastomérico.

Para a placa porosa de vidro PLh, as micrografias obtidas, Figura 22, evidenciaram a formação do TiO_2 tanto na superfície (a), quanto no interior dos poros (b-c) dessa placa. A morfologia das partículas de TiO_2 depositadas nas placas submetidas ao tratamento térmico foi muito semelhante, em relação a PLh, por isso as micrografias correspondentes não serão mostradas.

4.3.4. Avaliação da porosidade dos materiais

4.3.4.1. Por adsorção de nitrogênio

A porosidade e a área superficial são parâmetros que influenciam diretamente o desempenho de filmes e monólitos, contendo o TiO_2 imobilizado, em processos de fotocatalise heterogênea. Esses parâmetros afetam diretamente a sorção e a difusão de poluentes orgânicos nos materiais, que são determinantes para o acesso das espécies orgânicas aos sítios fotoativos de TiO_2 [104-106].

As amostras estudadas foram submetidas à técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio, que analisa os microporos ($d < 2$ nm) e mesoporos ($2 < d < 50$ nm) [107] presentes no material, fornecendo parâmetros como área superficial BET, volume de poros e tamanho médio dos poros.

Para as amostras elastoméricas ERh, CETiO₂40 e CETiO₂40h, e também para as placas porosas de vidro, não foi possível obter isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, evidenciando que essas amostras apresentam uma quantidade muito pequena de microporos e/ou mesoporos, abaixo do limite de detecção do equipamento. As isotermas obtidas para os compósitos porosos CPTiO₂40 e CPTiO₂40h estão apresentadas na Figura 23.

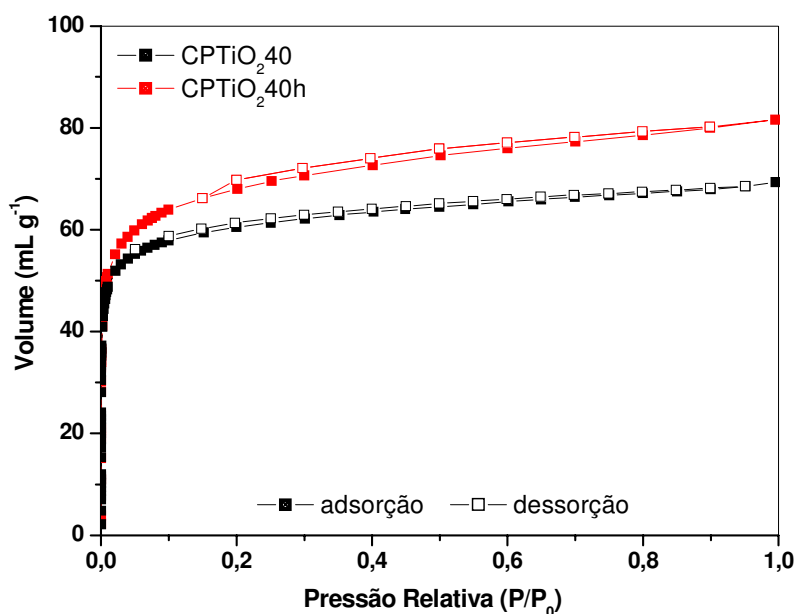


Figura 23: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras CPTiO₂40 e CPTiO₂40h.

Pode-se dizer que, tanto para o CPTiO₂40 quanto para o CPTiO₂40h, a isoterma obtida é uma mistura de isotermas dos Tipos 1 e 4, segundo a classificação da IUPAC [107,108], característica de materiais predominantemente microporosos,

mas contendo também mesoporos. A presença dos mesoporos foi evidenciada pela pequena histerese observada para ambos os compósitos, a qual pode ser classificada como do tipo H4 [108], segundo a classificação da IUPAC, típica de materiais contendo micro e mesoporos com formato de fendas estreitas. Esse formato é comum em amostras contendo poros gerados pela evaporação de voláteis, como é o caso dos compósitos porosos analisados. Comparando-se essas amostras, observou-se um aumento no volume de gás adsorvido/dessorvido após a síntese hidrotérmica do TiO_2

Os valores de volume de poros e área superficial BET obtidos para CPTiO_240 e CPTiO_240h estão apresentados na Tabela 3. Os altos valores de área superficial BET nos dois casos são coerentes com o alto volume de microporos para estes materiais. Observou-se ainda um pequeno aumento no volume de poros, e um aumento significativo na área superficial do compósito poroso, após a síntese hidrotérmica do TiO_2 , que justificam o aumento no volume de gás adsorvido/dessorvido para o CPTiO_240h , observado nas isotermas da Figura 23. Provavelmente, o efeito do recobrimento dos poros do compósito pelo TiO_2 sintetizado *in situ* foi superado pela geração de novos poros, principalmente microporos, entre as partículas de TiO_2 obtidas pela síntese hidrotérmica, como evidenciado por FESEM. Devido à maior área superficial, pode-se dizer que o CPTiO_240h é potencialmente a amostra mais promissora para a sorção de AS, e, provavelmente, de outros compostos orgânicos, nos experimentos de fotocatalise.

Tabela 3: Valores de volume de poros e área superficial BET, para CPTiO_240 e CPTiO_240h .

Amostra	Volume de poros ($10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Área Superficial BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
CPTiO_240	3,8	172
CPTiO_240h	4,3	215

O trabalho de Guo e colaboradores [104] mostra a importância da área superficial em um filme fino e microporoso de TiO_2 , para a fotodegradação de alaranjado de metila em solução aquosa. Eles atribuíram a alta atividade fotocatalítica do filme à presença dos microporos, e a consequente alta área superficial, os quais determinaram a disponibilidade de um grande número de sítios fotoativos de TiO_2 para as reações de fotodegradação da substância orgânica.

4.3.4.2. Por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio é outra técnica muito utilizada para a determinação da distribuição de tamanho de poros em materiais, complementar àquela de adsorção de nitrogênio, uma vez que avalia mesoporos e macroporos ($d > 50 \text{ nm}$). Estes últimos não são detectáveis pela técnica de adsorção de nitrogênio. A porosimetria é baseada na relação inversa entre a pressão necessária para forçar a intrusão de mercúrio metálico em um poro cilíndrico e o tamanho deste, de acordo com a equação de Washburn [86], Equação (2). O equipamento possui duas estações de análise: a de baixa pressão (0 a 50 Psi), que analisa os poros maiores, e a de alta pressão (0 a 33000 Psi), que compreende a região de poros menores [86].

As amostras elastoméricas não puderam ser analisadas por esta técnica, por não suportarem as pressões utilizadas nas medidas sem sofrerem deformação. Deste modo, apenas as amostras mais rígidas, como os compósitos porosos CPTiO_240 e CPTiO_240h , e a placa porosa PLh, foram submetidas a esta análise. Os histogramas de volume normalizado (razão entre o volume de Hg penetrado e a massa da amostra) em função do diâmetro de poros, obtidos nas duas estações, para essas amostras, estão apresentados nas Figuras 24 e 25.

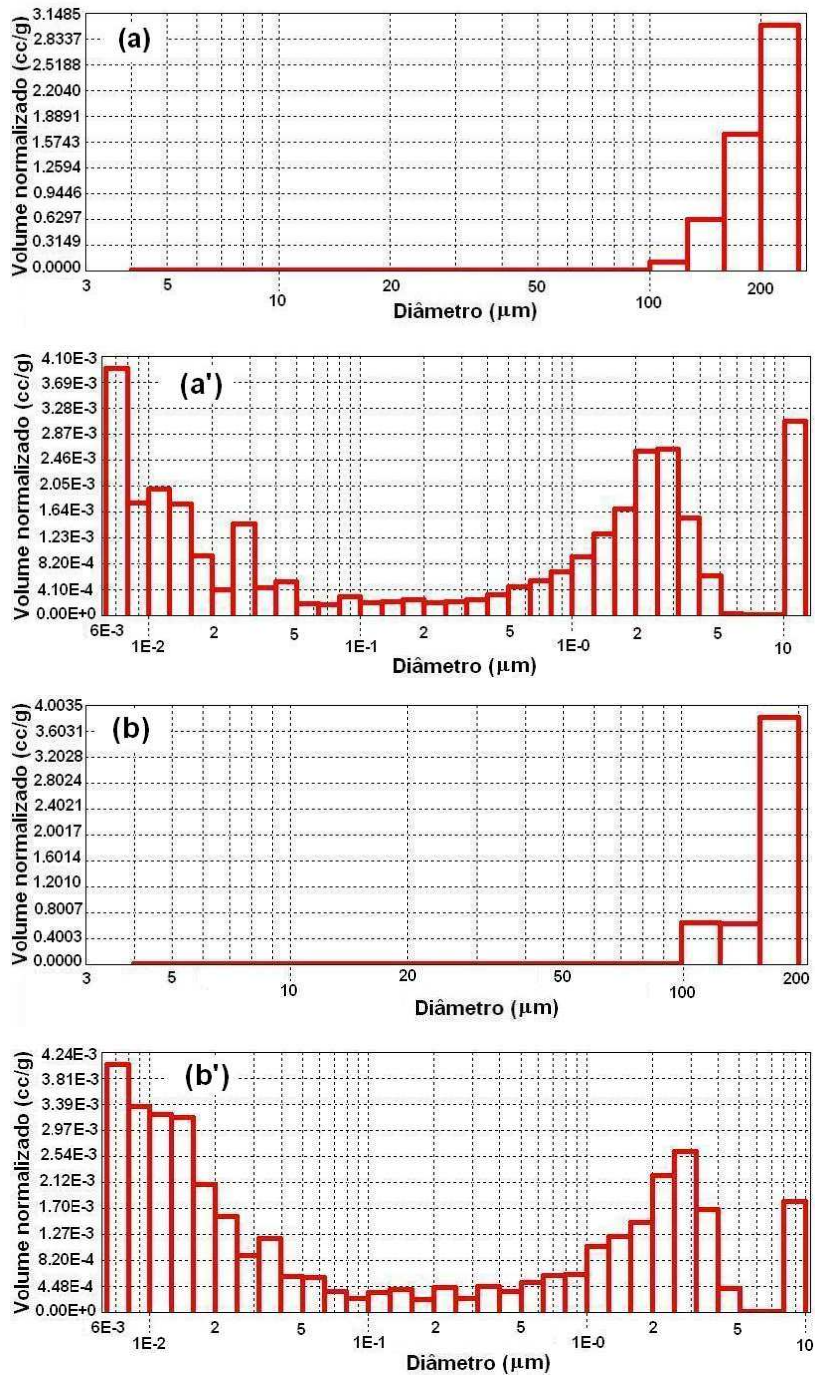


Figura 24: Histogramas de volume de Hg normalizado em função do diâmetro de poros para (a-a') CPTiO₂40 e (b-b') CPTiO₂40h, sendo (a) e (b) obtidos na estação de baixa pressão, (a') e (b') na de alta pressão.

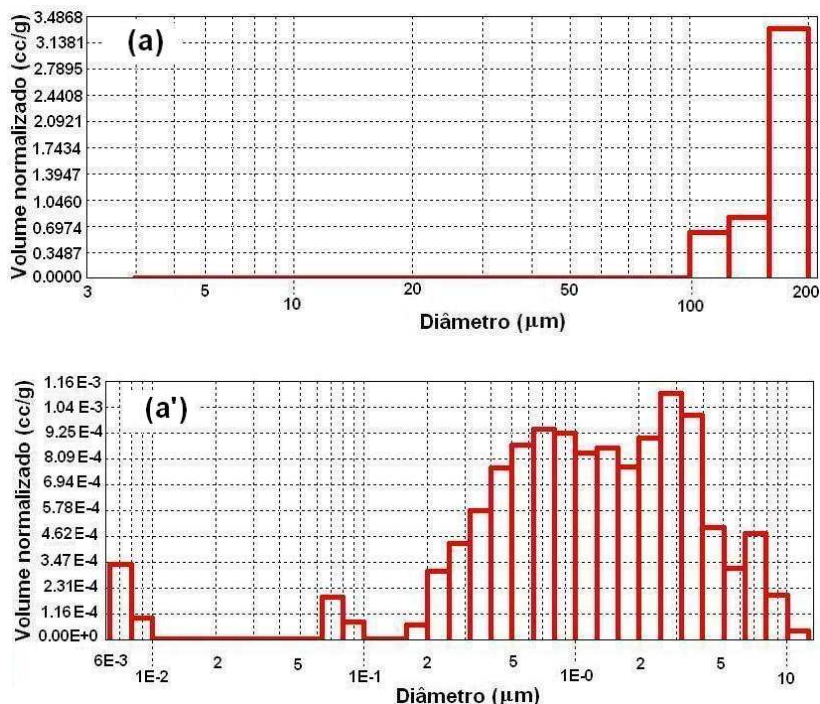


Figura 25: Histogramas de volume de Hg normalizado em função do diâmetro de poros para PLh, obtidos nas estações de baixa pressão (a) e alta pressão (a'), respectivamente.

Comparando-se os histogramas dos compósitos porosos, apresentados na Figura 24, pode-se dizer que a análise na estação de baixa pressão, (a) e (b), mostrou um resultado bastante similar para ambas as amostras, identificando a presença de macroporos com diâmetros na faixa de 100 a 230 μm, no caso do CPTiO₂40, e de 100 a 200 μm para o CPTiO₂40h, com predominância dos poros maiores nos dois histogramas. Na análise na estação de alta, ambos os histogramas (a') e (b') mostraram uma ampla distribuição de tamanho de poros, de mesoporos a macroporos. Entretanto, observou-se para o CPTiO₂40h uma maior quantidade de mesoporos com diâmetros na faixa de $4 \cdot 10^{-3}$ a $4 \cdot 10^{-2}$ μm, ou seja, de 4 a 40 nm. Esse aumento na quantidade de mesoporos após a síntese hidrotérmica no compósito poroso, provavelmente gerados pela formação de espaços vazios entre as partículas de TiO₂ sintetizadas *in situ*, também deve ter contribuído para a maior área

superficial BET do $\text{CPTiO}_2\text{40h}$, em relação ao $\text{CPTiO}_2\text{40}$, evidenciada pela técnica de adsorção de nitrogênio.

Para a placa porosa de vidro PLh (Figura 25), o histograma obtido na estação de baixa pressão, (a), foi similar aos histogramas obtidos para os compósitos porosos, evidenciando macroporos com diâmetros na faixa de 100 a 200 μm . Já o histograma (a') para PLh, obtido na alta pressão, revelou que a presença de macroporos é mesmo predominante nesse material, com apenas poucos mesoporos com diâmetros na faixa de 6-10 nm. Essa pequena quantidade de mesoporos não foi identificada pela técnica de adsorção de nitrogênio, por estar abaixo do limite de detecção do equipamento empregado.

4.3.5. Difractometria de Raios X (XRD)

A caracterização estrutural dos materiais foi feita por XRD. O difratograma de raios X para o ERh, Figura 26 (a), confirma a formação da fase cristalina anatásio, promovida pela síntese hidrotérmica do TiO_2 no ER. As principais difrações foram observadas como picos alargados em 25,7; 38,4; 48,3; 54,8; 62,8 e 75,5 $^\circ(2\theta)$ [109], correspondentes aos planos (101), (004), (200), (211), (204) e (215), respectivamente. Isso evidencia a eficiência da síntese hidrotérmica para a obtenção da fase cristalina anatásio em uma temperatura bem mais baixa (80 $^\circ\text{C}$) do que aquelas usualmente empregadas para a obtenção de TiO_2 -anatásio a partir de TiO_2 amorfo, na faixa de 400-450 $^\circ\text{C}$, após os processos sol-gel convencionais. Vale ressaltar que os métodos de síntese hidrotérmica mais comuns utilizam também autoclaves para a cristalização da fase anatásio [110,111], ao contrário daquele utilizado neste trabalho.

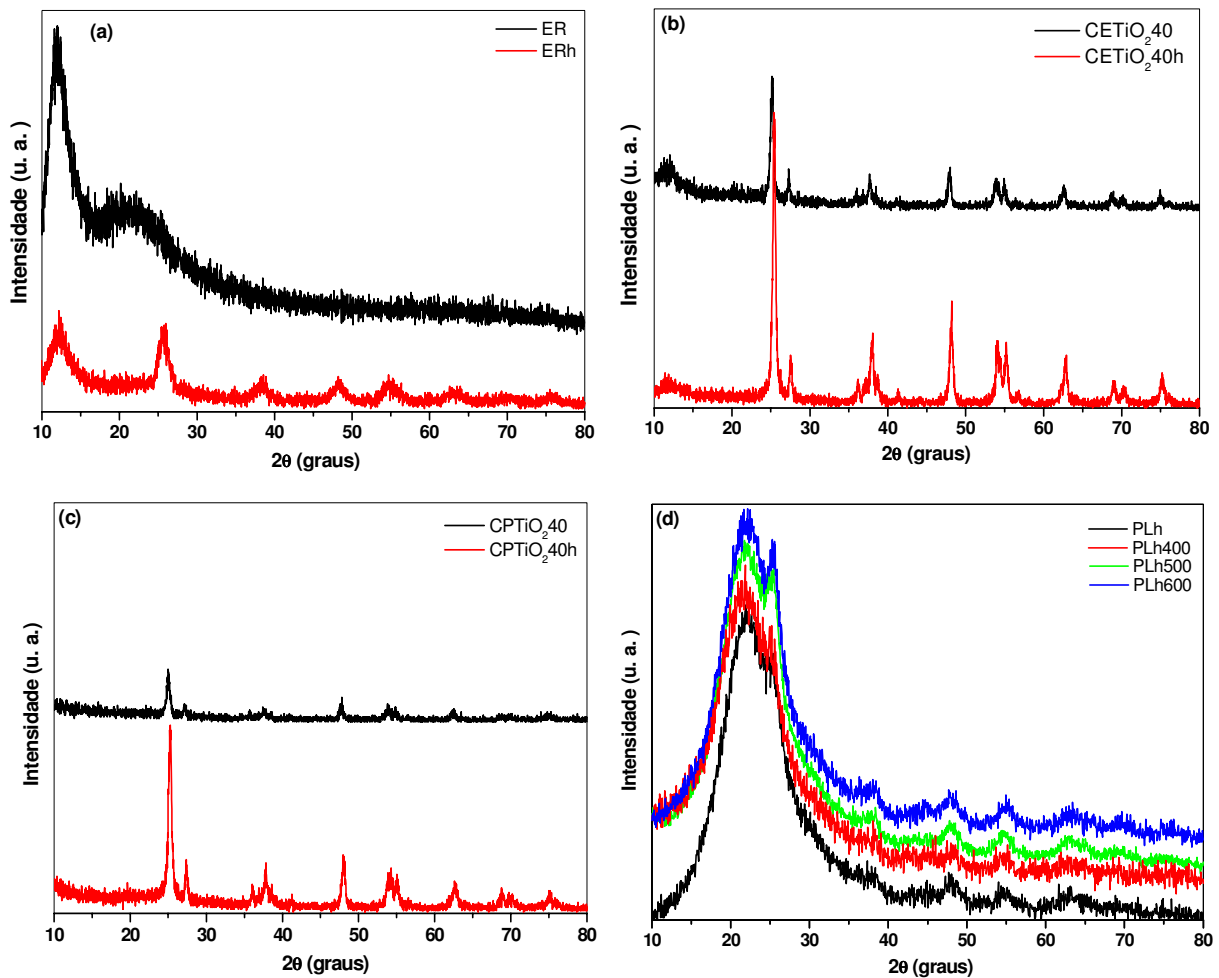


Figura 26: Difratomogramas para (a) ER e ERh, (b) CETiO_240 e CETiO_240h ; (c) CPTiO_240 e CPTiO_240h , (d) PLh, PLh400, PLh500 e PLh600.

Os difratogramas para os compósitos elastoméricos CETiO_240 e CETiO_240h , Figura 26 (b), evidenciaram além das difrações características da fase anatásio, aquelas referentes à fase rutilo, em $27,4$; $36,1$; $54,5$ e $69,3$ $^\circ(2\theta)$ [112], correspondentes aos planos (110), (101), (211) e (301), respectivamente. Estas difrações são provenientes do TiO_2 -pó incorporado nestes compósitos, como esperado. Entretanto, observou-se um aumento de 74% na razão das intensidades dos picos mais intensos de anatásio e rutilo, em $25,3$ e $27,4$ $^\circ(2\theta)$, respectivamente, após a síntese hidrotérmica no compósito elastomérico.

Para os compósitos porosos CPTiO₂40 e CPTiO₂40h, Figura 26 (c), também foram observadas as principais difrações de anatásio e rutilo, provenientes do TiO₂-pó. No entanto, no caso do CPTiO₂40h, o aumento na razão anatásio/rutilo, em relação ao CPTiO₂40, foi de apenas 22%.

A síntese de uma maior quantidade de TiO₂ *in situ* na matriz elastomérica de sílica (nos compósitos elastoméricos), em relação à matriz rígida e porosa (nos compósitos porosos), evidencia que os espaços vazios inter-cadeias na matriz elastomérica permitiram uma maior inclusão do TBT, gerando uma maior quantidade de TiO₂ *in situ*, em relação aos poros do compósito rígido. Além disso, provavelmente, parte do TBT que permaneceu “enchendo” os poros abertos do compósito poroso durante a hidrólise foi lixiviada para a água onde esse compósito foi imerso. Já no caso do compósito elastomérico, essa lixiviação deve ter sido dificultada, tornando mais eficiente o processo de formação do TiO₂ *in situ*, quando gerado no espaço vazio da rede polimérica de sílica, ou seja, inter-cadeias.

No caso das placas porosas de vidro, que também foram submetidas à síntese hidrotérmica, os difratogramas na Figura 26 (d) mostraram as principais difrações associadas à fase anatásio. Entretanto, o halo de difração do vidro em ~ 22 °(2θ) prejudicou a visualização do pico mais intenso da fase anatásio. Observou-se que o aumento na temperatura empregada no tratamento térmico das placas promoveu um pequeno aumento na intensidade dessas difrações, evidenciando um provável aumento na cristalinidade da amostra.

4.3.6. Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa

Os espectros UV-Vis, obtidos por reflectância difusa, para as amostras estudadas encontram-se na Figura 27.

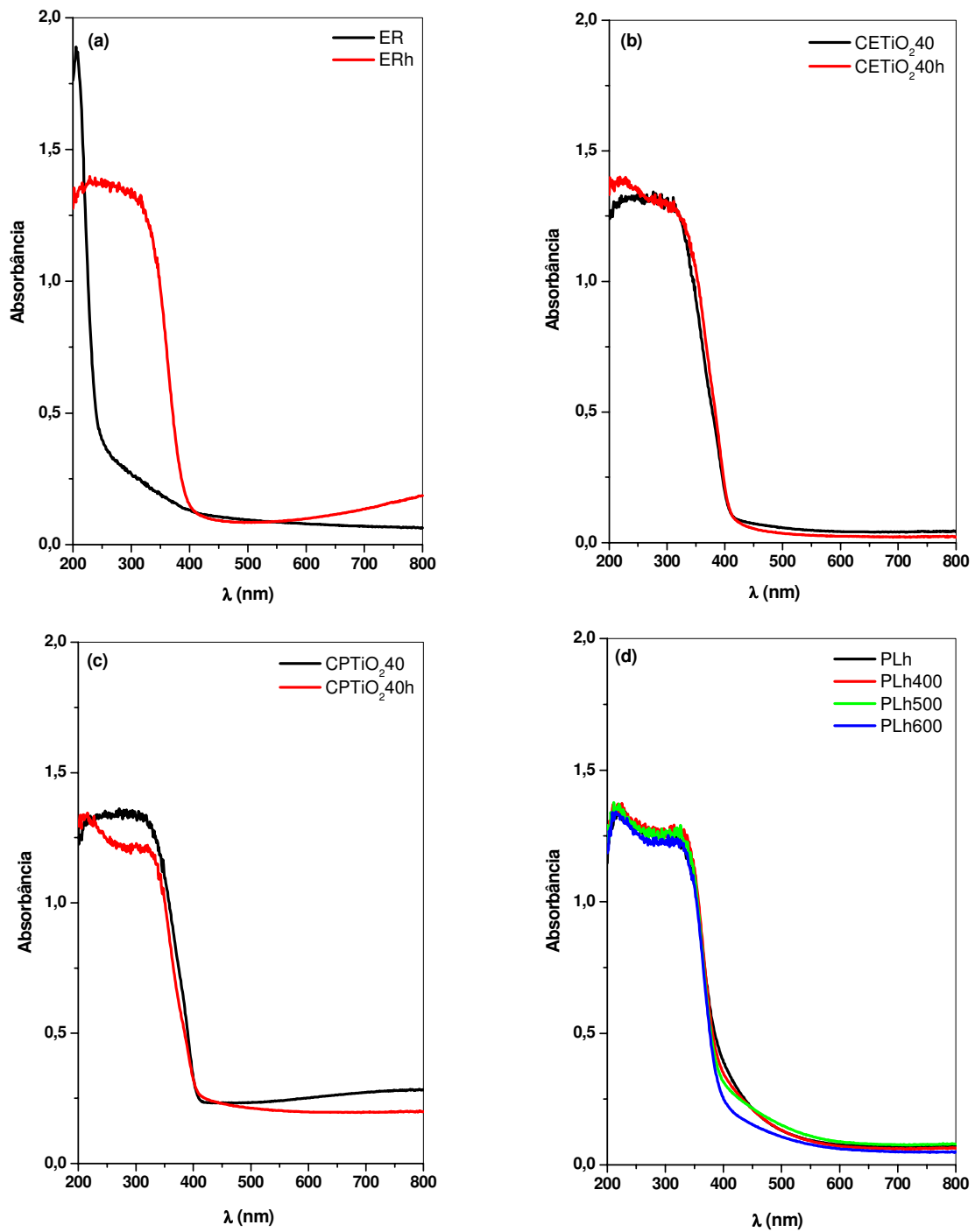


Figura 27: Espectros de absorvância UV-Vis para: (a) ER e ERh; (b) CETiO₂40 e CETiO₂40h; (c) CPTiO₂40 e CPTiO₂40h; (d) PLh, PLh400, PLh500 e PLh600.

O espectro para o ERh (Figura 27 (a)) mostrou a absorvância típica do TiO₂, evidenciando mais uma vez a síntese do TiO₂ *in situ* nesse material. Os espectros para CETiO₂40h (Figura 27 (b)) e CPTiO₂40h (Figura 27 (c)) não apresentaram diferenças significativas em relação àqueles obtidos para CETiO₂40 e CPTiO₂40, respectivamente, provavelmente devido à grande quantidade de TiO₂-pó presente nesses materiais, que pode ter mascarado algum efeito do TiO₂ sintetizado *in situ*. Os espectros para as placas porosas, Figura 27 (d), não mostraram alterações significativas na absorvância característica do TiO₂, em função do aumento na temperatura do tratamento térmico a que essas placas foram submetidas.

Os valores de espaçamento entre bandas (E_g) obtidos para as amostras estudadas estão apresentados na Tabela 4, os quais foram estimados utilizando-se a Equação 17 [113-115]:

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda} \quad (17)$$

em que λ é o comprimento de onda obtido a partir da extrapolação da parte linear da curva de absorvância UV-Vis.

Tabela 4: Valores estimados de espaçamento entre bandas (E_g) para as amostras estudadas.

Amostra	E_g (eV)
TiO ₂ -pó	3,1
ERh	3,1
CETiO ₂ 40	3,1
CETiO ₂ 40h	3,1
CPTiO ₂ 40	3,1
CPTiO ₂ 40h	3,1
PLh	2,9
PLh400	3,0
PLh500	3,0
PLh600	3,0

Os dados apresentados na Tabela 4 mostraram que não houve influência significativa das diferentes matrizes empregadas na imobilização do TiO₂-pó e do TiO₂ gerado *in situ* no valor do espaçamento entre bandas do TiO₂ nas amostras estudadas.

4.4. Avaliação da atividade fotocatalítica

Conforme descrito na Introdução, uma vez que o TiO₂ é irradiado com uma fonte luminosa de energia adequada, para que o processo de fotocatalise seja eficiente, deve-se minimizar a recombinação e^-/L^+ . As recombinações elétron/lacuna podem ser divididas em duas categorias: superficiais e volumétricas. A recombinação volumétrica é um processo dominante em partículas de TiO₂ maiores (> 20 nm). Então, uma forma de minimizar esse efeito seria reduzir o tamanho das partículas, resultando num aumento na área superficial, e, conseqüentemente, num favorecimento das reações interfaciais com moléculas adsorvidas. Entretanto, isso

promoveria também um aumento nas recombinações e^-/L^+ superficiais, mais efetivas em partículas pequenas e de maior área superficial, o que poderia diminuir a eficiência da fotocatalise. Como a velocidade das reações interfaciais é geralmente menor que a velocidade dos processos de recombinação de cargas, o aumento nas reações de oxidação e redução interfaciais é superado pela maior taxa de recombinações superficiais em partículas pequenas, a partir de um determinado tamanho (< 10 nm [116]). Portanto, deve haver um tamanho de partículas adequado para se obter a máxima eficiência fotocatalítica [116].

Possíveis imperfeições, impurezas e vazios existentes na estrutura do TiO_2 resultam em níveis de energia entre a BV e a BC desse semicondutor, que podem atuar como sítios aprisionadores de carga, minimizando as recombinações e^-/L^+ . Seguindo o mesmo raciocínio apresentado para o efeito dos dopantes, na Introdução, a partir de uma determinada quantidade de defeitos estruturais, esses também podem passar a atuar como centros de recombinação e^-/L^+ . Assim, um dos principais fatores que afetam a fotocatalise é sem dúvida a cristalinidade do TiO_2 .

De forma geral, pode-se dizer que quanto maior for a temperatura empregada no tratamento térmico do TiO_2 amorfo, maior será o seu grau de cristalinidade, no que diz respeito à formação de cristalitos maiores e com uma menor quantidade de defeitos ou imperfeições na estrutura cristalina, resultando num material com maior tamanho de partículas e menor área superficial. Deste modo, vários fatores diretamente relacionados devem ser considerados ao se comparar a atividade fotocatalítica de amostras de TiO_2 com diferentes graus de cristalinidade, sendo que alguns desses fatores apresentam efeitos contrários na eficiência do fotocatalisador. Quanto maior o grau de cristalinidade da amostra, maior o tamanho de partículas e menor a área superficial, o que favorece a taxa de recombinação e^-/L^+ volumétrica em relação à superficial e diminui a capacidade de adsorção das moléculas orgânicas na superfície do fotocatalisador, sendo esses dois efeitos “prejudiciais” à atividade fotocatalítica do TiO_2 . No entanto, o aspecto positivo do aumento no grau de cristalinidade é a maior regularidade estrutural, que resulta

numa menor quantidade de defeitos, capazes de atuar como sítios de recombinação e^-/L^+ .

Então, existem agora dois efeitos contrários: o maior grau de cristalinidade proporciona uma menor quantidade de defeitos estruturais, mas ao mesmo tempo, favorece a recombinação volumétrica devido ao aumento no tamanho de partículas. Assim, deve haver um grau de cristalinidade ótimo para se obter um fotocatalisador eficiente, ou seja, a cristalinidade deve ser a maior possível, a fim de se favorecer a organização estrutural, até que se atinja um grau de cristalinidade crítico, a partir do qual os efeitos negativos do aumento no tamanho de partículas começam a prevalecer sobre os demais [31]. Por isso, para a obtenção de TiO_2 com alta atividade fotocatalítica, torna-se fundamental o ajuste das condições experimentais de preparação do fotocatalisador, uma vez que, utilizando-se o método sol-gel como exemplo, parâmetros experimentais como pH, temperatura, tempo de hidrólise e temperatura de calcinação apresentam uma grande influência nas propriedades do TiO_2 obtido [31]. O método sol-gel é certamente o mais explorado para a preparação de TiO_2 , na forma de partículas ou filmes finos, uma vez que ele apresenta como principais vantagens a utilização de baixas temperaturas e a possibilidade de se controlar as propriedades finais do TiO_2 a partir da variação de parâmetros experimentais como aqueles citados anteriormente.

Quando a recombinação direta e^-/L^+ , que pode ser volumétrica ou superficial, é minimizada, essas espécies ativas podem ser aprisionadas antes de iniciarem as reações com os poluentes orgânicos. Isso acontece quando as lacunas reagem com moléculas de água adsorvidas ou com grupos hidroxila da superfície do TiO_2 , produzindo radicais $\cdot OH$, os quais poderão então iniciar reações de oxidação das espécies poluentes. Já os elétrons foto gerados podem ser aprisionados reduzindo átomos de $Ti(IV)$ tanto na superfície quando no interior do TiO_2 , gerando $Ti(III)$ [116]. Esses átomos reduzidos podem reagir com as substâncias orgânicas, ou reduzir moléculas de O_2 adsorvidas gerando $O_2^{\cdot -}$. O oxigênio dissolvido tem sido considerado fundamental para a fotocatalise, uma vez que ele atua como aprisionador de elétrons quando é reduzido nos sítios de $Ti(III)$, como já citado, e também quando reage

diretamente com os elétrons foto gerados [117], produzindo os radicais superóxido $O_2^{\cdot-}$ em ambos os casos, os quais são altamente reativos e efetivos na degradação das moléculas orgânicas [25]. Como a banda de condução do TiO_2 apresenta praticamente a mesma energia que o potencial de redução do oxigênio, os elétrons são usualmente aprisionados pelo O_2 adsorvido, ou seja, a reação direta dos elétrons foto gerados com as substâncias orgânicas não é relatada [2,25].

Outro aspecto importante é que, além da recombinação direta e^-/L^+ , gerando calor, podem haver ainda outros tipos de recombinação na partícula de TiO_2 , como por exemplo $e^-/\cdot OH$ e $L^+/Ti(III)$, sendo que essa última também pode ser tanto volumétrica quanto superficial [116]. A sequência das reações possíveis para o mecanismo de fotocatalise está apresentada de uma forma simplificada na Figura 28.

Há muitas divergências na literatura sobre os mecanismos predominantes na fotocatalise: se as reações interfaciais ocorrem por um mecanismo direto, pela reação das lacunas foto geradas [91,92,118,119], se acontecem indiretamente, a partir das espécies $Ti(III)$, $\cdot OH$ ou $O_2^{\cdot-}$ [27,35], ou até mesmo se ocorrem a partir de uma mistura dos mecanismos direto e indireto, ocorrendo simultaneamente [120,121]. Isso se deve ao fato do processo de fotocatalise heterogênea envolver muitas variáveis, como por exemplo, as propriedades do TiO_2 como tamanho de partículas e área superficial, as quais, além de influenciarem na adsorção das moléculas orgânicas, determinam a quantidade de grupos hidroxila superficiais, capazes de interagir com as lacunas positivas gerando os radicais ativos $\cdot OH$. Essas duas propriedades também influenciam na taxa de recombinação e^-/L^+ , como discutido anteriormente, e, portanto, na disponibilidade dos elétrons e lacunas foto gerados para iniciarem reações com os poluentes. As diferenças no grau de cristalinidade dos fotocatalisadores empregados também podem causar ambiguidade nos resultados obtidos, uma vez que essa propriedade também pode ser relacionada com a taxa de recombinação. Além disso, devem ser consideradas ainda as características das moléculas orgânicas, como estrutura química e afinidade com as espécies passíveis de iniciarem as reações de degradação. Segundo Yang e seus colaboradores [122], a predominância de um ou outro mecanismo não depende

apenas das características da superfície do TiO_2 , ou da habilidade de adsorção da molécula orgânica, mas depende principalmente da estrutura dos poluentes e da afinidade dos mesmos com as espécies ativas.

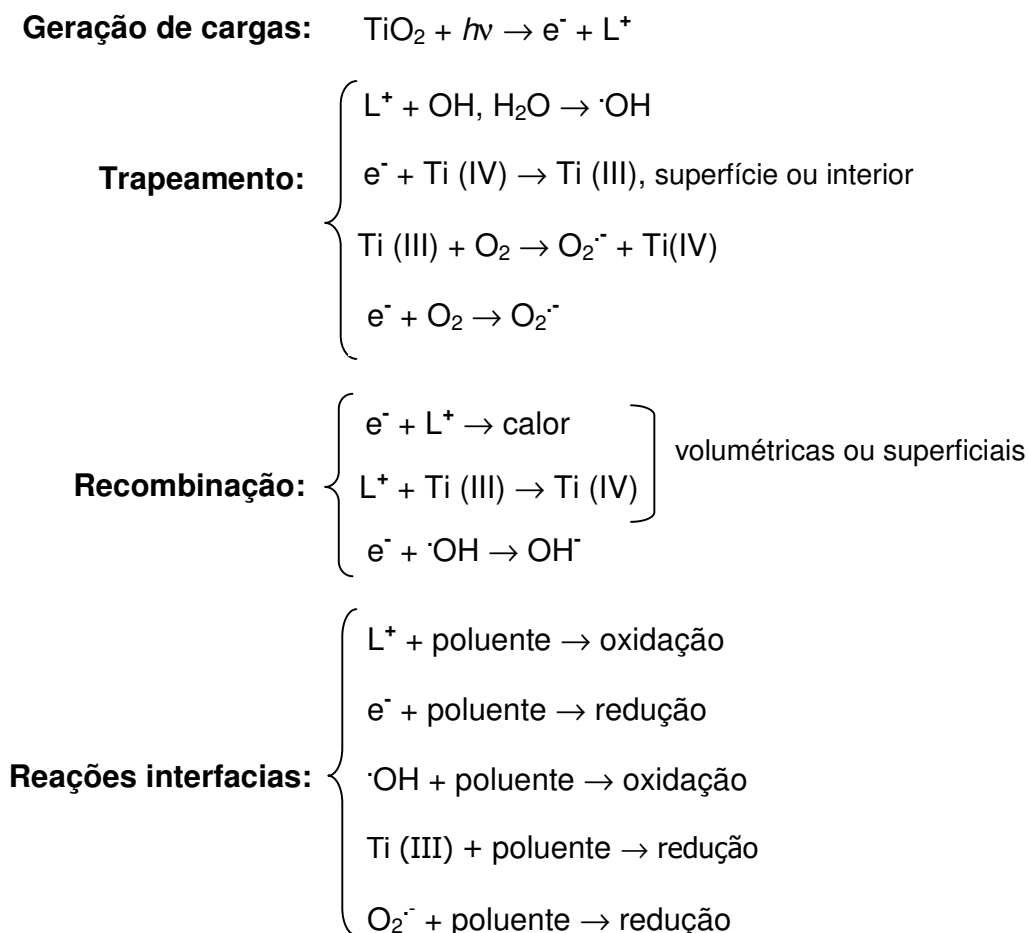


Figura 28: Esquema simplificado das reações possíveis para o mecanismo geral de fotocatalise por TiO_2 .

Quando o ácido salicílico é usado como modelo de poluente orgânico, as reações de fotodegradação desse material acontecem, principalmente, pela reação direta das lacunas positivas fotogeradas (que sobreviveram à recombinação e ao aprisionamento) com os complexos Ti(IV) -salicilato, e/ou pelo mecanismo indireto

com os grupos $\cdot\text{OH}$ (formados pela reação das lacunas com os grupos hidroxila da superfície do TiO_2) [92]. A contribuição de cada um desses mecanismos para as reações de fotodegradação vai depender da eficiência da adsorção química do poluente nos sítios de TiO_2 , ou seja, da formação dos complexos Ti(IV) -salicilato [91,92,118], ou da geração de $\cdot\text{OH}$. O complexo apresentado na Figura 29 é usualmente considerado o mais reativo [91].

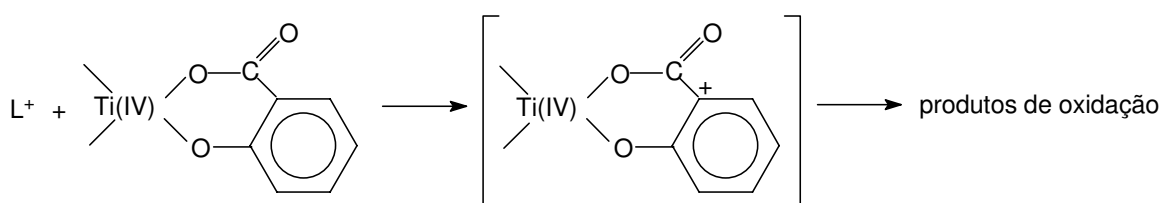


Figura 29: Esquema da reação das lacunas foto geradas com o complexo Ti(IV) -salicilato mais reativo [92].

Quanto maior a taxa de adsorção química do ácido salicílico, menor a quantidade de grupos hidroxila superficiais disponíveis para as reações com as lacunas positivas, resultando na predominância do mecanismo direto via lacunas foto geradas. Por outro lado, quando a adsorção química não é eficiente, as reações de fotodegradação desse poluente acontecem preferencialmente via $\cdot\text{OH}$ [91,118]. Nesse último caso, a sequência das reações possíveis, bem como as espécies intermediárias das reações de oxidação via $\cdot\text{OH}$, são descritas na literatura [123] e estão apresentadas na Figura 30.

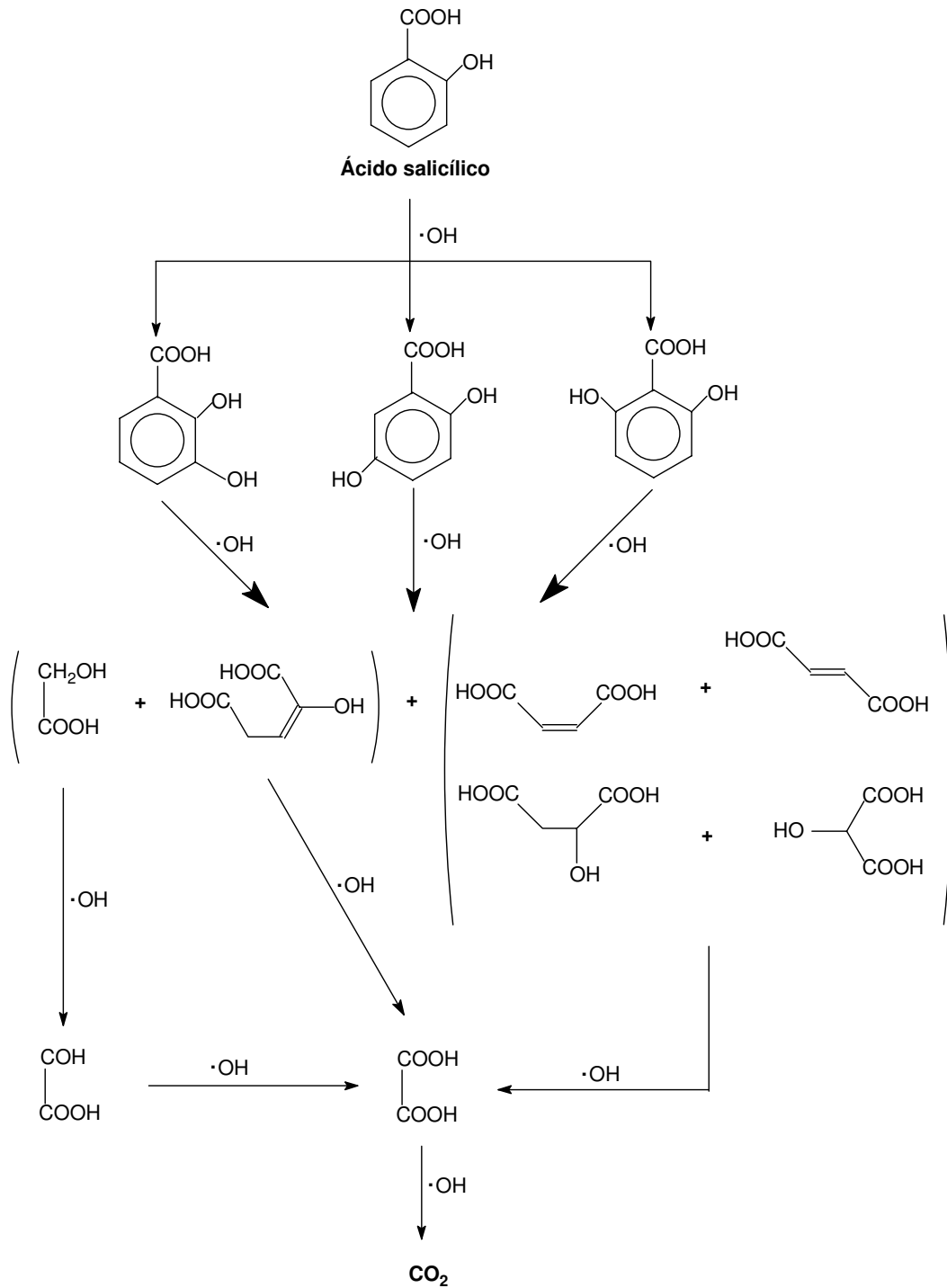


Figura 30: Esquema da sequência de reações possíveis para o mecanismo de fotodegradação do ácido salicílico via $\cdot\text{OH}$ [118].

4.4.1. Ensaio sob radiação UV-Vis

A avaliação da atividade fotocatalítica do TiO_2 incorporado e/ou sintetizado *in situ* nas amostras estudadas, em relação à fotodegradação do AS em solução aquosa, foi feita sob radiação UV-Vis. Os valores médios de porcentagem de sorção e de fotodegradação, obtidos após 6 h, para as amostras deixadas no escuro ou sob radiação UV-Vis, respectivamente, estão apresentados na Tabela 5, juntamente com os valores de área superficial BET que puderam ser determinados pela técnica de adsorção de nitrogênio. Nesta tabela, estão também apresentados os resultados obtidos utilizando-se o TiO_2 -pó em suspensão.

Não foram observadas diferenças significativas nos valores médios de porcentagem de sorção e de fotodegradação entre os compósitos elastoméricos, sem a presença do TiO_2 sintetizado *in situ*, evidenciando que a quantidade de TiO_2 -pó incorporado na matriz elastomérica de sílica não influenciou a quantidade de ácido salicílico sorvido e/ou fotodegradado. Isso sugere que a sorção e a fotodegradação acontecem apenas nas primeiras camadas da superfície dos monólitos. A porcentagem de sorção nesses casos engloba tanto a sorção do ácido salicílico entre as cadeias de PDMS quanto a adsorção química/física dessas moléculas nos sítios de TiO_2 .

Tabela 5: Valores médios de porcentagem de sorção e de fotodegradação, obtidos para as amostras deixadas no escuro ou sob radiação UV-Vis, respectivamente, juntamente com os valores de área superficial BET determinados pela técnica de adsorção de nitrogênio.

Amostra	Sorção (%)	Fotodegradação (%) [*]	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)
TiO ₂ -pó	12	42	50 ^{**}
ERh	78	10	-
CETiO ₂ 8	35	15	-
CETiO ₂ 22	35	16	-
CETiO ₂ 27	36	15	-
CETiO ₂ 40	37	17	-
CETiO ₂ 40h	73	22	-
CPTiO ₂ 40	63	15	172
CPTiO ₂ 40h	37	51	215
PLh	43	30	-
PLh400	44	25	-
PLh500	44	26	-
PLh600	35	33	-

* Valores calculados descontando-se a porcentagem de sorção do AS.

** Valor extraído da ficha-produto do P-25, Degussa.

O emprego de filmes ou monólitos contendo TiO₂ se caracteriza como um processo de fotocatalise heterogênea, que introduz variáveis que podem limitar a eficiência da fotodegradação. Uma dessas variáveis é a intensidade da radiação UV-Vis que atinge os sítios de TiO₂. Isso porque a radiação é atenuada no interior do líquido e do monólito, ou seja, há uma diminuição na intensidade da radiação UV-Vis com o aumento na distância de penetração da mesma, sendo esse efeito mais pronunciado em filmes espessos ou em monólitos [124]. Chang e colaboradores [124] observaram que, em filmes finos, a quantidade de fenol fotodegradado aumentou com o aumento na espessura do filme. Isso foi atribuído ao aumento na

quantidade de sítios do fotocatalisador disponíveis para serem ativados pela radiação UV-Vis e então promoverem a fotodegradação da substância orgânica. Entretanto, quando a espessura do filme foi aumentada para 2 μm , a quantidade de fenol fotodegradado atingiu um valor máximo, ou seja, o aumento na espessura do filme, a partir de um determinado valor, não contribuiu para um aumento na eficiência fotocatalítica desse material. Esses resultados foram então atribuídos à atenuação da radiação UV-Vis e à difusão dificultada da substância orgânica no interior do filme mais espesso.

Nos materiais monolíticos estudados, provavelmente, apenas os sítios de TiO_2 mais próximos da superfície iluminada tiveram acesso à radiação UV-Vis, o que justifica o fato da quantidade de TiO_2 -pó incorporada nos compósitos elastoméricos não ter influenciado na porcentagem de AS fotodegradado. Vale ressaltar que a quantidade de líquido (5 mL) colocada sobre as amostras neste trabalho foi a menor possível, a fim de diminuir esse efeito da atenuação da radiação UV-Vis, já que os monólitos foram processados com espessura constante.

Há ainda a limitação da baixa taxa de transferência monólito-líquido das espécies orgânicas intermediárias das reações de fotodegradação, inerente a esses materiais, que dificulta a difusão e o acesso de novas moléculas orgânicas aos sítios fotoativos de TiO_2 . Deve ser considerada também a possibilidade do TiO_2 incorporado na matriz promover reações de fotodegradação das cadeias laterais orgânicas da silicona, gerando fragmentos orgânicos que também podem dificultar o acesso das moléculas orgânicas-alvo aos sítios de TiO_2 , por ficarem adsorvidos nesses sítios, ou pela baixa taxa de transferência monólito-líquido desses fragmentos. Em outras palavras, os produtos intermediários das reações de fotodegradação competem com as novas moléculas orgânicas pelos mesmos sítios de TiO_2 . Conseqüentemente, após a saturação dos sítios de TiO_2 irradiados, a quantidade de material orgânico degradado se torna constante, independente do tempo do ensaio, ou seja, ocorre a desativação do fotocatalisador [124]. Esse efeito pode ser observado nas curvas de porcentagem de fotodegradação e de porcentagem de sorção de AS em função do tempo de irradiação, obtidas para o

CETiO₂40, Figura 31. Em processos de fotocatalise heterogênea em fase gasosa, a adsorção de espécies intermediárias de degradação na superfície do fotocatalisador também pode promover a sua desativação, uma vez que as espécies adsorvidas não podem ser “arrastadas” da superfície, como geralmente ocorre em fase aquosa [40,41].

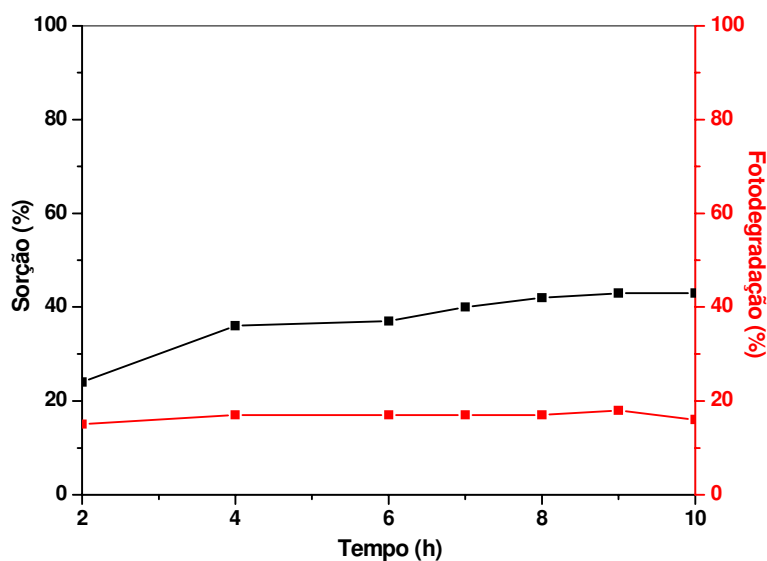


Figura 31: Curvas de porcentagem de sorção e porcentagem de fotodegradação de AS em função do tempo, para o CETiO₂40.

Observou-se, na Figura 31, que com 2 h de iluminação já houve saturação dos sítios ativos de TiO₂, uma vez que a % de fotodegradação foi praticamente constante durante toda a faixa de tempo estudada. O fato da porcentagem de sorção ser maior que a porcentagem de fotodegradação pode ser atribuído à sorção do AS na matriz de sílica e/ou à adsorção dessas moléculas em uma maior quantidade de sítios de TiO₂ do que aqueles que puderam ser irradiados, ou seja, pode ser também outra evidência do efeito da atenuação da radiação.

As amostras contendo o TiO₂ sintetizado *in situ* na matriz elastomérica de sílica, ERh e CETiO₂40h, foram aquelas que apresentaram os maiores valores de

sorção do ácido salicílico. Este comportamento pode ser relacionado às propriedades de membranas de PDMS, as quais têm sido bastante utilizadas na pré-concentração de traços de substâncias orgânicas em água [67-70] e também para a separação de contaminantes orgânicos em soluções aquosas [71-74], como descrito na Introdução. Estas propriedades estão associadas ao espaço vazio inter-cadeias presente nestas membranas, e às altas flexibilidade e mobilidade das cadeias no PDMS, que favorecem a difusão das moléculas orgânicas no material. A mobilidade e os espaços vazios na rede polimérica são maiores quanto maior a massa molar entre os nós da rede de PDMS. Então, os maiores valores de sorção para as amostras ERh e CETiO₂40h podem ser atribuídos ao efeito da matriz elastomérica na difusão do AS, associado ao caráter hidrofílico da superfície desses monólitos e a maior disponibilidade de sítios de TiO₂ para a adsorção do AS, após a síntese hidrotérmica nesses materiais. Os sítios de TiO₂ gerados *in situ*, que tiveram acesso à radiação UV-Vis, promoveram ainda um aumento de 5% na porcentagem de fotodegradação para o CETiO₂40h, em relação ao CETiO₂40. No caso do ERh, o TiO₂ gerado *in situ* na matriz foi responsável pela fotodegradação de 10% do AS em solução aquosa.

Para os compósitos porosos, CPTiO₂40 e CPTiO₂40h, a porcentagem de sorção também foi alta, provavelmente favorecida pela porosidade e pela alta área superficial desses materiais, que devem ter facilitado o acesso das moléculas de AS aos sítios de TiO₂, apesar do efeito desfavorável da natureza predominantemente inorgânica da matriz, evidenciada por TGA, à difusão das moléculas orgânicas no interior do monólito. Entretanto, observou-se uma diminuição significativa no valor de porcentagem de sorção no CPTiO₂40h, em relação ao CPTiO₂40, apesar do aumento na área superficial e no volume de micro e mesoporos no compósito após a síntese hidrotérmica. A sorção do AS no monólito engloba tanto a difusão na matriz, quanto a adsorção nos sítios de TiO₂. O aumento na área superficial do compósito poroso após a síntese do TiO₂ *in situ* deve ter aumentado a adsorção do AS nos sítios de TiO₂, os quais se tornaram mais acessíveis com o aumento no volume de poros no CPTiO₂40h. Entretanto, como o TiO₂ sintetizado promoveu o recobrimento da superfície do monólito, como observado nas micrografias, a difusão do AS na

matriz do CPTiO₂40h deve ter sido dificultada após a síntese hidrotérmica. A influência dessa diminuição na difusão do AS na matriz foi mais significativa para a porcentagem de sorção do AS do que o efeito do aumento na adsorção do AS nos sítios de TiO₂, presentes na superfície do compósito poroso, promovidos pela síntese hidrotérmica. Já em relação à fotodegradação, observou-se um aumento de 15 para 51% após a síntese do TiO₂ *in situ* no compósito poroso, confirmando que o processo de fotodegradação acontece principalmente na superfície do material ou nas suas proximidades, sendo favorecido pelo aumento na área superficial do monólito. Em outras palavras, a maior disponibilidade de sítios ativos de TiO₂ nas camadas mais próximas da superfície do compósito poroso (após a síntese hidrotérmica) foi mais importante para a eficiência fotocatalítica desse material do que a sorção do AS.

Em relação às placas porosas submetidas ao tratamento térmico, houve uma pequena diminuição na porcentagem de fotodegradação com o aquecimento das placas a 400 e a 500°C, em relação à amostra PLh. Provavelmente, isso pode ser atribuído à difusão de átomos de sódio presentes no vidro de borossilicato (~ 3%) para a interface com o TiO₂ sintetizado *in situ*, promovida pelo aquecimento dessas placas a temperaturas acima de 400°C [125-128]. Esses íons Na⁺ podem ter atuado como centros de recombinação e⁻/L⁺, diminuindo a eficiência do processo de fotocatalise [127,128]. Entretanto, houve um pequeno aumento na porcentagem de fotodegradação com o aquecimento da placa porosa a 600°C (PLh600), evidenciando que o aumento na cristalinidade do TiO₂ nessa placa, em relação a PLh, foi benéfico à atividade fotocatalítica do TiO₂, superando o efeito desfavorável da difusão de Na⁺. Isso concorda com o que foi discutido anteriormente em relação ao efeito do grau de cristalinidade do TiO₂, mostrando que quanto maior a temperatura empregada no tratamento térmico do TiO₂, menor é a quantidade de defeitos ou imperfeições na estrutura cristalina, capazes de atuar como centros de recombinação e⁻/L⁺, o que contribui para um aumento na atividade fotocatalítica do fotocatalisador.

A fotocatalise empregando-se o TiO_2 em suspensão pode ser tratada como um processo de fotocatalise que se aproxima da homogênea, já que nesse caso o fotocatalisador apresenta dimensões nanométricas, alta área superficial, e está disperso em todo o volume do líquido, fatores estes que favorecem o acesso das moléculas de AS aos sítios fotoativos. Neste caso, com concentrações adequadas do fotocatalisador, não existem as limitações de atenuação da radiação UV-Vis e de transferência de fase, ou pelo menos essas são muito menores do que na fotocatalise heterogênea, efetuada com filmes ou monólitos.

Comparando-se o compósito poroso $\text{CPTiO}_2\text{40h}$ com a placa porosa PLh e o TiO_2 -pó, que foram os materiais com maior eficiência fotocatalítica, pode-se dizer que o fator determinante para a maior porcentagem de fotodegradação promovida pelo compósito foi certamente a maior área superficial desse material, em relação aos demais. Isso evidencia a importância da área superficial para a fotocatalise heterogênea, uma vez que esse compósito poroso com alta área superficial ($215 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mas contendo o TiO_2 imobilizado, superou o desempenho do TiO_2 -pó ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o qual é comercialmente empregado (em suspensão) em processos de fotocatalise convencionais, sendo inclusive tratado como “fotocatalisador homogêneo”, devido as suas dimensões nanométricas. Dessa forma, o $\text{CPTiO}_2\text{40h}$ se apresenta como uma boa alternativa à utilização do TiO_2 em suspensão, em processos de fotocatalise sob radiação UV-Vis, para o tratamento de águas de maneira geral. É importante lembrar ainda a vantagem do compósito monolítico de eliminar os diversos problemas inerentes à utilização do fotocatalisador na forma de partículas suspensas, já citados.

Uma preocupação muito comum em relação à aplicação dos materiais em fotocatalise diz respeito à reutilização do fotocatalisador empregado. Para o TiO_2 em suspensão, as desvantagens em relação a sua recuperação (ou separação) do meio reacional já foram citadas. Quando o TiO_2 está imobilizado, seja na forma de filmes suportados, ou mesmo incorporado em matrizes, a recuperação do material se torna mais fácil. Entretanto, a limitação passa a ser a manutenção da sua atividade fotocatalítica. A difusão das espécies intermediárias das reações de fotodegradação

para a solução aquosa é dificultada nesses casos, como já foi discutido, sendo então necessária uma etapa adicional para a eliminação dessas espécies adsorvidas no material. Geralmente, os filmes de TiO_2 são calcinados [50] ou lavados com soluções oxidantes, como de água oxigenada e de hipoclorito de sódio [129], por exemplo. No entanto, quando o TiO_2 está depositado ou incorporado em matrizes poliméricas, essas formas de tratamento geralmente não podem ser utilizadas, pois podem promover a degradação térmica ou a oxidação da matriz. Já quando a matriz polimérica é de silicônica, a degradação térmica das espécies orgânicas pode ser viável, devido à maior estabilidade térmica dos polissiloxanos em relação aos polímeros orgânicos convencionais.

Outra forma de reativar o TiO_2 incorporado em matrizes poliméricas, no caso de filmes espessos ou monólitos, é a irradiação contínua do material pela radiação UV-Vis, até que a sua superfície seja renovada, ou em outras palavras, até que a superfície exposta se torne novamente fotoativa, devido à degradação das camadas mais superficiais do polímero e à consequente lixiviação dos sítios de TiO_2 próximos da superfície [42,54]. Neste caso, as espécies radicalares geradas na superfície do TiO_2 após a irradiação podem iniciar também reações de oxidação/redução nas cadeias poliméricas da matriz. No caso do PDMS, as reações radicalares promovem a cisão e a reticulação aleatória das cadeias laterais orgânicas, simultaneamente, sendo a reticulação predominante. Pode haver então a formação de ligações Si-Si, Si- CH_2 -Si, e Si- CH_2 - CH_2 -Si [130,131], e de produtos de degradação voláteis, como os gases etano, metano e hidrogênio. Essa competição entre os processos de cisão e de reticulação das cadeias resulta na formação de fragmentos menores, e na diminuição da massa molar média do polímero [132]. Quando a irradiação é feita na presença de oxigênio, as moléculas de O_2 podem também interferir nas reações de reticulação, facilitando a quebra das cadeias, e algumas vezes introduzindo grupos peróxidos nas cadeias poliméricas [130]. Entretanto, essa forma de reativação da atividade fotocatalítica através da radiação UV-Vis, além de promover uma alteração das propriedades mecânicas do material, limita o número de reutilizações possíveis, devido à degradação do polímero.

Vale ressaltar ainda que a reutilização de filmes de TiO_2 suportados pode promover a lixiviação progressiva do fotocatalisador, resultando na perda definitiva da sua atividade fotocatalítica [129], enquanto no caso do TiO_2 incorporado em matrizes essa lixiviação é bastante minimizada, aumentando a possibilidade de reutilização desse material.

Neste trabalho, após os ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica, a amostra com melhor desempenho, $\text{CPTiO}_2\text{40h}$, foi submetida a um tratamento térmico até 300°C , por 3 h, sob atmosfera oxidante, para a eliminação do ácido salicílico sorvido, ou de seus sub-produtos de fotodegradação. A Figura 32 mostra a curva termogravimétrica para o AS, obtida também sob atmosfera oxidante, que justifica a escolha dessa temperatura para o tratamento térmico do monólito. Essa amostra foi então reutilizada mais 2 vezes, nas mesmas condições anteriores, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 6.

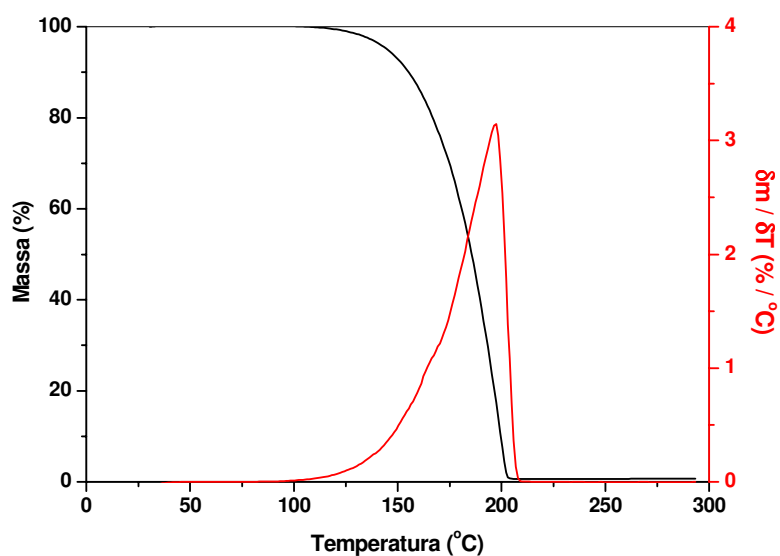


Figura 32: Curva termogravimétrica e derivada dessa curva para o AS.

Tabela 6: Valores médios de porcentagem de sorção (escuro) e de fotodegradação (radiação UV-Vis), obtidos para a reutilização da amostra CPTiO₂40h.

Amostra	Reutilização	Sorção (%)	Fotodegradação (%)
CPTiO ₂ 40h	0*	37	51
	1 ^a	49	30
	2 ^a	55	26

* Amostra “virgem”.

Os resultados da primeira reutilização mostraram um aumento de 12% na porcentagem de sorção e uma diminuição de 21% na porcentagem de fotodegradação do ácido salicílico, ou seja, uma diminuição na atividade fotocatalítica do material, em relação aos resultados obtidos para o CPTiO₂40h “virgem”. O aumento na sorção do AS pode ser atribuído, provavelmente, à formação de fissuras no material, durante o tratamento térmico, devido à eliminação de resíduos orgânicos retidos nas camadas próximas da superfície do monólito. Entretanto, provavelmente, parte do TiO₂ gerado pela síntese hidrotérmica no compósito poroso foi lixiviada para a solução aquosa de AS, possivelmente pela desagregação das partículas de TiO₂ sintetizadas *in situ* na superfície do monólito, durante os ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica do material. Essa lixiviação deve ter promovido uma diminuição no número de sítios ativos de TiO₂ na superfície do CPTiO₂40h, diminuindo a porcentagem de AS fotodegradado na primeira reutilização. O mesmo comportamento foi observado quando esse compósito foi reutilizado pela segunda vez, um aumento na sorção e uma diminuição na fotodegradação, de 6 e 4%, respectivamente, em relação aos valores obtidos para a primeira reutilização.

4.4.2. Ensaios sob radiação solar

Os ensaios sob radiação solar foram realizados para a amostra que apresentou maior eficiência fotocatalítica sob radiação UV-Vis, CPTiO₂40h, e também para o TiO₂-pó, a fim de comparar o desempenho desses materiais. Os

resultados obtidos encontram-se na Tabela 9, juntamente com aqueles obtidos a partir dos ensaios feitos sob radiação UV-Vis, já apresentados anteriormente (Tabela 7).

Tabela 7: Valores médios de porcentagem de sorção e de fotodegradação, obtidos para as amostras TiO₂-pó e CPTiO₂40h, a partir dos ensaios sob radiação UV-Vis e sob radiação solar.

Ensaio	Amostra	Sorção (%)	Fotodegradação (%)
Radiação UV-Vis	TiO ₂ -pó	12	42
	CPTiO ₂ 40h	37	51
Radiação solar	TiO ₂ -pó	10	58
	CPTiO ₂ 40h	44	40

Comparando-se os resultados obtidos para os ensaios sob radiação UV-Vis com aqueles obtidos para os ensaios feitos sob radiação solar, observou-se um aumento de 16% na fotodegradação do AS no caso do TiO₂-pó, e uma diminuição de 11% na atividade fotocatalítica do CPTiO₂40h sob o sol.

O espectro de emissão do sol é mais amplo e abrange uma faixa maior da região UV, quando comparado ao espectro da lâmpada, que apresenta intensidade máxima em 365 nm. Essa característica pode ter favorecido a absorção de energia com comprimento de onda adequado para a formação de um maior número de pares elétron/lacuna no TiO₂, tanto no pó quanto no compósito poroso. Isso deve ter contribuído para o melhor desempenho das partículas de TiO₂-pó (em suspensão) no sol, em relação aos ensaios sob radiação UV-Vis. Por outro lado, enquanto a intensidade média da radiação UV-Vis na lâmpada foi de 30 W m⁻², a intensidade média da radiação solar no período do ensaio foi de 13 W m⁻², ou seja, cerca de 2 vezes menor. No caso do CPTiO₂40h, a intensidade da radiação que atinge a superfície desse material é um fator muito importante, devido ao efeito da atenuação

da radiação inerente aos monólitos, já discutido. Então, com a diminuição na intensidade da radiação solar, em relação à lâmpada, houve também uma diminuição no número de sítios de TiO_2 que tiveram acesso a essa radiação no monólito, diminuindo assim as reações de fotodegradação do AS, e, conseqüentemente, a eficiência do $\text{CPTiO}_2\text{40h}$ sob o sol. Para esse material, pode-se dizer que o efeito da diminuição na intensidade da radiação superou o efeito benéfico do alargamento do espectro de emissão do sol, em relação ao espectro da lâmpada UV-Vis, apesar de existirem outros fatores importantes envolvidos nestes ensaios, como a temperatura, por exemplo, que não foi medida. De qualquer forma, pode-se dizer que o compósito poroso $\text{CPTiO}_2\text{40h}$ apresenta potencial de aplicação no tratamento de águas também sob radiação solar, o que poderia ser bastante interessante do ponto de vista comercial, já que a utilização da energia solar minimizaria os custos do processo de fotocatalise, e também do ponto de vista ambiental, tendo em vista a utilização de uma forma de energia sustentável.

5. Conclusões

Neste trabalho, efetuou-se a imobilização do TiO_2 em matrizes de siloxano, como alternativa ao emprego do TiO_2 -pó em suspensão, sendo a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos avaliada em relação à fotodegradação de ácido salicílico em solução aquosa, por irradiação na região UV-Vis ou sob radiação solar.

Comparando-se os diferentes compósitos elastoméricos contendo TiO_2 -pó, o aumento na quantidade desse óxido incorporado resultou numa diminuição na densidade de reticulação da matriz, porém num aumento no efeito de reforço. Entretanto, apenas os sítios de TiO_2 mais próximos da superfície iluminada tiveram acesso à radiação UV-Vis, o que justifica o fato da quantidade de TiO_2 nesses compósitos não influenciar de forma significativa na porcentagem de ácido salicílico fotodegradado. Houve ainda saturação dos sítios de TiO_2 irradiados após 2 h sob radiação UV-Vis. As amostras contendo a matriz elastomérica de silicona foram aquelas que apresentaram os maiores valores de sorção de AS entre as cadeias de PDMS, e adsorção química/física de AS nos sítios de TiO_2 .

O TiO_2 -pó também foi incorporado em uma matriz de silicona altamente reticulada, na presença de um agente porogênico, obtendo-se um compósito rígido e poroso, que promoveu a fotodegradação de 15% do AS. Gerou-se TiO_2 *in situ*, por síntese hidrotérmica, no compósito poroso, assim como no compósito elastomérico e em placas porosas de vidro, sendo obtida a forma cristalina fotoativa anatásio em todos os casos, a 80°C. O material que apresentou a maior eficiência fotocatalítica (51% de fotodegradação) sob radiação UV-Vis, inclusive com melhor desempenho do que o TiO_2 -pó, foi o compósito poroso contendo também o TiO_2 sintetizado *in situ*. As placas porosas de vidro também serviram de suporte para o TiO_2 sintetizado *in situ*, promovendo um aumento na porcentagem de fotodegradação do ácido salicílico com o aumento no tamanho dos cristalitos de anatásio, após o aquecimento da placa porosa a 600°C.

Os resultados da reutilização da amostra mais eficiente, o compósito poroso contendo também o TiO_2 sintetizado *in situ*, sob radiação UV-Vis, mostraram uma

diminuição na atividade fotocatalítica desse material. Quando esse compósito poroso foi submetido ao ensaio de fotodegradação do AS sob radiação solar, o desempenho desse material foi superado pelo TiO₂-pó. Entre os materiais estudados, o compósito poroso contendo também o TiO₂ sintetizado *in situ*, que apresentou melhor desempenho, pode ser uma alternativa ao uso de TiO₂-pó em processos de fotocatalise heterogênea, na fotodegradação de substâncias orgânicas em água. Os resultados obtidos com essa amostra geraram inclusive uma patente, que foi submetida à Agência de Inovação da Unicamp – INOVA em abril de 2009.

6. Referências bibliográficas

- [1] Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21, 2000.
- [2] Chatterjee, D.; Dasgupta, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 186-205, 2005.
- [3] Bernardi, M. I. B.; De Vicente, F. S.; Li, M. S.; Hernandez, A. C. Colored films produced by electron beam deposition from nanometric TiO₂ and Al₂O₃ pigment powders obtained by modified polymeric precursor method, *Dyes And Pigments*, 75 (3), 693-700, 2007.
- [4] Guo, Z. Q.; Chen, J. F.; Zeng, X. F.; Wang, G. O.; Shao, L. Assistant effect of nano-CaCO₃ particles on the dispersion of TiO₂ pigment in polypropylene composites, *Journal of Materials Science*, 39 (8), 2891-2893, 2004.
- [5] Reck, E; Seymour, S. The effect of TiO₂ pigment on the performance of paratoluene sulphonic acid catalysed paint systems, *Macromolecular Symposia*, 187, 707-718, 2002.
- [6] Flores, I. C.; De Freitas, J. N.; Longo, C.; De Paoli, M. A.; Winnischofer, H.; Nogueira, A. F. Dye sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189 (2-3), 153-160, 2007.
- [7] Longo, C.; Freitas, J.; De Paoli, M. A. Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159 (1), 33-39, 2003.
- [8] Argazzi, R.; Iha, N. Y. M.; Zabri, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C. A. Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1299-1316, 2004.
- [9] Tauste, D.; Zumeta, I.; Vigil, E.; Hernández-Fenollosa, M. A.; Domènech, X.; Ayllón, J. A. New low-temperature preparation method of the TiO₂ porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV radiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 165-171, 2005.
- [10] Fu, G.; Vary, P. S.; Lin, C. Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 8889-8898, 2005.
- [11] Trapalis, C. C.; Keivanidis, P.; Kordas, G.; Zaharescu, M.; Crisan, M.; Szatvanyi, A.; Gartner, M. TiO₂ (Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties, *Thin Solid Films*, 433, 189-190, 2003.
- [12] Yu, J. C.; Ho, W.; Lin, J.; Yip, H.; Wong, P. K. Photocatalytic Activity, Antibacterial Effect, and Photoinduced Hydrophilicity of TiO₂ Films Coated on a

Stainless Steel Substrate, *Environmental Science and Technology*, 37, 2296-2301, 2003.

[13] Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Bactericidal Activity of Copper-Deposited TiO₂ Thin Film under Weak UV Light Illumination, *Environmental Science and Technology*, 37, 4785-4789, 2003.

[14] Lee, J. H.; Kang, M.; Choung, S.; Ogino, K.; Miyata, S.; Kim, M.; Park, J.; Kim, J. The preparation of TiO₂ nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for Giardia Lamblia, *Water Research*, 38, 713-719, 2004.

[15] Daoud, W. A.; Xin, J. H.; Zhang, Y. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities, *Surface Science*, 599, 69-75, 2005.

[16] Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 227-233, 2003.

[17] Jiang, H.; Gao, L. Enhancing the UV inducing hydrophilicity of TiO₂ thin film by doping Fe ions, *Materials Chemistry and Physics*, 77, 878-881, 2002.

[18] Yu, J.; Zhou, M.; Yu, H.; Zhang, Q.; Yu, Y. Enhanced photoinduced super-hydrophilicity of the sol-gel-derived TiO₂ thin films by Fe-doping, *Materials Chemistry and Physics*, 95, 193-196, 2006.

[19] Watanabe, T.; Nakajima, A.; Wang, R.; Minabe, M.; Koizumi, S.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films*, 351, 260-263, 1999.

[20] Guan, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films, *Surface & Coatings Technology*, 191, 155-160, 2005.

[21] Diebold, U. The surface science of titanium dioxide, *Surface Science and Reports*, 48, 53-229, 2003.

[22] Othmer, K. Titanium Compounds (Inorganic), "Encyclopedia of Chemical Technology", 3^a ed., 23, 139, 1996.

[23] Wu, C.; Yue, Y.; Deng, X.; Hua, W.; Gao, Z. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations, *Catalysis Today*, 93-95, 863-869, 2004.

[24] Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21 (1), 69-72, 1998.

[25] Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93, 341-357, 1993.

[26] Adamson, A. W.; Fleischauer, P. D. Photochemistry in the solid state, *Concepts of Inorganic Photochemistry*, 9, 381, 1975.

- [27] Anpo, M. Preparation, characterization, and reactivities of highly functional titanium oxide-based photocatalysts able to operate under UV-visible light irradiation: approaches in realizing high efficiency in the use of visible light, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 77, 1427-1442, 2004.
- [28] Anpo, M.; Takeuchi, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of Catalysis*, 216, 505-516, 2003.
- [29] Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S. Photocatalytic activity of amorphous - anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 3746-3752, 1997.
- [30] Deng, X.; Yue, Y.; Gao, Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 135-147, 2002.
- [31] Agrios, A. G.; Pichat, P. Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO₂ sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole, and pyridine in water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180, 130-135, 2006.
- [32] Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Crist, S. E.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150, 155-163, 2006.
- [33] Sakthivel, S.; Hidalgo, M. C.; Bahnemann, D. W.; Geissen, S. U.; Murugesan, V.; Vogelwohl, A. A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 31-40, 2006.
- [34] Wang, C.; Wang, T.; Zheng, S. Investigation of the photoreactivity of nanocrystalline TiO₂ thin film by ion-implantation technique, *Physica E*, 14, 242-248, 2002.
- [35] Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. TiO₂-fixed bed reactor for water decontamination using solar light, *Solar Energy*, 56 (5), 471-477, 1996.
- [36] Mansilla, H. D.; Bravo, C.; Ferreyra, R.; Litter, M. I.; Jardim, W. F.; Lizama, C.; Freer, J.; Fernández, J. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 188-194, 2006.
- [37] Zhang, Z.; Wang, C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 10871-10878, 1998.
- [38] Lee, S. W.; Drwiega, J.; Mazyck, D.; Wu, C.; Sigmund, W. M. Synthesis and characterization of hard magnetic composite photocatalyst - Barium ferrite/silica/titania, *Materials Chemistry and Physics*, 96, 483-488, 2006.

- [39] Kim, D. S.; Park, Y. S. Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant, *Chemical Engineering Journal*, 116, 133-137, 2006.
- [40] Canela, M. C.; Alberici, R. M.; Jardim, W. F. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 112, 73-80, 1998.
- [41] Alberici, R. M.; Canela, M. C.; Eberlin, M. N.; Jardim, W. F. Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV-VIS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 389-397, 2001.
- [42] Paschoalino, M. P.; Kiwi, J.; Jardim, W. F. Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68, 68-73, 2006.
- [43] Yu, H.; Lee, S. C.; Yu, J.; Ao, C. H. Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246, 206-211, 2006.
- [44] Gao, Y.; Liu, H. Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO₂-activated carbon immobilized on silicone rubber film, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 604-608, 2005.
- [45] Molecular sieve - photoactive membranes and reactions employing the membranes. Patent number: US005468699A. Date of Patent: Nov. 21, 1995.
- [46] Photocatalyst composite and process for producing the same. Patent number: US005547823A. Date of Patent: Aug. 20, 1996.
- [47] Composite structure for deodorization or wastewater treatment. Patent number: US006803023B1. Date of Patent: Oct. 12, 2004.
- [48] Titania-silica aerogel monolith with ordered mesoporosity and preparation thereof. Patent number: US20070119344A1. Date of Patent: May 31, 2007.
- [49] Novotná, P.; Zita, J. Krýsa, J.; Kalousek, V.; Rathouský, J. Two-component transparent TiO₂/SiO₂ and TiO₂/PDMS films as efficient photocatalysts for environmental cleaning, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 179-185, 2007.
- [50] Parra, S.; Stanca, S. E.; Guasaquillo, I.; Thampi, K. R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 107-116, 2004.
- [51] Yang, J. H.; Han, Y. S.; Coi, J. H. TiO₂ thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity, *Thin Solid Films*, 495, 266-271, 2006.
- [52] Sánchez, B.; Coronado, J. M.; Candal, R.; Portela, R.; Tejedor, I.; Anderson, M. A.; Tompkins, D.; Lee, T. Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 295-301, 2006.

- [53] Portela, R.; Sánchez, B.; Coronado, J. M.; Candal, R.; Suárez, S. Selection of TiO₂ support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal, *Catalysis Today*, 129, 223-230, 2007.
- [54] Rizzo, L.; Koch, J.; Belgiorno, V.; Anderson, M. A. Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm, *Desalination*, 211, 1-9, 2007.
- [55] Iketani, K.; Sun, R-D.; Toki, M.; Hirota, K.; Yamaguchi, O. Sol-gel derived TiO₂/poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 507-513, 2003.
- [56] Stern, S. A. Polymers for gas separations - the next decade, *Journal of Membrane Science*, 94, 1-65, 1994.
- [57] Redondo, S. U. A.; Radovanovic, E.; Torriani, I. L.; Yoshida, I. V. P. Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation, *Polymer*, 42, 1319-1327, 2001.
- [58] Cochrane, H.; Lin, C. S. The influence of Fumed Silica properties on the processing, curing, and reinforcement properties of silicone rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 66 (1), 48-60, 1993.
- [59] Chawla, K. K. "Composite Materials: Science and Engineering", Springer, New York, 2^a ed., cap. 1, 1998.
- [60] Kelly, A.; Zweben C. "Comprehensive Composite Materials", Elsevier, Oxford, USA, 1^a ed., vol. 2, cap. 9, 2000.
- [61] Mark, J. E. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics, *Polymer Engineering and Science*, 36 (24), 2905-2920, 1996.
- [62] Rodrigues, D. E.; Brennan, A. B.; Betrabet, C.; Wang, B.; Wilkes, G. L. Structural features of sol-gel derived hybrid inorganic-organic network ceramer materials by small-angle X-ray scattering, *Chemistry of Materials*, 4, 1437-1446, 1992.
- [63] Floess, J. K.; Field, R.; Rouanet, S. The use of vinyl functional aerogels for reinforcement of silicone rubbers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, 101-108, 2001.
- [64] Perrin, F. X.; Nguyen, V.; Vernet, J. L. Mechanical properties of polyacrylic - titania hybrids - microhardness studies, *Polymer*, 43, 6159-6167, 2002.
- [65] Zoppi, R. A.; Neves, S. das; Nunes, S. P. Hybrid films of poly(ethylene oxide-b-amide-6) containing sol-gel silicon or titanium oxide as inorganic fillers: effect of morphology and mechanical properties on gas permeability, *Polymer*, 41, 5461-5470, 2000.
- [66] Elvers, B.; Hawkins, S.; Russey, W.; Schulz, G. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH, New York, USA, 5^a ed., vol. A24, cap. 4, 1993.

- [67] Karwa, M.; Hahn, D.; Mitra, S. A sol-gel immobilization of nano and micron size sorbents in poly(dimethylsiloxane) (PDMS) microchannels for microscale solid phase extraction (SPE), *Analytica Chimica Acta*, 546, 22-29, 2005.
- [68] Kim, T.; Alhooshani, K.; Kabir, A.; Fries, D. P.; Malik, A. High pH-resistant, surface-bonded sol-gel titania hybrid organic-inorganic coating for effective on-line hyphenation of capillary microextraction (in-tube solid-phase microextraction) with high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1047, 165-174, 2004.
- [69] Lamotte, M.; de Violet, P. F.; Garrigues, P.; Hardy, M. Evaluation of the possibility of detecting benzenic pollutants by direct spectrophotometry on PDMS solid absorbent, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, 169-173, 2002.
- [70] Vrana, B.; Popp, P.; Paschke, A.; Schüürmann, G. Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water, *Analytical Chemistry*, 73, 5191-5200, 2001.
- [71] Samdani, A. R.; Mandal, S.; Pangarkar, V. G. Role of and criterion for sorption selectivity in pervaporative removal of trace organics from aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, 38 (5), 1069-1092, 2003.
- [72] Liang, L.; Dickson, J. M.; Jiang, J.; Brook, M. A. Effect of flow rate on pervaporation of 1,2-dichloroethane with novel polydimethylsiloxane composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 231, 71-79, 2004.
- [73] Lu, S.-Y.; Huang, H.-Y.; Wu, K.-H. Silicalite/poly(dimethylsiloxane) nanocomposite pervaporation membranes for acetic acid/water separation, *Journal of Materials Research*, 16 (11), 3053-3059, 2001.
- [74] Bennett, M.; Brisdom, B. J.; England, R.; Field, R. W. Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams, *Journal of Membrane Science*, 137, 63-88, 1997.
- [75] Aoki, T. Macromolecular design of permselective membranes, *Progress in Polymer Science*, 24 (7), 951-993, 1999.
- [76] Koros, W. J.; Hellums, M. Transport properties, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York, supplement, 724-802, 1989.
- [77] José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; Yoshida, I. V. P. Synthesis, characterization, and permeability evaluation of hybrid organic-inorganic films, *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, 42 (23), 4281-4292, 2004.
- [78] Liang, L.; Dickson, J. M.; Zhu, Z.; Jiang, J.; Brook, M. A. Removal of 1,2-dichloroethane from aqueous solutions with novel composite polydimethylsiloxane pervaporation membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1477-1491, 2005.

- [79] Bennett, M.; Brisdon, B. J.; England, R.; Field, R. W. Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams, *Journal of Membrane Science*, 137, 63-68, 1997.
- [80] Lu, S.; Huang, H.; Wu, K. Silicalite/poly(dimethylsiloxane) nanocomposite pervaporation membranes for acetic acid/water separation, *Journal of Materials Research*, 16 (11), 3053-3059, 2001.
- [81] Technical Bulletin Fine Particles, Number 80, Degussa.
- [82] Kamitakahara, M.; Kawashita, M.; Miyata, N.; Kokubo, T.; Nakamura, T. Precipitation of anatase in silicone and bioactivity of the products, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 112 (11), 594-598, 2004.
- [83] ASTM D471-98e. Standard Test Method for Rubber Property - Effect of Liquids, *Annual Book of ASTM Standards*, 1998.
- [84] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-311, 1938.
- [85] Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380, 1951.
- [86] Webb, P.A.; Orr, C. "Analytical methods in fine particle technology", Micromeritics Instrument Corp., Norcross, USA, cap. 4, 1997.
- [87] Schiavon, M. A.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. Microstructural characterization of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder, *Powder Technology*, 123, 232-241, 2002.
- [88] Adán, C.; Coronado, J. M.; Bellod, R.; Soria, J.; Yamaoka, H. Photochemical and photocatalytic degradation of salicylic acid with hydrogen peroxide over TiO₂/SiO₂ fibres, *Applied Catalysis A: General*, 303, 199-206, 2006.
- [89] Chhor, K.; Bocquet, J. F.; Colbeau-Justin, C. Comparative studies of phenol and salicylic acid photocatalytic degradation: influence of adsorbed oxygen, *Materials Chemistry and Physics*, 86, 123-131, 2004.
- [90] Li, X. Z.; Liu, H.; Cheng, L. F.; Tong, H. J. Kinetic behavior of the adsorption and photocatalytic degradation of salicylic acid in aqueous TiO₂ microsphere suspension, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 774-781, 2004.
- [91] Su, C.; Hong, B. Y.; Tseng, C. M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catalysis Today*, 96, 119-126, 2004.
- [92] Regazzoni, A. E.; Mandelbaum, P.; Matsuyoshi, M.; Schiller, S.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A. Adsorption and photooxidation of salicylic acid on titanium dioxide: A surface complexation description, *Langmuir*, 14, 868-874, 1998.
- [93] Barrow, N. J. The description of sorption curves, *European Journal of Soil Science*, 59, 900-910, 2008.

- [94] Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation. Part 1. Kinetic aspects, *Polymer*, 42, 2395-2402, 2001.
- [95] Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lageard, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms, *Polymer*, 43, 2011-2015, 2002.
- [96] Schiavon, M. A.; Redondo, S. U. A.; Pina, S. R. O.; Yoshida, I. V. P. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304, 92-100, 2002.
- [97] Radovanovic, E.; Gozzi, M. F.; Goncalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Silicon oxycarbide glasses from silicone networks, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248, 37-48, 1999.
- [98] Flynn, J. H. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York, Suplem. Vol., p. 690, 1989.
- [99] Bokobza, L. Elastomeric composites. I. Silicone composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 93 (5), 2095-2104, 2004.
- [100] Silva, V. P.; Goncalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Biogenic silica short fibers as alternative reinforcing fillers of silicone rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (1), 290-299, 2006.
- [101] Yerrick, K. B.; Beck, H. N. Solvent resistance of silicone elastomers: solvent - polymer interactions, *Rubber Chemistry and Technology*, 37 (1), 261, 1964.
- [102] Silva, V. P.; Paschoalino, M. P.; Goncalves, M. C.; Felisberti, M. I.; Jardim, W. F.; Yoshida, I. V. P. Silicone rubbers filled with TiO₂: characterization and photocatalytic activity, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (1), 395-400, 2009.
- [103] Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. "High Temperature Siloxane Elastomers", CIP, New York, cap. 2, 1990.
- [104] Guo, B.; Liu, Z.; Hong, L.; Jiang, H. Sol-gel derived photocatalytic porous TiO₂ thin films, *Surface & Coatings Technology*, 198, 24-29, 2005.
- [105] Yu, J. C. Zhang, L.; Yu, J. Direct sonochemical preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ with a bicrystalline framework, *Chemistry of Materials*, 14, 4647-4653, 2002.
- [106] Yamamoto, A.; Imai, H. Preparation of titania foams having an open cellular structure and their application to photocatalysis, *Journal of Catalysis*, 226, 462-465, 2004.
- [107] Webb, P.A.; Orr, C. "Analytical methods in fine particle technology", Micromeritics Instrument Corp., Norcross, USA, cap. 4, 1997.
- [108] Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", Springer, USA, cap. 2, 2006.

- [109] PDF card no 21-1272, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, Vol. 130, 1997.
- [110] Yu, J.; Yu, H.; Cheng, B.; Zhao, X.; Zhang, Q. Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanofibers by a hydrothermal method, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182, 121-127, 2006.
- [111] Wang, C.; Ying, J. Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 11, 3113-3120, 1999.
- [112] PDF card n° 21-1276, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, Vol. 130, 1997.
- [113] Lukac, J.; Klementova, M.; Bezdicka, P.; Bakardjieva, S.; Subrt, J.; Szatmary, L.; Bastl, Z.; Jirkovsky, J. Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 83-91, 2007.
- [114] Kitiyanan, A.; Sakulkhaemaruehai, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. Structural and photovoltaic properties of binary TiO₂-ZrO₂ oxides system prepared by sol-gel method, *Composites Science and Technology*, 66, 1259-1265, 2006.
- [115] Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler Jr., W. B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science*, 297, 2243-2245, 2002.
- [116] Zhang, Z.; Wang, C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 10871-10878, 1998.
- [117] Ziolli, R. L.; Jardim, W, F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂, *Química Nova*, 21 (3), 319-325, 1998.
- [118] Calvo, M. E.; Candal, R. J.; Bilmes, S. A. Photooxidation of organic mixtures on biased TiO₂ films, *Environmental Science and Technology*, 35, 4132-4138, 2001.
- [119] Yoon, S-H.; Lee, J. H. Oxidation mechanism of As(III) in the UV/TiO₂ system: evidence or a direct hole oxidation mechanism, *Environmental Science and Technology*, 39, 9695-9701, 2005.
- [120] Schwitzgebel, J.; Ekerdt, J. G.; Gerischer, H.; Heller, A. Role of oxygen molecule and of the photogenerated electron in TiO₂-photocatalyzed air oxidation reactions, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 5633-5638, 1995.
- [121] Villarreal, T. L.; Gómez, R.; González, M.; Salvador, P. A kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer in the heterogeneous photooxidation of dissolved organics on TiO₂ nanoparticle suspensions, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 20278-20290, 2004.
- [122] Yang, S.; Lou, L.; Wang, K.; Chen, Y. Shift of initial mechanism in TiO₂-assisted photocatalytic process, *Applied Catalysis A: General*, 301, 152-157, 2006.
- [123] Guinea, E.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Centellas, F.; Brillas, E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous médium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped

diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide, *Water Research*, 42, 499-511, 2008.

[124] Chang, H. T.; Wu, N-M.; Zhu, F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst, *Water Research*, 34 (2), 407-416, 2000.

[125] Paz, Y.; Heller, A. Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention, *Journal of Materials Research*, 12 (10), 2759-2766, 1997.

[126] Yu, H.; Yu, J.; Cheng, B. Facile preparation of Na-free anatase TiO₂ film with highly photocatalytic activity on soda-lime glass, *Catalysis Communications*, 7, 1000-1004, 2006.

[127] Addamo, M.; Augugliaro, V.; Di Paola, A.; Garcia-López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L. Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor, *Thin Solid Films*, 516, 3802-3807, 2008.

[128] Tada, H.; Tanaka, M. Dependence of TiO₂ photocatalytic activity upon its films thickness, *Langmuir*, 13, 360-364, 1997.

[129] Rao, K. V. S.; Subrahmanyam, M.; Boule, P. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 239-249, 2004.

[130] Gerstle, F. P. J. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 15, 1989.

[131] Gerstle, F. P. J. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 4, 1989.

[132] Patel, M.; Murphy, J. J.; Skinner, A. R.; Powell, S. J.; Smith, P. F. Volatile evolution from room temperature cured polysiloxane rubber induced by irradiation with He²⁺ ions, *Polymer Testing*, 22, 923-928, 2003.