UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RODRIGO MARQUES TAFURI

**Filmes de titânia fotocatalítica sobre polipropileno: correlação entre metodologia
de deposição e atividade fotocatalítica da titânia**

São Carlos
2016

RODRIGO MARQUES TAFURI

Filmes de titânia fotocatalítica sobre polipropileno: correlação entre metodologia de deposição e atividade fotocatalítica da titânia

Versão Corrigida
Original na Unidade

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

**São Carlos
2016**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

T696f	<p>Tafuri, Rodrigo Marques.</p> <p>Filmes de Titânia Fotocatalítica sobre Polipropileno: Correlação entre Metodologia de Deposição e Atividade Fotocatalítica da Titânia. / Rodrigo Marques Tafuri; orientador Ubirajara Pereira Rodrigues Filho. São Carlos, 2016.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.</p> <p>1. Polipropileno. 2. Plasma. 3. Titânia. 4. Filmes. 5. Fotocatálise. 6. Fotodegradação. I. Título.</p>
-------	---

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RODRIGO MARQUES TAFURI**.

Título da dissertação: "Filmes de titânia fotocatalítica sobre polipropileno: correlação entre metodologia de deposição e atividade fotocatalítica da titânia".

Data da defesa: 01.11.2016.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Ubirajara Pereira Rodrigues Filho (Orientador)**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovado

Dr. **Caue Ribeiro de Oliveira**
(Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/EMBRAPA)

APROVADO

Prof. Dr. **Miguel Jafellici Junior**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Araraquara)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho:

Ao meu saudoso pai, com muito amor, a minha eterna admiração e gratidão, por tudo o que me ensinou e me inspirou nesta vida.

À minha bondosa mãezinha, com carinho, como forma de retribuir todo amor e dedicação que recebi na vida.

Aos meus irmãos, que sempre me incentivaram e me motivaram nos momentos mais difíceis.

À minha esposa, com amor, por sua compreensão, carinho, e apoio durante todo o tempo em que me ausentei para a elaboração deste trabalho.

Aos meus filhos Lucas e Guilherme, por me proporcionarem o mais puro e bonito sentimento desta vida: o AMOR!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à DEUS pelo dom da vida e por todas as pessoas amadas que colocou em meu caminho.

Agradeço à toda minha família: meu falecido pai, minha mãe (Maricota), minha esposa Lissandra, meus filhos Lucas e Guilherme, meus irmãos Viviane, Daniela e Diogo, minha sogra Ivanilde, meus cunhados Marcelo, Edson, Mariana e Luciano por constituírem a minha família e por sempre ter acreditado que tudo isso seria possível.

Aos compadres Alexandre e Carolina, pelo exemplo de empenho e dedicação na carreira acadêmica, pela companhia e amizade.

Agradeço ao Professor Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, por me orientar, por me transmitir os seus conhecimentos, pela paciência e por me fazer acreditar de que eu fosse capaz de concluir este ciclo.

À Escola de Engenharia de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade que me foi dada de realizar este projeto.

Agradeço aos meus colegas César, Augustinho e Eduardo do grupo de tecnologia de manufatura da 3M, pela motivação e apoio. Aos meus ex-chefes Paulo Catão e Luciano, pela compreensão e por sempre me incentivarem.

Ao meu gestor Gláucio, por me apoiar principalmente na fase final deste trabalho.

Ao colega de laboratório Elias (“patrão”), por toda ajuda pela paciência em me ensinar Química, e ao Sajjad (“paquista”), por me ensinar pela primeira vez a fazer a síntese de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$!

Ao colega Vitor (“piloto”) pela ajuda com o tratamento de plasma no LNNano.

Aos meus companheiros de laboratório: Mateus (“polícia”), José Augusto (“parça”), Carlos, Jean, Julia, Marília, Taína, Lidiane, Átila, Amanda, pela convivência divertida e por todos os momentos compartilhados no laboratório.

Aos meus colegas do laboratório analítico da 3M: Manuela, Thaís, Douglas e Giuliane, por toda ajuda com as análises. Ao José Humberto, por indicar o professor Ubirajara.

Agradeço à professora Márcia Nitschke, responsável pelo Grupo de Biotecnologia Microbiana, do Instituto de Química de São Carlos, por disponibilizar o uso de seu laboratório.

Agradeço à CAQI/IQSC/USP pela disponibilidade de utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Agradeço à Maria Helena Piazzetta e ao Rui Murer pelo auxílio no trabalho de tratamento dos filmes de polipropileno com Plasma no laboratório de microfabricação (LMF) do LNNano - Campinas.

Agradeço também ao colega Thiago, do Grupo de Inorgânica e Analítica do IQSC, pela grande ajuda com as análises de EPR.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desse trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado à todos!

“We cannot always build the future for our youth, but we can build our youth for the future.”

Franklin D. Roosevelt

RESUMO

TAFURI, R. M. **Filmes de titânia fotocatalítica sobre polipropileno: correlação entre metodologia de deposição e atividade fotocatalítica da titânia.** 102p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Neste trabalho, filmes planos de polipropileno (CPP) cobertos com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) foram feitos a partir da metodologia *spray coating*, facilmente reproduzida para a imobilização das nanopartículas de titânia nos suportes de polipropileno (PP). O tratamento superficial dos filmes CPP com plasma de nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2) foi utilizado com sucesso para a produção de polipropileno revestido com TiO_2 com excelente estabilidade mecânica do revestimento, assim como atividade fotocatalítica / de autolimpeza como evidenciado pelos testes com corante cristal violeta (CV). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal à laser de varredura (MCLV) foi utilizada para observar a morfologia de superfície / das fibras e topografia. A presença do revestimento de titânia foi confirmada por espectroscopia de emissão de raios-x com detecção dispersiva de energia (EDX). Tanto o tratamento com plasma como o carregamento significativo de revestimento de titânia resultam em maior hidrofiliabilidade, como observado pelas medidas de ângulo de contato estático em água. Os filmes CPP revestidos foram testados quanto à sua atividade fotocatalítica contra o corante CV. Os espectros eletrônicos no UV-vis mostraram que a eficiência da atividade fotocatalítica das amostras foi afetada pela quantidade de titânia. A fotoestabilidade do PP revestido com titânia foi medida por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), uma vez que esta técnica é capaz de detectar pequena quantidade de radicais livres formados durante a precoce etapa de oxidação do polipropileno. Observa-se a partir das medições de RPE que o polipropileno tratado com plasma gerou as mesmas espécies de radicais livres que foram produzidas durante a radiação UV do polipropileno revestido e não-revestido. Entretanto, aumentando o número de ciclos de deposição da titânia a quantidade relativa de radicais livres diminui, sem perda de atividade fotocatalítica. Portanto, a metodologia empregada se mostrou eficiente para produzir uma superfície fotoativa / autolimpante no polipropileno revestido com dióxido de titânio, levando à diferentes aplicações neste campo, como por exemplo sistemas de filtragem de ar / água, remoção de poluentes orgânicos, produtos termoplásticos com características antibacterianas para uso doméstico e hospitalar, dispositivos de autolimpeza, entre outros.

Palavras-chave: Polipropileno. Plasma. Titânia. Filmes. Fotocatálise. Fotodegradação.

ABSTRACT

TAFURI, R. M. **Photocatalytic titania films on polypropylene: correlation between coating methodology and titania photocatalytic activity.** 2016. 102f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Cast polypropylene (CPP) films were coated with titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles by an easily scaled-up spray coating methodology. The O₂ and N₂ plasma surface treatment of polypropylene was successfully used to produce TiO₂-coated polypropylene with outstanding mechanical stability of the coating, as well as photocatalytic/self-cleaning activity toward crystal violet dye. Scanning Electron Microscopy and Confocal Scanning Laser Microscopy were used to observe surface / fibers morphology and topography. The presence of titania coating was confirmed by X-ray Emission Spectroscopy with Energy Dispersive Detection (EDX). Titania coating results on higher hydrophilicity, as observed by measurements of static water contact angle. The CPP films were tested for their photocatalytic activity against Crystal Violet dye (CV). The UV/Vis electronic spectra showed that the photocatalytic activity efficiency of TiO₂-coated CPP film was affected by both the plasma treatment and the titania amount. The photostability of the titania coated polypropylene was measured by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) since this technique is capable to detect tiny amount of free radicals formed during the early oxidation step of the polypropylene. It was observed from EPR measurements that the plasma treated polypropylene generated the same free radicals species that were produced during UV irradiation of the uncoated and TiO₂-coated polypropylene. However, by increasing the number of deposition cycles of the titania the relative amount of free radicals decreases without loss of the photocatalytic activity. Therefore, the essayed methodology has been proved efficient to produce photoactive/self-cleaning surface of titania coated polypropylene, leading to different applications in this field, as water/air filtration systems, organic pollutant removal, hospital and domestic thermoplastic goods with antibacterial features, self-cleaning devices and others.

Keywords: Polypropylene. Plasma. TiO₂. Spray Coating. Photocatalysis. Photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da unidade repetitiva e estrutura das cadeias do polipropileno	32
Figura 2 - Taticidade do PP: a) isotático, b) sindiotático, c) atático	32
Figura 3 - Conformação helicoidal da cadeia do polipropileno isotático	33
Figura 4 - Esquema adaptado de uma estrutura lamelar cristalina	34
Figura 5 - Esquema ilustrativo da estrutura molecular do monômero propeno e do polipropileno homopolímero	35
Figura 6 - Esquema ilustrativo da estrutura molecular do monômero propeno, dos comonômeros eteno e buteno, e do polipropileno terpolímero	36
Figura 7 - Esquema ilustrativo da estrutura molecular do polipropileno copolímero heterofásico, onde o “P” representa a estrutura do propileno e o “R” a fase elastomérica de etileno-propileno	36
Figura 8 - Esquema adaptado da reação de iniciação em cadeia para o PP com formação do radical livre, na presença do oxigênio	37
Figura 9 - Esquema adaptado da reação de propagação em cadeia para o PP com formação do hidroperóxido e outro radical livre	38
Figura 10 - Esquema adaptado da reação de decomposição do HP com formação de radicais alcóxila	38
Figura 11 - Esquema ilustrativo dos regimes de equilíbrio líquido-sólido: (a) gota molha totalmente o sólido; (b) gota molha parcialmente o sólido	40
Figura 12 - Representação de uma gota sobre uma superfície perfeita e as tensões das três interfaces	41
Figura 13 - Esquema ilustrativo do modelo teórico de Wenzel	42
Figura 14 - Imagem do brilho colorido produzido com o plasma de N ₂	44
Figura 15 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio	46
Figura 16 - Esquema ilustrativo do processo de foto-excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução do TiO ₂	48
Figura 17 - Representação esquemática adaptada de uma configuração básica do método de deposição por aerossol (DA)	51
Figura 18 - Fluxograma: fabricação do filme de PP, cobrimento das amostras com TiO ₂ via <i>Spray Coating</i> e caracterizações	53

Figura 19 - Foto adaptada da linha de extrusão de filme plano HAAKE™ Rheomex 19/25	54
Figura 20 - Equipamento <i>BARREL ASHER OXYGEN PLASMA</i> modelo <i>SE80</i> da <i>PLASMA TECHNOLOGY</i> , utilizado para o tratamento superficial dos filmes de PP	56
Figura 21 - Foto adaptada do aerógrafo SW-770 da Tagyma Pro utilizado para o cobrimento dos substratos poliméricos por <i>Spray Coating</i>	58
Figura 22 - Esquema ilustrativo do dispositivo montado para o cobrimento via deposição por aerosol (<i>Spray Coating</i>)	58
Figura 23 - Amostra coberta de filme de PP em béquer fixado no agitador orbital modelo TE-420 da TECNAL	60
Figura 24 - Sistema de luz, lente, porta-amostra e agulha do tensiômetro ótico modelo Attension Theta da Biolin Scientific utilizado para as medidas de ângulo de contato	62
Figura 25 - Dispositivo montado com a fibra ótica posicionada à uma distância fixa das amostras, para a obtenção dos espectros eletrônicos	63
Figura 26 - Amostra com filme de corante sendo irradiada pela lâmpada de arco de Xe de 150 W modelo 16S-150W	64
Figura 27 - Gráfico da variação de massa das amostras de filmes CPP agrupados conforme tratamento superficial, antes e após a deposição dos filmes de titânia e divididos pelas diferentes concentrações utilizadas no cobrimento	68
Figura 28 - Espectros de EDX dos filmes CPP cobertos com TiO ₂ na concentração c = 10 g/L: não-tratados (a), tratados com Plasma de O ₂ (b) e tratados com Plasma de N ₂ (c)	69
Figura 29 - Perda de massa de fotocatalisador para as diferentes superfícies recobertas com TiO ₂ antes e após o teste de estabilidade mecânica	71
Figura 30 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de PP recobertas com titânia para o PP sem tratamento (a), PP-O ₂ (b) e PP-N ₂ (c) com ampliação de 4000 X	72
Figura 31 - Imagens MEV obtidas das seções transversais de PP recobertas com titânia para o PP não tratado com ampliação de 800 X. (a) e 12000 X (b), usando a técnica de fratura criogênica	73
Figura 32 - Imagens MEV obtidas das seções transversais de PP recobertas com titânia para o PP tratado com Plasma de O ₂ com ampliação de 800 X. (a) e 12000 X (b), usando a técnica de fratura criogênica	73

Figura 33 - Imagens MEV obtidas das seções transversais de PP recobertas com titânia para o PP tratado com Plasma de N ₂ com ampliação de 800 X. (a) e 12000 X (b), usando a técnica de fratura criogênica	74
Figura 34 - Micrografias MCVL com parâmetros de rugosidade 2D em escala micrométrica dos substratos: PP (a), TiO ₂ -PP à 2 g/L (b), TiO ₂ -PP à 10 g/L (c), PP-O ₂ (d), TiO ₂ -PP-O ₂ à 5 g/L (e), TiO ₂ -PP-O ₂ à 10 g/L (f), PP-N ₂ (g), TiO ₂ -PP-N ₂ à 5 g/L (h), TiO ₂ -PP-N ₂ à 10 g/L (i)	75
Figura 35 - Esquema representativo do PP antes (a) e após tratamento com Plasma (b) e o recobrimento usando suspensões com menor (c) e maior (d) concentração de titânia	76
Figura 36 - Gráfico de ACE agrupado por tipo de substrato; o padrão de cores reflete a concentração das suspensões de titânia usadas	78
Figura 37 - Imagens obtidas por microscopia ótica das gotas depositadas sobre as superfícies de PP (a), PP-O ₂ (b) e PP-N ₂ (c) com os respectivos valores de ACE	79
Figura 38 - Curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para PP (■), TiO ₂ - PP (●), TiO ₂ - PP-O ₂ (▲) e TiO ₂ - PP-N ₂ (▼) obtidos com suspensão TiO ₂ 2g/L	80
Figura 39 - Curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para PP (■), TiO ₂ - PP (●), TiO ₂ - PP-O ₂ (▲) e TiO ₂ - PP-N ₂ (▼) obtidos com suspensão TiO ₂ 5g/L	80
Figura 40 - Curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para PP (■), TiO ₂ - PP (●), TiO ₂ - PP-O ₂ (▲) e TiO ₂ - PP-N ₂ (▼) obtidos com suspensão TiO ₂ 10 g/L	81
Figura 41 - Ajustes com função de decaimento exponencial das curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para TiO ₂ - PP (■) e TiO ₂ - PP-N ₂ (◆) obtidos com suspensão TiO ₂ 5 g/L	82
Figura 42 - Ajustes com função de decaimento exponencial das curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para TiO ₂ - PP (■) e TiO ₂ - PP-N ₂ (◆) obtidos com suspensão TiO ₂ 10 g/L	82
Figura 43 - Curvas de fotodegradação de CV em função da quantidade de fotocatalizador depositado pelo tempo de radiação UV para o TiO ₂ - PP (●) e TiO ₂ - PP-N ₂ (▼) obtidos com suspensão de TiO ₂ a 5 g/L	83
Figura 44 - Curvas de fotodegradação de CV em função da quantidade de fotocatalisador depositado pelo tempo de radiação UV para o TiO ₂ - PP (●) e TiO ₂ - PP-N ₂ (▼) obtidos com suspensão de TiO ₂ a 10 g/L	83
Figura 45 - Fotografias das amostras dos filmes CPP que foram cobertas com suspensões de	

TiO ₂ nas concentrações 2, 5 e 10 g/L, registradas a cada dois minutos de irradiação UV	85
Figura 46 - Fotografias das amostras dos filmes CPP tratadas com Plasma de O ₂ e de N ₂ que foram cobertas com suspensão de TiO ₂ na concentração 10 g/L, registradas a cada dois minutos de irradiação à luz UV	86
Figura 47 - Espectros de RPE dos filmes de PP após 30 minutos de irradiação UV: não-coberto (PP puro) e cobertos com TiO ₂ em duas concentrações diferentes: baixa (TiO ₂ -PP – 2 g/L) e alta (TiO ₂ -PP – 10 g/L), e do filme não-irradiado	88
Figura 48 - Espectros de RPE dos filmes de PP tratados com plasma após 30 minutos de irradiação UV, cobertos com TiO ₂ em duas concentrações diferentes: baixa (TiO ₂ -PP-O ₂ – 2 g/L ; TiO ₂ -PP-N ₂ – 2 g/L) e alta (TiO ₂ -PP-O ₂ – 10 g/L ; TiO ₂ -PP-N ₂ – 10 g/L)	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Efeito do grau de taticidade nas propriedades do polipropileno	34
Tabela 2 - Propriedades cristalográficas e físicas de rutilo, anatase e bruquita	46
Tabela 3 - Propriedades Físicas do Polipropileno HP 523J	52
Tabela 4 - Parâmetros de processo para a fabricação do filme de polipropileno na extrusora mono-rosca HAAKE™ Rheomex 19/25	55
Tabela 5 - Parâmetros de processo para a fabricação do filme de polipropileno na linha de condução e enrolamento	55
Tabela 6 - Descrição das suspensões de TiO ₂ preparadas em função da concentração	56
Tabela 7 - Parâmetros utilizados no processo de tratamento superficial por plasma	57
Tabela 8 - Planejamento do processo de cobrimento em função do tipo e característica do substrato	59
Tabela 9 - Condições utilizadas para as medidas de RPE	66
Tabela 10 - Valores médios e desvios padrão calculados da variação de massa de todas as triplicatas das amostras cobertas	67
Tabela 11 - Análise elementar obtida por EDX das amostras de filmes CPP com diferentes características superficiais após aspersão com suspensão de TiO ₂ na concentração $c = 10 \text{ g/L}$	69
Tabela 12 - Valores médios e desvios padrão da perda de massa após o TEM das triplicatas das amostras cobertas	70
Tabela 13 - Resultados de rugosidade média quadráticas (R_{rms}) antes e depois da deposição dos filmes de TiO ₂ determinados por Microscopia Confocal de Varredura à Laser (MCVL)	75
Tabela 14 - Parâmetros de qualidade do ajuste obtidos com a função de decaimento exponencial para as curvas das amostras de PP e PP-N ₂ recobertas com TiO ₂ usando suspensões de concentrações (C) 5 g/L e 10 g/L	81
Tabela 15 - Valores de área integrada, g_1 , g_2 e g_3 calculados a partir dos espectros de RPE das amostras de filme de PP puro, TiO ₂ -PP (2 e 10 g/L), TiO ₂ -PP-O ₂ (2 e 10 g/L) e TiO ₂ -PP-N ₂ . A amostra PP não-irradiado não apresentou sinal	89

LISTA DE SIGLAS

AC - Ângulo de Contato

ACE - Ângulo de Contato Estático

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CB - Banda de Condução

CV – Banda de Valência

CPP - *Cast Polypropylene*

CV - Cristal Violeta

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

DA - Deposição por Aerossol

EDX - Espectroscopia de Emissão de Raios-x com Detecção Dispersiva de Energia

ERRO - Espécies Reativas de Oxigênio

MCLV - Microscopia Confocal à Laser de Varredura

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PP - Polipropileno

PVD - *Physical Vapor Deposition*

RPE - Ressonância Paramagnética Eletrônica

TEM - Teste de Estabilidade Mecânica

UV - Ultravioleta

UV-vis - Ultravioleta no Visível

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$ grau Celsius

γ_{SV} tensão sólido-vapor

γ_{SL} tensão sólido-líquido

γ_{LV} tensão líquido-vapor

Θ_e ângulo de contato estático

A_t área total de superfície

A_p área projetada de superfície

r fator rugosidade

Θ_w ângulo de contato aparente

a, b, c parâmetros de rede cristalina

h^+ buracos

e^- elétrons

E_g energia do *band gap*

R reflectância

$F(R)$ função de Reflectância

R_{rms} rugosidade média quadrática

$^{\circ}$ grau

g parâmetro de spin

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1.	Objetivo da Dissertação	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1.	Polipropileno.....	31
2.1.2.	Estrutura Molecular e Morfologia	32
2.1.3.	Formas Comerciais e Propriedades	34
2.1.4.	Fotodegradação Oxidativa do Polipropileno	37
2.1.5.	Características superficiais e adesão do PP	39
2.2.	Propriedades de Superfície e Tratamentos Superficiais em Polímeros	40
2.2.1.	Ângulo de Contato (AC) e Fator de Rugosidade (r).....	40
2.2.2.	Tratamento por Plasma.....	42
2.3.	Dióxido de Titânio (TiO ₂)	45
2.3.1.	Estrutura e Fases Cristalinas.....	45
2.3.2.	Propriedades Fotocatalíticas	46
2.3.3.	Principais dificuldades para o uso do fotocatalisador TiO ₂	48
2.4.	Filmes Finos de TiO ₂	49
2.4.1.	A Técnica <i>Spray Coating</i> ou deposição por aerossol (DA).....	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1.	Materiais.....	52
3.1.1.	Suspensões de nanopartículas de titânia	52
3.1.2.	Substratos poliméricos.....	52
3.1.3.	Outros materiais	53
3.2.	Métodos	53
3.4.1.	Fabricação do Filme Plano de Polipropileno (CPP)	54
3.4.2.	Preparação das suspensões de TiO ₂	55
3.4.3.	Tratamento superficial das amostras por plasma de O ₂ e N ₂	56
3.4.4.	Cobrimento dos substratos de polipropileno.....	57
3.3.	Caracterização das amostras cobertas com TiO ₂	59
3.5.1.	Determinação do peso de cobrimento	59
3.5.2.	Teste de estabilidade mecânica.....	59
3.5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
3.5.4.	Espectroscopia de emissão de raios-X por detecção dispersiva em energia (EDX).....	60
3.5.5.	Microscopia Confocal de Varredura à Laser (MCVL)	61

3.5.6.	Ensaio de Ângulo de Contato (CA)	62
3.5.7.	Espectroscopia Eletrônica na faixa do UV-Vis	62
3.5.8.	Testes Fotocatalíticos.....	63
3.5.9.	Avaliação visual de mudança de cor	65
3.5.10.	Estudos de fotodegradação <i>in situ</i> monitorados por RPE.....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1.	Deposição e Estabilidade do Filme Fotoativo.....	67
4.2.	Características de topografia e morfologia de superfície	71
4.3.	Molhabilidade das Superfícies.....	76
4.4.	Atividade Fotocatalítica.....	79
4.5.	Avaliação visual da fotodegradação do corante CV pela mudança de cor	84
4.6.	Fotoestabilidade do PP revestido com TiO ₂	86
5	DISCUSSÕES FINAIS	90
6	CONCLUSÕES	93
6	REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

As poliolefinas estão entre os polímeros mais utilizados no mundo. Neste grupo, a produção da resina de polipropileno (PP) é a segunda que mais cresce no mundo dentre os *commodities* emergentes (CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK ANNOUNCEMENT, 2015). Devido ao seu baixo custo, bom balanço de propriedades mecânicas contra densidade, excelente processabilidade e notável reciclabilidade, o PP vem sendo utilizado para uma ampla variedade de aplicações, incluindo peças automotivas, fitas adesivas, embalagens, produtos hospitalares, produtos domésticos, tecidos, não-tecidos, produtos para cuidados pessoais, filtragem doméstica / industrial e muitas outras (WANKE et al., 2012; YANG et al., 2006; ZHOU et al., 2005). Entretanto, devido à sua natureza química, o PP possui como característica superficial baixas molhabilidade e baixa adesão (TAO et al., 2001), fazendo-se necessária a modificação de sua superfície para se obter desempenho satisfatório em aplicações onde cobrimentos e pinturas são requeridos.

Os processos de tratamento tipicamente utilizados para a modificação superficial do polipropileno são: tratamento por chama (FARRIS et al., 2010; SONG et al., 2007; WILLIAMS et al., 2015), descarga de corona (HAN; KIM; PARK, 2015; KALAPAT; AMORNSAKCHAI; SRIKHIRIN, 2012; STROBEL et al., 2003), tratamento por ozônio (CATOIRE et al., 1992; FRIEDRICH et al., 1998), tratamento por plasma (BODINO, 1998; CARRINO; MORONI; POLINI, 2002; CHEN et al., 2014; NAVANEETHA PANDIYARAJ et al., 2008; NIHLSTRAND; HJERTBERG, 1997; NOVÁK et al., 2013) e radiação ultravioleta de vácuo (HOLLÄNDER; BEHNISCH, 1998; HOLLÄNDER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER, 1995). Estes processos tornam a superfície do polipropileno hidrofílica, fazendo com que a ancoragem de adesivos (MÜHLHAN; NOWACK, 1998), tintas (STEWART et al., 2005) e cerâmicas (GUANHONG et al., 2011) sejam otimizadas.

Revestimentos estáveis em superfícies de poliolefinas, tais como compostos químicos são um desafio tecnológico, devido à baixa energia superficial destes polímeros (FARRIS et al., 2010). Entre os processos de tratamento mencionados para superar esta dificuldade, o tratamento por plasma aparenta ser uma das mais fáceis metodologias de serem empregadas e com uma melhor relação custo-benefício devido à ausência de resíduos tóxicos e ao uso de pequena quantidade de gases com o custo relativamente baixo, tais como nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂) (BODINO, 1998; HARTH; HIBST, 1993; NOVÁK et al.,

2013). O tratamento com plasma de O₂ e N₂ promove alterações físicas e químicas na superfície dos polímeros, resultando no aumento da rugosidade por desbastamento e no aumento da energia superficial devido à formação de espécies oxigenadas tais como grupos funcionais álcoois e carboxílicos (BROWNING; ACKERMANN; PATTON, 1966; CARETTI; JIMÉNEZ; VAN DOORSLAER, 2014). Portanto, o pré-tratamento com plasma permite que a superfície do PP seja capaz de estabilizar revestimentos de compostos inorgânicos, tais como nanopartículas de TiO₂ (CHEN et al., 2014).

Nanopartículas de titânia têm mostrado potencial notável para degradação fotocatalítica heterogênea de poluentes e desativação de microrganismos (HAN et al., 2012; ULLAH et al., 2015), assim como propriedades antibacterianas para aplicações domésticas e hospitalares (ALTAN; YILDIRIM, 2012; EVANS; SHEEL, 2007), dispositivos autolimpantes (CARNEIRO et al., 2007) entre outros (APAYDIN et al., 2015; CHEN et al., 2014). Para melhor performance fotocatalítica, é desejável a obtenção de camadas de TiO₂ uniformes e altamente imobilizadas na superfície do substrato. Assim, a escolha adequada do método de cobrimento e o tipo de substrato a ser utilizado são pontos fundamentais para ter sucesso nesta gama de aplicações.

Existem diferentes processos químicos e físicos que podem ser aplicados para cobrir TiO₂ em substratos poliméricos, tais como *spray coating* (HAN et al., 2012; YAMADA et al., 2010), *dip coating* (ELOI et al., 2016; ULLAH et al., 2013), *spin coating* (WANG; HU, 1999), pulverização catódica (*sputtering*) (CARNEIRO et al., 2007), deposição a partir de fase vapor via processo físico ou química (CVD / PVD) (KIM et al., 2011) entre outras. Em um trabalho recente, (HAN et al., 2012) reportou o uso do processo de cobrimento por *Spray Coating* como sendo uma técnica promissora e de baixo custo, e com condições apropriadas para fazer cobrimentos estáveis e promover uma boa interface entre o fotocatalisador e fibras de poliéster. Além disso, foi estudado neste trabalho se os substratos de polipropileno quando previamente tratados com plasma de O₂ e N₂, se tornam capazes de alcançar as condições físicas e químicas necessárias para que as propriedades de superfície assegurem uma ancoragem eficiente do fotocatalisador na superfície do PP.

Dentro deste contexto, amostras de filmes planos de polipropileno (CPP) recobertos antes e após tratamento com plasma de O₂ e N₂ foram fabricadas e caracterizadas.

As amostras de filmes de PP foram produzidas a partir do processo de extrusão com matriz plana. Os filmes foram tratados pelo processo *Barrel Plasma Ashing* (do inglês, câmara

de calcinação por Plasma) utilizando atmosfera de O_2 e de N_2 . Este tratamento fez parte de uma preparação superficial das amostras com o intuito de aumentar a molhabilidade a partir da modificação química (energia livre de superfície) e topográfica (rugosidade), proporcionando melhora significativa na adesão superficial de compostos inorgânicos, visto que logo em seguida as amostras foram revestidas com nanopartículas de TiO_2 .

A deposição das nanopartículas de titânia foi feita em suspensões de isopropanol : acetato de butila em três concentrações diferentes, 2 g/L, 5 g/L e 10 g/L, a partir do método de revestimento por *Spray Coating* de deposição por aerosol (DA). Após a preparação, todas as amostras cobertas foram avaliadas quanto à estabilidade mecânica do revestimento e posteriormente tiveram analisadas as características de molhabilidade, atividade fotocatalítica e fotodegradação. As amostras com maior quantidade de titânia exibiram elevada atividade fotocatalítica, alta molhabilidade e superior fotoestabilidade sob radiação UV.

1.1. Objetivo da Dissertação

Este trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade da técnica de tratamento por Plasma de O_2 e de N_2 para a modificação superficial de filmes de polipropileno de modo a otimizar a estabilidade mecânica do revestimento de dióxido de titânio nanométrico depositado, aumentar a eficiência da atividade fotocatalítica e melhorar a estabilidade à fotodegradação oxidativa do polipropileno.

Objetivos Específicos

- ✓ Fazer o tratamento superficial do filme de PP com Plasma de O_2 e N_2 em condições distintas.
- ✓ Avaliar comparativamente as propriedades de superfície dos filmes de polipropileno tratados e não tratados, tais como rugosidade, topografia e molhabilidade.
- ✓ Aplicar nos filmes de polipropileno tratados e não tratados as nanopartículas de TiO_2 em suspensão com três concentrações diferentes, utilizando o método *Spray Coating* com deposição por aerosol.

- ✓ Estudar o efeito do tratamento de plasma de O_2 e de N_2 na estabilidade mecânica do dióxido de titânio manométrico depositado no filme de polipropileno.
- ✓ Avaliar as propriedades de superfície dos filmes de polipropileno cobertos com nanopartículas de titânia, tais como rugosidade, topografia e molhabilidade.
- ✓ Avaliar a uniformidade e padrão de espalhamento das nanopartículas de dióxido de titânio depositadas nos filmes de polipropileno tratados e não tratados.
- ✓ Estudar a atividade fotocatalítica das amostras revestidas com TiO_2 , e correlacionar a resposta fotoativa com o teor de TiO_2 e as propriedades de superfície.
- ✓ Avaliar a fotodegradação dos filmes de polipropileno sob radiação ultravioleta e correlacionar com a influência da quantidade de titânia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polipropileno

2.1.1. Introdução

O polipropileno (PP) é um material termoplástico da família das poliolefinas muito versátil e compatível com diversos tipos de processamento que vem sendo utilizado em várias aplicações comerciais (MAIER; CALAFUT, 1998). Ele é o segundo termoplástico em crescimento de produção no mundo dentre os *commodities* emergentes (CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK ANNOUNCEMENT, 2015). Os avanços na tecnologia de catalizadores juntamente com o estado da arte no processo de polimerização, propulsionou o consumo global do polipropileno desde a sua concepção nos anos 1950 até os dias atuais (CHANDA; ROY, 2006). Além disso, seu custo moderado atrelado às propriedades favoráveis contribuem com sua elevada taxa de crescimento.

O PP é uma resina poliolefínica obtida com configuração molecular isotática e microestrutura semicristalina, a partir da polimerização do monômero propeno (ou propileno) e de catalisadores estereoespecíficos, originando uma estrutura estereoregular. Polímeros estereoregulares possuem arranjos espaciais ordenados com configuração iso ou sindiotático (CANEVAROLO JR., 2006). Dentre as poliolefinas com estas características, o PP foi o primeiro a ganhar importância industrial.

Atualmente existem disponíveis no mercado diversas classificações comerciais com diferentes propriedades, o que torna o PP muito usado em aplicações tais como fibras, filmes, filamentos, peças automotivas moldadas por injeção, embalagens rígidas e flexíveis, equipamentos médicos, embalagens para alimentos e produtos de consumo (MAIER; CALAFUT, 1998). Por permitir a incorporação de grandes quantidades de cargas minerais e de outros polímeros - formando blendas e compostos poliméricos, o PP vêm sendo usado para substituir vidro, metal e plásticos de engenharia tais como o ABS, policarbonato, poliestireno e poliamida no mercado de linha branca e eletrodomésticos, além de substituir o PVC flexível no mercado hospitalar (CHANDA; ROY, 2006; MAIER; CALAFUT, 1998).

2.1.2. Estrutura Molecular e Morfologia

As descobertas de catalisadores estereoespecíficos por Karl Ziegler (1950) e Giulio Natta (1954) deram origem à catalisadores sofisticados e altamente eficientes usados nos dias atuais para a produção do polipropileno. Nas últimas cinco décadas o desenvolvimento de novas tecnologias vem aprimorando as novas gerações destes catalisadores, e proporcionando também um grande avanço nos processos de polimerização, tornando-os mais eficientes, livre de solventes e possibilitando uma polimerização com morfologia controlada (CHANDA; ROY, 2006).

A polimerização do polipropileno é feita a partir do monômero propileno na presença de catalizador sob condições controladas de temperatura e pressão. O propileno, ou propeno, é um hidrocarboneto insaturado que possui apenas átomos carbono e hidrogênio. Neste processo, o monômero irá reagir com catalisadores organometálicos estereoespecíficos que irão fazer com que as moléculas de propeno sejam adicionadas de forma controlada e orientada na cadeia polimérica, e dependendo da natureza química e estrutura cristalina destes catalisadores, unidades repetitivas (meros) e tridimensionalmente regulares são formadas na cadeia polimérica (BILLMEYER, 1984).

Figura 1: Representação da unidade repetitiva e estrutura das cadeias do polipropileno. Fonte: (CALLISTER JR., W. D., 2009)

A regularidade espacial dos grupos laterais arranjados em uma cadeia polimérica é conhecida como taticidade (CANEVAROLO JR., 2006). O polipropileno pode apresentar três diferentes configurações espaciais: isotática, atática e sindiotática (CHANDA; ROY, 2006), conforme Figura 2.

Figura 2: Taticidade do PP: a) isotático, b) sindiotático, c) atático. Fonte: (ROSÁRIO et al., 2011)

- a) Isotático: nesta configuração, a cadeia do polímero apresenta todos os grupos metila dispostos em um mesmo lado com conformação zigue-zague planar, e devido à esta regularidade pode apresentar cristalinidade (PASQUINI; ADDEO, 2005).
- b) Sindiotático: este tipo de estrutura confere ao PP uma disposição do grupo metila alternada de um lado para o outro da cadeia principal quando possui conformação zigue-zague planar.
- c) Atático: neste caso, o grupo metila está distribuído de forma aleatória, e por isso não se cristaliza.

A presença de grupos laterais volumosos de metila no PP faz com que este se apresente na forma de uma espiral ou hélice, devido a distorções sofridas gradativamente ao longo de sua cadeia (Figura 3) (CANEVAROLO JR., 2006). As cadeias helicoidais se dobram repetidamente para frente e para trás, formando estruturas finas, ordenadas, na forma de fitas ou placas, conhecidas como lamelas. Estas lamelas possuem aproximadamente 20 a 500 Å de espessura e 105 Å em dimensões laterais (Figura 4), podendo esta espessura ser afetada pelas condições de processamento e temperatura de cristalização (MAIER; CALAFUT, 1998). Lamelas que crescem em direções radiais formam estruturas esféricas que se propagam a partir de um núcleo central, chamados esferulitos (MAIER; CALAFUT, 1998).

Figura 3: Conformação helicoidal da cadeia do polipropileno isotático. Fonte: (CANEVAROLO JR., 2006)

Figura 4: Esquema adaptado de uma estrutura lamelar cristalina. Fonte: (CALLISTER JR., W. D., 2009)

O polipropileno pode apresentar polimorfismo, existindo em diferentes formas cristalinas, dependendo de sua taticidade e de condições em que é cristalizado, tais como pressão, temperatura e tempo de resfriamento. Desta maneira, uma determinada forma polimórfica pode se transformar em outra quando os parâmetros de cristalização são alterados. O PP isotático pode apresentar as formas cristalinas monoclinica (α), hexagonal (β) e triclinica (γ), sendo monoclinica (α) efetivamente formada durante a cristalização (MAIER; CALAFUT, 1998).

2.1.3. Formas Comerciais e Propriedades

O arranjo espacial de grupos e átomos da unidade repetitiva dispostos sucessivamente na cadeia polimérica além de afetar a cristalinidade, confere características e propriedades muito distintas ao polipropileno. A Tabela 1 apresenta o efeito do grau de taticidade nas principais propriedades do polipropileno.

Tabela 1: Efeito do grau de taticidade nas propriedades do polipropileno.

Propriedade	Isotático	Sindiotático	Atático
Aparência	Sólido rígido	Sólido rígido	Borrachoso macio
Fusão (°C)	175	131	< 100
Densidade (g/cm ³)	0,90 – 0,92	0,89 – 0,91	0,86 – 0,89
Resistência à Tração (N/m ²)	3,4x10 ⁷	-	-
Solubilidade	Insolúvel na maioria dos solventes orgânicos	Solúvel em éter e hidrocarbonetos alifáticos	Solúvel em solventes orgânicos comuns
Cristalinidade (%)	< 70	-	-
Transição vítrea (°C)	0 a -35	-	-11 a -35

Diferentes formas comerciais do PP podem ser produzidas de acordo com as propriedades desejadas. Dentre as principais, podemos destacar:

- **Homopolímeros:**

O PP homopolímero é sintetizado a partir da polimerização de um único monômero, o propeno (ou propileno), gerando cadeias poliméricas com um apenas um tipo de mero. Sua cristalinidade é dada pela taticidade ou estereorregularidade da cadeia. A presença de um único monômero confere ao PP homopolímero um alto grau de taticidade, o que resulta em elevada cristalinidade (entre 40% e 70%).

Figura 5: Esquema ilustrativo da estrutura molecular do monômero propeno e do polipropileno homopolímero.

As propriedades do PP homopolímero são influenciadas pela taticidade, massa molar (número médio de unidades de propileno na cadeia) e distribuição de massa molar (variação no comprimento médio das cadeias). O PP homopolímero possui maior cristalinidade que o PP copolímero, e por isso é mais rígido e mais resistente a temperaturas elevadas, mas a sua resistência ao impacto é inferior, principalmente a temperaturas negativas. Além disso, seu grau de cristalinidade confere transparência muito baixa para determinadas aplicações (MAIER; CALAFUT, 1998).

- **Copolímeros:**

A polimerização ocorre na presença do monômero principal – propeno e também de outros comonômeros, como por exemplo o eteno (ou etileno) e o buteno. Dentro deste grupo, existem dois tipos formados por processos de copolimerização distintos:

- *Copolímeros randômicos*

Neste processo, são adicionados aleatoriamente comonômeros durante a polimerização do propeno, formando um copolímero ou um terpolímero. Geralmente, os dois comonômeros utilizados são o eteno e/ou buteno, e sua adição não forma uma fase

elastomérica, mas gera distúrbios na regularidade da cadeia polimérica, reduzindo a cristalinidade (CALLISTER JR., W. D., 2009). Além do grau de regularidade espacial (taticidade), massa molar e distribuição de massa molar, outro fator determinante nas propriedades do PP copolímero randômico é o teor de comonômero.

Figura 6: Esquema ilustrativo da estrutura molecular do monômero propeno, dos comonômeros eteno e buteno, e do polipropileno terpolímero.

O PP copolímero randômico possui menor cristalinidade em relação ao homopolímero devido a presença do comonômero e, portanto, tem menor rigidez e maior resistência ao impacto. A redução da cristalinidade do polímero também melhora as propriedades óticas, além de reduzir a temperatura de fusão, conferindo boas características de soldabilidade (PEREIRA, 2012; PETRY, 2011).

▪ *Copolímeros heterofásicos (ou em bloco)*

O PP copolímero heterofásico é polimerizado em duas etapas. Na primeira, o PP homopolímero é produzido. Em seguida, uma mistura de propeno e eteno são copolimerizados com o mesmo catalisador, obtendo-se uma morfologia heterofásica composta por uma fase elastomérica etileno-propileno (EPR) quase que totalmente amorfa, dispersa em uma matriz semicristalina (CHINELLATO, 2005; PETRY, 2011).

Figura 7: Esquema ilustrativo da estrutura molecular do polipropileno copolímero heterofásico, onde o “P” representa a estrutura do propileno e o “R” a fase elastomérica de etileno-propileno.

Devido a introdução da fase elastomérica na matriz de homopolímero, o PP copolímero heterofásico possui baixíssima rigidez, elevada resistência ao impacto em baixas temperaturas, baixa dureza e baixa resistência à tração (PEREIRA, 2012).

2.1.4. Fotodegradação Oxidativa do Polipropileno

Segundo (CANEVAROLO JR., 2006), a degradação em um material polimérico está relacionada à qualquer fenômeno capaz de alterar quimicamente a sua estrutura, geralmente reduzindo a massa molecular e consequentemente deteriorando as propriedades físico-mecânicas. Neste processo ocorrem uma série de reações químicas que abrangem quebra de ligações covalentes da cadeia polimérica e formação de novas estruturas.

A oxidação do polipropileno geralmente ocorre a partir de reações em cadeia com formação de radicais livres, em diversas condições, tais como calor, umidade, radiação ultravioleta, radiação nuclear, ambientes altamente ácidos ou alcalinos, presença de oxigênio atmosférico e resíduos catalíticos gerados durante a polimerização. O processo se inicia com a clivagem homolítica das ligações covalente carbono-carbono ou carbono-hidrogênio no carbono terciário, que dá origem a formação do radical livre. Cada átomo irá receber um dos dois elétrons presentes na ligação covalente, produzindo dois radicais livres contendo elétrons desemparelhados. A Figura 8 apresenta um exemplo de reação de iniciação em cadeia na presença do oxigênio.

Figura 8: Esquema adaptado da reação de iniciação em cadeia para o PP com formação do radical livre, na presença do oxigênio. Fonte: (MAIER; CALAFUT, 1998)

A reação é então propagada a partir da formação de hidroperóxidos, seguida pela formação de outro radical livre (Figura 9).

Figura 9: Esquema adaptado da reação de propagação em cadeia para o PP com formação do hidroperóxido e outro radical livre. Fonte: (MAIER; CALAFUT, 1998)

A presença do grupo lateral metila faz com que o polipropileno tenha um carbono terciário ligado covalentemente à um átomo de hidrogênio e três átomos de carbono. O radical livre (PP●) gerado no carbono terciário é mais estável que aqueles formados no carbono primário e secundário, devido ao fato de que os átomos de carbono favorecerem a doação de elétrons para o radical ao longo da cadeia, por ser eletronicamente deficiente. Com isso, a reação em cadeia é favorecida a acontecer no carbono terciário, tornando o PP muito suscetível ao processo de oxidação (MAIER; CALAFUT, 1998). Posteriormente ocorrem reações de ramificação de cadeias que irão aumentar significativamente a quantidade de radicais livres. Nestas reações, o hidroperóxido irá se decompor na presença de calor ou de resíduos catalíticos metálicos para formar radicais alcóxila, que quando desconstituídos promovem a cisão oxidativa das cadeias (Figura 10) (MAIER; CALAFUT, 1998).

Figura 10: Esquema adaptado da reação de decomposição do HP com formação de radicais alcóxila. Fonte: (MAIER; CALAFUT, 1998)

Outros compostos são formados durante as reações de oxidação, tais como ácidos carboxílicos, aldeídos, lactonas e ésteres. Estes compostos são responsáveis por mudanças químicas, como é o caso do amarelecimento do PP. Finalmente, o processo irá cessar quando dois radicais ativos se combinarem para formar espécies inativas (MAIER; CALAFUT, 1998).

O processo de fotodegradação em polímeros ocorre a partir da absorção de radiação ultravioleta seguida de reações oxidativas em processos autocatalíticos, provocando redução no peso molecular e alteração na estrutura química. (RABELLO; WHITE, 1997) relatam que no

caso do polipropileno este processo é heterogêneo, visto que ele se sucede de duas maneiras. Inicialmente ocorrem reações oxidativas que modificam quimicamente a estrutura do PP. Em seguida, a fotodegradação propriamente dita se inicia com a presença de impurezas, tais como resíduos catalíticos e hidroperóxidos gerados durante o processamento – conhecidos como cromóforos, uma vez que o polipropileno não absorve radiação ultravioleta suficiente para promover a clivagem homolítica.

(MENA, 2013) destaca que a fotodegradação é um fenômeno que ocorre na superfície, uma vez que luz e oxigênio – fatores determinantes para que o processo ocorra, não possuem a capacidade de penetração em profundidades mais elevadas dos polímeros. Para que a radiação seja absorvida são necessários grupos cromóforos, tais como carbonilas e carbonos insaturados, que são responsáveis pelo início das reações fotoquímicas de degradação. Além disso, a cristalinidade do material polimérico irá afetar a permeação do oxigênio em seu interior, podendo ser favorecida nas regiões amorfas e tendo o efeito contrário nos domínios cristalinos.

2.1.5. Características superficiais e adesão do PP

Devido à sua morfologia, e por ser constituído quimicamente apenas de cadeias de hidrocarbonetos, o PP é um material apolar, possui comportamento hidrofóbico e apresenta baixa rugosidade, tendo como resultado características físicas que refletem em baixas molhabilidade, dureza superficial e resistência ao risco. Por exemplo, a adesão do polipropileno à outros materiais polares é geralmente fraca devido à sua baixa energia livre de superfície, resultando na pobre ancoragem de adesivos, tintas e outros revestimentos (TAO et al., 2001). Apesar destas características, ele é muito utilizado na forma de filme impresso no mercado de embalagens, fitas adesivas para aplicações industriais e de papelaria e peças automotivas que muitas vezes são pintadas ou revestidas com cromo. Desta forma, faz-se necessário a modificação de sua superfície para se obter desempenhos satisfatórios nestas aplicações onde as propriedades de adesão são requeridas.

2.2. Propriedades de Superfície e Tratamentos Superficiais em Polímeros

As propriedades de superfície dos polímeros são fatores importantes que irão determinar a possibilidade ou não destes materiais serem utilizados em determinadas aplicações, como por exemplo aquelas que requerem a aplicação de adesivos (MÜHLHAN; NOWACK, 1998), tintas (STEWART et al., 2005) e cerâmicas (GUANHONG et al., 2011).

Os métodos de tratamento empregados para a modificação superficial em polímeros mais conhecidos são: tratamento por chama (FARRIS et al., 2010; SONG et al., 2007; WILLIAMS et al., 2015), descarga de corona (HAN; KIM; PARK, 2015; KALAPAT; AMORNSAKCHAI; SRIKHIRIN, 2012; STROBEL et al., 2003), tratamento por ozônio (CATOIRE et al., 1992; FRIEDRICH et al., 1998), tratamento por plasma (BODINO, 1998; CARRINO; MORONI; POLINI, 2002; CHEN et al., 2014; NAVANEETHA PANDIYARAJ et al., 2008; NIHLSTRAND; HJERTBERG, 1997; NOVÁK et al., 2013) e radiação ultravioleta à vácuo (HOLLÄNDER; BEHNISCH, 1998; HOLLÄNDER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER, 1995). Estes processos tornam a superfície do polipropileno hidrofílica, aumentando a molhabilidade e consequentemente otimizando a sua adesão (BODINO, 1998).

2.2.1. Ângulo de Contato (AC) e Fator de Rugosidade (r)

O ângulo de contato (AC) formado pela gota de um líquido depositado em um substrato sólido é uma importante propriedade de superfície amplamente estudada em ciência dos materiais. De uma maneira simplificada, observa-se dois regimes de equilíbrio diferentes a partir da interação líquido-sólido: (a) a gota molha totalmente a superfície do sólido; (b) a gota molha parcialmente a superfície do sólido (Figura 11). Esse fenômeno interfacial irá determinar a característica de molhabilidade de um substrato sólido.

Figura 11: Esquema ilustrativo dos regimes de equilíbrio líquido-sólido: (a) gota molha totalmente o sólido; (b) gota molha parcialmente o sólido

Considerando um sólido com superfície perfeita, ou seja, lisa, plana, rígida e

quimicamente homogênea, ao aplicar uma gota a mesma tende a ficar parada, sob tensões interfaciais (Figura 12).

Figura 12: Representação de uma gota sobre uma superfície perfeita e as tensões das três interfaces

Neste caso existem energias livres diferentes nas três interfaces: γ_{SV} na interface sólido-vapor, γ_{SL} na interface sólido-líquido e γ_{LV} na interface líquido-vapor, conforme equação 2.1. O ângulo de contato é então determinado a partir da relação de Young, em condições de equilíbrio estático e ideal para as três energias livres interfaciais (Equação 2.2) (WANKE, 2012).

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

O ângulo de contato estático (Θ) é um parâmetro que normalmente é utilizado para explicar a molhabilidade de diferentes materiais. Em termos de classificação, uma superfície hidrofílica apresenta ACE entre 0° e 90° . Quando ACE encontra-se entre 90° e 150° a superfície é classificada como hidrofóbica (HAN; KIM; PARK, 2015). Valores de ACE acima de 150° tornam a superfície superhidrofóbica (ASMATULU; CEYLAN; NURAJE, 2011).

Efeitos de rugosidade superficial na molhabilidade foram modelados por Wenzel e publicados em 1936 (WENZEL, 1936). Para este modelo teórico, ele considerou que a gota acompanha o contorno na superfície apresentando duas superfícies diferentes: a superfície real (total) e a superfície geométrica (Figura 13). A área da superfície real é determinada em toda a região que a água está em contato (A_t) e a área da superfície geométrica é obtida a partir da projeção da gota no plano da interface sólido-líquido (A_p). A

razão entre estas duas áreas é conhecida como fator rugosidade (r), dado pela equação 2.3.

$$r = \frac{\text{área total}}{\text{área projetada}} = \frac{A_t}{A_p} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

No modelo de Wenzel, o ângulo de contato é chamado de aparente, ou de Wenzel (Θ_w). Para um equilíbrio termodinâmico, podemos relacionar o fator rugosidade (r) com o ângulo de contato aparente a partir da equação 2.4.

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Como o fator rugosidade é sempre maior do que um numa superfície real, segundo o modelo de Wenzel o módulo do ângulo de contato aparente de uma superfície hidrofílica é menor do que o módulo do ângulo de contato de Young. Para uma superfície perfeita, os ângulos de contato são iguais, pois r é igual a um. De acordo com a hipótese de Wenzel, para uma superfície hidrofóbica, $\Theta_w > \Theta > 90^\circ$ e para uma superfície hidrofílica tem-se $\Theta_w < \Theta < 90^\circ$.

Figura 13: Esquema ilustrativo do modelo teórico de Wenzel.

2.2.2. Tratamento por Plasma

Entre os processos de tratamento mencionados na seção 2.2, o tratamento por plasma possui boa relação custo-benefício devido à ausência de resíduos tóxicos e uso de pequena quantidade de gases com o custo relativamente baixo, tais como nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2) (BODINO, 1998; HARTH; HIBST, 1993; NOVÁK et al., 2013).

O Plasma é, essencialmente, um gás ionizado que foi carregado com espécies tanto nos estados negativos como positivos, incluindo as seguintes: elétrons, íons positivos, íons negativos, radicais, átomos e moléculas (CHAN; KO; HIRAOKA, 1996).

As principais vantagens deste processo são destacadas abaixo (CHAN; KO; HIRAOKA,

1996):

- a) A modificação é restrita à superfície, não afetando as propriedades do volume. A profundidade de modificação é tipicamente da ordem de várias centenas de ângstrons.
- b) As espécies excitadas no plasma podem modificar qualquer polímero, independentemente de suas estruturas e reatividade química.
- c) Versatilidade no processo, uma vez que pelo tipo de gás utilizado, é possível escolher o tipo de modificação química para a superfície do polímero.
- d) Processo alternativo às técnicas químicas úmidas que possuem problemas de solventes residuais na superfície e inchamento do substrato.

AS desvantagens são:

- a) O tratamento de plasma deve ser feito sob vácuo, o que eleva o custo de operação.
- b) Os parâmetros do processo são altamente dependentes do sistema, não podendo ser replicados para outros sistemas.
- c) É muito difícil controlar precisamente a quantidade de grupos funcionais particulares formados na superfície.

Para gerar e manter o Plasma, é necessário uma descarga luminescente a partir de uma fonte de energia de baixa voltagem, como por exemplo uma fonte de corrente contínua (DC) ou de rádio frequência (RF) (CHAN; KO; HIRAOKA, 1996). Normalmente o tratamento de plasma em polímeros é feito em temperatura ambiente e com pressões muito baixas, ou atmosférica. O processo de geração do plasma ocorre quando um gás, ou uma mistura de gases são introduzidos em uma câmara de vácuo de baixa pressão e hermeticamente fechada. Os gases são então ionizados pela fonte de rádio frequência a partir de uma série de eletrodos. Os íons ativados destes gases são acelerados e começam a vibrar. Estas vibrações promovem fricção na superfície da câmara limpando os contaminantes. Durante este processo, luz ultravioleta é emitida pelas moléculas e átomos excitados do gás no Plasma, produzindo brilho (Figura 14).

Figura 14: Imagem do brilho colorido produzido com o plasma de N_2

As principais reações que ocorrem nos polímeros sob plasma são (CHAN; KO; HIRAOKA, 1996):

- i. Reações na superfície: ocorrem entre as espécies da fase gasosa e as espécies da superfície, produzindo grupos funcionais, e entre as espécies da superfície, que produzem reticulação.
- ii. Polimerização: ocorre a formação de um filme fino na superfície do polímero via polimerização de monômeros orgânicos no plasma. Este processo envolve reações entre espécies da fase gasosa, entre espécies da fase gasosa e da superfície, e entre as espécies da superfície.
- iii. Limpeza e desbaste: reações químicas e desbaste físico na superfície removem materiais da superfície dos polímeros para formar produtos voláteis. Plasmas contendo oxigênio e mistura de oxigênio e flúor são frequentemente usados para desbaste de polímeros.

O tratamento com plasma de O_2 e N_2 promove alterações físicas e químicas na superfície dos polímeros, resultando no aumento da rugosidade por desbastamento e no aumento da energia superficial devido à formação de espécies oxigenadas tais como radicais álcoois e carboxílicos (BROWNING; ACKERMANN; PATTON, 1966; CARETTI; JIMÉNEZ; VAN DOORSLAER, 2014). Originalmente este processo é utilizado para a remoção de carbono das superfícies de produtos em etapas de limpeza ou de fabricação.

Devido às alterações superficiais físicas e químicas mencionadas anteriormente,

espera-se que o pré-tratamento com plasma promova uma maior estabilidade entre a superfície dos filmes de PP e os revestimentos de compostos inorgânicos, tais como nanopartículas de TiO_2 (CHEN et al., 2014).

2.3. Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio por ser uma cerâmica atóxica e quimicamente inerte, é mundialmente utilizado como pigmento para tintas, tintas para impressão, plásticos, cosméticos e alimentos. Nestas aplicações como pigmento, o TiO_2 possui tipicamente um tamanho de partícula primária compreendido entre 0,2 a 0,5 μm . Ele também é um material semicondutor largamente utilizado como fotocatalisador para degradação heterogênea de poluentes ambientais e microrganismos (HAN et al., 2012; ULLAH et al., 2015). Outros campos onde ele vem sendo empregado são aplicações domésticas e hospitalares que requerem propriedades antibacterianas (ALTAN; YILDIRIM, 2012; EVANS; SHEEL, 2007), dispositivos autolimpantes (CARNEIRO et al., 2007) entre outros (APAYDIN et al., 2015; CHEN et al., 2014).

As principais propriedades físicas requeridas para estas aplicações são: área de superfície (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003), cristalinidade (EUFINGER et al., 2007), morfologia, fase cristalina, rugosidade de superfície, volume de poro, e tamanho de partícula da titânia (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

2.3.1. Estrutura e Fases Cristalinas

O dióxido de titânio apresenta polimorfismo, existindo em três fases cristalinas distintas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico), conforme ilustrado na Figura 15. Geralmente a fase bruquita é de difícil obtenção, sendo por isso de baixo interesse. Já a fase rutilo é a mais estável termodinamicamente (ZHANG; BANFIELD, 2000), se formando em altas temperaturas (entre 600°C e 1000 °C) a partir da conversão da fase anatase e da bruquita, que são fases metaestáveis. As duas fases cristalinas mais estudadas do TiO_2 são a rutilo e a anatase, principalmente por possuírem melhor desempenho como fotocatalisador.

Figura 15: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio

A tabela 2 apresenta as propriedades cristalográficas e físicas dos polimorfos rutilo, anatase e bruquite. As diferenças nos parâmetros de rede resultam em volumes de célula unitária menores para a rutilo em relação à anatase e à bruquite, mostrando que sua estrutura cristalina propicia propriedades físicas distintas, tais como maior densidade, maior dureza e a temperatura de fusão (WINKLER, 2013).

Tabela 2: Propriedades cristalográficas e físicas de rutilo, anatase e bruquite. Fonte: (WINKLER, 2013)

Propriedade	Rutilo	Anatase	Bruquite
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
a (nm)	0,4594	0,3785	0,9184
b (nm)	0,4594	0,3785	0,5447
c (nm)	0,2958	0,9514	0,5245
Volume da célula unitária (nm³)	62,07x10 ⁻³	136,25x10 ⁻³	257,38x10 ⁻³
Dureza de Mohs	6,5 – 7,0	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Densidade (g/cm³)	4,2 – 4,3	3,8 – 3,9	3,9 – 4,1
Temperatura de fusão (°C)	1830 – 1850	Transforma em rutilo	Transforma em rutilo

O tamanho de partícula do TiO₂ afeta significativamente a estabilidade termodinâmica dos seus três polimorfos cristalinos, principalmente em escala nanométrica, conforme reportado anteriormente por ZHANG e BANFIELD (2000), onde verificou-se que o rutilo é a fase mais estável para partículas maiores que 35 nm, a bruquite é a mais estável entre 11 e 35 nm e a anatase a mais estável para partículas menores que 11 nm.

2.3.2. Propriedades Fotocatalíticas

As características especiais da estrutura eletrônica dos materiais semicondutores, como por exemplo a energia do *band gap* (E_g), permitem o uso potencial destes materiais em aplicações que requerem a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos. Para os

semicondutores esta energia de *band gap* pode variar de 0,2 a 4 eV. TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 , ZnS , WO_3 , Fe_2O_3 , etc. são alguns destes semicondutores fotossensíveis, podendo ser utilizados como fotocatalisadores (FELTRIN, 2010). O dióxido de titânio possui energia do *band gap* indireto de 3,2 eV para a anatase e 3.0 eV para a rutilo, e é um dos fotocatalisadores mais utilizados devido às seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (FERREIRA; DANIEL, 2004).

A fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, com luz ultravioleta de energia igual ou superior a energia do *band gap* (E_g) do fotocatalisador, gerando uma transição inter-banda em função do elétron da banda de valência (VB) excitado que se desloca para a banda de condução (CB) e por isso dando origem a pares elétron-buraco ($e^-_h^+$) no semicondutor inorgânico (DIEBOLD, 2003; ULLAH, 2014). Quando o TiO_2 é foto-excitado, o processo da fotocatalise é iniciado com a formação de espécies transitórias e radicalares, como ($\bullet\text{OH}$, H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$, O_3 , $\text{HO}_2\bullet$, entre outras), a partir de reações desencadeadas pelos buracos (h^+) e elétrons (e^-) gerados (DIEBOLD, 2003; FELTRIN, 2010; FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000), conforme representado na Figura 16. A representação da reação de foto-excitação pode ser observada na equação 2.5:

Devido ao alto potencial oxidativo do buraco (h^+) no semicondutor, a oxidação da matéria orgânica irá ocorrer tanto direta, como pela formação de radicais hidroxila por oxidação da água (Eq. 2.6):

O elétron na CB reduz o oxigênio molecular para o ânion superóxido (Eq. 2.6). Este pode ser reduzido a HO_2^- (Eq. 2.7):

Tanto o peróxido de hidrogênio como o ânion superóxido gerados podem gerar o radical ($\bullet\text{OH}$) (eqs. 2.8 e 2.9):

O radical ($\bullet\text{OH}$) é altamente oxidante e, portanto, em função de sua elevada reatividade, pode destruir uma grande variedade de classes de compostos tais como poluentes e micro-organismos (FELTRIN, 2010), sendo assim o maior responsável pela atividade fotocatalítica dos semicondutores, dentre eles o TiO_2 (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000; ULLAH et al., 2013).

Figura 16: Esquema ilustrativo do processo de foto-excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução do TiO_2

2.3.3. Principais dificuldades para o uso do fotocatalisador TiO_2

O TiO_2 quando obtido em escala nanométrica apresenta alguns problemas que prejudicam a sua utilização em aplicações práticas. Sob altas temperaturas, o TiO_2 apresenta uma forte tendência a transformar suas fases anatase e bruquita em rutila, que é termodinamicamente mais favorável. Como esta última possui uma menor eficiência de atividade fotocatalítica, este processo de transformação de fase possui forte impacto na fotocatalise no caso de materiais processados em temperaturas elevadas, como pisos cerâmicos recobertos com revestimentos de TiO_2 (ULLAH, 2014).

O tamanho de cristalito, a grande razão de área-volume e a energia de superfície cria uma forte tendência para a aglomeração das nanopartículas de TiO_2 durante a fotocatalise. Estas partículas aglomeradas são altamente prejudiciais pois resultam na queda da área de superfície efetiva do nanocatalisador, afetando a sua performance (FELTRIN, 2010).

Considerando as etapas do processo de fotocatalise heterogênea apresentadas no item 2.2.2, entende-se que para o melhor rendimento é preciso que se estabeleça a

transferência de carga para espécies adsorvidas na superfície e que a migração dos elétrons e buracos foto-gerados para a superfície do catalisador aconteça sem que ocorra recombinação do par elétron-buraco ($e^- - h^+$) por toda a extensão do sólido ou na superfície do catalisador. Contudo, o TiO_2 pode apresentar problemas relacionados com a rápida recombinação do par elétron-buraco, o que compromete a manutenção de novas reações e reduz o rendimento do processo. Desta forma, verifica-se que o rendimento quântico total dos processos fotocatalíticos, que determina a eficiência do fotocatalisador, depende da taxa de recombinação do par elétron-buraco (BICKLEY et al., 1991).

Um outro aspecto importante que deve ser considerado para a escolha de um fotocatalisador eficiente em processos fotocatalíticos de purificação de água é o custo e a complexidade do processo de recuperação das nanopartículas em suspensão aquosa. O processo de filtração ou sedimentação torna o seu custo efetivo elevado e restringe a sua utilização (ULLAH, 2014). Desta forma, uma maneira de reduzir estes custos e tornar o processo de recuperação mais eficiente é com a imobilização das nanopartículas de TiO_2 em substratos de baixo custo, tais como filmes poliméricos, a partir de métodos de cobrimento eficientes que garantam a sua reutilização. Assim, o estudo de técnicas de cobrimento que permitem a formação de camadas homogêneas de TiO_2 em diferentes substratos, assim como formas de tratamento superficial que otimizem a estabilidade destes revestimentos é de grande interesse. Portanto, um dos objetivos deste projeto foi o de criar uma técnica simples e eficiente para a formação de filmes finos de TiO_2 nanométrico. Outro objetivo foi estudar o efeito de diferentes tratamentos superficiais nos substratos poliméricos na imobilização dos nanorevestimentos.

2.4. Filmes Finos de TiO_2

Conforme mencionado na seção 2.2.3., o uso de técnicas de deposição do TiO_2 na forma de filmes finos sobre diversos tipos de substrato é uma maneira interessante de se resolver os problemas relacionados à recuperação de nanopartículas de TiO_2 . Aliado a isso, existem várias aplicações onde cobrimentos uniformes e porosos de TiO_2 são requeridos, tais como aplicações em fotocromia (ULLAH et al., 2013), dispositivos auto-limpantes (CARNEIRO et al., 2007), revestimentos antibacterianos (EVANS; SHEEL, 2007), células fotovoltaicas (WANG et al., 2013), etc.

Filmes finos podem ser obtidos a partir de diversos processos químicos e/ ou físicos. Os métodos comumente utilizados para a formação de filmes fotocatalíticos de TiO_2 são: *spray coating* (HAN et al., 2012; YAMADA et al., 2010), *dip coating* (ELOI et al., 2016; ULLAH et al., 2013), *spin coating* (WANG; HU, 1999), pulverização catódica (*sputtering*) (CARNEIRO et al., 2007), deposição química ou física em fase vapor (CVD / PVD) (KIM et al., 2011) entre outras. A técnica *spray coating* utilizada para deposição de TiO_2 em substratos poliméricos vem sendo cada vez mais empregada por ser um processo promissor e de baixo custo, e com condições apropriadas para fazer cobrimentos estáveis e promover uma boa interface entre o fotocatalisador e os diversos tipos de suportes, como é o caso dos não-tecidos de poliéster (HAN et al., 2012).

Os processos de cobrimento de materiais cerâmicos geralmente necessitam de elevadas temperaturas de sinterização, muitas vezes acima de 1.000 °C. Isto significa que a deposição destes revestimentos cerâmicos em substratos com temperaturas de fusão inferiores, tais como metais, vidros e polímeros, se torna muito difícil. Além disso, a decomposição descontrolada, mudanças de fase cristalina e volatilização podem ocorrer nestes materiais sob temperaturas elevadas (HANFT et al., 2015). Como alternativa, o método *spray coating* ou deposição por aerossol (DA) é um processo de revestimento por pulverização para produzir filmes finos de compostos inorgânicos com características nanométricas à temperatura ambiente em quase qualquer tipo de substrato sem a necessidade de sinterização. Por ser um método simples e de baixo custo, atraiu a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos (HANFT et al., 2015).

2.4.1. A Técnica *Spray Coating* ou deposição por aerossol (DA)

Relatos na literatura reportam que a configuração de uma unidade de deposição por aerossol (DA) tem como componentes básicos uma câmara de deposição e uma bomba à vácuo de estágio simples ou de duplo estágio (HANFT et al., 2015). O pó é carregado em um tubo ligado à cabine de deposição e depositado como uma mancha pontual no substrato. O aerossol também pode ser gerado a partir de um leito fluidizado. A Figura 17 apresenta uma configuração básica do método de deposição por aerossol (DA).

Para a geração de aerossol, um gás de arraste é passado através de uma câmara de vibração onde está alojado o pó na forma solta, produzindo assim um leito fluidizado. As partículas de aerossol são transportadas a partir da câmara de aerossol através de um bocal

e conduzida para a câmara de deposição, por uma diferença de pressão. O aerossol é acelerado pelo bico a velocidades entre 100 e 600 m/s, dando origem ao jato de aerossol. A colisão das partículas contidas no jato com o substrato ocorrem a alta velocidade, resultando na sua dissolução em fragmentos que podem atingir escalas nanométricas, que se ligam novamente de modo a formar o revestimento cerâmico (EXNER; FUIERER; MOOS, 2014).

Figura 17: Representação esquemática adaptada de uma configuração básica do método de deposição por aerossol (DA). Fonte: (HANFT et al., 2015).

HANFT et al. (2015) destacam que os principais parâmetros controlados no processo de deposição por aerossol são: a espécie do gás de transporte, o consumo de gás, a distância entre o bocal e o substrato e a velocidade de varredura. O controle da área e da espessura do revestimento cerâmico é dado pelo número de aplicações e pela sua extensão sobre o substrato.

Neste trabalho, utilizou-se o método *spray coating* manual de deposição por aerossol, a partir do uso de um aerógrafo de duplo-estágio com controle de velocidade do gás de arraste (ar atmosférico), onde as nanopartículas foram depositadas após a atomização de suspensões de TiO_2 em mistura de isopropanol : acetato de butila. Apesar de ser uma derivação simplificada da técnica DA, o procedimento utilizado se mostrou eficiente para o uso em estudos preliminares de sistemas de nanorevestimentos cerâmicos em substratos poliméricos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Suspensões de nanopartículas de titânia

Nanopartículas de TiO_2 comercial Aeroxide® TiO_2 P25 (pureza 99,5%) foram usadas como soluto de suspensões preparadas para o cobrimento dos substratos poliméricos. Estas foram gentilmente cedidas pela empresa Evonik. Para a preparação das suspensões de TiO_2 utilizou-se como solventes:

- Isopropanol PA 99,5% (SIGMA-ALDRICH)
- Acetado de n-butila 100% (SYNTH)

3.1.2. Substratos poliméricos

Os filmes de polipropileno (PP) foram preparados com o homopolímero PP HP 523J, fornecidos pela petroquímica Braskem, no laboratório de desenvolvimento de produto da empresa 3M do Brasil Ltda., situado em sua matriz na cidade de Sumaré (SP). O HP 523J foi escolhido por ser um homopolímero de baixa fluidez, com boa rigidez, ampla janela de processo e controle do perfil de espessura, e indicado para a fabricação de filmes em extrusoras de alta produtividade. A Tabela 3 apresenta as propriedades físicas do polipropileno HP 523J, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3: Propriedades Físicas do Polipropileno HP 523J.

Propriedades Típicas			
Propriedade	ASTM	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D1238	g/10min	3,13,1
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1200
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	33
Alongamento no Escoamento	D 638	%	9
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	95
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	30

3.1.3. Outros materiais

Solução de corante cristal violeta (1%) da empresa QHEMIS em Isopropanol PA 99,5% (SIGMA-ALDRICH) foi usado para os testes de atividade fotocatalítica realizados nos substratos de polipropileno coberto com nanopartículas de TiO_2 .

3.2. Métodos

Para facilitar o entendimento e a visualização da metodologia utilizada, a Figura 18 apresenta as principais etapas realizadas para a fabricação do filme extrudado de PP, assim como o cobrimento destes substratos com as nanopartículas de TiO_2 pelo método *Spray Coating* e todas as caracterizações:

Figura 18 – Fluxograma: fabricação do filme de PP, cobrimento das amostras com TiO_2 via *Spray Coating* e caracterizações.

3.4.1. Fabricação do Filme Plano de Polipropileno (CPP)

O filme de polipropileno foi produzido em uma extrusora mono-rosca 19 mm, L/D 25:1 modelo HAAKE™ Rheomex 19/25 OS do fabricante Thermofisher Scientific, e uma matriz de filme plano com 0,50 mm de abertura. Esta linha possui como partes principais: motor, funil de alimentação, barril e rosca plastificadora, matriz plana, rolo refrigerador, rolo laminador, rolo de passagem, rolo laminador e enroladeira. A figura 19 apresenta a linha de extrusão e enrolamento do filme.

Figura 19: Foto adaptada da linha de extrusão de filme plano HAAKE™ Rheomex 19/25.

Fonte: http://www.rheologysolutions.com/wp-content/uploads/2011/05/ts_polylab_os_sheet_ribbon.jpg

O polipropileno H523J em grânulos foi introduzido no funil de alimentação da extrusora, sendo a sua dosagem controlada por um dosador volumétrico modelo DDSR 20-10 com uma rosca alimentadora modelo DSR 28-10 da marca Brabender, próprios para polímeros na forma de grânulos. O filme formado na matriz da extrusora foi resfriado no rolo refrigerador e conduzido até a unidade de enrolamento por rolos de passagem.

As condições de processo utilizadas na extrusora e na linha de condução e enrolamento do filme são apresentadas nas tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4: Parâmetros de processo para a fabricação do filme de polipropileno na extrusora mono-rosca HAAKE™ Rheomex 19/25.

	Temperatura (°C)					Velocidade (rpm)	Pressão (bar)	Torque (Nm)
Zonas	TS1	TS2	TS3	T-D1	TM	Rosca	P-D1	5,5
Set Point	210,0	220,0	230,0	230,0	198,4	50,0	7,2	
Real	210,0	220,0	230,0	230,0		50,01		

Onde TM é a temperatura do material medido na matriz da extrusora.

Tabela 5: Parâmetros de processo para a fabricação do filme de polipropileno na linha de condução e enrolamento

	Temperatura Rolo Refrigerador (°C)	Velocidade Enroladeira (m/min)
Set Point	23,0	7,0
Real	24,5	6,9

Foram produzidos 30 metros lineares do filme de polipropileno, que apresentou uma largura média de $(35,275 \pm 0,403)$ mm e espessura de $(0,255 \pm 0,013)$ mm.

3.4.2. Preparação das suspensões de TiO_2

As suspensões para o cobrimento dos substratos poliméricos foram feitas com TiO_2 nanométrico e uma mistura 1:1 de dois solventes: isopropanol e acetato de Butila, em três concentrações distintas do soluto: 2 g/L, 5 g/L e 10 g/L. Testes prévios de miscibilidade foram feitos com a mistura, a partir da adição de 15mL de isopropanol em 15mL de acetato de Butila, em béqueres de vidro. Na avaliação visual, ambas as misturas apresentaram homogeneidade e formaram uma única fase. Para a preparação das suspensões os materiais sólidos foram pesados em uma balança analítica e os solventes tiveram seus volumes medidos em pipetas, sendo posteriormente misturados em tubos *Falcon* e dispersados em banho ultrassônico ECO-SONICS Q 3.0/40 da Ultronique por 1 hora.

A tabela 6 mostra todas as suspensões preparadas para o cobrimento dos substratos poliméricos:

Tabela 6: Descrição das suspensões de TiO_2 preparadas em função da concentração.

Identificação da Suspensão	Solvente	Soluto	Concentração (g/L)
1	Isopropanol + Acetato de Butila	TiO_2	2,0
2	Isopropanol + Acetato de Butila	TiO_2	5,0
3	Isopropanol + Acetato de Butila	TiO_2	10,0

3.4.3. Tratamento superficial das amostras por plasma de O_2 e N_2

Para a preparação das amostras, o filme de polipropileno foi cortado em pedaços com dimensões aproximadas de 30mm de largura por 35mm de comprimento. Todas as amostras foram limpas com isopropanol e posteriormente secadas em estufa por uma hora a 60°C .

As amostras foram tratadas por *Plasma Ashing System*, tecnologia que em geral promove a remoção de matéria orgânica (carbono) a partir da aplicação do plasma. O equipamento utilizado foi o *BARREL ASHER OXYGEN PLASMA* modelo *SE80* da *PLASMA TECHNOLOGY*, do Grupo de Microfabricação (proposta de número LMF – 20441), localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas (SP).

Para se criar plasma neste equipamento, é necessária a geração de vácuo no interior de uma câmara. Em seguida, o gás de entrada é introduzido e um sinal de rádio frequência (RF) é aplicado para excitar os íons do gás, criando o plasma. O gás é então evacuado por meio de uma bomba de vácuo. O modelo SE80 é apresentado na Figura 20, e possui como principais características: gerador RF de 300 watts e 13,56 MHz, porta amostra tipo *wafer* de 8 polegadas (203,2 mm) e três linhas de gás (O_2 , N_2 e Ar).

Figura 20: Equipamento *BARREL ASHER OXYGEN PLASMA* modelo *SE80* da *PLASMA TECHNOLOGY*, utilizado para o tratamento superficial dos filmes de PP.

Os parâmetros que podem ser variados neste equipamento são: potência do gerador RF, pressão de trabalho, tempo de indução e tipo de gás (O_2 , N_2 e Ar).

Para o tratamento superficial dos filmes de PP foram utilizadas duas condições, conforme indicado na tabela 7:

Tabela 7: Parâmetros utilizados no processo de tratamento superficial por plasma.

	Gás	Pressão (torr)	Potência (W)	Tempo (s)
Condição 1	O_2	0,6	20	30
Condição 2	N_2	0,6	20	600

A escolha dos parâmetros de processo usados no tratamento de plasma teve como critério estudos anteriores realizados no trabalho de tese de doutorado de (BODINO, 1998), onde suas condições foram otimizadas de acordo com a obtenção de amostras com maior quantidade de grupos polares reativos. Isto explica porque o tempo de exposição ao plasma com o gás nitrogênio é vinte vezes maior do que com o gás oxigênio, uma vez que as moléculas do gás nitrogênio são mais estáveis (maior energia de ligação) e menos susceptíveis à ionização e produzir grupos polares reativos. No referido trabalho, os resultados reportados de razão atômica O/C foram obtidos a partir de Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X (XPS).

3.4.4. Cobrimento dos substratos de polipropileno

A deposição das nanopartículas de titânia nas amostras de filme de polipropileno foi feita em temperatura ambiente a partir do método *Spray Coating* ou deposição por aerosol (DA). O jato de suspensão produzido neste processo, conforme citado no item 2.4.1., aceleram as partículas, que colidem com a superfície do substrato promovendo a ancoragem mecânica. O equipamento utilizado para o cobrimento foi um aerógrafo de duplo estágio, modelo SW-770 da marca Sagyma Pro, com diâmetro de bico de 0,25 mm. A figura 21 apresenta a foto adaptada do aerógrafo e suas principais características.

As amostras foram cortadas em pedaços com dimensões aproximadas de 30mm de largura por 35mm de comprimento, limpas com isopropanol e posteriormente secadas em estufa por uma hora a 60°C. As suspensões utilizadas para o cobrimento foram previamente preparadas e descritas conforme tabela 6.

Figura 21: Foto adaptada do aerógrafo SW-770 da Tagyma Pro utilizado para o cobrimento dos substratos poliméricos por *Spray Coating*. Fonte: http://www.ratomodeling.com/reviews/furioew770/Furio25_005.jpg

Todas as amostras foram cobertas em triplicatas. Uma placa metálica foi utilizada como suporte das amostras, fixada em um suporte universal. Ar comprimido foi utilizado como gás de transporte. O fluxo de ar foi controlado e ajustado em 5 L/min. O aerógrafo foi posicionado à um ângulo de 90° e à uma distância de 150 mm entre o bico do aerógrafo e a superfície das amostras. A Figura 22 mostra o esquema ilustrativo do dispositivo montado para o cobrimento via deposição por aerosol (*Spray Coating*).

Figura 22: Esquema ilustrativo do dispositivo montado para o cobrimento via deposição por aerosol (*Spray Coating*).

A estratégia de aplicação do cobrimento foi planejada de acordo as características superficiais e com o tipo de substrato, e estão descritas na tabela 8. As amostras de filme de PP sem tratamento receberam 12 aplicações, sendo que a cada 4 camadas aplicadas foram secadas em estufa à 80°C por 10 minutos para a retirada do solvente. As amostras de filme

de PP tratadas com plasma de O_2 e N_2 foram cobertas rapidamente após o tratamento superficial - em um intervalo máximo de 10 minutos. O cobrimento foi feito dentro de uma sala limpa classe ISO-7, no laboratório de microfabricação do LNNano, sendo aplicadas 4 camadas com posterior secagem em estufa à $80^\circ C$ por 10 minutos. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em caixas fechadas com divisórias de modo a reduzir o tempo de exposição ao ambiente e evitar contaminação.

Tabela 8: Planejamento do processo de cobrimento em função do tipo e característica do substrato.

Substrato	Característica	Número de Aplicações	Aplicações entre secagem	Tempo de secagem
Filme PP	Sem tratamento	12	4 camadas	10 minutos
Filme PP	Plasma O_2 / N_2	4	-	10 minutos

3.3. Caracterização das amostras cobertas com TiO_2

3.5.1. Determinação do peso de cobrimento

Após a preparação dos substratos poliméricos, as respectivas massas foram medidas antes e depois do cobrimento na superfície dos substratos. O equipamento utilizado foi uma balança analítica modelo XS205 DU da Mettler Toledo com resolução de 0,01 mg e desvio de linearidade de 0,06 mg. Os valores da média aritmética e desvio padrão do peso de cobrimento absoluto foram determinados pela subtração da massa total da amostra após o cobrimento, pela massa total da amostra antes do cobrimento.

3.5.2. Teste de estabilidade mecânica

O estudo de estabilidade mecânica dos cobrimentos nos substratos poliméricos foi realizado em todas as amostras. O equipamento utilizado para este teste foi o agitador orbital modelo TE-420 da marca TECNAL. A velocidade de agitação foi ajustada em 200 rpm. As amostras foram acondicionadas em béqueres de vidro e vedadas com filme plástico (Figura 23). O ensaio foi realizado em temperatura controlada de $30^\circ C$ e teve duração de 72 horas.

Figura 23: Amostra coberta de filme de PP em bquer fixado no agitador orbital modelo TE-420 da TECNAL.

Aps a realizao do teste de estabilidade mecnica as amostras foram pesadas novamente para a determinao da perda de massa.

3.5.3. Microscopia Eletrnica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias de MEV dos filmes de PP cobertos com TiO_2 foram obtidas no microscpio eletrnico de varredura modelo Inspect S-50 (FEI, Holanda) com detector vCD (*low voltage high contrast detector*) com tenso de 20 keV, no laboratrio analtico da empresa 3M do Brasil Ltda em Sumar (SP) e tambm na Central de Anlises Qumicas Instrumentais do Instituto de Qumica de So Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de eltrons de 20kV, corrente de 2,82A e I probe de 200pA. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em um metalizador *Coating System* BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador at o momento de anlise. Condies de metalizao: presso na cmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60mA; taxa de deposio 0,60nm/s). Foram tomadas imagens de superfcie e de fratura, obtida por criogenia.

3.5.4. Espectroscopia de emisso de raios-X por deteco dispersiva em energia (EDX)

As amostras foram analisadas na empresa 3M do Brasil Ltda. em um espectrofotmetro de emisso de raios-X por deteco dispersiva em energia (EDX) acoplado ao microscpio Inspect S-50 com tenso de 15 keV e no equipamento EDX LINK ANALYTICAL,

(Isis System Series 300), com detetor de SiLi Pentafet acoplado ao microscópio ZEISS LEO 440 com feixe de elétrons de 20 kV, localizado na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP). A identificação e quantificação da composição química elementar majoritária foi obtida considerando as partículas de TiO_2 . A identificação do Au (em 2,12 e 9,712 keV), foi desconsiderada no cálculo das percentagens, pois é proveniente do processo de metalização. Percentagens menores que 1% foram consideradas com cautela, já que estão abaixo dos limites de detecção do equipamento.

3.5.5. Microscopia Confocal de Varredura à Laser (MCVL)

A microscopia confocal permite a obtenção de imagens de alta resolução através de cortes ópticos, posteriormente agrupados para se fazer a reconstrução tridimensional da topografia de objetos complexos. Ela possibilita a eliminação de informações fora de foco da imagem, o que favorece a análise de amostras mais espessas, como por exemplo filmes com superfícies rugosas e microreplicadas. A fonte de luz do microscópio confocal é constituída por diversas linhas de lasers que se movem através de um scanner de modo a focalizar a amostra linha por linha. A técnica MCVL foi utilizada para o estudo comparativo da topografia superficial dos filmes de polipropileno, permitindo uma análise do efeito do tratamento superficial por plasma de O_2 e N_2 na rugosidade dos filmes, assim como a influência do cobrimento destes filmes por *spray-coating* em diferentes concentrações no padrão de espalhamento das partículas de TiO_2 . O equipamento utilizado para este estudo foi o microscópio confocal Leica Modelo DCM 3D, localizado no laboratório analítico da empresa 3M do Brasil Ltda em Sumaré (SP). As representações de topografia 3D, assim como medidas calculadas de rugosidade quadrática média R_{rms} (do inglês, *root mean square roughness*) foram obtidas com aumento das lentes objetivas de 10X (área $1,27 \times 0,95 \text{ mm}^2$). O parâmetro R_{rms} , calculado a partir do software do próprio equipamento e segundo a norma ISO 25178-2: 2012 (GADELMAWLA et al., 2002), representa o desvio padrão de distribuição da altura superficial, e descreve por método estatístico a rugosidade superficial, tendo maior sensibilidade nos casos onde os desvios obtidos a partir da linha principal são muito grandes (GADELMAWLA et al., 2002).

3.5.6. Ensaios de Ângulo de Contato (CA)

Utilizou-se neste estudo o método da Gota *Séssil*, que consiste em pingar uma gota do líquido escolhido para o teste numa superfície plana de uma amostra sólida. As medidas estáticas de ângulo de contato foram realizadas em temperatura ambiente com água deionizada. O equipamento utilizado para este teste foi o tensiômetro ótico modelo *Attension Theta* fabricado pela empresa Biolin Scientific (Estocolmo, Suécia), do IQSC / USP São Carlos. O valor de ângulo de contato foi calculado diretamente pelo *software OneAttension* do próprio equipamento, que possui precisão de $\pm 0,1^\circ$. O volume da gota foi de 3,0 μL , o registro das imagens e valores de ângulo de contato foi definido em 20 FPS (do inglês, *frames per second*) para tempos de registro de 10 segundos, com estabilidade da gota entre 4 e 6 segundos. Todas as triplicatas foram testadas com duas gotas em regiões diferentes. Após tomadas as medidas foram calculadas as médias aritméticas e desvios padrão descontando-se os valores mínimos e máximos obtidos. A Figura 24 ilustra o sistema de luz, lente, porta-amostra e agulha do tensiômetro utilizado para a realização das medidas de CA.

Figura 24: Sistema de luz, lente, porta-amostra e agulha do tensiômetro ótico modelo Attension Theta da Biolin Scientific utilizado para as medidas de ângulo de contato

3.5.7. Espectroscopia Eletrônica na faixa do UV-Vis

Este estudo foi realizado no espectrofotômetro modelo USB4000-UV-VIS com detector Toshiba TCD1304AP fabricado pela empresa Ocean Optics, Inc. (Flórida, EUA),

localizado no laboratório de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos do IQSC/USP. Para a obtenção dos espectros eletrônicos das amostras no modo reflectância, utilizou-se uma fonte de luz halógena de tungstênio modelo LS-1 e fibra ótica do tipo VIS/NIR certificada, ambos do mesmo fabricante, com faixa de detecção entre 2000 e 360 nm. As amostras foram posicionadas à uma distância de 2,0 cm da fibra ótica, conforme Figura 25.

Figura 25: Dispositivo montado com a fibra ótica posicionada à uma distância fixa das amostras, para a obtenção dos espectros eletrônicos.

3.5.8. Testes Fotocatalíticos

A preparação das amostras foi feita a partir da aplicação de 5 μL de solução de cristal violeta (CV) em isopropanol (0,08% em peso) na superfície dos substratos cobertos, formando uma camada fina de corante após secagem por 1 hora. A performance quanto à atividade fotocatalítica foi verificada a partir da degradação do cristal violeta sob radiação UV, utilizando-se uma lâmpada de arco de Xe de 150 W, faixa de comprimento de onda de emissão entre 290-400 nm, modelo 16S-150W da empresa Solar Light, Inc. (Filadélfia, EUA). Esta lâmpada possui controle automático de dose UVA ou UVB e radiômetros digitais acoplados a detectores de radiação UVA e UVB certificados. A distância entre lâmpada e amostra foi ajustada aproximadamente para 7,3 cm, e o diâmetro do feixe incidente formado nesta posição foi de 1,0 cm. A Figura 26 apresenta uma amostra com o filme de corante CV sendo irradiada pela lâmpada de arco de Xe.

Figura 26: Amostra com filme de corante sendo irradiada pela lâmpada de arco de Xe de 150 W modelo 16S-150W.

Os espectros das amostras foram coletados no modo reflectância antes e após dosagem de luz ultravioleta (UV) em intervalos de 2 minutos de irradiação (intensidades médias UV-A = $650 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ e UV-B = $5,58 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$), até um total de 12 minutos. Para se correlacionar a intensidade do pico com a concentração de corante das amostras fez-se necessário a conversão dos espectros de reflectância pela função Kubelka-Munk (COLMENARES et al., 2015; SHEN; LI; HE, 2016; ZURITA ARES et al., 2014). Nesta equação (3.1), deve-se assumir que a amostra tem uma espessura infinitamente pequena quando comparada com a profundidade de penetração da radiação na amostra.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Após a conversão dos resultados de reflectância, foi calculado a área dos picos dos espectros nos tempos distintos de irradiação, e pôde-se assim obter uma correlação com a atividade fotocatalítica das amostras testadas.

3.5.9. Avaliação visual de mudança de cor

Durante os testes fotocatalíticos foram registradas imagens das amostras antes e após cada tempo de exposição à radiação UV, onde avaliou-se visualmente a mudança de cor do cristal violeta depositado sobre a superfície das amostras. Para o registro das fotos foi utilizada uma câmera digital de 12,8 MegaPixels com resolução de 4128 x 3096 pixels, sensor de 1/3.06" polegadas e abertura focal de f/2.2, do aparelho celular Galaxy S4 da Marca Samsung. A redução de intensidade da cor foi relacionada com a degradação do corante CV, de modo a complementar os resultados dos espectros eletrônicos.

3.5.10. Estudos de fotodegradação *in situ* monitorados por RPE

A fotodegradação dos substratos poliméricos cobertos com TiO_2 foi estudada a partir da irradiação de luz ultravioleta durante as análises de ressonância paramagnética eletrônica. Sob irradiação à luz UV, o polipropileno tende a iniciar o processo de fotooxidação a partir da cisão das cadeias poliméricas e consequente formação de radicais livres (BUTLER; WHITMORE, 2013; CARLSSON; WILES, 1976), que por serem paramagnéticos podem ser detectados a partir de um sinal de RPE. O equipamento utilizado para a realização destas análises foi o espectrômetro de RPE modelo EMX Plus com uma cavidade cilíndrica ER 4103TM operando no modo TM_{110} , ambos da marca Bruker, do Grupo de Química Analítica-Inorgânica no IQSC-USP. Uma lâmpada de arco de Xe (LC8 Lightningcure, Hamamatsu, Japão) foi fixada ao espectrômetro de RPE, sendo posicionada à frente da cavidade cilíndrica. As amostras foram cortadas com dimensões aproximadas de 25 x 5 mm, pesadas em balança analítica e colocadas num porta-amostra do tipo *Cold Finger Nitrogen Dewar Flask* (Wilma Suprasil, diâmetro interno de 5,4 mm, diâmetro externo de 5,4 mm, comprimento do tubo interno de 86 mm). O porta-amostra foi colocado dentro da cavidade cilíndrica. A lâmpada foi posicionada à uma distância de 10 cm da amostra, que recebeu $18,68 \text{ J.cm}^{-2}$ de irradiação UV-A e $3,08 \text{ J.cm}^{-2}$ de irradiação UV-B durante 30 minutos. Os espectros eletrônicos foram obtidos à temperatura ambiente, e as condições são apresentadas na tabela 9. Amostras de filmes CPP não revestidas que foram tratadas com plasma de O_2 e N_2 também foram analisadas após uma semana do tratamento, de modo a identificar as possíveis mudanças químicas ocorridas na superfície das amostras tratadas causadas pelo plasma.

Tabela 9: Condições utilizadas para as medidas de RPE.

Ganho do detector (Gr)	Amplitude de Modulação (Bm)	Frequência de Modulação (B1)	Tempo de conversão (Ct)	Potência (P)	Número de scans (n)	Número de Pontos
1x10 ⁴	8G	100 KHz	40,96ms	0,632mW	32	512

A intensidade do pico formado no espectro está relacionada com a quantidade de radicais livres, em compostos orgânicos (CARETTI; JIMÉNEZ; VAN DOORSLAER, 2014). Este valor foi obtido pela área do pico de RPE, calculado a partir de integração dupla dos picos de RPE.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Deposição e Estabilidade do Filme Fotoativo

A deposição do filme fotoativo de TiO_2 sobre o PP foi acompanhada por gravimetria com a finalidade de comparar as atividades fotocatalíticas dos filmes depositados sobre o PP antes e após os tratamentos superficiais via Plasma de O_2 e Plasma de N_2 , assim como a fotoestabilidade e a hidrofobicidade dos mesmos.

Os resultados de variação de massa são apresentados na tabela 10. Foram calculadas as médias e desvios padrão de todas as triplicatas das amostras cobertas. Em geral, verifica-se uma variação negativa para as amostras tratadas com plasma, e que os desvios padrão foram maiores para as amostras cobertas com as suspensões mais concentradas.

Tabela 10: Valores médios e desvios padrão calculados da variação de massa de todas as triplicatas das amostras cobertas.

Identificação da amostra	Tratamento	Concentração (g/L)	Variação de massa média (g/m^2)	Desvio padrão (g/m^2)
PP	-	2	0,273	$\pm 0,044$
PP	-	5	0,752	$\pm 0,083$
PP	-	10	1,987	$\pm 0,264$
PP-O ₂	Plasma O ₂	2	-0,514	$\pm 0,042$
PP-O ₂	Plasma O ₂	5	-0,483	$\pm 0,020$
PP-O ₂	Plasma O ₂	10	-0,533	$\pm 0,050$
PP-N ₂	Plasma N ₂	2	-0,495	$\pm 0,019$
PP-N ₂	Plasma N ₂	5	-0,213	$\pm 0,088$
PP-N ₂	Plasma N ₂	10	-0,054	$\pm 0,071$

Na figura 27 são mostradas as variações de massa dos substratos tratados e não-tratados com Plasma antes e após a deposição dos filmes de titânia. O gráfico da figura 27 agrupa as amostras conforme o tratamento superficial e o código de cores se refere à concentração de titânia na suspensão usada para aspersão da suspensão de titânia. Para as amostras de PP não tratadas com Plasma, todas as suspensões de titânia resultaram num aumento da variação de massa, como esperado. Para as amostras tratadas com plasma pode-se observar que há uma queda na variação de massa do filme logo após o tratamento por Plasma indicando um mecanismo de corrosão química pelas espécies químicas geradas pelo plasma (BODINO, 1998; WANKE et al., 2012). Surpreendentemente, a amostra PP-O₂ não

apresenta variação significativa de massa após a aspersão com as várias suspensões de titânia. Contudo, a amostra PP-N₂ apresenta um aumento significativo de massa que é diretamente proporcional à concentração de titânia na suspensão usada no procedimento de aspersão.

Figura 27: Gráfico das variações de massa das amostras de filmes CPP agrupados conforme tratamento superficial, antes e após a deposição dos filmes de titânia e divididos pelas diferentes concentrações utilizadas no cobrimento.

No intuito de confirmar as observações feitas por gravimetria, foram realizadas medidas de microanálise por emissão de raios X (SEM-EDX) nas amostras com maior teor de titânia. Os espectros de emissão de raios X são mostrados na Figura 28. As amostras com menor concentração de titânia apresentam valores próximos ao limite inferior de detecção e por isto não foram analisadas. A verificação do pico de emissão Ti $\kappa\alpha$ confirma a presença do elemento titânio (Ti) em todas as amostras analisadas e definitivamente mostram que a amostra de PP não-tratada possui o maior teor de TiO₂, conforme apresentado na tabela 11. Contudo, as imagens na Figura 28 mostram que este depósito é menos homogêneo como se esperava.

Figura 28 Espectros de EDX dos filmes CPP cobertos com TiO_2 na concentração $c = 10 \text{ g/L}$: não-tratados (a), tratados com Plasma de O_2 (b) e tratados com Plasma de N_2 (c).

Tabela 11: Análise elemental obtida por EDX das amostras de filmes CPP com diferentes características superficiais após aspersão com suspensão de TiO_2 na concentração $c = 10 \text{ g/L}$.

Linha de Emissão	PP		PP- O_2		PP- N_2	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
CK	22.64	35.21	83.42	89.93	63.48	73.67
OK	44.50	51.97	10.37	08.39	27.06	23.58
TiK	32.86	12.82	06.21	01.68	9.46	2.75

Onde:

Wt% = percentagem em massa

At% = percentagem atômica

Visando determinar a estabilidade dos filmes fotocatalíticos de titânia sobre os substratos de PP, foram feitos ensaios gravimétricos nas amostras antes e depois da realização do teste de estabilidade mecânica (TEM) em agitador orbital. As massas dos filmes foram pesadas antes e após a agitação. São reportados na Tabela 12 os valores da média e desvio padrão da perda de massa das amostras, todas medidas em triplicata.

Tabela 12: Valores médios e desvios padrão da perda de massa após o TEM das triplicatas das amostras cobertas

Identificação da amostra	Tratamento	Concentração (g/L)	Perda de massa (mg)
PP	-	2	0,093 ± 0,031
PP	-	5	0,100 ± 0,026
PP	-	10	0,127 ± 0,031
PP-O ₂	Plasma O ₂	2	0,053 ± 0,035
PP-O ₂	Plasma O ₂	5	0,067 ± 0,012
PP-O ₂	Plasma O ₂	10	0,034 ± 0,021
PP-N ₂	Plasma N ₂	2	0,023 ± 0,012
PP-N ₂	Plasma N ₂	5	0,047 ± 0,015
PP-N ₂	Plasma N ₂	10	0,053 ± 0,032

Os dados mostram uma baixa reprodutibilidade em função da pequena massa perdida neste procedimento, vide Figura 29. Mesmo assim, é possível observar que o tratamento por Plasma de O₂ e de N₂ levam a um aumento da força adesiva das partículas aos filmes. Muitos são os trabalhos na literatura que reportam melhorias de adesão sobre polímeros após tratamento por Plasma (BODINO, 1998; CHEN et al., 2014; OZKAYA et al., 2014; WANKE et al., 2012).

Figura 29: Perda de massa de fotocatalisador para as diferentes superfícies recobertas com TiO_2 antes e após o teste de estabilidade mecânica.

4.2. Características de topografia e morfologia de superfície

No intuito de monitorar as mudanças morfológicas sofridas pelas amostras foram realizados Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície e da fratura. A técnica de Microscopia Confocal de Varredura à Laser (MCVL) também foi empregada para a verificação da topografia e realização de medidas de rugosidade.

A Figura 30(a - c) apresenta as imagens com magnificação de 4000 vezes obtidas por MEV das amostras obtidas por deposição com a maior concentração de TiO_2 sobre PP para substratos com diferentes tratamentos de superfície, e sem tratamento. Pode-se observar de maneira qualitativa que a amostra sem tratamento (a) possui uma maior dispersão e rugosidade, provavelmente pela baixa força de adesão entre a titânia e o PP não-tratado. Já os filmes de titânia sobre PP- O_2 (b) mostram um menor carregamento da titânia, uma superfície ligeiramente mais homogênea e menos rugosa, embora com notável presença de grandes aglomerados brilhantes. A imagem da Figura 30(d) mostra um filme mais homogêneo, o que é reforçado pela ausência de aglomerados micrométricos na superfície. Esta maior homogeneidade do filme fotocatalítico sobre o PP- N_2 é um grande indicativo de maior energia superficial desta superfície tratada com N_2 resultando numa energia livre de adsorção mais espontânea para as nanopartículas de TiO_2 e portanto menor tendência à difusão superficial das partículas para formar ilhas de aglomerados sobre a superfície (PEREZ et al., 2004).

Figura 30: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de PP recobertas com titânia para o PP sem tratamento (a), PP-O₂ (b) e PP-N₂ (c) com magnificação de 4000 vezes.

Para as fotomicrografias de MEV na região da fratura obtidas por criogenia nas magnificações de 800 vezes (a) e 12000 vezes (b), foram escolhidas amostras coberta com uma suspensão de TiO₂ com concentração 10 g/L, de modo a facilitar a visualização das partículas de titânia.

A figura 31 (a – b) mostra as imagens de MEV do filme CPP não-tratado revestido com TiO₂. A imagem com 800 vezes de magnificação (a) indica que apesar da fratura ter sido feita a partir da técnica de criogenia, o filme de polipropileno apresentou escoamento na região da fratura. É possível verificar na imagem ampliada (b) os aglomerados de partículas de titânia depositados na superfície da amostra. Observa-se também regiões rugosas e mais claras distribuídas sobre uma base mais escura. O detector utilizado foi o vCD (elétrons retro-espalhados), indicando que a maior densidade atômica na região mais clara se refere ao dióxido de titânio, enquanto que a base mais escura possui menor densidade e está associada ao filme de polipropileno. A diferença de contraste entre a região escura (filme polimérico) e a região clara (aglomerados de titânia) indica que a interação interfacial entre o filme de PP não-tratado e os aglomerados de titânia é relativamente baixa e não permite uma ancoragem adequada, sugerindo que uma eventual modificação por oxidação na superfície do filme permitiria uma melhor interação entre o óxido metálico e o polipropileno (BODINO, 1998).

Figura 31: Imagens MEV obtidas das seções transversais de PP recobertas com titânia para o PP não tratado com ampliação de 800 vezes. (a) e 12000 vezes (b), usando a técnica de fratura criogênica.

A Figura 32 (a – b) apresenta as fotomicrografias do filme CPP tratado com Plasma de O_2 . Nota-se na imagem com magnificação de 800 vezes (a) que novamente houve escoamento do filme de PP no corte transversal, apesar do uso da técnica de criogenia. A imagem também revela a modificação superficial do PP pelo efeito do tratamento de Plasma de oxigênio. Além disso, observa-se na imagem com maior magnificação (b) que o carregamento de titânia depositada é relativamente baixo e que existe um grande aglomerado, confirmando as imagens MEV de superfície desta mesma amostra (Figura 30b).

Figura 32: Imagens MEV obtidas das seções transversais de PP recobertas com titânia para o PP tratado com Plasma de O_2 com ampliação de 800 vezes. (a) e 12000 vezes (b), usando a técnica de fratura criogênica.

As imagens MEV da amostra de PP tratado com Plasma de nitrogênio são apresentadas na figura 33 (a – b). A imagem com magnificação de 800 vezes (a) revela o efeito similar à figura 32a de modificação superficial pelo efeito do tratamento de Plasma de nitrogênio. Na imagem com magnificação de 12000 vezes (b) observa-se um maior carregamento de titânia em relação à amostra de PP tratada com Plasma de oxigênio. Além disso, é possível constatar a menor diferença de contraste entre o filme de polipropileno e as partículas de dióxido de titânio, indicando que a interação interfacial entre o filme de PP tratado com Plasma de nitrogênio e os aglomerados de titânia é maior do que os filmes não-tratados e que os tratados com Plasma de oxigênio. Apesar disso, as regiões mais claras sugerem que a dispersão da titânia não foi tão uniforme, diferentemente da fotomicrografia de superfície da mesma amostra (Figura 30c).

Figura 33: Imagens MEV obtidas das seções transversais de PP recobertas com titânia para o PP tratado com Plasma de N_2 com ampliação de 800 vezes. (a) e 12000 vezes (b), usando a técnica de fratura criogênica.

A Microscopia Confocal de Varredura à Laser (MCVL) foi usada no intuito de conseguir um panorama mais geral das superfícies das amostras cobrindo uma superfície de 1,27 mm por 0,955 mm de cada amostra com uma ampliação de 10 X. Os resultados de rugosidade média quadrática (R_{rms}) são mostrados na tabela 13 para as amostras PP, PP- O_2 e PP- N_2 não-revestidas e revestidas com baixa ($c=5$ g/L) e alta ($c=10$ g/L) concentração. Também foram obtidas micrografias com parâmetros de rugosidade 2D para estas amostras (Figura 34).

Tabela 13: Resultados de rugosidade média quadráticas (R_{rms}) antes e depois da deposição dos filmes de TiO_2 determinados por Microscopia Confocal de Varredura à Laser (MCVL).

Substrato	R_{rms} (μm)	R_{rms} (μm)	R_{rms} (μm)
	Não-revestido	Revestido com TiO_2 (c=2g/L)	Revestido com TiO_2 (c=10g/L)
PP	1,18	1,71	2,25
PP-O ₂	1,29	1,19	1,32
PP-N ₂	2,13	1,02	3,27

Figura 34: Micrografias MCVL com parâmetros de rugosidade 2D em escala micrométrica dos substratos: PP (a), TiO_2 –PP à 2 g/L (b), TiO_2 –PP à 10 g/L (c), PP-O₂ (d), TiO_2 –PP-O₂ à 5 g/L (e), TiO_2 –PP-O₂ à 10 g/L (f), PP-N₂ (g), TiO_2 –PP-N₂ à 5 g/L (h), TiO_2 –PP-N₂ à 10 g/L (i)

Entre as amostras sem o recobrimento de titânia (a; d; g), a amostra de PP tratada com plasma de N₂ (g) apresenta a maior R_{rms} , em função do maior tempo de tratamento com

plasma, seguida pela amostra PP-O₂ (d) e na sequência pela amostra sem tratamento (a), como mostrado na Tabela 13. Este efeito de aumento de rugosidade proporcionado pelo tratamento de plasma vem sendo amplamente estudado e está relacionado com o desgaste da superfície durante a aplicação do plasma (GRUNDKE, 2008). Para as amostras recobertas com titânia é necessário levar em conta o número de aplicações da suspensão de titânia que foi maior para a amostra não-tratada. A amostra PP apresenta um aumento contínuo de rugosidade com o aumento da concentração de titânia ($c > b > a$). Para este grupo de amostras, a única variável que está afetando o aumento da rugosidade é quantidade de titânia. No caso das amostras que receberam o tratamento de plasma de O₂ e de N₂, ambas apresentaram uma sequência similar da menor para a maior quantidade de revestimento: inicialmente reduzindo e depois aumentando, quando comparadas com as amostras tratadas de PP não-revestidas ($f > d > e$; $i > g > h$). O recobrimento com a suspensão de menor concentração de titânia leva a uma queda de rugosidade provavelmente pelo preenchimento das depressões da superfície (WANKE, 2012). Entretanto, ao revestirmos o PP tratado com plasma usando suspensões mais concentradas há um aumento de rugosidade que provavelmente está relacionado à formação de ilhas de titânia sobre a superfície como mostrado esquematicamente na Figura 35.

Figura 35: Esquema representativo do PP antes (a) e após tratamento com Plasma (b) e o recobrimento usando suspensões com menor (c) e maior (d) concentração de titânia.

4.3. Molhabilidade das Superfícies

A molhabilidade das amostras cobertas com TiO₂ foi analisada a partir do ensaio de ângulo de contato. O estudo do efeito do tratamento de Plasma e também do recobrimento das amostras na molhabilidade permite um melhor entendimento desta propriedade de superfície. Entretanto, alterações de rugosidade nas amostras causados tanto por nano/micro revestimentos como por desgaste superficial no tratamento de plasma afetam

de maneira diferente a molhabilidade das superfícies analisadas.

A Figura 36 mostra o gráfico de barras dos valores de ângulo de contato estático (ACE) com água para as amostras dos filmes sem tratamento (PP), com Plasma de O_2 (PP- O_2) e com Plasma de N_2 (PP- N_2) antes e depois do processo de cobrimento, tendo três diferentes concentrações de titânia na suspensão: 2 g/L, 5 g/L e 10 g/L. Todas as amostras com as superfícies revestidas com TiO_2 foram acondicionadas em uma caixa porta-amostra fechada para evitar interferência do ar em suas superfícies modificadas, e medidas no dia seguinte à deposição em função do grande número de triplicatas. Já as amostras tratadas com Plasma, mas não-revestidas, foram medidas após trinta minutos do tratamento por Plasma. O tratamento com Plasma resultou em alterações nas medidas de ACE dos filmes CPP sem tratamento, conforme redução nos valores observados na Figura 37. Isto pode ser atribuído tanto à mudanças químicas devido à formação de grupos funcionais polares na superfície (BODINO, 1998; CHEN et al., 2014; WANKE et al., 2012) - o que leva a um aumento de energia superficial (OZKAYA et al., 2014), quanto ao aumento de rugosidade da superfície do PP causado por desbaste durante a aplicação do Plasma (GRUNDKE, 2008). Por outro lado, a deposição de camada de titânia usando suspensões de baixa concentração ($c = 2$ g/L) deste óxido resulta em um acréscimo no ACE, com o maior valor observado para a amostra que não recebeu tratamento de Plasma (PP). Neste caso, para uma melhor compreensão deste efeito, precisamos tratar separadamente as amostras de PP não-tratadas daquelas que foram tratadas por Plasma. (ALIOFKHAZRAEI, 2014) relata que superfícies hidrofóbicas são criadas a partir da deposição de nano/micro revestimentos em superfícies lisas, resultando em superfícies mais rugosas e consequentemente em um aumento no ACE. Frente a este suposto, acredita-se que a baixa concentração da suspensão de TiO_2 aplicada na superfície lisa e não-tratada do filme CPP resultou em uma topografia com padrões submicrométricos que favoreceu o aumento do ACE e a redução da molhabilidade da superfície. Todavia, no caso das amostras que foram tratadas com Plasma e revestidas com baixa concentração de dióxido de titânio nanométrico, o aumento nos valores de ACE pode estar relacionado com a hipótese apresentada no item 4.2 referente ao nivelamento da rugosidade a partir do preenchimento dos vales pelas nanopartículas, reduzindo o efeito do tratamento de plasma. Além disso, uma outra explicação que pode ser considerada para este resultado é a possibilidade de ter ocorrido a reversão dos grupos polares induzidos presentes na superfície

tratada devido as interações com as nanopartículas de dióxido de titânio, assim como pela exposição ao ar e / ou umidade durante o intervalo de um dia entre a aplicação do Plasma e a execução das medidas de ACE. Este comportamento de reversão foi estudado por (OZKAYA et al., 2014), e pode eventualmente levar à recuperação da superfície hidrofóbica. Ao analisarmos as demais superfícies que foram revestidas com suspensões mais concentradas de nanopartículas de dióxido de titânio - tratadas e não-tratadas com Plasma, não podemos levar em conta apenas o efeito da morfologia de superfície. Como para este grupo de amostras a rugosidade aumentou, conforme valores reportados na tabela 13, esperar-se-ia um aumento nas medidas de ACE. Entretanto, verifica-se na Figura 36 que isto não ocorre para as superfícies não-tratadas (PP) e tratadas com Plasma de N_2 (PP- N_2). Neste caso, o efeito da energia superficial é mais importante porque altos carregamentos da titânia, que possui grupos hidroxilas, tornam a superfície revestida mais polar, levando à esperada queda de valores de ACE. (CHEN et al., 2014; GUAN, 2005; ULLAH et al., 2013). Nas amostras tratadas com Plasma de O_2 (PP- O_2) este comportamento não é evidenciando em função da menor quantidade de titânia.

Figura 36. Gráfico de ACE agrupado por tipo de substrato; o padrão de cores reflete a concentração das suspensões de titânia usadas.

Figura 37. Imagens obtidas por microscopia ótica das gotas depositadas sobre as superfícies de PP (a), PP-O₂ (b) e PP-N₂(c) com os respectivos valores de ACE.

4.4. Atividade Fotocatalítica

Curvas de fotodegradação do corante cristal violeta (CV) depositado sobre as amostras não-tratadas (PP), tratadas com Plasma de O₂ (PP-O₂) e com Plasma de N₂ (PP-N₂) revestidas com titânia nas concentrações 2 g/L (Figura 38), 5 g/L (Figura 39) e 10 g/L (Figura 40) em função do tempo de radiação à luz UV são apresentados a seguir.

Todas as curvas representam valores médios de ensaios independentes realizados em triplicata. Nas três condições diferentes de concentração de TiO₂ usadas para o revestimento das amostras, os melhores resultados foram obtidos para as amostras que não receberam tratamento de Plasma (PP), seguido de perto pelas amostras tratadas com Plasma de N₂ (PP-N₂). As amostras tratadas com Plasma de O₂ (PP-O₂) revestidas com titânia apresentam a menor eficiência, equivalentes à amostra de PP sem revestimento. Este comportamento das amostras PP-O₂ revestidas pode ser explicado pela baixa eficiência de revestimento mostrada pelas medidas de gravimetria e EDX. Uma importante observação é o comportamento de declínio acentuado da absorbância do CV apresentado pelas amostras PP-N₂ e PP revestidas com suspensão de titânia de 5g/L e 10 g/L. As Figuras 41 e 42 apresentam as curvas ajustadas das amostras PP e PP-N₂ revestidas com suspensão de titânia de 5g/L e 10 g/L, respectivamente. Após o ajuste com uma função de decaimento exponencial obtiveram-se parâmetros que permitem ratificar a boa qualidade deste ajuste, conforme indicados na tabela 14. Os valores menores de t_1 para as amostras não-tratadas (PP) e tratadas com Plasma de N₂ (PP-N₂) revestidas com suspensão de TiO₂ de 10g/L refletem a maior atividade fotocatalítica destas superfícies em relação àquelas revestidas com TiO₂ na concentração 5g/L, que pode ser explicado pela maior quantidade de titânia, levando à uma maior área superficial dos sítios ativos para os radicais hidroxila gerados e /

ou pelo empilhamento dos mesmos levando à uma maior seção de choque de espalhamento da radiação UV e maior seção de choque de absorção (ULLAH et al., 2015; ULLAH et al., 2013).

Figura 38: Curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para PP (■), TiO_2 - PP (●), TiO_2 - PP-O₂ (▲) e TiO_2 - PP-N₂ (▼) obtidos com suspensão TiO_2 2g/L.

Figura 39: Curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para PP (■), TiO_2 - PP (●), TiO_2 - PP-O₂ (▲) e TiO_2 - PP-N₂ (▼) obtidos com suspensão TiO_2 5g/L.

Figura 40: Curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para PP (■), TiO₂- PP (●), TiO₂- PP-O₂ (▲) e TiO₂- PP-N₂ (▼) obtidos com suspensão TiO₂ 10 g/L.

Tabela 14: Parâmetros de qualidade do ajuste obtidos com a função de decaimento exponencial para as curvas das amostras de PP e PP-N₂ recobertas com TiO₂ usando suspensões de concentrações (C) 5 g/L e 10 g/L.

Superfície	C (g/L)	Ajuste R ²	y = A ₁ . exp (-x/t ₁) + y ₀		
			y ₀	A ₁	t ₁
PP	5	0,99750	-0,01385 ± 0,01269	1,01935 ± 0,021	2,4129 ± 0,1279
PP-N ₂	5	0,99768	0,02735 ± 0,01151	0,96788 ± 0,0192	2,3844 ± 0,1217
PP	10	0,99999	0,00123 ± 0,00045	0,99876 ± 0,00107	0,7739 ± 0,0043
PP-N ₂	10	0,99265	0,05153 ± 0,01635	0,94401 ± 0,03319	1,6555 ± 0,1567

Figura 41: Ajustes com função de decaimento exponencial das curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para TiO_2 - PP (■) e TiO_2 - PP- N_2 (♦) obtidos com suspensão TiO_2 5 g/L.

Figura 42: Ajustes com função de decaimento exponencial das curvas de fotodegradação de CV em função do tempo de radiação UV para TiO_2 - PP (■) e TiO_2 - PP- N_2 (♦) obtidos com suspensão TiO_2 10 g/L.

A eficiência dos sistemas TiO_2 -PP nas concentrações 5 g/L e 10 g/L sem e com tratamento de Plasma de nitrogênio quanto à atividade fotocatalítica por quantidade de fotocatalizador depositada no substrato polimérico é apresentada de forma comparativa nas figuras 43 e 44, respectivamente. A partir da área normalizada das bandas de absorção do corante cristal violeta obtidas nos espectros eletrônicos em função do tempo de radiação UV,

foram geradas curvas da velocidade de degradação do corante CV como função da quantidade de fotocatalisador depositada nos filmes de polipropileno, pelo tempo de radiação UV.

Figura 43: Curvas de fotodegradação de CV em função da quantidade de fotocatalisador depositado pelo tempo de radiação UV para o $\text{TiO}_2\text{-PP}$ (●) e $\text{TiO}_2\text{-PP-N}_2$ (▼) obtidos com suspensão de TiO_2 a 5 g/L.

Figura 44: Curvas de fotodegradação de CV em função da quantidade de fotocatalisador depositado pelo tempo de radiação UV para o $\text{TiO}_2\text{-PP}$ (●) e $\text{TiO}_2\text{-PP-N}_2$ (▼) obtidos com suspensão de TiO_2 a 10 g/L.

Ao multiplicar a área normalizada pela massa do fotocatalisador de cada sistema,

observa-se pela comparação das amostras obtidas com suspensão de TiO_2 a 5 g/L na figura 43 que o sistema TiO_2 -PP- N_2 apresentou maior velocidade de degradação do corante CV nos seis primeiros minutos de radiação UV em relação ao sistema TiO_2 -PP que não foi tratado com Plasma, tempo no qual a concentração de corante atingiu valores muito reduzidos. Na figura 44 verifica-se que para as amostras obtidas com suspensão de TiO_2 a 10 g/L, as velocidades de degradação do corante CV se mantiveram equivalentes tanto para o sistema TiO_2 -PP- N_2 como para o sistema TiO_2 -PP que não foi tratado com Plasma.

Estes resultados indicam que as amostras que foram tratadas com plasma de nitrogênio, mesmo tendo recebido uma quantidade de camadas aplicadas das suspensões de TiO_2 três vezes menor do que as amostras que não receberam o tratamento de plasma apresentaram desempenho de atividade fotocatalítica similar ou levemente superior às amostras que não receberam tratamento por Plasma. Isto nos leva a considerar que a forma com que o fotocatalizador é imobilizado no suporte afeta as características de área superficial e consequentemente o desempenho na atividade fotocatalítica do sistema. Acredita-se com estes resultados que as mudanças químicas e morfológicas causadas pelo Plasma de N_2 , discutidas nas seções 4.2 e 4.3 resultaram em um aumento na aderência das nanopartículas de titânia na superfície do polipropileno (CHEN et al., 2014) e, portanto, na área específica dos sítios ativos para os radicais hidroxila gerados durante o processo de redução e oxidação do TiO_2 (ULLAH et al., 2013), tornando o sistema mais eficiente do que o que não recebeu tratamento de Plasma, que por sua vez apresentou menor área específica em função da maior quantidade de aglomerados de dióxido de titânio formados na superfície do filme de polipropileno após o processo de cobrimento por *spray coating*.

4.5. Avaliação visual da fotodegradação do corante CV pela mudança de cor

Durante os testes fotocatalíticos, avaliou-se a mudança de cor do filme sólido de corante cristal violeta (CV) aplicado nas amostras de filmes CPP revestidas com titânia, em função do tempo de exposição à luz UV. Esta avaliação busca complementar de forma qualitativa os resultados da eficiência fotocatalítica das amostras produzidas neste trabalho, em diversas condições de carregamento e imobilização do fotocatalizador nos suportes de

polipropileno. A Figura 45 apresenta as fotografias registradas a cada intervalo de dois minutos de irradiação à luz UV das amostras dos filmes CPP não-tratados que foram cobertas com suspensões de TiO_2 nas concentrações 2, 5 e 10 g/L. Pelas imagens podemos confirmar a notável eficiência das amostras revestidas com maior quantidade de titânia. Assim como observado na Figura 40, quatro minutos de irradiação foi o tempo necessário para degradar quase que em sua totalidade o corante CV presente na amostra com maior carregamento do fotocatalizador (TiO_2 -PP c = 10 g/L).

Figura 45: Fotografias das amostras dos filmes de PP que foram cobertas com suspensões de TiO_2 nas concentrações 2, 5 e 10 g/L, registradas a cada dois minutos de irradiação UV

Os filmes de PP tratados com plasma receberam um menor número de aplicações das suspensões de titânia do que os filmes não-tratados, o que resultou em um carregamento aproximadamente 3 vezes menor para o PP- N_2 e 5 vezes menor para o PP- O_2 , conforme mostraram os resultados de EDS para as amostras cobertas com suspensões de concentração 10 g/L. Desta forma, a Figura 46 ilustra as fotografias registradas a cada intervalo de dois minutos de irradiação à luz UV das amostras dos filmes CPP tratados com Plasma de O_2 (TiO_2 -PP- O_2) e de N_2 (TiO_2 -PP- N_2) cobertas com suspensões de TiO_2 na concentração 10 g/L. As fotografias revelam que a amostra TiO_2 -PP- O_2 obteve performance inferior em relação a amostra TiO_2 -PP- N_2 quanto à atividade fotocatalítica, assim como também verificado nas curvas de fotodegradação do corante CV descritos na Figura 40. Surpreendentemente, observa-se também que TiO_2 -PP- N_2 demonstrou um comportamento muito próximo ao da amostra não-tratada TiO_2 -PP (c = 10 g/L), mesmo tendo sido revestida com uma menor quantidade de camadas de dióxido de titânio. Se considerarmos então a velocidade de degradação das amostras por quantidade de revestimento de titânia depositada,

constatamos que a amostra $\text{TiO}_2\text{-PP-N}_2$ apresentou melhor eficiência que a $\text{TiO}_2\text{-PP}$. Conforme discussão prévia das figuras 43 e 44 na seção 4.4, o tratamento com Plasma de N_2 promoveu maior força de adesão das nanopartículas de titânia na superfície do polipropileno, favorecendo a distribuição de nanopartículas e aumentando a área específica dos sítios ativos para os radicais hidroxila gerados durante o processo de redução e oxidação do TiO_2 (ULLAH et al., 2013).

Figura 46: Fotografias das amostras dos filmes CPP tratadas com Plasma de O_2 e de N_2 que foram cobertas com suspensão de TiO_2 na concentração 10 g/L, registradas a cada dois minutos de irradiação à luz UV

4.6. Fotoestabilidade do PP revestido com TiO_2

Um aspecto importante a ser verificado com revestimentos fotoativos sobre matrizes orgânicas é a fotoestabilidade do suporte orgânico, especialmente quando estes revestimentos são fotocatalisadores que produzem Espécies Reativas de Oxigênio (ERO) tais como radical hidroxila. (DONTSOVA et al., 2011; ULLAH et al., 2013). Muitos trabalhos vêm estudando os principais mecanismos de oxidação por ERO de hidrocarbonetos, tais como o polipropileno, que se iniciam por reações dos radicais livres propagadas por hidroperóxidos intermediários (BUTLER; WHITMORE, 2013; CARLSSON; WILES, 1976). Uma espectroscopia que é capaz de detectar estes estágios primários da oxidação é a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (BROWNING; ACKERMANN; PATTON, 1966; CARETTI; JIMÉNEZ; VAN DOORSLAER, 2014; FEL et al., 2015; SILVA et al., 2004). RPE pode detectar elétrons desemparelhados com alta sensibilidade em substratos orgânicos. Os valores de parâmetros de spin (g) são atribuídos a radicais específicos. A partir da comparação da área integrada do pico de RPE entre diferentes amostras, é possível estimar qualitativamente o número de radicais livres entre elas.

A formação de radicais livres nos filmes de polipropileno revestidos com nanopartículas de dióxido de titânio poderia estar associada tanto ao processo inicial de fotodegradação do polipropileno pela incidência de radiação UV como pela ativação do fotocatalisador TiO_2 capaz de formar espécies reativas de oxigênio em contato com o polipropileno.

Os espectros de RPE do PP, PP- O_2 e PP- N_2 recobertos com TiO_2 e não recobertos foram obtidos à temperatura ambiente sob irradiação UV *in situ* (Figuras 47 e 48). Para estas amostras, os valores da área integrada e dos parâmetros de spin g_1 , g_2 e g_3 foram calculados e apresentados na tabela 15. Exceto pelo pequeno sinal apresentado atribuído à cavidade de quartzo onde se alojava a amostra, nenhum sinal de RPE foi observado para as amostras de filme CPP com e sem revestimento de TiO_2 antes da irradiação UV, confirmando a ausência de espécies paramagnéticas (Figura 45 - não-irradiado). Depois de 30 minutos de irradiação UV todas as amostras mostraram sinal característico de espécies de radical peroxila (g_1 , g_2 e g_3) (BROWNING; ACKERMANN; PATTON, 1966; CARETTI; JIMÉNEZ; VAN DOORSLAER, 2014), conforme indicados nas figuras 47 e 48. Verifica-se também um decréscimo importante no valor de g_1 e quase nenhuma mudança nos valores de g_2 e g_3 , nas amostras com maior concentração de titânia. As amostras não-tratadas de PP que foram recobertas com TiO_2 apresentam uma queda significativa na intensidade do sinal de RPE com o aumento na quantidade de TiO_2 depositada, resultando na diminuição na área integrada (tabela 15) e indicando uma redução no número relativo de radicais livres. Este comportamento mostra que nesta condição as partículas de TiO_2 atuam como um filtro da radiação UV (UĞUR; SARIİŞIK; AKTAŞ, 2011) (KOCKLER et al., 2014; UKAJI et al., 2007), embora muitos trabalhos estudaram que devido à elevada área superficial e comportamento fotocatalítico sob luz UV, nanopartículas de titânia geram espécies reativas de oxigênio (EVANS; SHEEL, 2007; GUAN, 2005; HIDAKA et al., 2006; MOHITE et al., 2015; ULLAH et al., 2013), o que poderia levar à um processo de fotooxidação do PP.

Figura 47: Espectros de RPE dos filmes de PP após 30 minutos de irradiação UV: não-coberto (PP puro) e cobertos com TiO_2 em duas concentrações diferentes: baixa ($\text{TiO}_2\text{-PP} - 2 \text{ g/L}$) e alta ($\text{TiO}_2\text{-PP} - 10 \text{ g/L}$), e do filme não-irradiado

Figura 48: Espectros de RPE dos filmes de PP tratados com plasma após 30 minutos de irradiação UV, cobertos com TiO_2 em duas concentrações diferentes: baixa ($\text{TiO}_2\text{-PP-O}_2 - 2 \text{ g/L}$; $\text{TiO}_2\text{-PP-N}_2 - 2 \text{ g/L}$) e alta ($\text{TiO}_2\text{-PP-O}_2 - 10 \text{ g/L}$; $\text{TiO}_2\text{-PP-N}_2 - 10 \text{ g/L}$)

As amostras PP-O_2 e PP-N_2 recobertos com TiO_2 (Figura 48) apresentaram

comportamento semelhante de decréscimo de sinal RPE com o aumento do carregamento de titânia, em relação àquelas que não receberam tratamento de plasma com revestimento de TiO_2 (Figura 47). Porém esta queda ocorreu de maneira mais leve, em função da menor quantidade de camadas de titânia aplicadas nas amostras tratadas com plasma, conforme apresentado na seção 4.1. Além disso, observa-se pelos valores comparativos de área integrada, que as amostras revestidas com titânia que foram tratadas com plasma de O_2 e de N_2 resultaram em um número relativo de radicais livres superior àquelas não tratadas e revestidas.

Tabela 15: Valores de área integrada, g_1 , g_2 e g_3 calculados a partir dos espectros de RPE das amostras de filme de PP puro, TiO_2 -PP (2 e 10 g/L), TiO_2 -PP- O_2 (2 e 10 g/L) e TiO_2 -PP- N_2 . A amostra PP não-irradiado não apresentou sinal.

Amostra	Área Integrada	g_1	g_2	g_3
PP não-irradiado	-	-	-	-
PP puro	$5,311 \times 10^9$	2,00739	2,01181	2,03971
TiO_2 -PP – 2 g/L	$1,907 \times 10^9$	2,00713	2,01155	2,03968
TiO_2 -PP – 10 g/L	$2,742 \times 10^8$	2,00507	2,01344	2,00507
TiO_2 -PP- O_2 – 2 g/L	$4,822 \times 10^9$	2,00625	2,0116	2,03974
TiO_2 -PP- O_2 – 10 g/L	$7,780 \times 10^8$	2,00555	2,01253	2,04022
TiO_2 -PP- N_2 – 2 g/L	$2,061 \times 10^9$	2,00717	2,01183	2,04022
TiO_2 -PP- N_2 – 10 g/L	$9,686 \times 10^8$	2,00694	2,0116	2,03974

5 DISCUSSÕES FINAIS

Os substratos de polipropileno foram obtidos por extrusão de filme plano. Um protocolo de tratamento de superfície por plasma usando O_2 e N_2 como gases de trabalho foi efetivamente empregado como forma de pré-tratamento das superfícies dos filmes de polipropileno, o que resultou em modificações químicas e físicas na superfície das amostras.

Após o tratamento de Plasma no PP, realizou-se o processo de revestimento via deposição por aspersão, onde foi possível imobilizar as nanopartículas de TiO_2 sobre os suportes de polipropileno tratados e não tratados.

Foi possível verificar pelos resultados gravimétricos e de EDS que a concentração das suspensões e o número de camadas aplicadas afetaram a quantidade de titânia depositada. Outro ponto a ser considerado foi a diferença de quantidade de TiO_2 observada entre as amostras tratadas com Plasma de oxigênio e nitrogênio – maior para este, mesmo as amostras tendo recebido o mesmo número de deposições. Isto resultou em grandes diferenças nos testes de fotoatividade e fotodegradação.

O estudo morfológico revelou uma maior e mais homogênea adesão do fotocatalisador cerâmico para as amostras tratadas com o Plasma de gás nitrogênio do que as amostras não tratadas e também em relação às aquelas tratadas com o Plasma de oxigênio, em concordância com os resultados de estabilidade mecânica.

As análises de microscopia confocal de varredura à laser mostraram que o aumento da rugosidade das amostras de PP foi induzido pelos tratamentos com Plasma de oxigênio e de nitrogênio, antes de receberem o revestimento de titânia. Além disso, a quantidade de revestimento depositado modificou a topografia e a rugosidade dos filmes tratados com Plasma de duas maneiras diferentes: baixas quantidades depositadas fizeram a recuperação da superfície mais nivelada reduzindo a rugosidade, enquanto que quantidades mais elevadas tornaram a superfície ainda mais rugosa, uma vez que ilhas de partículas de titania se formaram.

O tratamento com Plasma melhorou a característica de molhabilidade dos filmes puros de PP, uma vez que superfícies rugosas foram produzidas e espécies oxigenadas funcionais foram formadas. Estas modificações físicas e químicas na superfície do polipropileno resultaram na redução das medidas de ângulo de contato estático, tornando sua superfície mais hidrofílica.

Após a deposição das nanopartículas de titânia por aerosol, os resultados de ângulo de contato estático foram claramente afetados pela quantidade de revestimento pulverizada na superfície do PP não tratado. A baixa concentração da suspensão de TiO_2 aplicada na superfície lisa e não-tratada do filme CPP resultou em uma topografia com padrões nanométricos de rugosidade que favoreceu o aumento do ACE, tornando a superfície mais hidrofóbica. No caso das amostras tratadas com Plasma também cobertas com suspensões de titânia menos concentrada, este aumento do ACE está relacionado com a reversão dos grupos polares induzidos presentes na superfície devido à exposição ao ar e / ou umidade durante o intervalo de um dia entre a aplicação do plasma e a execução das medidas de ACE, levando à recuperação da superfície hidrofóbica. Por outro lado, elevada quantidade do revestimento faz com que as medidas de ACE sejam reduzidas, uma vez que a superfície se torna mais carregada de dióxido de titânio, que por possuir grupos hidroxilas deixam a superfície revestida mais polar e por isso, hidrofílica.

A eficiência da fotoatividade dos filmes de polipropileno cobertos com TiO_2 foi superior para as amostras pulverizadas com a maior concentração de titânia e também que receberam o maior número de camadas depositadas. Os filmes de PP tratados com Plasma de oxigênio apresentam baixíssima atividade fotocatalítica quando revestidos com concentrações menores de titânia (2 e 5 g/L), similares à amostra pura de PP. Este comportamento é resultado da pequena quantidade de titânia apresentada para o substrato PP- O_2 em baixas concentrações. Porém em concentração maior (10 g/L), as amostras PP- O_2 demonstraram resultado satisfatório. Amostras do filme de PP que foram tratadas com Plasma de nitrogênio e que receberam aplicações com concentrações de 5 e 10 g/L de TiO_2 apresentaram taxas elevadas de fotodegradação, semelhantes às aquelas que não foram tratadas e que receberam maior número de aplicações durante o cobrimento (12 camadas) nas mesmas concentrações de titânia. Estes resultados colocam os filmes TiO_2 -PP- N_2 à frente dos filmes TiO_2 -PP não tratados quanto à eficiência fotocatalítica, se levarmos em conta a velocidade de degradação do corante cristal violeta por quantidade de titânia depositada. Isto pode ser explicado pela boa dispersão e elevada área superficial apresentadas pelas nanopartículas de dióxido de titânio sobre suporte modificado de polipropileno.

Todos estes resultados foram confirmados pela análise visual de perda de coloração do filme de corante aplicado nas amostras.

A formação de radicais livres sobre a superfície de filmes de PP não tratados irradiada com luz UV foi confirmada pelos sinais RPE. A intensidade dos sinais RPE diminuiu de acordo com o aumento da quantidade de TiO_2 depositado, devido ao efeito de filtro físico da titania. As mesmas espécies de radicais livres foram detectadas por RPE após os filmes de PP serem tratados com Plasma de O_2 e N_2 , sendo mais representativo nos substratos PP- N_2 . Em relação a amostras dos filmes revestidos TiO_2 -PP- N_2 e TiO_2 -PP- O_2 , a quantidade de titânia depositada mostrou ter maior relevância no decaimento dos sinais RPE do que as condições de tratamento com Plasma.

6 CONCLUSÕES

- ✓ A concentração das suspensões, o número de camadas aplicadas e a condição do tratamento de plasma afetaram a quantidade de titânia depositada no substrato de polipropileno.
- ✓ A estabilidade mecânica do fotocatalisador cerâmico na superfície do PP foi influenciada pelo tratamento de plasma.
- ✓ A uniformidade do cobrimento (morfologia) e as propriedades de superfície (ACE e R_{rsm}) dos substratos de PP foram modificadas de acordo com o tipo de plasma e com a quantidade de TiO_2 depositada.
- ✓ A eficiência da atividade fotocatalítica dos sistemas avaliados pode ser atribuída à: uniformidade do cobrimento, força de adesão entre o TiO_2 e o substrato de PP e quantidade de titânia depositada.
- ✓ A fotoestabilidade do PP foi influenciada pela quantidade de TiO_2 aplicada e pela uniformidade do fotocatalisador sob a superfície do polímero (barreira física).

Desta forma, o tratamento por Plasma de nitrogênio promoveu o aumento da força de adesão entre as nanopartículas de dióxido de titânio aplicadas pela metodologia *Spray Coating* de deposição manual por aerosol na superfície dos filmes de polipropileno em relação aos filmes não-tratados. Além disso, verificou-se que nos filmes tratados por Plasma de nitrogênio uma menor quantidade de dióxido de titânio foi necessária para se obter níveis de taxa de degradação do corante cristal violeta maiores ou equivalentes que os filmes não-tratados. Constatou-se ainda que quanto maior a camada de dióxido de titânio aplicada à superfície dos filmes de polipropileno menor é a fotodegradação gerada por radiação ultravioleta. O sistema TiO_2 -PP- N_2 estudado se mostrou promissor em aplicações como fotocatalisador.

6 REFERÊNCIAS

ALIOFKHAZRAEI, M. Smart nanocoatings for corrosion detection and control. In: MAKHLOUF, A. S. H. (Ed.). **Handbook of Smart Coatings for Materials Protection**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. p. 198–223.

ALTAN, M.; YILDIRIM, H. Mechanical and Antibacterial Properties of Injection Molded Polypropylene/TiO₂ Nano-Composites: Effects of Surface Modification. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 28, n. 8, p. 686–692, 2012.

APAYDIN, K. et al. Layer-by-layer deposition of a TiO₂-filled intumescent coating and its effect on the flame retardancy of polyamide and polyester fabrics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 469, p. 1–10, 2015.

ASMATULU, R.; CEYLAN, M.; NURAJE, N. Study of superhydrophobic electrospun nanocomposite fibers for energy systems. **Langmuir**, v. 27, n. 2, p. 504–507, 2011.

BICKLEY, R. I. et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 178–190, 1991.

BILLMEYER, F. W. Coordination Polymerization. In: _____. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, p. 82-98, 1984.

BODINO, F. **Etude de l'influence des traitements plasmas oxygène, azote et ammoniac sur les propriétés acido-basiques de surface du polypropylène. Etude de l'interface SiO_{1.8} - PP**. 1998. 202 f. Thèse (Doctorat Sciences Chimiques) - Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, 1998.

BROWNING, H. L. .; ACKERMANN, H. D. .; PATTON, H. W. Electron Paramagnetic Resonance of Ultraviolet-Irradiated Polyolefins. **Journal of Polymer Science: Part A-1**, v. 4, p. 1433–1444, 1966.

BUTLER, C. H.; WHITMORE, P. M. Measurement of peroxides in the volatile degradation products of polypropylene photooxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 1, p. 471–473, 2013.

CALLISTER JR., W. D. ; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering An Introduction**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299–314, 2003.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artiber editora, 2006. 280 p.

CARETTI, I.; JIMÉNEZ, I.; VAN DOORSLAER, S. Chemical changes in irradiated polypropylene studied by X-ray photoabsorption and advanced EPR/ENDOR spectroscopies. **European Polymer Journal**, v. 53, n. 1, p. 223–229, 2014.

CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v. 14, n. 1, p. 65–106, 1976.

CARNEIRO, J. O. et al. Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 138, p. 144–150, 2007.

CARRINO, L.; MORONI, G.; POLINI, W. Cold plasma treatment of polypropylene surface: A study on wettability and adhesion. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 121, n. 2–3, p. 373–382, 2002.

CATOIRE, B. et al. Study of polypropylene peroxidation by ozonization using electron spin resonance and transmission electron microscopy. **Polymer**, v. 33, n. 11, p. 2307–2311, 1992.

CHAN, C.-M.; KO, T.-M.; HIRAOKA, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. **Surface Science Reports**, v. 24, n. 1–2, p. 1–54, 1996.

CHANDA, M.; ROY, S. K. **Plastics Technology Handbook**. 4. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK ANNOUNCEMENT JANUARY 2015. Disponível em: <<https://www.ihs.com/products/polypropylene-resins-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 10 ago. 2016.

CHEN, H. et al. Plasma activation and atomic layer deposition of TiO₂ on polypropylene membranes for improved performances of lithium-ion batteries. **Journal of Membrane Science**, v. 458, p. 217–224, 2014.

CHINELLATO, A. C. **Preparação e caracterização de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica**. 2005. 156 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

COLMENARES, J. C. et al. Polypropylene nonwoven filter with nanosized ZnO rods: Promising hybrid photocatalyst for water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, p. 273–282, 2015.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DONTSOVA, D. et al. Photocatalytically active polyelectrolyte/nanoparticle films for the elimination of a model odorous gas. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, p. 1145–1149, 2011.

ELOI, L. et al. Dip coating of a carbon steel sheet with Ni reinforced TiO₂ nanoparticles. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 648–653, 2016.

EUFINGER, K. et al. Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 1, p. 148–152, 2007.

EVANS, P.; SHEEL, D. W. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 9319–9324, 2007.

EXNER, J.; FUIERER, P.; MOOS, R. Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films. **Thin Solid Films**, v. 573, p. 185–190, 2014.

FARRIS, S. et al. The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review. **Polymer**, v. 51, n. 16, p. 3591–3605, 2010.

FEL, E. et al. Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins part 1: Identification and quantification of radicals using electron paramagnetic resonance. **Polymer**, v. 77, p. 278–288, 2015.

FELTRIN, C. W. **Síntese e Propriedades do ZnO: Correlação Entre Propriedades Estruturais e Atividade Fotocatalítica**. 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ no tratamento de esgoto. **Eng. Sanitária e Ambient.**, v. 9, n. 4, p. 335–342, 2004.

FRIEDRICH, J. et al. Corona, spark and combined UV and ozone modification of polymer films WeBP23. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1–3, p. 879–885, 1998.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000.

GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, p. 133–145, 2002.

GRUNDKE, K. Characterization of Polymer Surfaces by Wetting and Electrokinetic Measurements -- Contact Angle, Interfacial Tension, Zeta Potential. In: STAMM, M. (Ed.). **Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications**. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 103–138.

GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, p. 155–160, 2005.

GUANHONG, S. et al. Parametric study of Al and Al₂O₃ ceramic coatings deposited by air plasma spray onto polymer substrate. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7864–7870, 2011.

HAN, S.-H.; KIM, B.-J.; PARK, J.-S. Surface modification of plastic substrates via corona-pretreatment and its effects on the properties of carbon nanotubes for use of flexible transparent electrodes. **Surface and Coatings Technology**, v. 271, p. 100–105, 2015.

HAN, Z. et al. Preparation of TiO₂-coated polyester fiber filter by spray-coating and its photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 6, p. 1327–1335, 2012.

HANFT, D. et al. An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and

New Trends in Materials Applications. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 6, n. 3, p. 147–181, 2015.

HARTH, K.; HIBST, H. Surface modification of polypropylene in oxygen and nitrogen plasmas. **Surface and Coatings Technology**, v. 59, n. 1–3, p. 350–355, 1993.

HIDAKA, H. et al. Photocatalyzed degradation on a TiO₂-coated quartz crystal microbalance. Adsorption/desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 331–335, 2006.

HOLLÄNDER, A.; BEHNISCH, J. Vacuum-ultraviolet photolysis of polymers. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1–3, p. 855–858, 1998.

HOLLÄNDER, A.; KLEMBERG-SAPIEHA, J. E.; WERTHEIMER, M. R. Polymer oxidation induced by vacuum-ultraviolet emission. **Surface and Coatings Technology**, v. 74–75, n. 1, p. 55–58, 1995.

KALAPAT, N.; AMORNSAKCHAI, T.; SRIKHIRIN, T. Surface modification of biaxially oriented polypropylene (BOPP) film using acrylic acid-corona treatment: Part I. Properties and characterization of treated films. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 592–601, 2012.

KIM, D. J. et al. Preparation of TiO₂ thin films on polypropylene beads by a rotating PCVD process and its application to organic pollutant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 308–313, 2011.

KOCKLER, J. et al. Influence of Titanium Dioxide Particle Size on the Photostability of the Chemical UV-Filters Butyl Methoxy Dibenzoylmethane and Octocrylene in a Microemulsion. **Cosmetics**, p. 128–139, 2014.

MAIER, C.; CALAFUT, T. Introduction. In: _____. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. Norwich: William Andrew Publishing, 1998. p. 1–2.

MAIER, C.; CALAFUT, T. Chemistry. In: _____. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 1998. Cap. 1, p. 3–9.

MAIER, C.; CALAFUT, T. Morphology and Commercial Forms. In: _____. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. Norwich: William Andrew Publishing, 1998. Cap. 11,

p. 11–25.

MAIER, C.; CALAFUT, T. Applications. In:_____. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. Norwich: William Andrew Publishing, 1998. Cap. 11, p. 87-107.

MENA, R. L. **Influência da deposição de filmes finos organossilicones na fotodegradação do polipropileno**. 2013. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba, Sorocaba, 2013.

MOHITE, V. S. et al. Photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using sprayed TiO₂ thin films. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2202–2208, mar. 2015.

MÜHLHAN, C.; NOWACK, H. Plasma pretreatment of polypropylene for improved adhesive bonding. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, p. 1107–1111, 1998.

NAVANEETHA PANDIYARAJ, K. et al. Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma. **Vacuum**, v. 83, n. 2, p. 332–339, 2008.

NIHLSTRAND, A.; HJERTBERG, T. Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 1. Bulk and surface characterization. **Polymer**, v. 38, n. 14, p. 3581–3589, 1997.

NOVÁK, I. et al. Adhesive properties of polyester treated by cold plasma in oxygen and nitrogen atmospheres. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 407–416, 2013.

OZKAYA, B. et al. Combined in situ XPS and UHV-chemical force microscopy (CFM) studies of the plasma induced surface oxidation of polypropylene. **Plasma Processes and Polymers**, v. 11, p. 256–262, 2014.

PASQUINI, N.; ADDEO, A. **Polypropylene Handbook**. 2. ed. Munich: Hanser, 2005.

PEREIRA, S. F. **Efeitos da Incorporação de Resíduos de Espuma Rígida de Poliuretano em Compostos Poliméricos a Base de Polipropileno**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

PEREZ, A. et al. Agrégats et colloïdes. In: LAHMANI, M.; DUPAS, C.; HOUDY, P. (Eds.). . **Les nanosciences: Nanotechnologies et nanophysique**. Paris: Belin, 2004. p. 232–239. (Collection Échelles).

PETRY, A. **Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico**. 2011. 30 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do Polipropileno . Um Processo Essencialmente Heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 47–57, 1997.

ROSÁRIO, F. et al. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 90–97, 2011.

SHEN, J.; LI, Y.; HE, J.-H. On the Kubelka–Munk absorption coefficient. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 187–188, 2016.

SILVA, P. et al. An electron paramagnetic resonance study of PP and PP/SBS blends irradiated with gamma rays. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 226, n. 3, p. 320–326, 2004.

SONG, J. et al. Flame treatment of low-density polyethylene: Surface chemistry across the length scales. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 24, p. 9489–9499, 2007.

STEWART, R. et al. Investigation and demonstration of the durability of air plasma pre-treatment on polypropylene automotive bumpers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 25, n. 2, p. 93–99, 2005.

STROBEL, M. et al. A Comparison of Corona-Treated and Flame-Treated Polypropylene Films. **Plasmas and Polymers**, v. 8, n. 1, 2003.

TAO, G. et al. Surface Functionalized Polypropylene : Synthesis , Characterization , and Adhesion Properties. **Macromolecules**, v. 34, n. 22, p. 7672–7679, 2001.

UĞUR, Ş. S.; SARIİŞIK, M.; AKTAŞ, A. H. Nano-TiO₂ Based Multilayer Film Deposition on Cotton Fabrics for UV-Protection. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 2, p. 190–196, 2011.

UKAJI, E. et al. The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 2, p. 563–569, 2007.

ULLAH, S. et al. Photoactive layer-by-layer films of cellulose phosphate and titanium dioxide containing phosphotungstic acid. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 111–120, 2013.

ULLAH, S. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatalise**. 2014. 138 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

ULLAH, S. et al. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 333–343, 2015.

WANG, Y. et al. Enhanced light scattering and photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells by embedding submicron SiO₂/TiO₂ core/shell particles in photoanode. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5407–5413, 2013.

WANG, Z.; HU, X. Fabrication and electrochromic properties of spin-coated TiO₂ thin films from peroxo-polytitanic acid. **Thin Solid Films**, v. 352, n. 1–2, p. 62–65, 1999.

WANKE, C. **Tratamento superficial do polipropileno visando controle da molhabilidade**. 2012. 95 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

WANKE, C. H. et al. Recuperação hidrofóbica de polipropileno tratado por VUV ou plasma. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 158–163, 2012.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.

WILLIAMS, D. F. et al. Flame treatment of polypropylene: A study by electron and ion spectroscopies. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 63, p. 26–33, 2015.

WINKLER, J. **Titanium Dioxide Production, Properties and Effective Usage**. 2. ed. Hanover: Vincentz Network, 2013.

YAMADA, M. et al. Cold spraying of TiO₂ photocatalyst coating with nitrogen process gas. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 19, n. 6, p. 1218–1223, 2010.

YANG, K. et al. Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Letters**, v. 60, n. 6, p. 805–809, 2006.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481–3487, 2000.

ZHOU, Y. et al. Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 402, p. 109–117, 2005.

ZURITA ARES, M. C. et al. An easy method to estimate the concentration of mineral pigments in colored mortars. **Dyes and Pigments**, v. 101, p. 329–337, 2014.