



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021002287-6 A2



(22) Data do Depósito: 07/02/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 23/08/2022

(54) **Título:** FOTOCATALISADOR, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E SEU USO

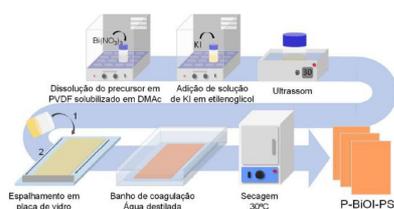
(51) **Int. Cl.:** B01J 35/00; C08K 3/01; B01J 23/16; C08K 3/20; C08K 5/02.

(52) **CPC:** B01J 35/004; C08K 3/01; B01J 23/16; C08K 3/20; C08K 5/02.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL; FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL.

(72) **Inventor(es):** CRISSIÊ DOSSIN ZANROSSO; MARLA AZÁRIO LANSARIN; CAMILA SILVA RIBEIRO; DIEGO PIAZZA.

(57) **Resumo:** FOTOCATALISADOR, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E SEU USO. A presente invenção descreve um processo de preparação de catalisadores em uma matriz polimérica, a partir de uma precipitação simultânea da partícula do catalisador e da matriz no processo de separação de fases. Especificamente, a presente invenção compreende um processo de produção de fotocatalisadores suportados em um filme polimérico. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Engenharia dos Materiais.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

FOTOCATALISADOR, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E SEU USO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um processo de preparação de catalisadores em uma matriz polimérica, a partir de uma precipitação simultânea da partícula do catalisador e da matriz no processo de separação de fases. Especificamente, a presente invenção compreende um processo de produção de fotocatalisadores suportados em um filme polimérico. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Engenharia dos Materiais.

Antecedentes da Invenção

[0002] Apesar do processo de fotocatalise ter sido descoberto há décadas, sua aplicação tecnológica ainda é quase inexistente em escala comercial e industrial. Isso se deve, principalmente, à falta de materiais que proporcionem uma separação do meio reacional rápida e barata com alta eficiência fotocatalítica, especialmente quando expostos à radiação solar.

[0003] Usualmente, o fotocatalisador é primeiramente sintetizado por alguma técnica (solvotérmica, precipitação, sol-gel, etc), que envolve tempo, energia térmica e perda de material, e apenas após sintetizado, ele é imobilizado de forma independente em outro material, por outro método de preparação (solução, fusão, polimerização). Também são conhecidos processos em que o fotocatalisador é preparado na superfície de um suporte polímero, ou ainda, a nanopartícula é produzida *in situ* em uma solução polimérica.

[0004] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0005] O documento He et al., 2019 revela um processo de formação de fotocatalisador compreendendo a reação de formação simultaneamente à inversão de fases, estando potencialmente mais propenso a heterogeneidades de formação do fotocatalisador. Ainda, este documento usa apenas um

precursor na solução polimérica e o método utilizado também produz a nanopartícula a partir da reação com NaOH presente banho de coagulação.

[0006] O documento US 2015/0322252 revela preparação de compósitos poliméricos com aditivação de partículas a base de bismuto diversas com ênfase na melhoria da propriedade antichamas. O documento tem enfoque na adição desse material na preparação do compósito, ou seja, a partícula já estava previamente preparada.

[0007] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0008] Há uma necessidade da técnica de processos de produção de materiais fotocatalíticos que proporcionem uma separação do meio reacional rápida e barata com alta eficiência, especialmente quando expostos à radiação solar.

Sumário da Invenção

[0009] Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir de fotocatalisador suportado em um filme polimérico, preparado por um processo simultâneo de precipitação de fotocatalisador e formação de filme polimérico.

[0010] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de preparação de um fotocatalisador compreendendo as etapas de:

- a) Solubilizar um polímero e pelo menos um precursor de fotocatalisador em um solvente;
- b) Adicionar a solução obtida em a) em um banho de não-solvente, formando um filme.

[0011] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um fotocatalisador obtido por um processo compreendendo as etapas de:

- a) Solubilizar um polímero e pelo menos um precursor de fotocatalisador em um solvente;

b) Adicionar a solução obtida em a) em um banho de não-solvente, formando um filme.

[0012] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso de um fotocatalisador em catálise, tratamento de contaminantes emergentes, síntese de compostos orgânicos, ou em superfícies fotoativas, em que o fotocatalisador é obtido por um processo compreendendo as etapas de:

a) Solubilizar um polímero e pelo menos um precursor de fotocatalisador em um solvente;

b) Adicionar a solução obtida em a) em um banho de não-solvente, formando um filme.

[0013] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0014] São apresentadas as seguintes figuras:

[0015] A figura 1 mostra um esquema de uma concretização do método de preparação de compósitos poliméricos pela precipitação simultânea.

Descrição Detalhada da Invenção

[0016] O material proposto busca preencher uma lacuna no aumento de escala dos processos de fotocatalise heterogênea, a partir da imobilização do semicondutor em um suporte/filme polimérico. Com isso, a separação do fotocatalisador do meio reacional é facilitada, podendo-se trabalhar com reatores em escoamento contínuo. O método proposto neste invento almeja imobilizar o fotocatalisador de forma mais ativa e estável para essa aplicação, além reduzir a quantidade de etapas de preparação, e, portanto o custo final do material.

[0017] O presente invento trata da preparação de fotocatalisadores (semicondutores) in situ em filmes compósitos poliméricos caracterizados pela precipitação simultânea da partícula e da matriz no processo de separação de fases. A formação do semicondutor e do filme polimérico ocorrem em um mesmo

momento, partindo-se da dissolução dos precursores do semicondutor e da solubilização do polímero em uma única etapa (one pot), utilizando solventes apropriados à técnica.

[0018] A presente invenção descreve um método em que a formação de partículas ocorre simultaneamente à separação de fases do polímero. Assim, uma determinada quantidade de polímero deve ser previamente solubilizada em solvente apropriado com agitação e temperatura, por determinado tempo. Em seguida, adiciona-se a quantidade do primeiro precursor do fotocatalisador e mantém-se a mistura em agitação para dissolução do sal. Após, um volume pré-determinado de uma solução em solvente apropriado do segundo precursor é adicionado à mistura, mantendo-se a razão molar desejada em relação ao primeiro precursor.

[0019] A reação dos precursores ocorre sob agitação e temperatura por um determinado tempo. Posteriormente, as amostras podem ser colocadas em ultrassom para remoção de bolhas. A solução então é espalhada sobre uma placa de vidro ou outra superfície com a ajuda de qualquer dispositivo de espessura úmida controlada, como facas de espalhamento, spin-coating ou outra. A placa de vidro deve ser imediatamente submersa em um banho de não-solvente para promover simultaneamente a separação de fases do polímero e a precipitação de nanopartículas in situ. Por fim, os filmes devem ser lavados e tratados, conforme necessidade.

[0020] As etapas de solubilização/dissolução não precisam ser realizadas necessariamente nesta ordem. É possível realizar a dissolução do precursor antes da solubilização do polímero ou, ainda, a dissolução de ambos os precursores e solubilização do polímero no mesmo solvente, em diferentes momentos ou não. Além disso, é possível acrescentar aditivos para melhoria das propriedades do material, como, mas não limitando-se a, agentes formadores de poros e compatibilizantes.

[0021] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de preparação de um fotocatalisador compreendendo as etapas de:

a) Solubilizar um polímero e pelo menos um precursor de fotocatalisador em um solvente;

b) Adicionar a solução obtida em a) em um banho de não-solvente, formando um filme.

[0022] Em uma concretização, o processo compreende um segundo precursor de fotocatalisador.

[0023] Em uma concretização, a solução obtida em a) é espalhada em uma superfície antes da etapa b).

[0024] Em uma concretização, o processo compreende uma etapa c) de secagem do filme formado na etapa b).

[0025] Em uma concretização, a quantidade de precursor de fotocatalisador é de 0,001 g até 10 g para cada 10 mL de solvente. Em uma concretização, a quantidade de precursor de fotocatalisador é de 0,01 g a 5 g para cada 10 mL de solvente. Em uma concretização, a quantidade de precursor de fotocatalisador é de 0,1 g a 3 g para cada 10 mL de solvente. Em uma concretização, a quantidade de precursor de fotocatalisador é de 0,5 g a 1 g para cada 10 mL de solvente. Em uma concretização, o precursor de fotocatalisador está saturado, ou seja, no limite de solubilidade no solvente.

[0026] Em uma concretização, a quantidade de polímero dissolvido é de 0,001 g até 10 g para cada 10 mL de solvente. Em uma concretização, a quantidade de polímero é de 0,1 g a 5 g para cada 10 mL de solvente. Em uma concretização, a quantidade de polímero é de 1 g a 3 g para cada 10 mL de solvente. Em uma concretização, a quantidade de polímero é de 1,5 g a 2,5 g para cada 10 mL de solvente. Em uma concretização, o polímero dissolvido está saturado, ou seja, no limite de solubilidade no solvente. Em uma concretização, o polímero é utilizado nas quantidades mínimas para formação do filme.

[0027] Em uma concretização, a etapa a) do processo compreende adicionalmente de 0% até 20% em massa, em relação à massa do polímero, de um agente formador de poros. Em uma concretização, a etapa a) do processo compreende de 0% até 10% em massa, em relação à massa do polímero. Em

uma concretização, a etapa a) do processo compreende de 0% até 5% em massa, em relação à massa do polímero. Em uma concretização, a etapa a) do processo compreende de 0% até 2% em massa, em relação à massa do polímero. Em uma concretização, a etapa a) do processo compreende de 0% até 1% em massa, em relação à massa do polímero. Em uma concretização, o agente formador de poros é glicerol, álcoois, dióis, ácidos carboxílicos, mistura de bicarbonatos e ácido policarboxílico, polivinilpirrolidona (PVP), etilenoglicol, polietilenoglicol (PEG), suas misturas, entre outros.

[0028] Em uma concretização, o solvente é N-metil-2-pirrolidona (NMP), 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina (TMP), N,N-Dimetilformamida (DMF), N,N-Dimetilacetamida (DMAc), Tetraidrofurano (THF), Dimetilsulfóxido (DMSO), hexano, ciclohexano, acetonitrila, acetona, álcoois, líquidos iônicos, água e suas misturas. O solvente a ser utilizado é intrinsecamente dependente do polímero aplicado.

[0029] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um fotocatalisador obtido por um processo compreendendo as etapas de:

- a) Solubilizar um polímero e pelo menos um precursor de fotocatalisador em um solvente;
- b) Adicionar a solução obtida em a) em um banho de não-solvente, formando um filme.

[0030] Em uma concretização, o fotocatalisador compreende nanopartículas de fotocatalisador imobilizados em uma matriz polimérica.

[0031] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso de um fotocatalisador em catálise, tratamento de contaminantes emergentes, síntese de compostos orgânicos, ou em superfícies fotoativas, em que o fotocatalisador é obtido por um processo compreendendo as etapas de:

- a) Solubilizar um polímero e pelo menos um precursor de fotocatalisador em um solvente;
- b) Adicionar a solução obtida em a) em um banho de não-solvente, formando um filme.

[0032] Por polímeros, entende-se qualquer material formado por

macromoléculas constituídas de unidades menores, ligadas entre si por ligações covalentes, seja classificado como termorrígidos ou termoplásticos, de fontes naturais ou não, biodegradáveis ou não. Alguns exemplos de polímeros para essa aplicação são:

[0033] Polímeros de monoolefinas e diolefinas, como por exemplo, polipropileno, poli-isobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclo-hexano, poliisopreno ou polibutadieno, bem como polímeros de cicloolefinas, por exemplo ciclopenteno ou norborneno, polietileno (que opcionalmente pode ser reticulado), por exemplo alto polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade e alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidade e peso molecular ultra-alto (HDPE-UHMW), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), (VLDPE) e (ULDPE);

[0034] Misturas dos polímeros mencionados anteriormente, por exemplo misturas de polipropileno com poliisobutileno, polipropileno com polietileno (por exemplo PP / HDPE, PP / LDPE) e misturas de diferentes tipos de polietileno (por exemplo LDPE / HDPE);

[0035] Copolímeros de monoolefinas e diolefinas entre si ou com outros monômeros de vinil, por exemplo copolímeros de etileno / propileno, polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e suas misturas com polietileno de baixa densidade (LDPE), copolímeros de propileno / but-1-eno, propileno / copolímeros de isobutileno, copolímeros de etileno / but-1-eno, copolímeros de etileno / hexeno, copolímeros de etileno / metilpenteno, copolímeros de etileno / hepteno, copolímeros de etileno / octeno, copolímeros de etileno / octeno, copolímeros de etileno / vinilciclohexano, copolímeros de etileno / vinilciclohexano, copolímeros de etileno / cicloolefina (por exemplo, copolímeros de etileno / cicloolefina) copolímeros de etileno / 1-olefinas, em que a 1-olefina é gerada in situ; copolímeros de propileno / butadieno, copolímeros de isobutileno / isopreno, copolímeros de etileno / vinilciclohexeno, copolímeros de etileno / acrilato de alquila, copolímeros de etileno / alquil metacrilato, copolímeros de etileno / alquil

metacrilato, copolímeros de etileno / acetato de vinila ou copolímeros de etileno / ácido acrílico e seus sais (etileno) e seus sais (ionômeros) com propileno e um dieno como hexadieno, dicitopentadieno ou etilideno-norborneno;

[0036] E misturas desses copolímeros entre si e com polímeros mencionados em acima, por exemplo copolímeros de polipropileno / etileno-propileno, copolímeros de LDPE / acetato de etileno-vinil (EVA), copolímeros de LDPE / ácido etileno-acrílico (EAA), LLDPE / EVA, LLDPE / EAA e copolímeros alternados ou aleatórios de polialquileno / monóxido de carbono e suas misturas com outros polímeros, por exemplo poliamidas;

[0037] Resinas de hidrocarbonetos (por exemplo C5-C9) incluindo modificações hidrogenadas delas (por exemplo, adesivas) e misturas de polialquilenos e amido;

[0038] Os homopolímeros e copolímeros dos itens anteriores. Podem ter qualquer estereoestrutura incluindo sindiotáticos, isotáticos, hemi-isotáticos ou atáticos; polímeros estereosequenciados também estão incluídos;

[0039] Poliestireno, poli (p-metilestireno), poli (a-metilestireno);

[0040] Homopolímeros e copolímeros aromáticos derivados de monômeros aromáticos de vinil, incluindo estireno, α -metilestireno, todos os isômeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos os isômeros de etil estireno, propilestireno, vinil bifenil, vinil naftaleno e vinil antraceno e suas misturas. Os homopolímeros e copolímeros podem ter qualquer estereoestrutura incluindo sindiotática, isotática, hemi-isotática ou atática;

[0041] Copolímeros, incluindo monômeros e comonômeros aromáticos de vinil mencionados acima, selecionados a partir de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anidridos maleicos, maleimidas, acetato de vinila e cloreto de vinila ou derivados acrílicos e suas misturas, por exemplo, estireno / butadieno, estireno / acrilonitrila, estireno / etileno (interpolímeros), estireno / metacrilato de alquilo, estireno / butadieno / acrilato de alquilo, estireno / butadieno / metacrilato de alquilo, estireno / anidrido maleico, estireno / acrilonitrilo / acrilato de metilo; misturas de alta resistência ao impacto de copolímeros de estireno e outro

polímero, por exemplo, um poliacrilato, um polímero de dieno ou um terpolímero de etileno / propileno / dieno; e copolímeros em bloco de estireno, tais como estireno / butadieno / estireno, estireno / isopreno / estireno, estireno / etileno / butileno / estireno ou estireno / etileno / propileno / estireno;

[0042] Polímeros aromáticos hidrogenados derivados da hidrogenação dos polímeros mencionados acima, especialmente incluindo o policiclohexiletileno (PCHE) preparado por hidrogenação do poliestireno atático, frequentemente referido como polivinilciclohexano (PVCH);

[0043] Polímeros aromáticos hidrogenados derivados da hidrogenação de polímeros mencionados acima;

[0044] Copolímeros de enxerto de monômeros aromáticos de vinila, como estireno ou α -metilestireno, por exemplo estireno em polibutadieno, estireno em polibutadieno-estireno ou copolímeros de polibutadieno-acrilonitrila; estireno e acrilonitrila (ou metacrilonitrila) em polibutadieno; estireno, acrilonitrilo e metacrilato de metilo em polibutadieno; estireno e anidrido maleico em polibutadieno; estireno, acrilonitrilo e anidrido maleico ou maleimida em polibutadieno; estireno e maleimida em polibutadieno; acrilatos ou metacrilatos de estireno e alquil em polibutadieno; estireno e acrilonitrilo em terpolímeros de etileno / propileno / dieno; estireno e acrilonitrila em acrilatos de polialquil ou metacrilatos de polialquil, estireno e acrilonitrila em copolímeros de acrilato / butadieno, bem como suas misturas com os copolímeros listados em 6), por exemplo, as misturas de copolímeros conhecidas como polímeros ABS, MBS, ASA ou AES;

[0045] Polímeros contendo halogênio, como policloropreno, borrachas cloradas, copolímero clorado e bromado de isobutileno-isopreno (borracha halobutil), polietileno clorado ou sulfoclorado, copolímeros de etileno e etileno clorado, homo e copolímeros de epiclorigrina, especialmente polímeros de compostos de vinil contendo halogênio, por exemplo, policloreto de vinila, poli(cloreto de vinilideno), polifluoreto de vinila, poli(fluoreto de vinilideno), bem como copolímeros, como cloreto de vinila / cloreto de vinilideno, cloreto de vinila /

acetato de vinila ou copolímeros de cloreto de vinila / acetato de vinila ou cloreto de vinilideno / acetato de vinila;

[0046] Polímeros derivados de ácidos a, p-insaturados e seus derivados tais como poliacrilatos e polimetacrilatos; polimetilmetacrilatos, poliacrilamidas e poliacrilonitrilas, modificados por impacto com acrilato de butila;

[0047] Copolímeros dos monômeros mencionados em acima entre si ou com outros monômeros insaturados, por exemplo copolímeros de acrilonitrila / butadieno, copolímeros de acrilonitrila / acrilato de alquil, copolímeros de acrilonitrila / alcoialquil acrilato ou copolímeros de acrilonitrila / alcoialquil acrilato ou copolímeros de acrilonitrila / halogeneto de vinila ou copolímeros de acrilonitrila / halogeneto de vinila ou acrilonitrila / alquil metacrilato de alquil terpolímeros;

[0048] Polímeros derivados de álcoois e aminas insaturados ou seus derivados, por exemplo álcool polivinílico, acetato de polivinil, estearato de polivinil, benzoato de polivinil, maleato de polivinil, polivinil butiral, ftalato de polivinil ou polialil melamina; bem como os seus copolímeros com olefinas mencionados em acima;

[0049] Homopolímeros e copolímeros de éteres cíclicos, como polialquilenoglicóis, óxido de polietileno, óxido de polipropileno ou copolímeros dos mesmos com éteres bisglicídílicos;

[0050] Poliacetais, como o polioximetileno e os polioximetilenos que contêm óxido de etileno como comonômero; poliacetais modificados com poliuretanos termoplásticos, acrilatos ou MBS;

[0051] Óxidos e sulfetos de polifenileno e misturas de óxidos de polifenileno com polímeros de estireno ou poliamidas;

[0052] Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres ou polibutadienos com terminação hidroxila, por um lado, e poliisocianatos alifáticos ou aromáticos, por outro, assim como seus precursores.

[0053] Poliamidas e copoliamidas derivadas de diaminas e ácidos dicarboxílicos e / ou ácidos aminocarboxílicos ou as lactamas correspondentes, por exemplo

poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4 / 6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de m-xileno diamina e ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilenodiamina e ácido isoftálico ou / e tereftálico e com ou sem um elastômero como modificador, por exemplo poli-2,4,4, -trimetilhexametileno tereftalamida ou poli-m-fenileno isoftalamida; e também bloqueiam copolímeros das poliamidas acima mencionadas com poliolefinas, copolímeros de olefina, ionômeros ou elastômeros quimicamente ligados ou enxertados; ou com poliéteres. Exemplo: com polietileno glicol, polipropileno glicol ou politetrametileno glicol; bem como poliamidas ou copoliamidas modificadas com EPDM ou ABS; e poliamidas condensadas durante o processamento (sistemas de poliamida RIM);

[0054] Poliureias, poliimidas, imida-poliamida, poliéterimidas, poliésteresimidas, poli-hidantoínas e polibenzimidazóis;

[0055] Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos e dióis e / ou ácidos hidroxicarboxílicos ou as lactonas correspondentes, por exemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilciclo-hexano, tereftalato de poli-1,4-dimetilciclo-hexano, naftalato de polialquileno (PAN) e polihidroxibenzoatos, bem como blocos ésteres de copoléter derivados de poliéteres terminados em hidroxil; e também poliésteres modificados com policarbonatos ou MBS;

[0056] Policarbonatos e carbonatos de poliéster;

[0057] Policetonas;

[0058] Polissulfonas, poliéter sulfonas e poliéter cetonas;

[0059] Misturas dos polímeros mencionados anteriormente (poliformas), por exemplo PP / EPDM, Poliamida / EPDM ou ABS, PVC / EVA, PVC / ABS, PVC / MBS, PC / ABS, PBTP / ABS, PC / ASA, PC / PBT, PVC / CPE, PVC / acrilatos, POM / PUR termoplástico, PC / PUR termoplástico, POM / acrilato, POM / MBS, PPO / HIPS, PPO / PA 6.6 e copolímeros, PA / HDPE, PA / PP, PA / PPO , PBT / PC / ABS ou PBT / PET / PC;

[0060] Polímeros provenientes de fontes naturais. Tais materiais poliméricos

naturais incluem lignina, proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos e lipídios. Estes polímeros naturais podem ser utilizados separadamente ou em várias misturas na formulação do interpolímero e composição da invenção. Os polímeros naturais acima podem ser derivados de milho, trigo, batata, sorgo, tapioca, arroz, raiz de seta, sagu, soja, ervilha, girassol, amendoim, gelatina, leite, ovos etc.;

[0061] Polímeros biodegradáveis. Os polímeros biodegradáveis podem ser poliésteres, polianidretos ou poliésteres ésteres. Os poliésteres representativos incluem poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico) e poli(ácido láctico-ácido coglicólico), poli(lactídeo)[p(LA)], poli(glicolídeo) [p(GA)], poli(lactido-co-glicolídeo) [p(LGA)], policaprolactona e poli(lactida-co-caprolactona). Polianidretos representativos incluem ácido poli(carboxifenoxi propano-sebático) [p(CPP / SA), poli [1,6-bis(p-carboxifenoxi)hexano[p(CPH)] e poli(anidrido-co-imida). Outros polímeros biodegradáveis incluem poliamidas (tais como polipeptídeos; poli (ácido butírico), poli(ácido valérico) e seus copolímeros), polialquilenos glicóis (como poli(etileno glicol), óxidos de polialquilenos como poli(óxido de etileno)) e também a família do polihidroxialcanoatos; e

[0062] Polímeros termorrígidos como resina de poliéster, poliuretanos, híbridos de poliuréia, borracha vulcanizada, resina de fenol-formaldeído, espuma de uréia-formaldeído, resina melamina, dialil-ftalato (DAP), resinas epóxi, benzoxazinas, poliimidadas e bismaleimidadas, ésteres ou polianuratos de cianato, resinas Furan, resinas de silicone, Thiolyte, resinas ésteres de vinil, entre outras.

[0063] Por fotocatalisadores, entende-se como qualquer material capaz de produzir, por absorção da radiação, alterações em outros compostos químicos presentes no meio reacional e de regenerar sua composição química após cada ciclo de interações químicas. Os precursores são os reagentes químicos utilizados para a formação do fotocatalisador. A lógica para a preparação dos fotocatalisadores por precipitação é simples, utiliza-se um reagente fonte do cátion ou íon metálico e outro que seja a fonte do ânion de maneira a possibilitar a precipitação simultânea de mais de um íon metálico da mesma solução. Alguns

exemplos práticos:

[0064] BiOX (X=Cl, I, Br) – categoria de fotocatalisadores preparados a partir de um precursor que fonte de bismuto, como $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e outro que fornece o halogênio, como KI, HI, KCl, KBr, NH_4Br ou líquidos iônicos;

[0065] Bi_2MoO_6 – preparado com os precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, como fonte de bismuto, e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como fonte do molibdato;

[0066] CeO_2 – preparado com os precursores $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou NH_4OH ;

[0067] WO_3 – preparado com os precursores $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e HCl. Podendo ainda ser preparado com o Alq3 ($\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{AlN}_3\text{O}_3$);

[0068] Fe_2O_3 – preparado com os precursores $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH ;

[0069] ZnS – preparado com os precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou ZnCl ou $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ou Na_2S

[0070] Nb_2O_5 – preparado com os precursores $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ou $(\text{NH}_4)_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ou H_2O_2 ou NH_4OH ;

[0071] CdS – preparado com os precursores $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2S ou CS_2 ;

[0072] Ag_3PO_4 – preparado com os precursores AgNO_3 e Na_2HPO_4 ;

[0073] Ag_2CO_3 – preparado com os precursores AgNO_3 e Na_2CO_3 ;

[0074] Ag_2NCN – preparado com os precursores AgNO_3 e H_2NCN ;

[0075] ZnO – preparado com os precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e NaOH; e

[0076] TiO_2 – preparado com os precursores TiCl_4 ou $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ ou $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ e MgO ou NaOH ou NH_4OH .

[0077] A fotocatalise heterogênea é um método caracterizado pela utilização de materiais que agem como catalisadores a partir de sua excitação pela radiação. Ela pode ser utilizada em tratamento e/ou prevenção de contaminantes, micropoluentes, microrganismos, tanto em fase sólida, líquida ou gasosa. Ainda, pode ser utilizada para síntese e reações químicas em geral, também em fase sólida, líquida ou gasosa. Exemplos práticos:

[0078] Fotocatálise ambiental: limpeza, purificação ou esterilização de ar e água;

[0079] Fotocatálise seletiva: sínteses orgânicas, química fina, conversão de energia, células de energia;

[0080] Bens de consumo: tecidos autolimpantes, embalagens inteligentes;

[0081] Aplicações estruturais: revestimentos autolimpantes, materiais fotoativos.

[0082] Na presente invenção, o material (catalisador + suporte) é formado de uma única vez, a partir da mistura de todos os componentes e formação simultânea em banho de não-solvente. Diferentemente de outras técnicas de preparação in situ, a precipitação simultânea busca utilizar a solubilidade dos precursores nos solventes e da insolubilidade da partícula e do polímero no banho de não solvente. Além da simplificação da técnica, verificamos empiricamente que a eficiência fotocatalítica do material formado é aumentada, justificada por diferenças significativas no tamanho e distribuição das partículas, pelo aumento da porosidade e pela modificação das estruturas cristalinas e químicas do compósito formado.

[0083] O fotocatalisador pode ser utilizado para a fabricação de diversos compósitos poliméricos com atividade fotocatalítica. Cada material fabricado pode ser mais seletivo a determinada molécula de interesse e com isso, poderá ser escolhido conforme aplicação tecnológica da fotocatálise. Por exemplo, no tratamento de contaminantes emergentes (líquido ou gasoso), na síntese de compostos orgânicos de maior valor agregado ou em superfícies fotoativas.

[0084] O fotocatalisador da presente invenção tem potencial de revolucionar a intensificação dos processos fotocatalíticos pelo uso de reatores contínuos em condições adequadas à aplicação desejada.

[0085] Algumas das vantagens da presente invenção são:

[0086] 1) Preparação do fotocatalisador e sua imobilização realizadas em uma única etapa (one pot), o que garante a redução em tempo e energia de fabricação, e que pode ser facilmente adequada aos demais processos produtivos já em comercialização;

[0087] 2) Melhoria na dispersão do fotocatalisador no polímero, uma vez que

ambos se encontram solubilizados na etapa de mistura, resultando em propriedades superiores no material final, como maiores atividade fotocatalítica, resistência mecânica, estabilidade térmica, entre outras;

[0088] 3) Possibilidade de interação química entre as nanopartículas formadas e o suporte polimérico, o que poderia gerar efeitos positivos na estabilidade física e estrutural do material ou, ainda, de aumento na faixa de comprimentos de onda em que a radiação é absorvida pelo material, o que pode resultar em uma maior eficiência fotocatalítica.

Exemplos

[0089] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, sem limitar, contudo, o escopo da mesma.

Filme de PVDF/BiOI

[0090] No método de precipitação simultânea, a formação de partículas de oxiodeto de bismuto (BiOI) ocorre simultaneamente à separação de fases do polímero. O método está esquematizado na Figura 1. Assim, de 1,33 g até 2,17 g, preferencialmente de 1,9 g a 2,17 g de poli(fluoreto de vinilideno)(PVDF) foram previamente solubilizados em 10 mL de dimetilacetamida (DMAc) por agitação a 200 rpm e 60 °C por 18 h. Depois, foram adicionados de 0,33 g até 1 g, preferencialmente 0,5 g até 0,8 g, mais preferencialmente, 0,6g do precursor nitrato de bismuto (III) penta-hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), e a mistura foi mantida por 3 horas em um agitador para dissolução completa do sal. Foi então adicionado a essa mistura um volume de 0,75 mL de uma solução em etilenoglicol de iodeto de potássio (KI) a 8,5% mol. As quantidades de agentes precursores foram calculadas de modo a manter a razão molar de bismuto e iodo a 1:1.

[0091] A reação dos precursores ocorreu em um agitador a 50 °C e 200 rpm por 30 min. Posteriormente, as amostras foram colocadas em ultrassom por 30 min para remoção de bolhas. A solução foi espalhada sobre uma placa de vidro coma

ajuda de uma faca de espalhamento com espessura úmida controlada a 100 µm. A placa de vidro foi submersa em um banho de água destilada e deionizada para promover simultaneamente a separação de fases do polímero e a precipitação de nanopartículas in situ. O filme nanocompósito ficou imerso em água por 24 h e então foi colocado em etanol por 2 h para, por fim, ser seco em estufa a 30 °C.

Caracterização do filme PVDF/BiOI

[0092] As propriedades do filme foram analisadas, de acordo com sua constante cinética, porosidade, fração da fase beta, temperaturas de degradação, temperatura de cristalização, fração cristalina, área superficial BET. Os métodos utilizados na caracterização são métodos comum na técnica, de conhecimento de um técnico no assunto.

Tabela 1. Propriedades do filme de PVDF/BiOI

Propriedades	Valores
Constante Cinética*	0,724±0,059
Porosidade**	80%
Fração da fase beta***	
Temperatura máxima de degradação no TGA	460,5 °C
Temperatura de cristalização	145,6 °C
Fração Cristalina (DSC)	23%
Área BET	37,5 m ² /g

* Observada conforme método descrito em Zanrosso et al. (2018)

** Observada conforme método de Alaoui et al. (2009)

*** Observada conforme método de Martins et al. (2014): apenas picos relacionados à fase beta puderam ser identificados na análise de FTIR-ATR

[0093] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Processo de preparação de um fotocatalisador **caracterizado** por compreender as etapas de:

- a) Solubilizar um polímero e pelo menos um precursor de fotocatalisador em um solvente;
- b) Adicionar a solução obtida em a) em um banho de não-solvente, formando um filme.

2. Processo de preparação de um fotocatalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender um segundo precursor de fotocatalisador.

3. Processo de preparação de um fotocatalisador, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pela solução obtida em a) ser espalhada em uma superfície antes da etapa b).

4. Processo de preparação de um fotocatalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** por compreender uma etapa c) de secagem do filme formado na etapa b).

5. Processo de preparação de um fotocatalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** por compreender de 0,001 g até 10 g de precursor de fotocatalisador para cada 10 mL de solvente.

6. Processo de preparação de um fotocatalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** por compreender de 0,001 g até 10 g de polímero dissolvido para cada 10 mL de solvente.

7. Processo de preparação de um fotocatalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** por compreender adicionalmente na etapa a) de 0% até 20% em massa, em relação à massa do polímero, de um agente formador de poros.

8. Fotocatalisador **caracterizado** por ser obtido por um processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações anteriores.

9. Fotocatalisador, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** por

compreender nanopartículas de fotocatalisador em uma matriz polimérica.

10. Uso de um fotocatalisador, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 9, **caracterizado** por ser em catálise, tratamento de contaminantes emergentes, síntese de compostos orgânicos, ou em superfícies fotoativas.

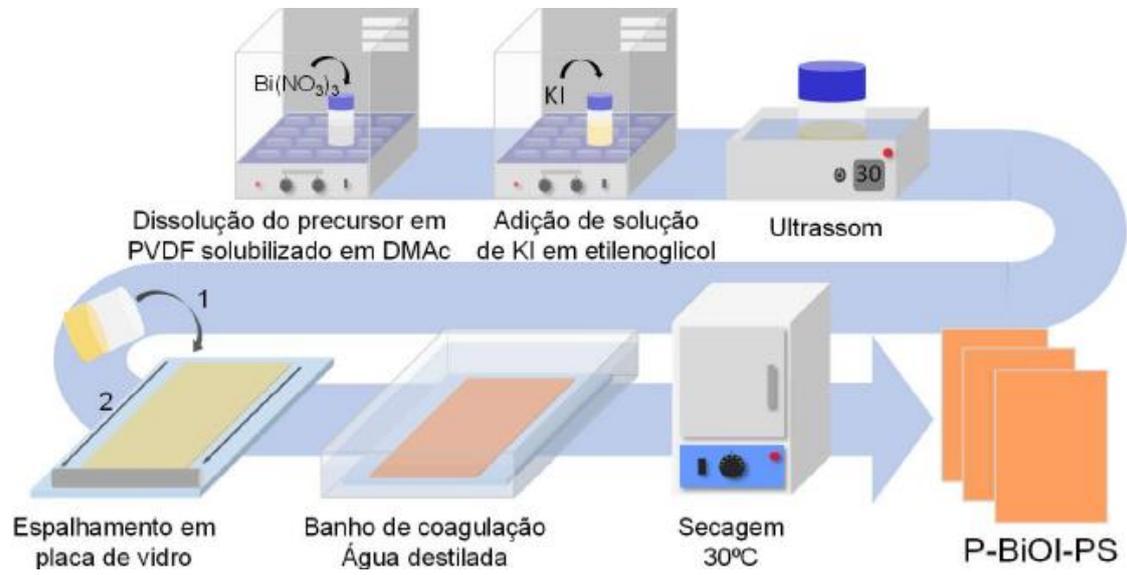
FIGURAS

Figura 1

Resumo**FOTOCATALISADOR, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E SEU USO**

A presente invenção descreve um processo de preparação de catalisadores em uma matriz polimérica, a partir de uma precipitação simultânea da partícula do catalisador e da matriz no processo de separação de fases. Especificamente, a presente invenção compreende um processo de produção de fotocatalisadores suportados em um filme polimérico. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Engenharia dos Materiais.