



Síntese e Caracterização de Material Híbrido Composto por Partículas Fotocatalíticas Ligadas por Hidroxiuretanas

> Mestrando: Caio Menezes Ribeiro Galdiano Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

SÃO CARLOS/SP 2020

i

Caio Menezes Ribeiro Galdiano

Síntese e Caracterização de Material Híbrido Composto por Partículas Fotocatalíticas Ligadas por Hidroxiuretanas

Versão Original

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

SÃO CARLOS/SP 2020

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.

Dedicatória

Em memória de minha avó,

Nilce Edy Franco Menezes Ribeiro, cujo carinho e presença fazem imensa falta.

A todos que eu amo e sempre estiveram presentes durante esta etapa de minha vida.

Muito obrigado!

Agradecimentos

Ao meu orientador,

Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues-Filho, que me acolheu como orientando e, ao longo destes anos, pude contar para iluminar minhas dúvidas e buscar aconselhamentos.

Aos meus pais,

Cássia e Nelson, pelo amor, carinho e apoio essenciais durante toda minha vida.

Aos amigos,

Vanessa, Thiago, Paula, Marília, Edvania e Sérgio, que estiveram ao meu lado, incentivando, aconselhando e apoiando, nos melhores e piores momentos deste período de pósgraduação, além de compartilhar momentos e lições que guardarei para a vida toda.

Aos amigos,

Amanda, Carlos, Elias, Elton, Guilherme, José Augusto e Matheus, do Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos, com quem pude contar com respeito e apoio na busca por conselhos.

Aos demais amigos e colegas que contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

Ao Instituto de Química de São Carlos, por minha formação acadêmica e pessoal.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

"A persistência é o menor caminho do êxito."

- Charles Chaplin –

"Qualis est vir qui mundum non reddat meliorem" (Que tipo de homem é aquele que não torna seu mundo um lugar melhor?)

- Kingdom of Heaven (filme) -

vii

RESUMO

GALDIANO, C. M. R. **Síntese e caracterização de material híbrido composto por partículas fotocatalíticas ligadas por hidroxiuretanas**. 75p. (Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

A preocupação com o aquecimento global e o uso dos recursos hídricos incentivaram a busca por novos materiais que fossem eficientes e de baixo impacto ambiental. Neste contexto, este projeto consiste em produzir e analisar materiais híbridos com base em nanopartículas de sílica, de titânia e SiO₂ decorada com TiO₂, de superfície modificada e aglutinadas por hidroxiuretanas derivadas da cicloadição de CO₂ ao monômeros poli(dimetilsiloxano) e éter diglicídilico do bisfenol-A e com diferentes aminas. Para isso, efetuou-se a síntese e caracterização dos monômeros ciclo(carbonatos) de polidimetilsiloxano e de glicidilbisfenol-A. Partículas SiO₂ foram obtidas e visualizadas, sendo aferidas com diâmetro em torno de 200 nm, e partículas de TiO₂ foram sintetizadas em paralelo e submetidas a tratamento hidrotermal de 105, 150 e 200 °C por períodos de 6 e 24 horas. A caracterização das partículas de SiO₂@TiO₂ produzidas se mostraram recobertas por TiO₂ sem a formação de aglomerado. A formação de ligações hidroxiuretânicas foi verificada em espectros na região do infravermelho médio de derivados dos monômeros e três tipos de aminas: etilenodiamina, 1,3-diaminopropileno e isoforenodiamina. A modificação química das partículas, a ligação dos monômeros funcionalizados a estas e a verificação das propriedades físicas e químicas através de análises por micrografias, avaliação do comportamento hidrofóbico, e avaliação da atividade do material como fotodegradador de corante cristal violeta. Os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentam características interessantes, tanto para aplicação em processos fotocatalíticos como na utilização como remediador ambiental.

Palavras-chave: Material Híbrido, Hidroxiuretana, TiO₂, SiO₂@TiO₂, Fotocatálise.

ABSTRACT

GALDIANO, C. M. R. Synthesis and characterization of hybrid material made by photocatalitics particles liked by hydroxiurethanes 75p. Thesis (Master Degree) – Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2020.

The concern regarding global warming and the use of water resources have been encouraging the search for novel materials that are more efficient and with lower environmental impact. Within this context, this study aims to produce and analyze hybrid materials based in nanoparticles made of titania, silica and made of SiO₂ covered with TiO₂, with modified surface and agglutinated by hydroxyurethanes derived from the cycloaddition of CO₂ to poly(dimethylsiloxane) monomers and bisphenol-A diglycidyl ether and with different amines. In order to do that, we performed the synthesis and characterization of the polydimethylsiloxane and glycidylbisphenol-A cyclo(carbonates) monomers. SiO₂ particles were obtained and visualized and have shown diameter around 200 nm, and TiO₂ particles, which were synthesized in parallel and subjected to hydrothermal treatments of 105, 150 e 200 °C for periods of 6 and 24 hours. SiO₂@TiO₂ particles characterization have shown that they were covered by TiO₂ without the formation of aggregates. The formation of hydroxyeruthanes links was accessed by medium infrared region spectra of monomers derivatives and three tipes of amines: ethylenediamine, 1,3-diaminopropylene e iso-forenodiamine. The particles chemical modification, their link to the functionalized monomers and the verification of its physical and chemical properties using micrographs, evaluation of its hydrophobical behavior, and evaluation of the material's activity as a photodegrader of crystal violet and methyl orange dyes. The materials developed in this work have interesting characteristics, both for application in photocatalytic processes and for use as an environmental remedy.

Key-words: Hybrid materia, Hydroxyeruthane, TiO₂, SiO₂@TiO₂, Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do processo fotoquímico em uma partícula de um
semicondutor. BV : banda de valência; BC : banda de condução
Figura 2. Mecanismos de hidrólise e condensação de alcoxissiloxanos
Figura 3. Reação de polimerização do poliuretano a partir de diisocianato de para-fenileno e
etilenoglicol15
Figura 4. Mecanismo da reação de cicloadição de CO ₂ em anéis oxiranos catalisada por sal de
amina quaternária
Figura 5. Reação de CO_2 com E-PDMS, catalisada por brometo de amina quaternária, formando
CCPDMS
Figura 6. Mecanismo de aminólise em anel de ciclocarbonato17
Figura 7. Esquema do método utilizado para modificação de superfície de partículas com
aminosilano23
Figura 8. Fotografia do sistema reacional utilizado na modificação da superfície das partículas.
Figura 9. Esquema utilizado para a aminólise utilizando monômero polimérico de interesse. 24
Figura 10. Espectro na região do infravermelho das amostras do precursor E-PDMS e de
"CCPDMS 1", "CCPDMS 2" e "CCPDMS 3" de CCPDMS sintetizado em diferentes dias 28
Figura 11. Espectro na região do infravermelho das amostras "CCGEBApirr 1", "CCGEBApirr 2"
e
Figura 12. Micrografias obtidas por MEV da SiO ₂ sintetizadas pelas sínteses 1, 2, 3 e 431
Figura 13. Histogramas da SiO ₂ sintetizadas pelas sínteses 1, 2, 3 e 4
Figura 14. Difratograma em 3D das nanopartículas de TiO2 submetidas a tratamento
hidrotermal de 105, 150 e 200 °C e períodos de 6 e 14 horas
Figura 15. Difratogramas em cascata das amostras de nanopartículas de TiO ₂ 33
Figura 16. Difratograma das fases cristalinas anatase, brookita e rutilo de TiO ₂
Figura 17. Micrografia obtida por MEV da SiO ₂ @TiO ₂ 35
Figura 18. Histograma das partículas de SiO ₂ @TiO ₂
Figura 19. Frascos de meio reacional contendo as HUr PDMSUr produzidas, sendo (da esquerda
para a direita) três de EDA (duas 1:1 e uma 3:2), uma de PDA, três de IPDA (duas 1:1 e
uma 3:2) e uma de PBDA 37
Figura 20. Frascos de meio reacional contendo as HUr GEBAUr produzidas, sendo (da esquerda
para a direita) de EDA, de PDA e de IPDA
Figura 21. Espectro na região do infravermelho das amostras de HUr PDMSUr via rotas com
aminas EDA, PDA, IPDA e PBDA, além do precursor CCPDMS puro
Figura 22. Espectro na região do infravermelho das amostras dos precursores e de PDMSUr
derivada de CCPDMS e IPDA40
Figura 23. Espectro na região do infravermelho das amostras de GEBAUr via rotas com aminas
EDA, PDA e IPDA, além do precursor CCGEBA puro
Figura 24. Fotografia do material híbrido "chave-fechadura" produzido a partir de SiO ₂ @TiO ₂
modificadas por APTES e CCPDMS42
Figura 25. Micrografia do material híbrido CF com resolução magnificada em 100 vezes 43

Figura 26. Micrografia do material híbrido CF com resolução magnificada em 50000 vezes 43
Figura 27. Teste de afinidade hidrofílica em água no início (esquerda) e após uma hora em
contato com água e teste em sistema bifásico água:hexano
Figura 28. Espectro na região do infravermelho das amostras de CCPMDS, de PDMSUr, de um
filme de PDMSUr com SiO ₂ disperso nele e do material híbrido CF
Figura 29. Adsorção de CV em suspensões aquosas de partículas recobertas, ou não, com
APTES em diferentes concentrações 46
Figura 30. Espectro eletrônico da fotodegradação do corante Cristal Violeta em uma suspenção
contendo partículas SiO $_2$ @TiO $_2$ sendo monitorado em função do tempo conforme a
solução é irradia47
Figura 31. Monitoramento da degradação de Cristal Violeta por partículas de TiO ₂ e SiO ₂ @TiO ₂
após tratamento hidrotermal a 150 °C por 24 horas (hidro), calcinação a 600 °C por 1
hora, ou a junção destes dois tratamentos (hidro calc)
Figura 32. Monitoramento da degradação de Cristal Violeta por partículas de TiO₂ após
tratamento hidrotermal e calcinação e recobertas por APTES em diferentes quantidades
durante a síntese
Figura 33. Espectro eletrônico da fotodegradação do corante Cristal Violeta em uma suspenção
contendo o material híbrido CF sendo monitorado em função do tempo conforme a
solução é irradia

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Cristalinidade e tamanho de cristalito de cada amostra de TiO ₂ , indicando a	
temperatura e o período de tratamento hidrotermal	. 34
Tabela 2. Porcentagens relativas aos demais elementos (acima) e aos óxidos totais (abaixo) e	de
Si, Ti, SiO ₂ e TiO ₂ obtidas por FRX das partículas de SiO ₂ @TiO ₂	. 35

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

%TiO ₂	Porcentagem massa/massa de dióxido de titânio
APTES	3-(aminopropil)trietóxisilano
Atm	atmosfera, unidade de medição de pressão
CC	Ciclocarbonato
CCGEBA	Ciclocarbonato de éter diglicidílico de bisfenol A
CCPDMS	Ciclocarbonato de éter diglicidílico de poli(dimetilssiloxano)
CV	Cristal violeta
DGEBA	Éter diglicidílico de bisfenol A
DRX	Difração de Raio-X
EFS	Extração em fase sólida
ELBL	Deposição de Filmes via imersão sucessiva usando metodologia Eletrosta-
	tic Layer-by-Layer
E-PDMS	Éter diglicidílico de poli(dimetilssiloxano)
E-PDMS	éter glicidílico de poli(dimetil siloxano)
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de
	Fourier
HUr	Hidroxiuretana
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
рН	Logarítmo da atividade hidrogeniônica
PUr	Poliuretana
SiO ₂ @TiO ₂	Partícula submicrométrica dióxido de silício decorada por nanopartículas
	de dióxido de titânio
TEOS	Tetraetilortossilicato
TiP	Tetraisopropóxido de titânio (IV)
UV	Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1.	INT	RODUÇÃO	1
2.	RE۱	VISÃO DA LITERATURA	2
2.1		Recursos Hídricos e os Poluentes	2
2.2		Extração em Fase Sólida	3
2.3		Processos Adsortivos	4
2.4		Fotocatálise Heterogênea	5
2.5		Dióxido de Titânio	8
2.6	j.	Método Sol-Gel Hidrolítico	. 10
2.7		Materiais Híbridos	. 12
2.8	8.	Hiroxiuretanas	. 14
2.9).	Cicloadição de CO ₂ na Síntese de Hidroxiuretanas	. 15
3.	MA	TERIAIS E METODOLOGIA	. 18
3.1.	Ma	teriais	. 18
3.1.1.		Precursor CCPDMS	. 18
3.1.2.		Precursor CCGEBA	. 18
3.1.3.		Hidroxiuretanas	. 19
3.1.4.		Nanopartículas de SiO ₂ , TiO ₂ e SiO ₂ @TiO ₂	. 19
3.1.5.		Partículas recobertas por Aminas	. 19
3.1.6.		Material Híbrido	. 20
3.1.7.		Atividade Fotocatalítica	. 20
3.2.	Me	todologia	. 21
3.2.1.		Síntese dos Precursores CCPDMS e CCGEBA	. 21
3.2.2.		Sínteses de Hidroxiuretanas	. 21
3.2.3.		Síntese das Nanopartículas de SiO ₂	. 22
3.2.4.		Síntese das Nanopartículas de TiO ₂ e SiO ₂ @TiO ₂	. 22
3.2.5.		Recobrimento das Partículas por Aminas	. 23
3.2.6.		Síntese do Material Híbrido	. 24
3.3.	Car	acterização Físico-Química	. 25
3.3.1.		Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio	. 25
3.3.2.		Ponto de Fusão	. 25
3.3.3.		Microscopia Eletrônica de Varredura	. 25

3.3.4.	Difração de raios-X em método por pó	26
3.3.5. Fluore	Análise semi-quantitativa da composição química por Espectroscopia de escência de Raios-X	26
3.3.6.	Ensaios de Adsorção	27
3.3.7.	Ensaios de Fotodegradação	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1.	CCPDMS	
4.2.	CCGEBA	
4.3.	Partículas de SiO ₂	30
4.4.	Partículas de TiO ₂	
4.5.	Partículas de SiO ₂ @TiO ₂	34
4.6.	Hidroxiuretanas GEBAUr e PDMSUr	
4.7.	Material Híbrido	41
4.8.	Avaliação da Adsorção e Atividade Fotocatalítica	45
5.	CONCLUSÕES	51
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, duas das maiores preocupações debatidas entre os cientistas e a Sociedade têm sido a proteção ambiental e a saúde das futuras gerações através do uso sustentável e inteligente dos recursos naturais. Neste contexto, os recursos hídricos têm ganhado destaque pela ocorrência de poluentes emergentes como produtos farmacêuticos, cosméticos, corantes, combustíveis, disruptores endócrinos e patógenos (EBELE, ABDALLAH, HARRAD, 2017; LI, LIU, CHEN, 2018). Além disso, apesar de naturalmente presente na atmosfera terrestre, o aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera tem causado desequilíbrio climático e preocupações na produção agrícola e qualidade de vida. Com indícios que datam desde a Revolução Industrial, as fontes do aumento da concentração de CO₂ na atmosfera variam desde a queima de combustíveis fósseis, extração mineral e indústria siderúrgica, eletrônica e de cimentos, até desmatamentos e a produção de alimentos em projetos agropecuários (MACEDO-SOARES, RUSSO, FUCHS, 2011; MUNGUIA-LOPEZ, SOTO-VALDEZ, 2001; PACHECO, HELENE 1990; SMIT, McNABB, SMITHERS, 1996).

Ligada ao desequilíbrio climático, nos últimos dois séculos, a concentração de CO₂ aumentou 27%, passando de 272 ppm na era pré-industrial para 346 ppm em 1986 (PACHECO, HELENE, 1990) e alcançando 411,28 ppm em 2018 (NOAA, 2020). A preocupação culminou na criação de medidas internacionais de combate à emissão de gases poluentes e incentivo à produção de materiais de baixo impacto ambiental, um desafio tanto econômico quanto de mudança nos padrões de qualidade de vida (SOYTAS, SARI, 2009).

Desde então, várias metodologias foram propostas para capturar e reduzir a emissão de CO₂. Embora este gás seja termodinâmica e cineticamente estável à temperatura e pressão ambiente e esteja em baixa concentração na superfície e atmosfera terrestre (aproximadamente 0,06%), o CO₂ ainda é considerado uma fonte de carbono barata e de baixo impacto ambiental (BRUHN, NAIMS, OLFE-KRÄUTLEIN, 2016; WAGMAN, KILPARTRICK, TAYLOR, PITZER, ROSSINI, 1945). Dentre as linhas de pesquisa, a fixação e conversão de CO₂ em matéria-prima na produção de materiais foi tornada possível com o avanço no desenvolvimento de catalisadores. Amostras da viabilidade estão, por exemplo, na utilização deste gás como solvente e matéria-prima na síntese de polímeros e combustíveis (ARESTA, 2010; HUNT, 2010).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Recursos Hídricos e os Poluentes

Apesar da água recobrir cerca de 71% da superfície do planeta, apenas 0,65% deste recurso está disponível na forma de rios, lagos e lençóis freáticos. O aumento da população tem intensificado o uso de água, decorrendo em uma exploração mais intensa dos recursos hídricos pelo desenvolvimento e industrialização, assim como elevando a taxa de poluição aquática. O descarte incorreto de rejeitos industriais e urbanos é grande fonte de poluentes aquáticos (REVISTA DIREITO AMBIENTAL E SOCIEDADE, 2016).

Como aproximadamente 80% de todo esgoto no mundo é descartado sem tratamento algum, o risco de contaminação de recursos hídricos por poluentes tem se tornado uma grande ameaça ao equilíbrio ecológico e à qualidade de vida das pessoas. Por dificultar e encarecer o acesso à água potável, o uso de água contaminada não é incomum para cerca 785 milhões de pessoas ao redor do globo, muitas vezes com condições de saúde preocupantes devido a tal consumo. Além disto, métodos tradicionais de tratamento de efluentes possuem limitações como a inabilidade de remoção completa de poluentes a níveis totalmente seguros de uso (FERREIRA-NETO, ULLAH, SILVA, DOMENEGUETTI, PERISSINOTTO, VICENTE, RODRIGUES-FILHO, RIBEIRO, 2020).

De modo geral, entende-se por poluentes qualquer substância que, diretamente ou não, altere a natureza do ambiente em que estão de modo a prejudicar os usos legítimos que dele são feitos. Neste contexto, entre os poluentes geralmente encontrados no meio aquático, os contaminantes orgânicos são os mais comuns e ligados à ação humana. Fármacos, pesticidas, solventes orgânicos, corantes, combustíveis, dentre outros, são alguns dos compostos que compõem este rol de substâncias que prejudicam tanto a atividade agrícola quanto o cotidiano urbano e ameaçam o equilíbrio ecológico. (LOGANATHAN, AHUJA, SUBEDI, 2020; NOGUEIRA, TOMA, SILVEIRA JUNIOR, TOMA, ARAKI, 2016; COMPARELLI, 2019)

Entretanto, não só os resíduos industriais e domésticos podem gerar poluentes. Armazenamento, transporte e utilização incorretos de substâncias químicas, desde matérias-primas até produtos de consumo, podem gerar impacto ambiental. Contaminações por combustíveis em solo e lençóis freáticos por reservatórios mal conservados são um exemplo de fonte importante de poluição ambiental (CETESB, 2005).

Devido a diversidade de fontes e composição química, alguns poluentes são tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento. Tal constatação levou ao aumento das exigências ambientais, como otimização das linhas de produção, reuso de recursos e menor impacto ambiental, além da criação de legislações que abrangessem vasta gama de situações de descarte incorreto dos resíduos. No Brasil, as limitações legais de uso da água e imposição de tratamento e destinação para efluentes datam o início em 1990, através de mais de 100 decisões legislativas e executivas. Além disso, órgãos internacionais e transnacionais também agiram neste sentido, como a Organização Mundial da Saúde (OMS) que apresentou novas diretrizes sanitárias, em 2006, e recomendações de outros órgãos sobre o reuso de águas residuais (FLORÊNCIO, MALPASS, 2014).

Os esforços vão além de legislação, exigindo que novos métodos de tratamento de efluentes e remediação ambiental tem sejam desenvolvidos, uma vez que os métodos tradicionais não são eficientes na retenção de todas as substâncias tóxicas (FERREIRA NETO, 2018).

Na pesquisa por novos materiais multifuncionais de aplicação na remoção de poluentes de água, os nanocompósitos são promissores. As propriedades oxidantes ou redutoras de alguns semicondutores em escala nanométrica, aliada à flexibilidade, hidrofobicidade e resistência mecânica de alguns polímeros, fazem com que se procure combinar estes (FERREIRA-NETO, ULLAH, SILVA, DOMENEGUETTI, PERISSINOTTO, VICENTE, RODRIGUES-FILHO, RIBEIRO, 2020).

2.2. Extração em Fase Sólida

A extração em fase sólida (EFS) é uma técnica de separação líquido-sólido com base em fenômenos bem estudados, cujo princípio envolve a partição do soluto semivolátil ou não volátil em duas fases: uma líquida (amostra matriz) e uma sólida (adsorvente). Diferente da extração líquido-sólido, que também envolve o contato da amostra sob agitação com um material adsorvente sólido adequado, a pré-concentração proporcionada pela EFS é útil em casos de elementos ou compostos traços, isto é, substâncias com concentrações abaixo de 100 ppm. Isto a torna uma eficiente técnica de tratamento que permite concentrar e purificar uma solução de seus solutos, além de subsequente recuperação sob eluição com o solvente apropriado. (CAMEL, 2003; LANÇAS, 2009)

Assim, a EFS pode ser usada em três finalidades de destaque: extração e/ou concentração do soluto, em que os analitos ficam retidos no adsorvente para posterior eluição; isolamento da matriz, devido à eluição direta com retenção de substâncias diluídas; e estocagem da amostra. As vantagens da técnica envolvem a redução do uso e exposição a solventes, dos custos de descarte e do tempo de extração. Apesar de conhecida desde os anos 60, ela passou a ser usada de forma extensiva desde meados de 1985 na forma de pré-concentrador de micropoluentes orgânicos, como pesticidas e corantes, em amostras de água. (CAMEL, 2003; JARDIM, 2010)

Uma EFS sempre consiste em três a quatro etapas sucessivas. A primeira envolve o condicionamento da fase sólida por um solvente adequado, seguida do mesmo solvente usado nas amostras. Esta etapa é crítica, já que permite o umedecimento do adsorvente e solvatação dos grupos funcionais. A segunda etapa é a passagem da amostra pelo sistema, período no qual ocorre a concentração na fase sólida dos solutos presentes na fase líquida. A próxima etapa é opcional, onde ocorre a lavagem do adsorvente com um eluente apropriado, cuja finalidade é retirar componentes da matriz que possam ter sido retidos na fase sólida. Por fim, a última etapa consiste na eluição dos solutos com um solvente apropriado, sem a remoção dos componentes da matriz que ainda estiverem retidos na fase sólida (CAMEL, 2003; LANÇAS, 2009).

O mecanismo de retenção dos adsorvatos depende da natureza do adsorvente, e pode incluir adsorção simples, partição, quelação exclusão ou mesmo troca iônica. Entre as moléculas do adsorvente e da amostra, as forças atuantes mais comuns observadas entre as moléculas da amostra e do adsorvente são interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, dipolo induzido-dipolo induzido, interações iônicas e ligações de hidrogênio (CAMEL, 2003).

2.3. Processos Adsortivos

A adsorção é um fenômeno de superfície onde um material adsorvido, chamado adsorvato, é removido de uma fase líquida e se concentra na superfície de uma fase sólida, denominada adsorvente. A retenção na fase sólida é regida pela diferença de potencial químico o solvente líquido da solução e a superfície do adsorvente, sendo possível classificá-la como adsorção física ou química. A primeira, também chamada de quimissorção, se baseia na troca efetiva de densidade eletrônica entre a fase sólida e o adsorbato, ocasionando a formação de uma camada ligada quimicamente sobre a superfície sólida, irreversível e com liberação de energia. Entretanto, a energia liberada é baixa e o sistema atinge rapidamente o equilíbrio novamente. A adsorção física, por outro lado, é um fenômeno reversível e onde ocorre a formação de mais que uma camada de adsorbato na superfície (LUZ, 2012; RUTHVEN, 1996).

Na adsorção física, as forças atuantes são predominantemente as de van der Waals. Elas atuam sobre a superfície das partículas sólidas, atraindo e retendo as moléculas do adsorbato devido uma diferença dessas forças eletrostáticas entre estas espécies. O período em que as moléculas ficam retidas depende da relação entre o desequilíbrio de cargas entre as espécies na superfície e as forças de campo exercidas pelas moléculas vizinhas, como grupos funcionais livre e/ou moléculas do solvente (SUZUKI, 1990).

Dentre os fatores que influenciam nos processos adsortivos, estão: a área superficial do adsorvente, o número e o tamanho de poros, o pH, a temperatura, a velocidade de agitação e as características físicas e químicas das espécies presentes no sistema. Quando se trata de processos adsortivos, a área superficial é fundamental para a eficiência do processo por disponibilizar sítios livres para as moléculas de adsorbato se alocarem. O pH também exerce grande influência, visto que os íons hidróxido e hidrônio também podem ser adsorvidos na superfície sólida e ocupar os sítios que adsorbatos poderiam ocupar. Já a temperatura, devido à natureza exotérmica das reações em mecanismos de transporte, possui relação inversamente proporcional à capacidade de adsorção com o aumento da temperatura (RUTHVEN, 1996).

2.4. Fotocatálise Heterogênea

Muitos setores industriais utilizam a catálise heterogênea como facilitador de processos químicos. Os catalisadores heterogêneos são materiais de grande área superficial, sendo os de uso prático aqueles cuja operação possa ocorrer em pressões acima de 1 atm ou maiores, e podem conter diferentes fases cristalinas do material. Se o catalisador utiliza toda a sua massa no processo é chamado catalisador uniforme, já caso o material possua grande área superficial sobre o qual é depositado um catalisador ativo, este se denomina catalisador multifásico. Assim, materiais densos ordinários e de baixa área superficial específica (a área da superfície racionada

pela massa da amostra) são inadequados para a utilização como catalisador, porém podem ser utilizados como suporte para partículas com tais dimensões ideais (SHRIVER, ATKINS, 2006).

A fotocatálise heterogênea começou a ser estudada recentemente, em torno de 1970, sendo o primeiro trabalho publicado referente à oxidação da água em suspensão de óxido de titânio (TiO₂) irradiado. A possibilidade de aplicação como remediador ambiental foi explorada pela primeira vez na mineralização de clorofórmio e tricloroetileno enquanto uma suspensão de TiO₂ era irradiada, gerando dois trabalhos aos pesquisadores Pruden e Ollis. Desde então, utilizar a fotocatálise heterogênea tem atraído o interesse da comunidade científica devido seu potencial de degradação de moléculas de poluentes (NOGUEIRA, JARDIM, 1998).

O processo fotocatalítico em sistemas heterogêneos consiste em uma reação fotoquímica, no qual uma espécie semicondutora é ativada por luz solar ou artificial. Os materiais semicondutores são utilizados como catalisadores por possuírem duas regiões energéticas: a banda de valência (BV), de baixa energia e onde os elétrons não possuem movimento livre; e a banda de condução (BC), uma região de alta energia e onde os elétrons se movimentam livremente através do material, similar ao comportamento destes na condução elétrica em metais. A energia necessária para promover um elétron de BV para BC equivale à energia da região intermediária entre essas bandas, denominada "bandgap" ou energia de banda proibida (Eg). Na figura 1, se encontra uma representação esquemática do processo fotoquímico em uma partícula do semicondutor. Ao absorver fótons com energia superior à energia de "bandgap", o elétron é promovido para a BC e gera uma lacuna (h⁺) na BV. Geralmente, estas lacunas possuem potenciais redox entre +2,0 e +3,5 eV, suficientemente positivo para quebrar ligações e produzir, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do material semicondutor, radicais hidroxila (HO[•]) (Eq. 1 a 3). A eficiência do processo fotoquímico depende da competição entre a retirada do elétron da superfície e a recombinação do par elétron/lacuna (Eq. 4) (NOGUEIRA, JARDIM, 1998). No entanto, estudos recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente pelo radical hidroxila. Outras espécies geradas pela captura de elétrons fotogerados, derivadas de oxigênio (O2⁻, HO2⁻, etc), também podem atuar tanto na geração de radicais HO[•] quanto na degradação de moléculas (Eq. 5 e 6) (ULLAH, 2014).

Figura 1. Esquema representativo do processo fotoquímico em uma partícula de um semicondutor.



BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Fonte: Nogueira e Jardim, 1998.

Abaixo são descritos os principais mecanismos da fotocatálise em TiO₂ (NOGUEIRA, JARDIM, 1998; ULLAH, 2014):

$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e_{BC} + h_{BV}^+)$	(Eq. 1)
h^+ + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^+	(Eq. 2)
h^+ + $OH^{ads.} \rightarrow HO^{\bullet}$	(Eq. 3)
$TiO_2 (e_{BC} + h_{BV}^+) \rightarrow TiO_2 + \Delta$	(Eq. 4)
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{}$	(Eq. 5)
$O_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$	(Eq. 6)
O_2 + e + $2H^+ \rightarrow H_2O_2$	(Eq. 7)
$H_2O_2 + e^- \rightarrow HO' + OH^-$	(Eq. 8)

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + OH^{\bullet} + O_2$$
 (Eq. 9)

Ligada também com o tipo de fase cristalina envolvida no processo fotocatalítico, o rendimento quântico fica dependente tanto do processo de transferência de carga, quanto da probabilidade de migração dos elétrons e lacunas fotogerados na superfície do catalisador. (ULLAH, 2014).

Muitos fotocatalisadores são reportados na literatura, como TiO₂, CdS, ZnO, WO₃, ZnS e Fe₂O₃. Entretanto, a combinação da fotoatividade e da fotoestabilidade muitas vezes não é

satisfatória no tratamento de efluentes, como no caso do CdS que absorve a 510 nm e sofre fotocorrosão gerando íons tóxicos Cd²⁺. Dentre esses, o TiO₂ é o fotocatalisador mais estudado, principalmente pela fotoestabelidade, por ser quimicamente estável em uma grade faixa de pH e pela não toxicidade ao meio ambiente (NOGUEIRA, JARDIM, 1998; ULLAH, 2014; FERREIRA-NETO, ULLAH, SILVA, DOMENEGUETTI, PERISSINOTTO, VICENTE, RODRIGUES-FILHO, RIBEIRO, 2020).

2.5. Dióxido de Titânio

Dentre os semicondutores de banda larga, dos fotocatalisadores pertencentes aos óxidos metálicos mais utilizados atualmente, o TiO₂ se destaca pelas excelentes propriedades físicas (mecânica, elétrica e ótica) e químicas (estabilidade em ampla faixa de pH e não toxicidade). É um óxido barato, de síntese conhecida e excitável por fótons com energia mínima de 3,2 V, correspondendo à comprimentos de onda inferiores a 387 nm e acessível no espectro solar na forma de radiação UV-A (NOGUEIRA, JARDIM, 1998; ULLAH, FERREIRA-NETO, PASA, ALCANTARA, ACUÑA, BILMES, RICCI, LANDERS, FERMINO, RODRIGUES-FILHO, 2015).

O óxido é encontrado em diferentes fases cristalinas, como rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Na forma de amostras macrocristalinas, a fase rutilo possui maior estabilidade termodinâmica, enquanto a anatase e a brookita são classificadas como metaestáveis, como é visto na sequência da estabilidade das fases aferida por medidas calorimétricas: rutilo > brookita > anatase. Apesar disto, amostras nanocristalinas, produzidas por métodos solvotérmicos de temperaturas moderadas e pelo método sol-gel, se apresentam majoritariamente como fase anatase e poucos estudos mostram a formação da fase rutilo em tamanhos inferiores a 10 nm, indicando a dependência da estabilidade com o tamanho das partículas (FERREIRA NETO, 2018). Pesquisas indicam que tal inversão seria atribuída à maior contribuição do excesso de energia livre de superfície para a estabilidade de nanocristais, a qual está relacionada ao aumento da razão superfície/volume. Assim, nanopartículas demonstram estabilidade para a fase anatase em tamanhos menores do que 11 nm, e para a brookita, quando em dimensões intermediárias a 11 e 35 nm. A fase cristalina rutilo, no entanto, possuiria estabilidade relativa igual a cristalitos maiores que 35 nm, sendo essa mais termodinamicamente

estável (FERREIRA NETO, 2018; ZHAO, LIU, ANDINO, LI., 2013; KANDIEL, ROBBEN, ALKAIM, BAHNEMANN, 2013).

Com aplicações variadas, o TiO₂ pode ser aplicado em anticorrosivos, revestimentos de autolimpeza, tintas e, amplamente, como fotocatalisador. Como fotocatalisador, muitos fatores têm sido considerados no desenvolvimento destes com eficiência melhorada (SILVA V. D., 2011; JEONG, SEO, KIM, KIM, LIM, 2012):

- Estabilidade química e eficiência ao gerar pares elétron-vacância ao absorver radiação luminosa maior que sua banda *gap* (JEONG, SEO, KIM, KIM, LIM, 2012);
- A cristalinidade e a estrutura geométrica de superfície possuem um papel importante para as propriedades, como é visto na fase anatase com sítios ativos localizados na face (101) (JEONG, SEO, KIM, KIM, LIM, 2012);
- A banda proibida do TiO₂ pode variar de 2,96 a 3,2 eV, e, assim, apenas radiação UV pode ser absorvida, apesar da dopagem por outros elementos poder alterar a faixa de comprimento de onda da radiação que é absorvida (FERREIRA NETO, 2018; JEONG, SEO, KIM, KIM, LIM, 2012);
- A funcionalidade química da superfície do fotocatalisador também é importante para sua atividade. Superfícies hidrofóbicas geram radicais HO[•] de forma mais eficiente (JEONG, SEO, KIM, KIM, & LIM, 2012).
- A taxa de recombinação elétron-buraco, que está ligada à inibição da transição de fase anatase para rutilo (FERREIRA NETO, 2018)
- A tendência a aglomeração das nanopartículas, que leva a uma queda da área superficial específica (FERREIRA-NETO, ULLAH, SILVA, DOMENEGUETTI, PERISSINOTTO, VICENTE, RODRIGUES-FILHO, RIBEIRO, 2020).

Dentre os polimorfos do óxido de titânio, também chamado de titânia, a anatase apresnta a melhor atividade fotoatividade catalítica (ULLAH, 2014). O óxido pode não só fotocatalisar a degradação de matéria orgânica, mas também retardar o fotoenvelhecimento de poliuretanas por absorção de radiação ultravioleta (JEONG, SEO, KIM, KIM, LIM, 2012).

Nanoestruturas de titânia apresentam propriedades físicas interessantes e algumas vantagens sobre estruturas sub-micro e microscópicas (bulk), como por exemplo, maior área superficial, energia de superfície passível de ser modulada (ZHANG, CHEN, BANFIELD, 2009) e a possibilidade de confinamento quântico com seus desdobramentos sobre a atividade fotocatalítica (SERPONE, LAWLESS, KAIRUTDINOV, 1995). Em função disto, o número de

artigos científicos e patentes, às citando como componente de formulações das mais diversas, têm crescido exponencialmente (VARSHNEY, KANEL, KEMPISTY, VARSHNEY, SAHLE-DEMESSIE, CARMA, NADAGOUDA, AGRAWAL, 2012; RAWOLLE, NIEDERMEIER, KAUNE, PERLICH, LELLIG, MEME-SA, CHENG, GUTMANN, MÜLLER-BUSCHBAUM, 2012), assim como o número de artigos reportando melhorias em e formação de filmes sobre polímeros e (nano)compósitos (REYESrotas de síntese CORONADO, RODRÍGUEZ-GATTORNO, ESPINOSA-PESQUEIRA, CAB, de CROSS, OSKAM, 2008; CARNEIRO, TEIXEIRA, PORTINHA, MAGALHÃES, COUTINHO, 2007; FEDOTOVA, VORONOVA, TAVARES, VEWTON. EMEL'YANOVA, RADISHEVSKAYA, VODYANKINA, 2009).

Exemplificando, a utilização de titânia com polímeros, recentemente, em nosso grupo, uma dissertação foi defendida sobre o uso de filmes finos de TiO₂ e SiO₂@TiO₂ como camada autolimpante sobre poli(propileno) (TAFURI, 2016) enquanto Ullah e colaboradores estudaram a atividade fotocatalítica de filmes obtidos via Eletrostatic Layer-by-Layer (ELBL) de fosfato de celulose e titânia (ULLAH, FERREIRA-NETO, PASA, ALCANTARA, ACUÑA, BIL-MES, RICCI, LANDERS, FERMINO, RODRIGUES-FILHO, 2015).

Dentre as modificações que são usadas para compatibilizar o TiO_2 com outros materiais, a sililação oferece boas vantagens, como baixa temperatura de processamento, procedimento simplificado e baixo custo. Esta modificação superficial aumenta a compatibilidade com materiais cuja energia superficial seja muito distinta daquela do material onde se deseja dispersar o TiO_2 (SILVA, 2011).

2.6. Método Sol-Gel Hidrolítico

O termo "sol-gel" deriva de diversos métodos de síntese, onde ocorre uma reação em meio homogêneo ("sol") que se desestabiliza de forma controlada para a formação de partículas por aglutinação dos componentes ("gel"). Usualmente envolve um processo hidrolítico, ou seja, um componente anidro, como uma suspensão coloidal de partículas ou de cadeias poliméricas reativas em meio aquoso, as quais se ligam umas nas outras formando redes. O processo de gelatinização, ou transição sol-gel, permite boa homogeneidade e produz partículas de fases metaestáveis ou amorfas, com interstícios que encapsulam o solvente do meio. Com o aquecimento e secagem do gel, a evaporação do solvente resulta no aumento da pressão capilar nos interstícios, os quais podem colapsar e findar no fechamento dos poros (FERREIRA-NETO, 2013; MOURÃO, MENDONÇA, 2009).

Dentre as categorias de moléculas empregáveis neste processo estão os alcóxidos, compostos que contém grupos alcóxi (RO⁻) os quais interagem com cátions metálicos ou cátions ligados a centros metálicos, como silício (Si) e titânio (Ti). A instabilidade hidrolítica, isto é, a facilidade de ter suas ligações quebradas por reagir com água, dos alcoxissilanos é uma propriedade essencial para a utilização destes no processo sol-gel. Um exemplo é a hidrólise de tetraetoxissilano, Si(OC₂H₄)₄, para formação e condensação de silanóis, Si(OH)₄, como visto no mecanismo da Figura 2. Devido ao caráter nucleofílico da água, quanto mais grupos alcóxi estiverem ligados a um centro metálico, mais estes se tornam suscetíveis ao ataque hidrolítico (HOLANDA, 2018).

Figura 2. Mecanismos de hidrólise e condensação de alcoxissiloxanos.



Fonte: Holanda, 2018.

No caso do TiO₂, o método sol-gel está entre aqueles capazes de produzir materiais baseados neste óxido. Seu emprego se dá pela facilidade no controle da morfologia e propriedades físicas do material apenas pelo controle de componentes simples do método, como temperatura, concentração de precursores, velocidade de agitação, pH, além estabilizantes e da natureza e quantidade de solvente (ULLAH, 2014; MOURÃO, MENDONÇA, 2009).

As reações de hidrólise (Eq. 10) e condensação (Eq. 11) compõem a síntese via sol-gel de TiO₂. O processo de policondensação de alcóxidos, por exemplo, leva à formação de redes de ligações Ti-O-Ti (ULLAH, 2014).

$$\equiv Ti - OR + H_2O \rightarrow \equiv Ti - OH + ROH$$
(Eq. 10)
$$\equiv Ti - OH + RO - Ti \equiv \rightarrow \equiv Ti - O - Ti \equiv + ROH$$
(Eq. 11)

$$\dot{T}i-OH + RO-Ti \equiv \rightarrow \equiv Ti-O-Ti \equiv + ROH$$
 (Eq. 11)

Entretanto, como o processo produz formas metaestáveis e/ou amorfas, se faz necessária um tratamento pós-síntese, térmico ou hidrotérmico, para adquirirem características desejáveis. O tratamento térmico e calcinação podem aumentar a cristalinidade, mas também pode resultar na queda da área superficial e do volume dos poros, aumento do tamanho de cristalito e alterar o tipo de fase cristalina. Já procedimentos hidrotérmicos conseguem aumentar a cristalinidade a temperaturas baixas (100-200 °C) e evita mudança de fase cristalina de anatase para rutilo, comum em tratamentos térmicos devido às altas temperaturas envolvidas. O grau de cristalinidade pode influenciar no processo de recombinação do par elétron/lacuna e, assim, na atividade fotocatalítica. Além disso, os métodos de preparo conseguem influenciar nas propriedades físicas dos óxidos, como morfologia, área superficial e cristalinidade (ULLAH, 2014).

2.7. **Materiais Híbridos**

Os materiais híbridos são compósitos cujos componentes podem ser de natureza orgânica, inorgânica ou de ambas, os quais interpenetram entre si em escala menor do que 1 µm (ALEMÁN, CHADWICK, HE, HESS, HORIES, JONES, KRATOCHVÍL, MEISEL, MITA, MOAD, PENCZEK, STEPTO, 2007). O que atrai interesse nessa classe de compostos é a influência das propriedades da natureza de cada componente, heterogênea de início, mas que leva a características únicas após sua combinação. Geralmente, os componentes orgânicos são formados por ligações covalentes, de baixo ponto de fusão, resistência térmica, índice de refração e polarizabilidade, bem representados pelos polímeros, cujas propriedades mecânicas se distinguem e são capazes de serem tanto isolantes quanto condutores. Já os componentes inorgânicos possuem ligações iônicas ou ionocovalentes, possuem altas resistência térmica, polarizabilidade, ponto de fusão e índice de refração, sendo rígidos e quebradiços, e capazes de se comportarem como isolantes, condutores e semicondutores. Isso faz destes compósitos materiais com propriedades únicas, com capacidade de herdar características de seus precursores ou mesmo de novas serem geradas, tornando-os versáteis, multifuncionais e aplicáveis em novas áreas (SANCHEZ, JULIÁN, BELLEVILLE, POPALL, 2005; KICKELBICK, 2007; BENVENUTTI, MORO, COSTA, 2009).

As propriedades finais do material estão necessariamente ligadas à interação entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Assim, é possível classificá-los em:

- Materiais Híbridos Classe 1, onde os componentes apresentam interações físicas entre si por forças intermoleculares de van der Waals ou ligações de hidrogênio. Estes se subdividem em dois tipos de materiais: em um, moléculas orgânicas dispersas em uma matriz inorgânica, ou o oposto, também conhecida como blenda; em outro, redes interpenetradas, uma de cada natureza, interagindo por forças intermoleculares (KICKELBICK, 2007).
- Materiais Híbridos Classe 2, onde os componentes interagem quimicamente, por ligações químicas entre seus domínios (KICKELBICK, 2007).
- De forma similar, são separados em: bloco, se os segmentos moleculares de uma fase estão ligados à rede de outra; ou material híbrido classe 2 do tipo de sua natureza majoritária na constituição do material, isto é, de sua matriz. O segmento minoritário é chamado reforço (KICKELBICK, 2007).

O desenvolvimento na área de química de materiais híbridos cresceu com a evolução do processo sol-gel, principal responsável pela formação de domínios inorgânicos nos materiais híbridos, é realizado a temperaturas inferiores a 100 °C e pressão ambiente, sendo capaz de interagir os domínios orgânicos e inorgânicos (BRINKER, SCHERER, 1990; SANCHEZ, JULIÁN, BELLEVILLE, POPALL, 2005). O método é válido para a reação entre grupos hidrolisáveis, como os alcóxidos, ou grupos funcionais reativos, como ciclocarbonatos, que possam facilitar a reação química entre os segmentos orgânicos e inorgânicos a fim de se obter um material híbrido classe 2, ou para a obtenção de classe 1 pela introdução de grupos funcionais que favoreçam interações moleculares entre tais segmentos (KICKELBICK, 2007).

Aliados à nanotecnologia, o progresso dos nanomateriais híbridos, derivados de uma combinação sustentável de componentes de naturezas diferentes e com, pelo menos um deles, de dimensões nanométricas (1-100 nm), conseguiu unir tanto a busca por novos materiais como

possibilidades de tornar ações que retardem as mudanças climáticas economicamente viáveis. Tais materiais resultantes podem apresentar propriedades físicas e químicas singulares e de vasta aplicabilidade em diversas áreas, como infraestrutura, médica e química. Além dos materiais nanométricos, os materiais sub-micrométricos (0,1 a 1 μ m) e mesoporosos (poros de 2 a 50 nm) têm atraído grande interesse do mundo científico. Estes materiais têm a vantagem de permitir fácil difusão de grande variedade de moléculas no seu interior e poderem atuar como peneiras moleculares usando seus microporos, com dimensão inferior a 2 nm (GANGOPADAHYAY, DE, 2000).

A dispersão de cargas inorgânicas em uma matriz polimérica, por via de regra, produz materiais com maior estabilidade térmica e maior resistência mecânica, com propriedades óticas, magnéticas ou elétricas superiores, dependendo da homogeneidade da dispersão das cargas, ou ainda com efeitos de confinamento quântico, propriedades de transporte, propriedades catalíticas e fotocrômicas (GANGOPADAHYAY, DE, 2000; ESTEVES, BARROS-TIMMONS, TRINDADE, 2004; AGUIAR, FERREIRA-NETO, BLUNK, SCHNEIDER, PICON, LEPIENSKI, RISCHKA, RODRIGUES-FILHO, 2015). Além disso, o desenvolvimento de materiais híbridos, ou compósitos de naturezas divergentes, pode levar à sinergia entre propriedades de seus componentes, e um baixo custo, resultado da baixa quantidade de parte inorgânica utilizada (GANGOPADAHYAY, DE, 2000; ESTEVES, BARROS-TIMMONS, TRINDADE, 2004).

2.8. Hiroxiuretanas

Dentre os polímeros, as poliuretanas (PUr) se destacam pela elevada elasticidade, boa resistência a abrasão, dureza, biocompatibilidade e baixa toxicidade, o que às tornam aplicáveis em vasta quantidade de aplicações tecnológicas (KATHALEWAR, JOSHI, SABNIS, & MALSHEA, 2013; GUELCHER, 2008). A via sintética tradicional deste polímero se resume na reação de um ou mais diisocianatos, como o diisocianato de *para*-fenileno, com um diol ou poliol, como o etilenoglicol, como é visto na Figura 3 (AGUIAR, SANTOS, EBERLIN, RISCHKA, NOESKE, TREMILIOSI-FILHO, RODRIGUES-FILHO, 2014; CANGEMI, SANTOS, NETO, 2009).



Figura 3. Reação de polimerização do poliuretano a partir de diisocianato de para-fenileno e etilenoglicol.

Fonte: Cangemi, Santos e Neto (2009).

Apesar das boas propriedades das uretanas, devido a preocupações com o impacto ambiental proveniente das rotas sintéticas ao utilizarem isocianatos, novas e mais limpas metodologias têm sido desenvolvidas com base na química de epóxidos ácidos, reações hidroxi anidridos, polímeros acrílicos de epóxido de amina terciária, poliadição de bis(ciclocarbonato) com aminas e outras combinações (SOARES, TAVARES, LUETKMEYER, 2011). O uso da metodologia de cicloadição de CO₂ em anéis oxiranos para síntese de ciclocarbonatos (CC) é uma das mais promissoras por utilizar uma fonte barata e limpa de carbono e produzir matéria-prima atrativa para a indústria de copolímeros biodegradáveis e polímeros sintéticos do tipo policarbonatos e poliuretanas (AGUIAR, SANTOS, EBERLIN, RISCHKA, NOESKE, TREMILIOSI-FILHO, RODRIGUES-FILHO, 2014; AGUIAR, FERREIRA-NETO, BLUNK, SCHNEIDER, PICON, LEPIENSKI, RISCHKA, RODRIGUES-FILHO, 2015).

2.9. Cicloadição de CO₂ na Síntese de Hidroxiuretanas

A emissão de efluentes gasosos, principalmente CO₂, na atmosfera é considerado um dos responsáveis pelo aquecimento global. Frente a isso, a comunidade científica tem buscado meios, não só de diminuir a emissão, mas de utilizar tais gases como matéria-prima. Assim,

considerado a "moeda verde" na forma de diminuição das emissões de carbono na atmosfera, o Mercado e a Sociedade têm incentivado materiais que consumam CO₂. Isso é possível devido ao baixo custo de retirada deste da atmosfera e já serem conhecidas várias metodologias de seu emprego (ABANADES, ARIAS, LYNGFELT, MATTISSON, WILET, LI, HO, MANGANO, BRANDANI, 2015; AGENCY, 2020).

Um dos métodos mais promissores na captura e utilização de CO₂ é a síntese de carbonatos cíclicos *via* cicloadição de CO₂ em anéis oxiranos de epóxidos orgânicos. Estes carbonatos podem ser utilizados como solvente polar aprótico, fonte para sínteses poliméricas e como eletrólitos para baterias de íon-lítio (AGUIAR, SANTOS, EBERLIN, RISCHKA, NOESKE, TREMILIOSI-FILHO, RODRIGUES-FILHO, 2014).

Na reação (Figura 4), o anel epóxi reage com um catalisador que atua como nucleófilo. É reportado na literatura que sais de haletos possuem forte atividade catalítica e a ordem da atividade intrínseca destes segue a ordem: cloretos > brometos > iodetos. A reação produz β haloalcóxido proveniente do anel oxirano, que reagem com o CO₂, gerando um carbonato cíclico (AGUIAR, SANTOS, EBERLIN, RISCHKA, NOESKE, TREMILIOSI-FILHO, RODRIGUES-FILHO, 2014).



Figura 4. Mecanismo da reação de cicloadição de CO2 em anéis oxiranos catalisada por sal de amina quaternária.

Fonte: adaptado de Aguiar et. al. (2014)

Esta reação, aplicada aos polímeros, como o diepóxido de polidimetilsiloxano (E-PDMS), produz derivados ciclocarbonatos monoméricos, como o bis(ciclocarbonato) de polidimetilsiloxano (CCPDMS) da Figura 5 (AGUIAR, SANTOS, EBERLIN, RISCHKA, NOESKE, TREMILIOSI-FILHO, RODRIGUES-FILHO, 2014). Figura 5. Reação de CO₂ com E-PDMS, catalisada por brometo de amina quaternária, formando CCPDMS.



Fonte: Adaptado de Aguiar et. al. (2014)

Os anéis formados são precursores para a formação de β -hidroxiuretanos, através da polimerização de abertura de anel por meio de aminólise, visto na Figura 6, e que podem ser usados tanto na formação de copolímeros em bloco quanto na ligação com partículas quimicamente tratadas (AGUIAR, SPECHT, MAASS, SALZ, PICON, NOESKE, RISCHKA, RODRIGUES-FILHO, 2016).





Fonte: Adaptado de Aguiar et. al. (2016).

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1. Materiais

3.1.1. Precursor CCPDMS

Na síntese do monômero funcional bis(ciclocarbonato) de poli(dimetilssiloxano), CCP-DMS, foram usados os reagentes: éter diglicidílico terminado de poli(dimetilssiloxano) (sigla E-PDMS, Mn ~800 g.mol⁻¹, Sigma Aldrich), brometo de tetraetilamônio (sigla TEAB, (98 %, Sigma Aldrich), cloreto de zinco (ZnCl₂, \geq 98 %, Sigma Aldrich) e dióxido de carbono (CO₂, pureza 99,99 %, Linde gás), além de 2-etóxietanol (ou etilenoglicol, 99%, PF = -90 °C, PE = 135 °C, Sigma Aldrich) como solvente. As reações de cicloadição foram realizadas em reator PARR® tipo autoclave (2192HC4) com capacidade para 100 mL, fabricado em aço-inox (T316 SS).

3.1.2. Precursor CCGEBA

Na síntese do monômero funcional bis(ciclocarbonato) de éter diglicidílico terminado em bisfenol A, CCGEBA, foram usados os reagentes: diglicidil-éter de bisfenol A (sigla DGEBA, PF = 85 °C, ARALDITE® GY 260), brometo de tetraetilamônio – TEAB (98%, Sigma Aldrich), cloreto de zinco (ZnCl₂, \geq 98 %, Sigma Aldrich) e dióxido de carbono (CO₂, 99,99 %, Linde gás), além de 2-etóxietanol (ou etilenoglicol, 99 %, PF = -90 °C, PE = 135 °C, Sigma Aldrich). Todos os reagentes foram utilizados sem receberem tratamento prévio. As reações de cicloadição foram realizadas em reator PARR® tipo autoclave (2192HC4) com capacidade para 100 mL, fabricado em aço-inox (T316 SS).

3.1.3. Hidroxiuretanas

A síntese dos compostos hidroxiuretanos utilizaram o monômero funcionais pré-sintetizado e os seguintes reagentes: acetonitrila (grau HPLC, 99,8 %, PF = -48 °C, PE = 81 °C, VETEC) como solvente e as diaminas: etilenodiamina – EDA (98%, PF = 8,5 °C, PE = 118 °C, VETEC), 1,3-diaminopropano – PDA (99%, PF = -12 °C, PE = 140 °C, Sigma Aldrich), isoforenodiamina – IPDA (>99 %, PF = 10 °C, PE = 247 °C, Sigma Aldrich) e para-fenilenodiamina – PBDA (em pó, PF = 141 °C, PE = 267 °C, Sigma Aldrich).

3.1.4. Nanopartículas de SiO₂, TiO₂ e SiO₂@TiO₂

A síntese das nanopartículas foi efetuada em recipiente cilíndrico de Teflon (capacidade de 120 e 500 mL), sendo necessários os reagentes: tetraetilortossilicato (sigla TEOS, 98 %, Sigma Aldrich), isopropóxido de titânio (IV) (sigla TiP, 97 %, Sigma Aldrich), hidróxido de amônio (28-30 %, NEON), ácido clorídrico (5 mol.L⁻¹), etanol (99,9 %, PANREAC) e 2-isopropanol (99,5 %, JT Backer, EUA) com teor de água de 0,05% determinado por titulação de Karl Fisher. Todos os reagentes químicos foram utilizados sem tratamento prévio. Água deionizada foi obtida por osmose reversa, utilizando um sistema de purificação de água modelo Marconi MA1401/COND (Marconi, Piracicaba, Brasil).

3.1.5. Partículas recobertas por Aminas

O recobrimento das partículas foi efetuado em frascos de borossilicato cilíndricos de 20 mL, vedados por septo de silicone. Foram utilizadas as partículas previamente sintetizadas e, em alguns experimentos, TiO₂ comercial (nanopó, 20 nm, 99,9%, Degussa P25) utilizado 3- (aminopropil)trietóxisilano (sigla APTES, 99%, Sigma Aldrich) como aminosilano, água deionizada como nucleófilo de alcoxissilanização, obtida por osmose reversa utilizando um sistema de purificação de água modelo Marconi MA1401/COND (Marconi, Piracicaba, Brasil), e etanol anidro (99,9 %, PANREAC) como solvente. Todos os reagentes químicos foram utilizados sem tratamento prévio.

3.1.6. Material Híbrido

Todos os materiais híbridos foram obtidos a partir das partículas modificadas por aminosilano e monômeros previamente sintetizados, utilizando etanol anidro (99,9 %, PANREAC) como solvente. Todos os reagentes químicos foram utilizados sem tratamento prévio.

3.1.7. Atividade Fotocatalítica

Os ensaios de adsorção e avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais obtidos se deram com base no procedimento efetuado por Ferreira Neto e Ullah (FERREIRA NETO, 2018; ULLAH, FERREIRA-NETO, PASA, ALCANTARA, ACUÑA, BILMES, RICCI, LAN-DERS, FERMINO, RODRIGUES-FILHO, 2015). Além das partículas e materiais sintetizados neste trabalho, as soluções contendo corante foram obtidas por dissolução de Cristal Violeta (sigla CV, > 90%, padrão analítico, Sigma Aldrich) em água deionizada, obtida por osmose reversa utilizando um sistema de purificação de água modelo Marconi MA1401/COND (Marconi, Piracicaba, Brasil). Todos os reagentes químicos foram utilizados sem tratamento prévio.
3.2.1. Síntese dos Precursores CCPDMS e CCGEBA

A síntese dos ciclocarbonatos foi realizada através da adaptação do procedimento descrito por Aguiar (AGUIAR, FERREIRA-NETO, BLUNK, SCHNEIDER, PICON, LEPIENSKI, RISCHKA, RODRIGUES-FILHO, 2015) e em reator PARR®. Para o CCPDMS, adicionou-se 1,5 % em massa do catalisador TEAB (0,3 g) em relação ao epóxido, que será de 20 g (12 mmol), em 30 mL de 2-etoxietanol, que reagiram sob agitação mecânica de 200 rpm por 8 horas a 150 °C e 160 psi de CO₂, até o aquecimento ser desligado e o resfriamento ser efetuado a temperatura ambiente. Já para o CCDGEBA, em 30 mL de n-dimetilpirrolidona, adicionou-se 1% em massa do catalisador TEAB (8,50 mg) e do cocatalisador ZnCl₂ (0,67 mg) em relação ao epóxido, 8,5 g (49 mmol), que reagiram sob agitação mecânica de 200 rpm por 24 horas a 120 °C e 80 psi de CO₂, até o aquecimento ser retirado e o sistema ser resfriado a temperatura ambiente, de acordo com a literatura (NOGUEIRA R. B., 2010; LOPES, 2004; ALVES, 2018).

3.2.2. Sínteses de Hidroxiuretanas

Obtido o monômero funcional CCGEBA, testes para a síntese das hidroxiuretanas derivadas foram efetuadas através da reação com quatro tipos de aminas: EDA, PDA, IPDA e PBDA. Todas as sínteses foram efetuadas na proporção 1:2,2 de CCGEBA e amina, respectivamente, em acetonitrila e sob banho de glicerina a 70 °C e, apesar de adaptadas, obtiveram como base os procedimentos descritos por Aguiar (AGUIAR, FERREIRA-NETO, BLUNK, SCHNEIDER, PICON, LEPIENSKI, RISCHKA, RODRIGUES-FILHO, 2015; ALVES, 2018). A reação de CCGEBA com EDA foi realizada com tempo reacional de 40 minutos e a síntese com IPDA perdurou por 4 horas. Já a síntese com PBDA se iniciou com os mesmos parâmetros da síntese anterior, porém foi adicionado o catalisador DBU após decorridas 3 horas da reação a 70 °C. Esta foi retirada após 2 horas e permaneceu à pressão e temperatura

ambientes (20 °C), sem agitação, por 20 dias. Todos os precipitados foram separados do sobrenadante, imergidos *overnight* em água ultrapura para lavagem, por três vezes, e secos em estufa a 60 °C.

3.2.3. Síntese das Nanopartículas de SiO₂

A síntese de nanopartículas de sílica foi seguida como descrito na literatura (ULLAH, 2014). Foram sintetizadas por hidrólise de 3,0 mL de TEOS em meio básico (15 mL de água e 4 mL de amônio 28% em 100 mL de etanol, 5 minutos sob agitação magnética no reator de Teflon) à temperatura ambiente. A agitação magnética foi mantida por mais uma hora. A suspensão foi, então, neutralizada com HCl e centrifugada por 10 minutos. O sobrenadante foi descartado e a sílica precipitada foi lavada três vezes com água pelo método de suspensão-centrifugação, sendo, em seguida, seca a 70 °C por 15 horas.

3.2.4. Síntese das Nanopartículas de TiO₂ e SiO₂@TiO₂

Da mesma forma que a sílica, as nanopartículas de titânia foram preparadas por hidrólise de 0,75 mL de isopropóxido de titânio (IV) por uma hora de agitação magnética em solução hidroetanólica (1:1) à temperatura ambiente e em um reator de Teflon, com capacidade de 160 mL. O gel obtido foi centrifugado, o sobrenadante foi descartado e o TiO₂ cristalizado obtido por tratamento hidrotérmico. Após isso, as amostras foram centrifugadas e o precipitado lavado três vezes com água e submetido à secagem de 70 °C por durante 15 horas.

A obtenção das partículas SiO_2 @TiO₂ se deu via processo sol-gel seguindo procedimento adaptado do autor. Neste procedimento, as nanopartículas de TiO₂ são sintetizadas em uma suspensão alcóolica sob agitação, contendo 0,500 g de partículas pré-sintetizadas de sílica. Para a suspenção, foram utilizados 75 mL de etanol e 25 mL de isopropanol como solvente do meio reacional (FERREIRA NETO, 2018; ULLAH, 2014).

3.2.5. Recobrimento das Partículas por Aminas

A modificação da superfície das partículas de SiO₂, TiO₂ e SiO₂@TiO₂, utilizando AP-TES como aminosilano, foi realizada com rota adaptada do método utilizado por Yu Ma e colaboradores (MA, DI, YU, LIANG, LV, PAN, ZHANG, YIN, 2016). O esquema da Figura 7 ilustra o processo empregado e a Figura 8 demonstra o sistema reacional montado.

Figura 7. Esquema do método utilizado para modificação de superfície de partículas com aminosilano.



Fonte: autoria própria.

Figura 8. Fotografia do sistema reacional utilizado na modificação da superfície das partículas.



Fonte: autoria própria.

O material obtido foi mantido suspenso em etanol anidro, em frasco de borossilicato vedado com septo de silicone.

3.2.6. Síntese do Material Híbrido

As partículas de SiO₂, TiO₂ e SiO₂@TiO₂, cuja superfície foi modificada por aminosilano, foram utilizadas para produção do material híbrido, através do mesmo modelo realizado na etapa anterior, porém utilizando o monômero polimérico de interesse para a aminólise. O esquema da Figura 9 demonstra o processo empregado.



Figura 9. Esquema utilizado para a aminólise utilizando monômero polimérico de interesse.

Fonte: autoria própria.

O precipitado foi mantido suspenso em etanol anidro em frasco de borossilicato vedado com septo de silicone, caso o interesse fosse fazer uma segunda aminólise. Após obtido, o material híbrido é seco em estufa de secagem a 60 °C.

3.3.1. Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram coletados utilizando-se o espectrômetro BOMEM-MB102 localizado no Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), com registro de faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 espectros. As leituras foram efetuas em pastilha de KBr seco, na proporção amostral de 3:100, em modo interferométrico (FTIR), quando em amostras sólidas, ou com deposição sobre cristal de seleneto de zinco como guia de ondas no acessório de reflec-tância atenuada (FTIR-ATR).

3.3.2. Ponto de Fusão

Para a aferição do ponto de fusão, utilizou-se o equipamento PONTO DE FUSÃO DI-GITAL – Modelo 430D, marca FISATOM, equipado com termômetro de mercúrio e capilares de borossilicato, disponibilizado no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica e Eletroanalítica (LAPEE).

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram efetuadas a partir de suspensões aquosas das partículas, que foram depositadas sobre substrato limpo de silício monocristalino. Após a secagem do solvente, as amostras foram recobertas por metalização de ouro através do equipamento metalizador Coating System MED 020, marca BAL-TEC, localizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC). As micrografias foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura ZEISS LEO 440, em modo de detecção de elétrons secundários e com feixe de elétrons emitido, empregando filamento de tungstênio operado sob tensão de 15 kV, o qual também se encontra localizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) com ampliação de 50000X. O software *ImageJ*TM também foi utilizado para determinar os diâmetros médios das partículas sintetizadas, a partir da média manual do diâmetro pela análise das micrografias obtidas.

3.3.4. Difração de raios-X em método por pó

Os difratogramas foram obtidos pela utilização do Difratômetro de Raios-X de Pó D8 Advance, marca Bruker, com tubo de raios-X mantido sobre corrente de 40 mA e voltagem de 40 V, gerando radiação incidente de 0,154 nm, abertura de 10 a 100° e passo de 0,02046°. A porcentagem de cristalinidade e a porcentagem e o tamanho médio de cristalito para cada fase cristalina foram calculados por refinamento através do método de Rietveld.

3.3.5. Análise semi-quantitativa da composição química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

As análises da porcentagem de óxidos na composição das partículas sintetizadas foram obtidas por meio da Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) através da análise semi-quantitativa. Foi utilizado o espectrômetro de energia dispersiva de raios-X, modelo MiniPal4, marca PANalytical, com tubo de Rh como fonte de radiação, localizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

3.3.6. Ensaios de Adsorção

Análises de adsorção foram adquiridas por suspensões aquosas das partículas em soluções do corante Cristal Violeta. As suspensões foram obtidas dispersando-se 45 mg das partículas em água deionizada, sonicadas por 30 minutos e adicionadas a uma solução de 10 mg.L⁻ ¹ de concentração do corante em água deionizada até o volume de 105 mL, montadas em erlemmeyers de 150 mL envolvidos em papel alumínio para proteção contra luz ambiente. As amostras foram agitadas de forma constante e uniforme, a temperatura constante de 30 °C, utilizando uma incubadora com agitação, modelo TE 420 e marca Tecnal, localizado no Laboratório de Biotecnologia, administrado pela professora Doutora Márcia Nitschke. Alíquotas de 2 mL foram retiradas periodicamente até 60 minutos, e os espectros eletrônicos eram coletados do sobrenadante, obtido após centrifugação a 10000 rpm, sendo a concentração estimada pela absorbância em 581 nm para o Cristal Violeta.

3.3.7. Ensaios de Fotodegradação

A atividade fotocatalítica foi avaliada por ensaios de fotodegradação do corante Cristal Violeta, através das suspensões analisadas nos ensaios de adsorção ou que houvessem permanecido por até 2 horas na solução contendo o corante e sob agitação. Em seguida, o volume de 35 mL foi transferido para um fotoreator cilíndrico de borossilicato e Teflon® limpos, no qual a suspensão foi mantida sob agitação. Os ensaios utilizaram, como fonte de radiação, uma lâmpada de alta pressão de Hg de 200 W, modelo OmniCure S2000, marca Excelita, equipada com fibra ótica, permanecida a 7 cm de distância do cilindro de borossilicato. Alíquotas de 2 mL foram retiradas periodicamente, antes e após o início da irradiação do reator, de 10 em 10 minutos, até 60 minutos, com o intuito de monitorar a atividade fotocatalítica das partículas e a degradação do corante. Os espectros eletrônicos eram coletados do sobrenadante, obtido após centrifugação a 10000 rpm, sendo a concentração estimada pela absorbância em 581 nm para o Cristal Violeta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CCPDMS

Derivado da cicloadição de CO₂ ao E-PDMS, o CCPDMS foi sintetizado seguindo o procedimento mencionado na metodologia, cujo rendimento é de aproximadamente 94% para 8 horas, e obtendo-se um líquido viscoso, transparente e coloração levemente âmbar. A Figura 10 mostra o espectro do produto obtido em triplicata e caracterizado por FTIR. Na região de 1800 cm⁻¹ é possível verificar o pico característico da banda carbonil v[O(C=O)-O] do ciclo(carbonato), sinal ausente no precursor epóxido, ao que evidencia o sucesso da síntese e boa conversão do precursor de grupo glicidil em seu ciclocarbonato.

Figura 10. Espectro na região do infravermelho das amostras do precursor E-PDMS e de "CCPDMS 1", "CCPDMS 2" e "CCPDMS 3" de CCPDMS sintetizado em diferentes dias.



Fonte: autoria própria.

4.2. CCGEBA

De mesma forma que o CCPDMS, a síntese do CCGEBA também foi efetuada em triplicata e utilizando N-metilpirrolidona como solvente em concordância com a literatura citada na metodologia (ALVES, 2018). O produto obtido mostrou que a rota utilizada não é reprodutível, verificado pelo difícil manuseio da amostra ao ser purificada e à obtenção de produtos diferentes, onde uma das triplicatas demonstrou coloração diferente, maior granulometria e ponto de fusão semelhante ao DGEBA, frente às demais com ponto de fusão em 135 °C. Tal alteração pode ser justificada por oscilações de temperatura durante a rotaevaporação em banho de glicerina do solvente, pouco volátil e de alto ponto de ebulição.

Assim, buscou-se alternativas para a rota sintética e, através de teste de solubilidade dos precursores e do produto em diferentes solventes, notou-se a solubilidade dos reagentes em 2-etóxietanol à temperatura e pressão ambiente e a solubilidade moderada do produto obtido pela rota já utilizada. A rota em 2-etóxietanol como solvente se mostrou mais rápida, por deslocar o equilíbrio da reação para a produção de CCGEBA por este ser menos solúvel em 2-etóxietanol do que em N-metilpirrolidona, mais fácil de manusear e purificar, e afastou a necessidade de utilizar altas temperaturas na rotaevaporação para eliminar o solvente, já que o ponto de ebulição do primeiro ser de 202 °C contra 136 °C do 2-etoxietanol e que elevadas temperaturas no processo alteram as propriedades físicas e químicas do produto. Além disso, a síntese via 2-etóxietanol foi efetuada em apenas 4 horas, mostrou boa reprodutibilidade, rendimentos em torno de 98%, e de menor impacto ambiental, visto que o solvente 2-etoxietanol é menos tóxico ao meio ambiente do que o solvente N-metilpirrolidona (DIETER, 1993; N-methyl-2-pyrrolidone, 2001).

O CCGEBA sintetizado também foi caracterizado por FTIR nas mesmas condições do CCPDMS, obtendo-se o espectro da Figura 11. Nele, para ambas as vias sintéticas, nota-se novamente a presença do pico da banda carbonil v(C=O) do ciclo(carbonato) em 1795 cm⁻¹ (AGUIAR, SANTOS, EBERLIN, RISCHKA, NOESKE, TREMILIOSI-FILHO, RODRIGUES-FILHO, 2014) e a ausência do pico atribuído ao grupo epóxi terminal em 915 cm⁻¹ (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, CABANELAS, BASELGA, 2012). As vibrações entre 3000 e 2850 cm⁻¹ são pertinentes aos estiramentos v(C-H) de grupos CH₃ ramificados e CH₂ de cadeia. Já os sinais em 3050, 1245 e 1060 cm⁻¹ são estiramentos simétrico v(C-H) de aromáticos,

simétrico e assimétrico v(C-O) de grupo éter, respectivamente (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, CABANELAS, BASELGA, 2012).



Figura 11. Espectro na região do infravermelho das amostras "CCGEBApirr 1", "CCGEBApirr 2" e "CCGEBAetox" para as sínteses de CCGEBA via N-metilpirrolidona e via 2-etóxietanol.

Fonte: autoria própria.

4.3. Partículas de SiO₂

Como descrito na metodologia, as partículas de SiO₂ foram obtidas e caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), visto pela Figura 12, que mostrou a distribuição de partículas de SiO₂ a partir das micrografias por MEV. Pode-se observar que a distribuição é restrita do diâmetro das partículas para as sínteses, o que comprova a apresentação de tamanhos homogêneos, em exceção para a síntese 1. Isso é mais bem visualizado pelos histogramas das sínteses na Figura 13. A média dos diâmetros para as sínteses de 1 a 4 é de 239, 213, 198 e 201 nm, respectivamente.



Figura 12. Micrografias obtidas por MEV da SiO₂ sintetizadas pelas sínteses 1, 2, 3 e 4..

Fonte: autoria própria.

Figura 13. Histogramas da SiO₂ sintetizadas pelas sínteses 1, 2, 3 e 4.



Fonte: autoria própria.

4.4. Partículas de TiO₂

As nanopartículas de titânia, TiO₂, sintetizadas pelo método sol-gel, foram posteriormente submetidas a tratamento hidrotermal para aumentar a proporção de fase cristalina fotoativa nestas. Desta forma, foi possível avaliar o melhor tratamento para submeter as partículas de sílica decoradas com titânia ao se variar a temperatura e o tempo do processo, no qual a fase cristalina rutilo é convertida na fase anatase. A seletividade de fase, cristalinidade e tamanho de cristalito foram informações adquiridas utilizando a técnica de DRX, pelo qual obtiveramse os difratogramas apresentados nas Figuras 14 e 15. De início, nota-se a ausência de halo amorfo que, segundo a literatura (ULLAH, 2014), se faria centrado em $2\theta = 25^{\circ}$, indicando a formação de fase cristalina pelo tratamento efetuado. Outro dado obtido é a largura semelhante dos picos, o que aponta para a presença de cristalitos de tamanhos próximos, mesmo para fases cristalinas diferentes. Comparando-se com o difratograma obtido com dados da literatura (Figura 16), nota-se também a ausência de sinais cristalográficos pertencentes à fase rutilo e a presença das fases anatase e brookita. Isso é confirmado após efetuado o refinamento pelo método Rietveld, fornecendo-se os dados reunidos na Tabela 1, com a cristalinidade, a porcentagem de cada fase cristalina e o tamanho de cristalito para cada fase.







Fonte: autoria própria.



Figura 15. Difratogramas em cascata das amostras de nanopartículas de TiO₂.

Fonte: autoria própria.

Figura 16. Difratograma das fases cristalinas anatase, brookita e rutilo de TiO_2 .



Fonte: autoria própria, obtido da base de dados American Mineralogist Crystal Structure Database.

	Cristalinidade (%)	Porcentagem de fase cristalina (%)		Tamanho de Cristalito da	
				fase cristalina (nm)	
		Anatase	Brookita	Anatase	Brookita
105 °C / 06 horas	70,10	65,45	34,55	4,370	3,140
150 °C / 06 horas	71,70	53,41	46,59	5,350	3,650
200 °C / 06 horas	71,20	70,15	29,85	5,820	3,150
105 °C / 24 horas	73,40	72,02	27,98	4,740	3,390
150 °C / 24 horas	74,10	58,68	41,32	5,710	3,640
200 °C / 24 horas	71,80	66,67	33,33	6,930	4,030

Tabela 1. Cristalinidade e tamanho de cristalito de cada amostra de TiO_2 , indicando a temperatura e o período de tratamento hidrotermal.

Fonte: autoria própria.

Pode-se concluir desta tabela que o processo submetido às partículas de TiO₂ em qualquer temperatura e período gera uma mistura bifásica anatase-brookita, com a fase cristalina anatase sendo majoritária. Apesar das medidas apresentarem valores menores do que na literatura (FERREIRA NETO, 2018; ULLAH, 2014), a porcentagem de cristalinidade aponta tendências de aumentar juntamente com o prolongamento do período de tratamento hidrotermal, conforme é possível verificar nos sinais de alta intensidade para períodos de 24 horas na Figura 14. Por outro lado, observa-se que o tamanho dos cristalitos tende a ser maior tanto em períodos quanto em temperaturas maiores.

4.5. Partículas de SiO₂@TiO₂

A síntese das partículas caroço@casca, SiO₂@TiO₂, ocorreu utilizando as nanopartículas de SiO₂ já sintetizadas em etapas anteriores. Essas foram caracterizadas por fluorescência de raio-X (FRX), focando-se as porcentagens de Titânio (Ti) e Silício (Si) e seus respectivos óxidos (SiO₂ e TiO₂) na amostra e obtendo-se a Tabela 2. Como foi observado e comparado com o obtido em outros estudos (ULLAH, FERREIRA-NETO, PASA, ALCANTARA, ACUÑA, BILMES, RICCI, LANDERS, FERMINO, RODRIGUES-FILHO, 2015), e pelo valor de titânio em 100% g/g estar dentro do intervalo de maximização da área superficial das partículas de 20 a 30%, pode-se afirmar a obtenção do recobrimento das partículas de sílica. A micrografia dessas partículas caroço@casca gerada pela MEV, vista na Figura 17, mostra boa dispersão das partículas, sem evidência de aglomerações que prejudiquem as características do material. O histograma, na Figura 18 obtido a partir desta micrografia, mostra uma boa distribuição de diâmetros de partículas, com média em 192 nm.

Tabela 2. Porcentagens relativas aos demais elementos (acima) e aos óxidos totais (abaixo) de Si, Ti, SiO_2 e TiO_2 obtidas por FRX das partículas de $SiO_2@TiO_2$.

Elementos	% g/g	100% g/g	Óxidos	% g/g	100% g/g
Si	24,980	78,689	SiO ₂	46,001	87,560
Ti	6,765	21,311	TiO_2	6,535	12,440

Fonte: autoria própria.



Figura 17. Micrografia obtida por MEV da SiO₂@TiO₂.

Fonte: autoria própria.

Figura 18. Histograma das partículas de SiO₂@TiO₂.



Fonte: autoria própria.

4.6. Hidroxiuretanas GEBAUr e PDMSUr

Ensaios para a formação de ligações hidroxiuretanicas foram efetuados no âmbito da verificar a viabilidade e o estabelecimento de procedimento de utilização destas para o material híbrido. Inicialmente, verificou-se a viabilidade do CCGEBA reagir com três tipos de aminas diferentes: uma amina alifática, EDA, uma amina alicíclica, IPDA, e uma amina aromática, PBDA, as quais possuem, nesta ordem, aumento de rigidez nas estruturas moleculares e poderiam influenciar a rigidez da hidroxiuretana. A síntese com EDA apresentou formação de líquido gelatinoso e de coloração esbranquiçada nos primeiros 20 minutos de reação, sendo interrompida após os próximos 20 minutos. Na reação com IPDA, de mesma proporção que a síntese com EDA, seguiu os mesmos padrões, diferenciando pelo período de reação, e obteve um líquido também esbranquiçado, porém floculado e disperso. Já a reação com PBDA, seguindo os mesmos padrões que as sínteses anteriores, não apresentou alteração do meio reacional durante a síntese, que iniciou com coloração castanha intensa de PBDA por parte deste ter oxidado por contato com atmosfera, mesmo ao final de 4 horas sob agitação no banho térmico. Após secagem, obteve-se um líquido muito viscoso e transparente para as sínteses de EDA e de

IPDA, sendo que este último se solidificou. Já para a síntese com PBDA, devido à coloração, foram efetuadas diversas purificações com água deionizadas para retirada de amina não reagida. Entretanto, o processo não demonstrou eficácia, visto a água de lavagem permanecia com coloração castanha clara. O mesmo comportamento foi verificado em testes com períodos reacionais de 24 horas e longo contato com água deionizada sem agitação para a lavagem do produto. Todos os demais produtos dos ensaios apresentaram adesão ao vidro durante a purificação, uma característica importante para as propriedades do material híbrido final.

Diante do resultado dos primeiros ensaios, foram efetuados experimentos na mesma rota reacional utilizando o monômero CCPDMS e acrescentando-se aos ensaios, tanto para este quanto para o monômero anterior, outra amina alifática de cadeia ligeiramente maior, a PDA. Para esta, pretendia-se verificar o comportamento das HUr produzidas com mesmos tipos de aminas, porém de maior cadeia. Os produtos obtidos (Figura 19) mostraram diferentes viscosidades, mas coerência com o esperado e relação à proporção empregada e à estrutura química das aminas, variando de menos viscoso para a HUr derivada de EDA e mais viscosa para a derivada de IPDA, sendo exceção a reação com PBDA.

Figura 19. Frascos de meio reacional contendo as HUr PDMSUr produzidas, sendo (da esquerda para a direita) três de EDA (duas 1:1 e uma 3:2), uma de PDA, três de IPDA (duas 1:1 e uma 3:2) e uma de PBDA.



Fonte: autoria própria.

Figura 20. Frascos de meio reacional contendo as HUr GEBAUr produzidas, sendo (da esquerda para a direita) de EDA, de PDA e de IPDA.



Fonte: autoria própria.

Os espectros obtidos por FTIR, vistos na Figura 21, comprovam a formação, com exceção da amostra da reação com PBDA, de carbonila de uretanas auto associadas por ligação de hidrogênio e uretanas livres devido à presença da banda v(C=O) entre 1700 e 1730 cm⁻¹, e aos sinais de grupo uretânico em 1515 cm⁻¹ de v(N-H). (AGUIAR, FERREIRA-NETO, BLUNK, SCHNEIDER, PICON, LEPIENSKI, RISCHKA, RODRIGUES-FILHO, 2015). A presença do sinal de v(N-H) de PBDA livre em 1605 cm⁻¹ indica que a reação não se realizou, mesmo em períodos maiores de reação, sendo descartada dos próximos ensaios. A Figura 22 mostra com mais detalhes a diferenciação entre os espectros dos precursores e a HUr obtida da síntese entre CCPDMS e IPDA.





Fonte: autoria própria.



Figura 22. Espectro na região do infravermelho das amostras dos precursores e de PDMSUr derivada de CCP-

Fonte: autoria própria.

O mesmo resultado encontrado nos espectros de HUr derivadas de CCPDMS são vistos nas HUr derivadas de CCGEBA (Figura 23).

Figura 23. Espectro na região do infravermelho das amostras de GEBAUr via rotas com aminas EDA, PDA e IPDA, além do precursor CCGEBA puro.



Fonte: autoria própria

4.7. Material Híbrido

A obtenção do material híbrido foi dividida em 2 estapas: em uma há a terminação com do aminosilano APTES acoplado às partículas SiO₂@TiO₂ e ligada ao monômero por ligação hidroxiuretânica; em outra, há a continuação da sequência anterior sendo terminada na diamina IPDA. Esta foi escolhida por possuir caráter adesivo e por solidificar 24 horas após a secagem, demonstrando uma possível capacidade de cura, assim como o monômero CCPDMS pela maior flexibilidade de cadeia e propriedades das HUr em comparação ao CCGEBA. Com a intenção de se obter um material que condense na forma "chave-fechadura" (CF) entre os terminais contendo ciclocarbonato livre e amina, ambos foram unidos em proporções iguais no mesmo frasco reacional, contendo etanol anidro, para que aconteça a aminólise e coalescência entre as partículas. Assim, foram deixados sob agitação branda e aquecimento, 70°C, nos mesmos frascos

reacionais por 8 horas. Após isto, os frascos foram colocados em estufa de secagem a 60 °C, com saída parcial para o solvente pela tampa, até a secagem total. O resultado foi a obtenção de um material (Figura 24) na forma de bastonetes, quebradiço, não adesivo, porém com certa taticidade a materiais quando pressionado. Micrografias (Figuras 25 e 26) revelaram que as partículas se encontravam unidas umas às outras na forma de aglomerados. As propriedades apresentadas são interessantes ao se empregar o material como um fotocatalisador em escala nanométrica suportado em escala micrométrica, de dispersão dificultada e transporte facilitado, uma vez que anteriormente se encontrava na forma de nanopartículas.

Figura 24. Fotografia do material híbrido "chave-fechadura" produzido a partir de $SiO_2@TiO_2$ modificadas por APTES e CCPDMS.



Fonte: autoria própria.



Figura 25. Micrografia do material híbrido CF com resolução magnificada em 100 vezes.

Fonte: autoria própria.



Figura 26. Micrografia do material híbrido CF com resolução magnificada em 50000 vezes.

Fonte: autoria própria

Além disso, foram efetuados ensaios de afinidade hidrofílica em água e em sistema bifásico água:hexano (Figura 27). Os ensaios demonstraram haver comportamento hidrofóbico inicial, formando sobrenadante na superfície da água, porém o comportamento muda gradualmente conforme é mantido em contato com a água, ocorrendo a precipitação de alguns aglomerados. A isto, supõe-se ocorrer devido à formação de aglomerados com concentração majoritária de um determinado grupo terminal, sendo o PDMSUr ligados ou terminais livres de CCP-DMS, IPDA ligado a PDMSUr ou APTES ligado à superfície da partícula. No ensaio com sistema bifásico água:hexano, o material se alojou na interface entre as fases orgânica e aquosa, demonstrando potencial para se ligar primordialmente à fase orgânica, adsorvendo-a e a degradando, do que à fase aquosa e dispersar-se como ocorrido no sistema apenas com a fase aquosa.

Figura 27. Teste de afinidade hidrofílica em água no início (esquerda) e após uma hora em contato com água e teste em sistema bifásico água:hexano.



Fonte: autoria própria.

No entanto, não foi possível confirmar a composição do recobrimento na superfície das partículas por análise FTIR (Figura 28). Ao comparar os espectros de amostras do precursor CCPDMS, da hidroxiuretana PDMSUr e de um filme de partículas de SiO₂ dispersas em PDMSUr, é possível notar que apenas as bandas da sílica, maior componente das partículas SiO₂@TiO₂, são notadas devido ao recobrimento do material híbrido constituir menos de 4% da sua massa total.





Fonte: autoria própria.

4.8. Avaliação da Adsorção e Atividade Fotocatalítica

Como forma de avaliar o tempo necessário para que o corante se adsorva na superfície do fotocatalisador com diferentes tratamentos e recobrimentos, fez-se o teste de adsorção tanto em partículas de TiO₂ quanto nas partículas SiO₂@TiO₂ recobertas com APTES. O gráfico a seguir (Figura 29) mostra o resultado da adsorção de CV após uma hora de exposição, em suspensões aquosas de pH em torno de 6,7, das partículas recobertas com APTES em diferentes concentrações. Neste caso, foi constatada a baixa capacidade de adsorção, ou uma adsorção de baixa taxa de velocidade, de CV para as partículas de TiO₂ e SiO₂@TiO₂ recobertas com mais de 20% g/g de APTES, cuja porcentagem se refere à proporção massa/massa de APTES e partículas no meio reacional, em relação às demais amostras aminosilanizadas. Este

comportamento esperado, visto que a presença de APTES pode inibir a adsorção da molécula do corante na superfície da partícula.



Figura 29. Adsorção de CV em suspensões aquosas de partículas recobertas, ou não, com APTES em diferentes concentrações.

Fonte: autoria própria.

Ainda referente às concentrações, a concentração de APTES utilizada no recobrimento de partículas SiO₂@TiO₂ com proporção em torno de 38% g/g foi obtida através de uma estimativa da superfície necessária para recobrimento considerando uma partícula de superfície lisa.

A avaliação da atividade fotocatalítica das partículas foi acompanhada pela diminuição da área da banda de absorção do corante CV na região visível do espectro eletrônico, entre 450 e 700nm, como visto na Figura 30.

Figura 30. Espectro eletrônico da fotodegradação do corante Cristal Violeta em uma suspenção contendo partículas $SiO_2@TiO_2$ sendo monitorado em função do tempo conforme a solução é irradia.



Fonte: autoria própria.

Inicialmente, fez um ensaio para monitoramento da atividade fotoquímica de diversas amostras de TiO₂ e de partículas de SiO₂@TiO₂ não recobertas por APTES para avaliar o comportamento destas frente a diferentes tratamentos nas próprias partículas. A Figura 31 apresenta a comparação entre TiO₂ feitas a partir da síntese com TiP pelo método sol-gel, com e sem SiO₂ presente, e o tratamento que receberam: hidrotermal a 150 °C por 24 horas (hidro), calcinação a 600 °C por 1 hora, ou a junção destes dois tratamentos (hidro calc).

Figura 31. Monitoramento da degradação de Cristal Violeta por partículas de TiO₂ e SiO₂@TiO₂ após tratamento hidrotermal a 150 °C por 24 horas (hidro), calcinação a 600 °C por 1 hora, ou a junção destes dois tratamentos (hidro calc).



Fonte: autoria própria.

É possível observar que TiO₂ amorfo, não suportado e não tratado, constituído principalmente pela fase cristalina rutilo, tem menor atividade entre todas as suspensões avaliadas. O processo hidrotermal consegue modificar a superfície da partícula, passando de rutilo para anatase e brookita, e aumentando a atividade fotoquímica (ULLAH, FERREIRA-NETO, PASA, ALCANTARA, ACUÑA, BILMES, RICCI, LANDERS, FERMINO, RODRIGUES-FILHO, 2015). Já a calcinação consegue converter grande parte da fase rutilo em anatase. Porém, a junção de ambos os tratamentos consegue otimizar ainda mais a degradação do corante por fornecer partículas majoritariamente com fase anatase e em menor quantidade de brookita. Já as partículas com TiO₂ suportadas por SiO₂, mesmo possuindo quantidade inferior a 35%, segundo análises de FRX, o comportamento fotoquímico é superior à titânia não suportada. Isso pode ser atribuído à capacidade de adsorção aprimorada, diferente das partículas de TiO₂ com menor área superficial (FERREIRA NETO, 2018). Além disso, a atividade fotocatalítica da partícula de sílica decorada com titânia apresentou atividade muito próxima da suspensão da titânia P25 comercial, demonstrando capacidade para aprimoramento.

Assim, foi efetuado um ensaio fotoquímico com suspensões de partículas de TiO₂, tratadas hidrotermicamente e após calcinadas, e recobertas com diferentes quantidades de AP-TES, após a adsorção de CV por 2 horas. O monitoramento da diminuição da área de absorção eletrônica do CV (Figura 32) mostraram que o recobrimento com APTES, apesar de dificultar a adsorção inicialmente, levou a comportamento fotoquímico semelhante à titânia comercial P25 em todos os experimentos. Isso mostra que, apenas com o recobrimento inicial com AP-TES, a modificação da superfície consegue otimizar a fotodegradação do corante.

Figura 32. Monitoramento da degradação de Cristal Violeta por partículas de TiO₂ após tratamento hidrotermal e calcinação e recobertas por APTES em diferentes quantidades durante a síntese.



Fonte: autoria própria.

Os dados obtidos mostraram maior desempenho da atividade fotocatalítica quando as partículas são recobertas por APTES e com concentrações deste na síntese em torno de 20% ou mais.

Ensaios com o material híbrido CF também foram realizados, demonstrando atividade fotocatalítica. O espectro eletrônico da Figura 33 demonstra que ocorre degradação do co-rante, porém com concentração inicial inferior a 10 mg.L⁻¹.



Figura 33. Espectro eletrônico da fotodegradação do corante Cristal Violeta em uma suspenção contendo o material híbrido CF sendo monitorado em função do tempo conforme a solução é irradia.

Fonte: autoria própria.

Porém, os resultados não foram conclusivos, visto que a material tem propriedades adsortivas mais altas do que as demais partículas recobertas e que variam, de síntese para síntese, durante o período de adsorção do corante CV. Isto pode ser causado pela variação do grupo majoritário na superfície das partículas após a aglomeração e união por ligações hidroxiuretânicas. Porém, apesar do resultado demonstrando que foi possível obter um material híbrido fotocatalisador, tal comportamento que inviabilizou o monitoramento apropriado do consumo de CV devido a adsorção conjunta com a fotodegradação.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, obteve-se diferentes materiais, com propriedades tanto fotocatalíticas como adsortivas variadas, em cuja superfície foi modificada, a fim de se obter a otimização do desempenho fotoquímico. Sua divisão se deu basicamente em quatro etapas: a produção de partículas micrométrica decoradas com titânia nanométrica; a síntese de hidroxiuretanas resistentes à hidrolise; a síntese de um material híbrido composto pelas partículas sintetizadas com a melhor atividade fotoquímica e a hidroxiuretana com as melhores propriedades adesivas e coalescentes; e o monitoramento adsortivo e fotocatalítico de partículas recobertas por aminosilanos a serem utilizadas na síntese do material híbrido.

A síntese de titânia, tanto livres quanto suportadas, e tratadas por diferentes tratamentos térmicos produziu partículas com diferentes características estruturais e físico-quiímicas. Ao unir diferentes tratamentos à uma partícula com área superficial mais alta do que as demais partículas precursoras, o resultado foi uma partícula com boa atividade adsortiva e fotoquímica. O método utilizado é simples, capaz de ser replicado com facilidade tanto em laboratório quanto industrialmente.

Na segunda etapa, a mudança de rota sintética para a produção do CCGEBA de forma mais simplificada, com menor quantidade de passos e com a utilização de solventes menos poluentes, torna a síntese mais "verde" e capaz de ser aproveitada para a produção de trabalhos correlatos. A síntese de hidroxiuretanas com diferentes aminas também se mostrou satisfatória. A reação com diaminas simples conseguiu produzir cadeias monoméricas capazes de suportar a hidrólise, que ataca uretanas comuns. Estas foram essenciais para a terceira etapa, em que se selecionou e uniu os componentes com propriedades físicas e químicas desejáveis para compor o material híbrido final. O resultado foi um material capaz de adsorver compostos orgânicos, com afinidade lipofílica, mas capaz de adsorver água.

Por fim, a última etapa foi a caracterização de diferentes materiais sintetizadas durante o projeto e do material híbrido final. O monitoramento da atividade fotoquímica mostrou que o recobrimento com aminosilano APTES na proporção de 20% é capaz de unir boa capacidade adsortiva com boa atividade fotocatalítica. Além disso, o material híbrido conseguiu demonstrar ser capaz de adsorver o corante cristal violeta com maior eficácia que os demais materiais e ainda apresentou atividade fotoquímica. Outra característica importante deste é a morfologia na

forma de bastonetes e que se desfaz na forma de aglomerados, o que, diferente da titânia em pó, é mais fácil de transportar e manusear e capaz de ser utilizada como remediador ambiental.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, J. C.; ARIAS, B.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T.; WILEY, D. E.; LI, H.; HO, M. T.; MANGANO, E.; BRANDANI, S. Emerging CO₂ capture systems. **International Journal of Greenhouse Gas Control,** London, p. 126-166, 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO₂ emissions from fuel combustions: Overview, 1 julho 2020. Disponivel em: https://www.iea.org/reports/co2-emissions-from-fuel-combustion-overview>.

AGUIAR, K. M. F. R.; FERREIRA-NETO, E. P.; BLUNK, S.; SCHNEIDER, J. F.; PICON, C. A.; LEPIENSKI, C. M.; RISCHKA, K.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Hybrid Urethanesil Coating for Inorganic Surfaces Produced by Isocyanate Free and Sol-Gel routes: Synthesis and Characterizations. **RCS Advances**, Cambridge, v. 6, n. 23, p. 19160-19172, 2015.

AGUIAR, K. M. F. R.; SPECHT, U.; MAASS, J. F.; SALZ, D.; PICON, C. A.; NOESKE, P. L. M.; RISCHKA, K.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Surface Modification by Physical Treatments of Biomedical Grade Metals to Improve Adhesion for Bonding Hybrid Non-isocyanate Urethanes. **RCS Advances**, Cambridge, v. 6, n. 53, p. 47203-47211, 2016.

AGUIAR, K. R.; SANTOS, V. G.; EBERLIN, M. N.; RISCHKA, K.; NOESKE, TREMIL-IOSI-FILHO, G.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Efficient Green Synthesis of Bis(cyclic car-bonate) Poly(dimethylsiloxane) Derivate Using CO₂ Addition: A Novel Precursor for Synthe-sis of Urethanes. **RCS Advances**, Cambridge, v. 4, n. 46, p. 24334-24343, 2014.

ALEMÁN, J.V.; CHADWICK, A. V.; HE, J.; HESS, M.; HORIES, K.; JONES, R. G.; KRA-TOCHVÍL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganicorganic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 79, n. 10, 2007.

ALVES, A. N. CO₂ como Matéria-Prima: Materiais Híbridos do Tipo Uretanosil obtidos a partir de Monômeros de Poli(dimetil siloxano) e Bisfenol A. Dissertação de Mestrado (Universidade de São Paulo). São Carlos. 2018. ARESTA, M. Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Ed. WILEY-VCH: Weinheim, p. 1-13, 2010.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H. Materiais Híbridos à Base de Sílica Obtidos pelo Método Sol-Gel. **Quím. Nova,** São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Química Inorgânica. 4ª edição. ed. São Paulo: Bookman,2006. Boston: Academic Press. xiv, 1990. 908 p.

BRUHN, T.; NAIMS, H.; OLFE-KRÄUTLEIN, B. Separating the debate on CO₂ utilisation from carbon capture and storage. **Environmental Science & Policy**, Potsdam, p. 38-43, 2016.

CAMEL, V. Solid phase extration of trace elements. **Spectrochimica Acta, Part B**, Oxford, v. 58, p. 1177-1233, 2003.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CARNEIRO, J. O.; TEIXEIRA, V.; PORTINHA, A.; MAGALHÃES, A.; COUTINHO, P.; TAVARES, C. J.; VEWTON, R. Iron-doped Photocatalytic TiO₂ Sputtered Coatings on Plastics for Self-Cleaning Applications. **Mat. Sci. and Eng.: B**, California, v. 138, n. 2, p. 144-150, 2007.

CETESB. Acidentes Ambientais e Comunicação de Riscos. **II Congresso Brasileiro de Comunicação Ambiental**, 24 a 26 agosto 2005.

COMPARELLI, R. Special Issue: Application of Photoactive Nanomaterials in Degradation of Pollutants. **Materials**, Bari, v. 12, n. 15, p. 2459, 2019.

DIETER, M. P. Toxicity Studies of Ethylene Glycol Ethers. National Institutes of Health, Maryland, n. 26, 1993.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A.-E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal ca-re products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerg. Contam.**, v. 3, p. 1–16, 2017.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004. FEDOTOVA, M. P.; VORONOVA, G. A.; EMEL'YANOVA, E. Y.; RADISHEVSKAYA, N. I.; VODYANKINA, O. V. Nanodisperse Photocatalysts based on Titanium Dioxide. **Russ. J. Phys. Chem. A**, v. 83, n. 8, p. 1371-1375, 2009.

FERREIRA-NETO, E. P. Partículas e Aerogéis nanoestruturados de SiO₂/TiO₂ e SiO₂/TiO₂-Azul da Prússia para aplicação em fotocatálise heterogênea. São Carlos: Tese de Doutorado (Universidade de São Paulo), 2018.

FERREIRA-NETO, E. P. Filmes híbridos fotocrômicos de Ormosil-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes Zn2+, Mg2+, Ca2+, Sr2+ e Ba2+. Dissertação de mestrado (Universidade de São Paulo). São Carlos. 2013.

FERREIRA-NETO, E. P.; ULLAH, S.; SILVA, T. C. A. da; DOMENEGUETTI, R. R.; PE-RISSIONOTTO, A. P.; VICENTE, F. S.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial Nanocellulose/MoS₂ Hybrid Aerogels as Bifunctional Adsorbent/Photocatalyst Membranes for in-Flow Water Decontamination. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 12, n. 37, p. 41627-41643, 2020.

FLORÊNCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. A. A brief explanation about environmental lecenses in Brazil. **The Nexus - American Chemical Society**, 2014.

GANGOPADAHYAY, R.; DE, A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Oveview. **Chem. Mater**. 12 (3), p. 608-622, 2000.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, M.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. In: THEOPHILE, P. T. Infrared Spectroscopy - **Materials Science, Engineering and Technology**. Madrid, Chapter 13, p. 510, 2012.

GUELCHER, S. A. Biodegradable Polyurethanes: Synthesis and Applications in Regenerative Medicine. **Tissue Engineering Part B: Reviews**, v. 14, n. 1, p. 3-17, 2008.

HOLANDA, C. A. Potencial antibiofilme de hidroxiuretanos incorporados com nanopartículas de prata/óxido de zinco para tratamento ortodêntico. Tese de doutorado (Universidade de São Paulo). São Carolos. 2018.

HUNT, A. J. .S. E. H. K. . M. R. . C. J. H. Generation, Capture, and Utilization of Industrial Carbon Dioxide. **Chemsuschem,** v. 3, n. 3, p. 306-322, 2010.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JEONG, M.; SEO, H. O.; KIM, K.; KIM, Y. O.; LIM, D. C. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO2 by Polydimethylsiloxane Deposition and Subsequent Thermal Treatment at 800°C. **Thin Solid Films,** v. 520, p. 4929-4933, 2012.

KANDIEL, T. A.; ROBBEN, L.; ALKAIM, A.; BAHNEMANN, D. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochem. Photobiol. Sci.,** v. 4, n. 12, p. 602-609, 2013.

KATHALEWAR, M. S. et al. Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications. **RCS Advances**, Cambridge: Royal Soc Chemistry, v. 3, n. 13, p. 4110, 2013.

KICKELBICK, G. **Hybrid materials: synthesis, characterization and applications.** Weinheim: Wiley - VCH. xvii, 2007. 498 p.

LANÇAS, F. M. Cromatografia líquida moderna - HPLC/CLAE. Camipnas: Átomo, 2009. 384 p.

LI, J.; LIU, H.; CHEN, J. P. Microplastics in freshwater systems: A review on occur-rence, environmental effects, and methods for microplastics detection. Water Res., v. 137, p. 362–374, 2018.

LOGANATHAN, B. G.; AHUJA, S.; SUBEDI, B. Synthetic Organic Chemical Pollutants in Water: Origin, Distribution, and Implications of Human Ex-posure and Health. **ACS Symposium Series**, v. 1352, p. 13-39, 2020.

LOPES, J. H. **Obtenção de ciclocarbonato oligomérico via reação com CO₂ e seu uso na preparação de poliuretana: uma alternativa ao uso de isocianatos**. São Carlos: Dissertação de Mestrado (Universidade de São Paulo), 2004.

LUZ, A. D. Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos **BTX multicompotentes presentes em efluentes petroquimicos**. Tese de doutorado (Universidade Federal de Santa Catarina). Florianópolis. 2012.

MA, Y.; DI, H.; YU, Z.; LIANG, L.; LV, L.; PAN, Y.; ZHANG, Y.; YIN, D. Fabrication of silica-decorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research. **Applied Surface Science**, v. 360, Part B, p. 936-945, 2016.
MACEDO-SOARES, T. D. L. V. A. D.; RUSSO, G.; FUCHS, P. G. Climate strategies of firms in the automotive and pulp & paper industries in Brazil: Insights from an international perspective. **Rev. Adm. Pública**, Rio de Janeiro, v. 45, n. 4, p. 1119-1139, agosto 2011.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MUNGUIA-LOPEZ, E. M.; SOTO-VALDEZ, H. Effect of Heat Processing and Storage Time on Migration of Bisphenol A (BPA) and Bisphenol A – Diplycidyl Ether (BADGE) to Aqueous Food Simulant from Mexican Can Coatings. J. Agric. Food Chem., v. 49, n. 8, p. 3666-3671, 2001.

N-methyl-2-pyrrolidone. **World Health Organization**. Geneva. Concise International Chemical Assessment Document 35, 2001.

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. Hawaii. 2020.

NOGUEIRA, H. P.; TOMA, S. H.; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. **Magnetic nanoadsorbents for environmental recovery**. In: 4TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON COMPLEX PHYSICAL PHENOMA IN MATERIALS, Porto de Galinhas, 2016.

NOGUEIRA, R. B. Obtenção e Caracterização de Poliuretanos sem o Uso de Isocianatos (NIPU) e com Fixação de CO₂. São Carlos: Tese de Doutorado (Universidade de São Paulo), 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

PACHECO, M. R. P. S.; HELENE, M. E. M. Atmofera, Fluxos de Carbono e Fertilização por CO₂. **Estud. Av.**, São Paulo, v. 4, n. 9, p. 204-220, 1990.

RAWOLLE, M.; NIEDERMEIER, M. A.; KAUNE, G.; PERLICH, J.; LELLIG, P.; MEMESA, M.; CHENG, Y.; GUTMANN, J. S.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. Fabrication and Characterization of Nanostructured Titania Films with Integrated Func-tion from Inorganic-Organic Hybrid Materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 5131-5142, 2012.

BRASIL, D. R.; RESENDE, B. F. F.; ZIM, L. F. O agravamento da poluição química das águas subterrâneas. **Revista Direito Ambiental e Sociedade**, Caxias do Sul, v. 6, n. 1, p. 101-128, 2016.

REYES-CORONADO, D.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E., CAB, C.; de CROSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure TiO₂ Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. 6a. ed. São Paulo: Roca, 1996.

SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organicinorganic nanocomposites. Journal of Materials Chemistry, v. 15, n. (35-36), p. 3559, 2005.

SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KAIRUTDINOV, R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO2 Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor. J. Phys. Chem., v. 99, n. 45, p. 16646-16654, 1995.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. 4ª edição. ed. São Paulo: Bookman, 2006.

SILVA, V. D. D. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliureta-no/Dióxido de Titânio. Dissertação de Mestrado – PUCRS, Porto Alegre, v. 2012, p. 83 f., 2011.

SILVA, V. D. D. Vinícius Demétrio da. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliureta-no/Dióxido de Titânio. Porto Alegre: Dissertação de Mestrado – PUCRS, 2012. 83 f. p.

SMIT, B.; MCNABB, D.; SMITHERS, J. Agricultural Adaptation to Climate Variation. Climate Change, v. 33, p. 7-29, 1996.

SOARES, I.; TAVARES, I.; LUETKMEYER, L. D. S. V. . &. L. C. Caracterização da Dispersão de Nanocompósitos de PP/TiO2 Não Modificados. Anais do 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011.

SOYTAS, U.; SARI, R. Energy consumption, economic growth, and carbon emissions: Challenges faced by an EU candidate member. **Ecological Economics**, v. 68, n. 6, p. 1667-1675, 2009.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Tokyo: Kodansha, 1990.

TAFURI, R. M. Filmes de Titânia Fotocatalítica Sobre Polipropileno: Correlação entre Metodologia de Deposição e Atividade Fotocatalítica da Titânia. São Carlos: Dissertação de Mestrado (Escola de Engenharia de São Carlos), 2016.

ULLAH, S. Materiais Nanoestruturados e Filmes Finos Baseados em TiO₂ para Aplicação em Fotocatálise, São Carlos, 2014.

ULLAH, S. Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatálise. Dissertação de Mestrado (Universidade de São Paulo). São Carlos. 2014.

ULLAH, S.; FERREIRA-NETO, E. P.; PASA, A. A.; ALCANTARA, C. C. J.; ACUÑA, J. J. S.; BILMES, S. A.; RICCI, M. L. M.; LANDERS, R.; FERMINO, T. Z.; RODRIGUES-FI-LHO, U. P. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@ TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 333-343, 2015.

VARSHNEY, G.; KANEL, S. R.; KEMPISTY, D. M.; VARSHNEY, V.; AGRAWAL, A.; SAHLE-DEMESSIE, E.; VARMA, R. S.; NADAGOUDA, M. N. Nanoscale TiO₂ Films and Their Application in Remediation of Organic Pollutants. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 5131-5142, 2012.

WAGMAN, D. D.; KILPATRICK, J. E.; TAYLOR, W. J.; PITZER, K. S.; ROSSINI, F. D. Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 34, p. 143-161, 1945.

ZHANG, H.; CHEN, B.; BANFIELD, J. The Size Dependence of the Surface Free Energy of Titania Nanocrystals. **Phys. Chem. Chem.**, v. 11, p. 2553-2558, 2009.

ZHAO, H.; LIU, L.; ANDINO, J. M.; LI, Y. Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels. **J. Mater. Chem. A**, n. 1, 2013. ISSN 8209-8216