

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

DIOGO AUGUSTO BERTOLUCCI

**REDE POLIMÉRICA A BASE DE POLIDIMETILSILOXANO FUNCIONALIZADO
COM GRUPO AMINO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO
NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

ALFENAS/MG

2024

DIOGO AUGUSTO BERTOLUCCI

**REDE POLIMÉRICA A BASE DE POLIDIMETILSILOXANO FUNCIONALIZADO
COM GRUPO AMINO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO
NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pelo programa de Pós-Graduação em Química na Universidade Federal de Alfenas, campus Alfenas.
Área de concentração: Química Inorgânica.
Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti.

ALFENAS/MG

2024

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Bertolucci, Diogo Augusto .

Rede polimérica a base de polidimetilsiloxano funcionalizado com grupo amino contendo dióxido de titânio para aplicação na degradação do corante azul de metileno / Diogo Augusto Bertolucci. - Alfenas, MG, 2024.

65 f. : il. -

Orientador(a): Fábio Luiz Pissetti.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2024.

Bibliografia.

1. Rede polimérica. 2. PDMS. 3. Dióxido de Titânio. 4. Degradação de corantes. 5. Azul de metileno. I. Pissetti, Fábio Luiz, orient. II. Título.

DIOGO AUGUSTO BERTOLUCCI

**REDE POLIMÉRICA A BASE DE POLIDIMETILSILOXANO
FUNCIONALIZADA COM GRUPO AMINO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 28 de agosto de 2024.

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Presidente da Banca Examinadora

Instituição: PPGQ-Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Paulo César Mendes Villis

Instituição: Universidade Ceuma



Documento assinado eletronicamente por **Fábio Luiz Pissetti, Professor do Magistério Superior**, em 28/08/2024, às 16:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1322404** e o código CRC **6FBC28ED**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por guiar meus caminhos, concedendo-me sabedoria, suporte e oportunidades ao longo desta trajetória.

Aos meus familiares, em especial, aos meus pais, José Edson e Cidinha, pelo constante apoio, incentivo e esforço. E ao meu irmão Thiago, pelo suporte ao longo dessa jornada.

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) e ao programa de pós graduação em Química pela oportunidade e infraestrutura oferecida ao longo desses anos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti, pela orientação, ensinamento, paciência, dedicação e pela confiança depositada em mim para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química desta universidade, por todo apoio prestado, incluindo a contribuição dos técnicos e funcionários.

À colaboração do Prof. Dr. Fabiano Magalhães, por seus ensinamentos, paciência e dedicação, durante os períodos em que frequentei seu laboratório na Universidade Federal de Lavras.

Aos discentes do Prof. Dr. Fabiano Magalhães, Aline Caetano pelo auxílio no Microscópio Eletrônico de Varredura, ao Tibúrcio e à Aline Borges, os quais me auxiliaram e me ajudaram a realizar as análises e o fechamento deste trabalho.

Ao departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao laboratório de Microscopia Eletrônica da UFLA, pelo suporte e infraestrutura disponibilizados, que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, em especial, Matheus, Jorge, Ana Caroline e Daniel, por toda ajuda e apoio durante a execução deste trabalho.

Aos demais colegas do LabiQ (Laboratório Interdisciplinar de Química), onde este trabalho foi desenvolvido: Gustavo Silveira, Patrick Ricardo e Caio Candido, pela colaboração e suporte.

Aos professores da banca examinadora por se disporem a avaliar o trabalho.

Aos órgãos de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram e tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho, deixo meus sinceros agradecimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

RESUMO

Nos últimos anos, foi observado um crescimento demográfico e, como forma de atender às necessidades dessas pessoas, houve uma intensificação nas atividades industriais. Conseqüentemente, essas fábricas geram mais resíduos, descartando-os de maneira inadequada em efluentes aquosos, causando sérios problemas ambientais, como é o caso dos corantes. Nesse contexto, uma rede polimérica baseada em poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizada contendo dióxido de titânio foi sintetizada com o objetivo de explorar sua propriedade de degradação do corante azul de metileno. Essa rede foi preparada com os seguintes precursores: poli(dimetilsiloxano) (PDMS), 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) e dióxido de titânio. Os materiais preparados foram denominados DPAC – 0,125, DPAC – 0,250, DPAC – 0,500, DPCC – 0,500 e PAC de acordo com a razão massa/massa entre o PDMS e o TiO₂. Os materiais sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS). No infravermelho foi possível identificar as bandas características de uma rede polimérica funcionalizada contendo dióxido de titânio. Através da análise termogravimétrica foi possível verificar a estabilidade térmica dos materiais, sendo as redes DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500 as mais estáveis, com pico máximo de degradação em 660°C e que geraram maior teor de resíduos, 49,9% e 47,7%, respectivamente. A difração de raios X indicou a estabilidade da fase anatase do dióxido de titânio após a formação da rede, com seu pico característico principal na posição 2θ no ângulo de 25,3°. A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de dispersão de energia de raios X permitiram a avaliação da morfologia da superfície dos materiais e o mapeamento da distribuição dos átomos presentes nos materiais. Finalmente, foram realizadas reações de degradação com os materiais, avaliando a cinética de degradação e a taxa de descoloração. Concluindo que os materiais com maior teor de dióxido de titânio, DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500, apresentaram as maiores taxas de descoloração, 85,01% e 82,82%, respectivamente, assim como as cinéticas mais rápidas, $4,5 \times 10^{-3}$ e $3,3 \times 10^{-3}$.

Palavras chave: Rede polimérica; PDMS; Dióxido de Titânio; degradação de corantes; azul de metileno.

ABSTRACT

In recent years, demographic growth has been observed, and to meet the needs of these people, there has been an intensification of industrial activities. Consequently, these factories generate more waste, disposing of it inadequately in aqueous effluents, causing serious environmental problems, as example the dyes. In this context, a polymeric network based on functionalized poly(dimethylsiloxane) (PDMS) containing titanium dioxide was synthesized to explore its degradation property against methylene blue dye. This network was prepared with the following precursors: poly(dimethylsiloxane) (PDMS), 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS), and titanium dioxide. The prepared materials were named DPAC – 0.125, DPAC – 0.250, DPAC – 0.500, DPCC – 0.500, and PAC according to the mass/mass ratio of PDMS to TiO₂. The synthesized materials were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX), thermogravimetric analysis (TA), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). With infrared spectroscopy it was possible to identify the characteristic bands of a functionalized polymeric network containing titanium dioxide. Through thermogravimetric analysis, it was possible to determine the thermal stability of the materials, with the DPAC – 0.500 and DPCC – 0.500 networks being the most stable, with a maximum degradation peak at 660°C and generating higher residual content, 49.9% and 47.7%, respectively. X-ray diffraction indicated the stability of the anatase phase of titanium dioxide after network formation, with its main characteristic peak at the 2θ position at the angle of 25.3°. Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy allowed the evaluation of the surface morphology of the materials and the mapping of the distribution of the atoms present in the materials. Finally, degradation reactions were performed for the materials, evaluating the degradation kinetics and the discoloration rate, concluding that the materials with the highest titanium dioxide content, DPAC – 0.500 and DPCC – 0.500, showed the highest discoloration rate and the fastest kinetics.

Keywords: Polymer network; PDMS; Titanium dioxide; Dye degradation; Methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral da cadeia de poli(dimetilsiloxano).....	15
Figura 2 - Representação das reações de A) hidrólise e B) condensação.....	16
Figura 3 - Estrutura geral do (3-aminopropil)trimetoxissilano.....	17
Figura 4 - Representação da reação entre PDMS e o agente reticulante APTMS resultando no polímero funcionalizado com grupo amino.....	18
Figura 5 - Representação de um condutor, semicondutor e de um isolante.....	22
Figura 6 - Mecanismo de fotoativação de um semicondutor irradiado por luz UV.....	23
Figura 7 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio. A) Anatase, (B) Rutilo e (C) Bruquita.....	24
Figura 8 - Estrutura molecular do azul de metileno (A) e Espectro de absorção UV-vis do mesmo.....	30
Figura 9 - Redes poliméricas sintetizadas.....	39
Figura 10 - Resultados de espectroscopia na região do infravermelho.....	40
Figura 11 - Difrações de raio-x do TiO ₂ precursor, PAC, DPAC - 0,125, DPAC - 0,250, DPAC - 0,500 (D) e DPCC - 0,500 (F).....	42
Figura 12 - Curvas termogravimétricas (A) e DTG (B) para os materiais sintetizados.....	44
Figura 13 - Imagens do MEV para os materiais DPAC - 0,125 (A), DPAC - 0,250 (B), DPAC - 0,500 (C), DPCC - 0,500 (D) e PAC (E).....	47
Figura 14 - Imagens obtidas por EDS para os materiais DPAC - 0,125 (A), DPAC - 0,250 (B), DPAC - 0,500 (C) e DPCC - 0,500 (D).....	49
Figura 15 - (A) Reações de fotocatalise; (B) Porcentagem de descoloração e constante cinética.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporção, em massa, dos reagentes utilizados nas sínteses das redes poliméricas...	34
Tabela 2 - Principais atribuições de FTIR para TiO ₂ precursor, PAC, DPAC – 0,125, DPAC - 0,250, DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500.	41
Tabela 3 - Coeficientes angulares e porcentagem de descoloração de cada material e da solução controle.....	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos POA's em sistema homogêneo ou heterogêneo.....	20
Quadro 2 - Aplicação da fotocatalise heterogênea com TiO ₂ no tratamento de efluentes com corante.....	26
Quadro 3 - Trabalhos utilizando PDMS como suporte para TiO ₂ com aplicação em tratamento de efluentes.....	28
Quadro 4 - Reagentes e solventes e seus fabricantes.....	33

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1	POLIDIMETILSILOXANO (PDMS).....	14
2.2	POLIDIMETILSILOXANO FUNCIONALIZADO COM GRUPO AMINO.....	17
2.3	PDMS FUNCIONALIZADO COMO SUPORTE PARA FOTOCATALISADOR	18
2.4	FOTOCATÁLISE.....	19
2.5	DIÓXIDO DE TITÂNICO COMO UM FOTOCATALISADOR DE EXCELENTE DESEMPENHO.....	24
2.6	DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO NO PDMS.....	26
2.7	CONTAMINANTE-CORANTE AZUL DE METILENO.....	28
3	OBJETIVOS.....	32
4	METODOLOGIA.....	33
4.1	SÍNTESE DE REDE POLIMÉRICA FUNCIONALIZADA COM GRUPO AMINO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO.....	35
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho	35
4.2.2	Análise termogravimétrica.....	35
4.2.3	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	35
4.2.4	Difração de raios x.....	35
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva.....	36
4.3	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZUL DE METILENO.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	SÍNTESE DA REDE POLIMÉRICA FUNCIONALIZADA COM GRUPO AMINO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	38
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	39
5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	39
5.2.2	Difração de raios x.....	41
5.2.3	Análise termogravimétrica.....	43
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios x por	

	energia dispersiva.....	46
5.3	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZUL DE METILENO.....	50
6	CONCLUSÃO.....	54
	REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos, tem-se observado um crescimento demográfico significativo. Em resposta a essa demanda populacional, houve uma intensificação considerável em diversos setores industriais. Contudo, essas atividades vêm causando sérios problemas ambientais devido à grande quantidade de resíduos despejados pelas indústrias, contaminando os recursos hídricos com uma variedade de substâncias nocivas, tais como, metais tóxicos, poluentes farmacêuticos e corantes sintéticos (Cesar *et al.*, 2022; Ramesh *et al.*, 2023).

Dessa forma, há uma grande preocupação devido o descarte incorreto destes resíduos, especialmente dos corantes, nos rios e mares. Isso tem causado impactos negativos nos ecossistemas aquáticos, afetando também os setores de economia e saúde da sociedade. Os corantes podem ser prejudiciais ao ambiente aquático devido sua intensa coloração, que pode bloquear a penetração da radiação solar. Isso, por sua vez, reduz a produção de oxigênio, impedindo que os organismos vivos ali presente realizem a fotossíntese, causando desequilíbrios nos ecossistemas aquáticos (Benkhaya; M' Rabet; El Harfi, 2020).

Assim, considerando as consequências decorrentes desses resíduos, quando descartados de forma inadequada, essa problemática tem se tornado foco e prioridade global nos últimos anos no que tange ao tratamento de efluentes aquosos. Diante desse cenário, têm sido conduzidos estudos e pesquisas com o objetivo de desenvolver tecnologias eficientes e economicamente viáveis para a purificação da água, com a intenção de minimizar tal impacto ambiental (Motamedi *et al.*, 2021).

Os métodos tradicionais, como precipitação química, ultrafiltração, osmose reversa e floculação, são considerados ineficiente e insustentáveis devido à baixa eficiência na remoção de contaminantes com alta concentração, ao custo elevado e à formação ou não de subprodutos tóxicos, especialmente quando se trata de efluentes contendo corantes no tratamento de água (Arora, 2019; Piaskowski; Świdarska- Dabrowska; Zarzycki, 2018). Além disso, são utilizados agentes coagulantes para a floculação, como o sulfato de alumínio, o qual pode apresentar algumas desvantagens, tais como a não biodegradabilidade, a retenção de resíduos de alumínio na água e, conseqüentemente, caso ingerido por um indivíduo, este pode vir a desenvolver doenças neurodegenerativas, como o Parkinson e Alzheimer. Adicionalmente, ele pode alterar o pH da água, sendo necessário uma etapa adicional de tratamento para a sua regularização (Lima; Abreu, 2018).

Deste modo, busca-se materiais eficientes, seletivos, econômicos e ecológicos que sejam capazes de tratar esta água contaminada com corantes, proporcionando uma água mais

pura (Ahmad; Kan; Yao, 2019). Uma possível alternativa para solucionar esta problemática relacionada aos corantes é a utilização dos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais apresentam uma alta eficiência no tratamento dos corantes sintéticos e de outros poluentes de difícil degradação, podendo ser aplicado em diversos tipos de indústrias, desde têxtil até petrolífera e farmacêutica (Balu *et al.*, 2022; Zazo *et al.*, 2006). Dentre esses métodos, o mais utilizado é a fotocatalise, pois o tratamento fotocatalítico pode ser iniciado com irradiação solar, característica essa que torna o método mais barato e, também, mais ecológico. Além dessas características adicionalmente, essa técnica não utiliza oxidantes especiais (Sosnin; Vlassov; Dorogin, 2021).

Diante deste contexto, tendo em mente a contaminação das águas e os impactos ambientais causados pelo descarte incorreto de efluentes líquidos gerados nos processos industriais, bem como suas consequências tanto para a vida humana quanto para a vida aquática, desenvolveu-se uma rede polimérica a base de poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com grupo amino contendo dióxido de titânio, com a finalidade de estudar sua eficiência na degradação de um corante modelo, o azul de metileno.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLIDIMETILSILOXANO (PDMS)

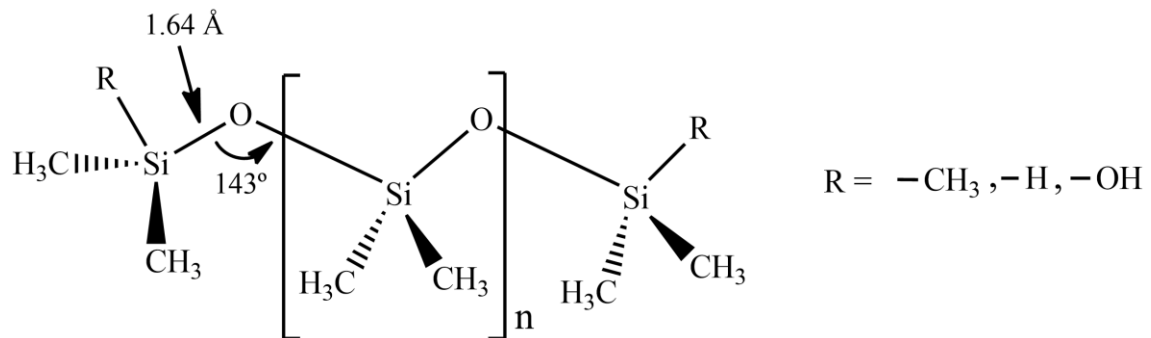
Os poli(organosiloxanos) são polímeros inorgânicos caracterizados por sua fórmula geral $R_n(\text{SiO}_{(4-n)})_m$, na qual “n” pode assumir valores entre 1 e 3, e “m” deve ser igual ou superior a 2. A cadeia principal desses polímeros é composta por ligações de silício-oxigênio-silício (Si-O-Si), enquanto grupos orgânicos laterais “R” estão ligados ao silício (Silva; Florenzano; Pissetti, 2014).

Essa classe de polímeros apresenta várias diferenças em comparação com os polímeros orgânicos. Entre elas, destacam-se a maior resistência ao calor e à oxidação. Além disso, elas exibem pequenas variações nas propriedades físicas sob certas condições de temperatura, tornando-as particularmente atrativas para pesquisas científicas e aplicações industriais (De Paoli; Volinsky, 2015; El-Nahhal; El-Ashgar, 2007; Oktay; Kayaman-Apohan, 2013; Silva; Pissetti, 2014).

Dentro da classe dos polissiloxanos, o Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) é o polímero mais estudado devido às suas propriedades físico-químicas notáveis. Entre elas estão a alta permeabilidade a gases, flexibilidade, baixa tensão superficial, inércia química, hidrofobicidade, alta estabilidade mecânica, térmica e à oxidação, além de ser atóxico em seu estado sólido e não inflamável. Dessa forma, em função das características do PDMS e de sua síntese de baixo custo, ele se destaca como uma alternativa de grande interesse em diversas áreas de pesquisa (Choi *et al.*, 2011; De Givenchy *et al.*, 2009; Mark, 2004; Zhang *et al.*, 2009).

A estrutura geral da cadeia de PDMS está representada na Figura 1, sendo n o número de repetições da unidade monomérica e R terminações hidroxila ou vinílica, entre outros.

Figura 1 - Estrutura geral da cadeia de poli(dimetilsiloxano).



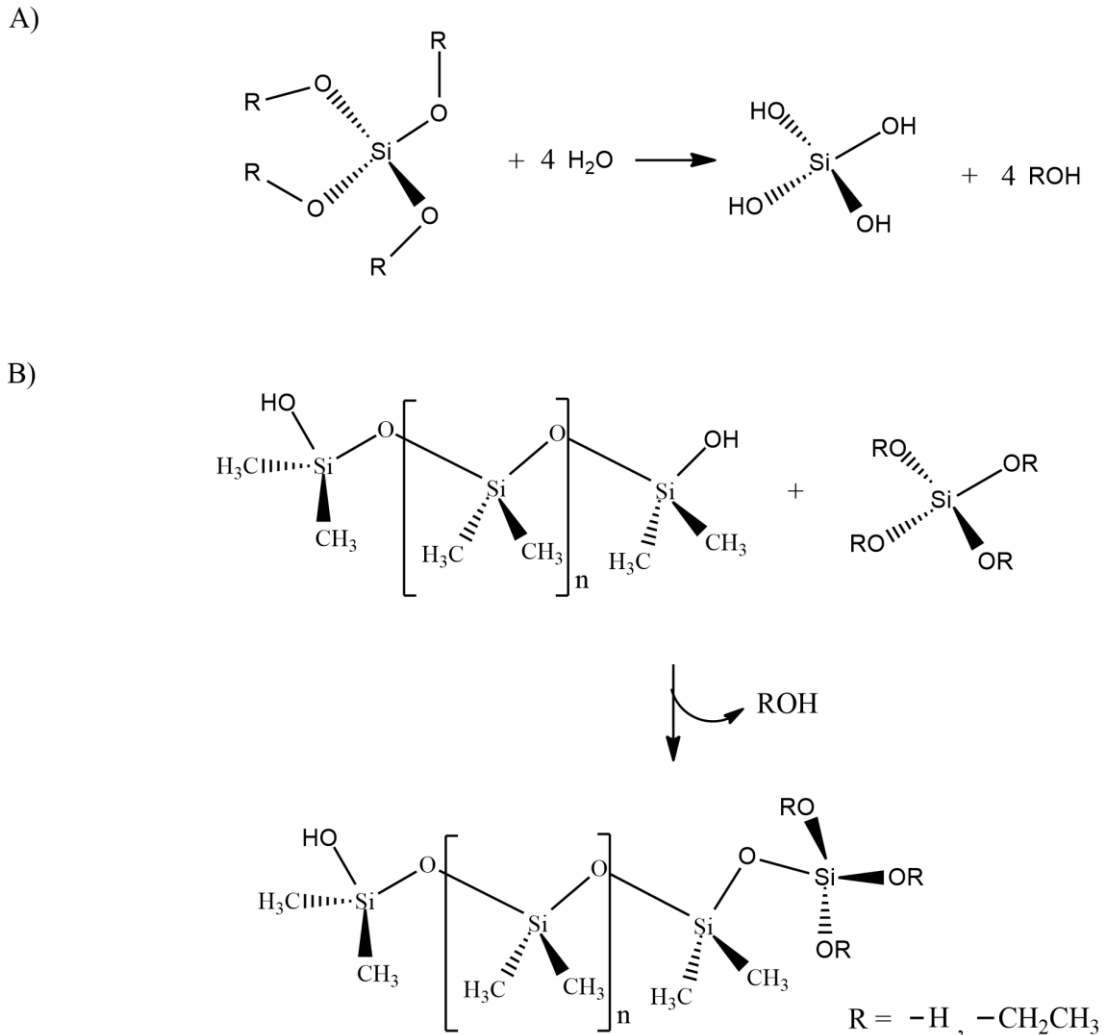
Fonte: Adaptada de Mark (2004).

Ao comparar polímeros orgânicos e inorgânicos, nota-se que o comprimento da ligação Si-O é de 1,64 Å, a qual é significativamente maior que a ligação C-C que é 1,53 Å. Devido a esse maior comprimento da ligação Si-O e a alternância de átomos substituídos e não substituídos na cadeia principal, pode-se observar que os grupos metilas laterais sofrem um baixo impedimento estérico. Do mesmo modo, ao observar o ângulo de ligação O-Si-O, nota-se um valor de 143°, maior que o ângulo da ligação de um tetraedro habitual, que é de 109,28°. Essa característica favorece ao PDMS uma baixa barreira energética rotacional, desse modo, permite movimentos vibracionais e rotacionais com maior liberdade, proporcionando uma alta flexibilidade de suas cadeias. Essa flexibilidade explica a baixa temperatura de transição vítrea (T_g) do PDMS, que é de -127°C (Mark, 2004).

O PDMS é um líquido que pode ter diferentes níveis de viscosidade. Para criar filmes elastoméricos, é preciso realizar a reticulação, também conhecida como cura das cadeias, formando um material sólido, aprimorando as propriedades mecânicas do material (Kalinova; Mincheva; Dubois, 2014). Essa síntese pode ser realizada de muitas maneiras, porém, um dos principais métodos utilizados é o de condensação, o qual consiste na condensação dos grupos silanóis terminais presentes na cadeia do PDMS com funções silanol ou alcóxido presentes em um agente reticulante, formando água (H₂O) ou ROH, respectivamente (Florío; Ravichandran, 2016; Kim *et al.*, 1999; Pissetti *et al.*, 2008; Wan Ibrahim *et al.*, 2011).

Normalmente, os agentes reticulantes utilizados podem ser trifuncionais, MeSi(OR)₃ ou tetrafuncionais, Si(OR)₄, que, na presença de umidade atmosférica ou água sofrem reações de hidrólise e produzem grupos silanóis. Sendo assim, essas moléculas poderão condensar as cadeias contendo grupos silanóis terminais gerando a cura, ou seja, formando a rede polimérica (Kim *et al.*, 1999; Silva; Pissetti, 2014; Wan Ibrahim *et al.*, 2011). Tais reações estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Representação das reações. (A) Hidrólise e (B) Condensação.



Fonte: Silva; Pissetti (2014).

Dentre todas as propriedades já mencionadas do PDMS, destaca-se a hidrofobicidade, a qual se define como a tendência de uma superfície em não absorver água ou não ser molhada com água, mais especificamente, descreve a interação entre a camada limite de uma fase sólida com a água líquida ou vapor (Arkles, 2011). No entanto, essa característica pode limitar as aplicações do PDMS, diante disso, como forma de contornar essa limitação, estudos indicam que é possível diminuir a hidrofobicidade do PDMS por meio de alterações químicas em sua superfície, ou seja, funcionalizando-a com grupos orgânicos como amino e carboxila, resultando em uma maior hidrofiliabilidade em meio aquoso (Emik, 2014; Zhang *et al.*, 2009).

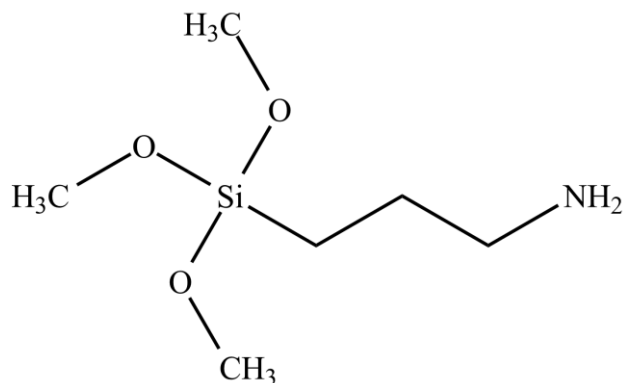
2.2 POLIDIMETILSILOXANO FUNCIONALIZADO COM GRUPO AMINO

Do mesmo modo que a sílica, o PDMS possui grupos terminais que podem reagir com um organossilano e formar uma rede polimérica funcionalizada (Demirel *et al.*, 2007).

Desse modo, o PDMS pode servir como uma matriz de ancoramento de grupos funcionais para melhorar sua interação com a água, ou seja, torná-lo menos hidrofóbico. Existem estudos que fazem esse tipo de modificação na matriz do PDMS, ou seja, incorporam grupos funcionais como o etilenodiamina (Pissetti *et al.*, 2008), tiol ou sulfônico (Pissetti *et al.*, 2014), entre outros, com o intuito de minimizar a hidrofobicidade para aplicações em tratamentos de efluentes aquosos contaminados.

A funcionalização da matriz do PDMS pode ser feita utilizando o silano (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTMS), o qual tem sua estrutura apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura geral do (3-aminopropil)trimetoxissilano.

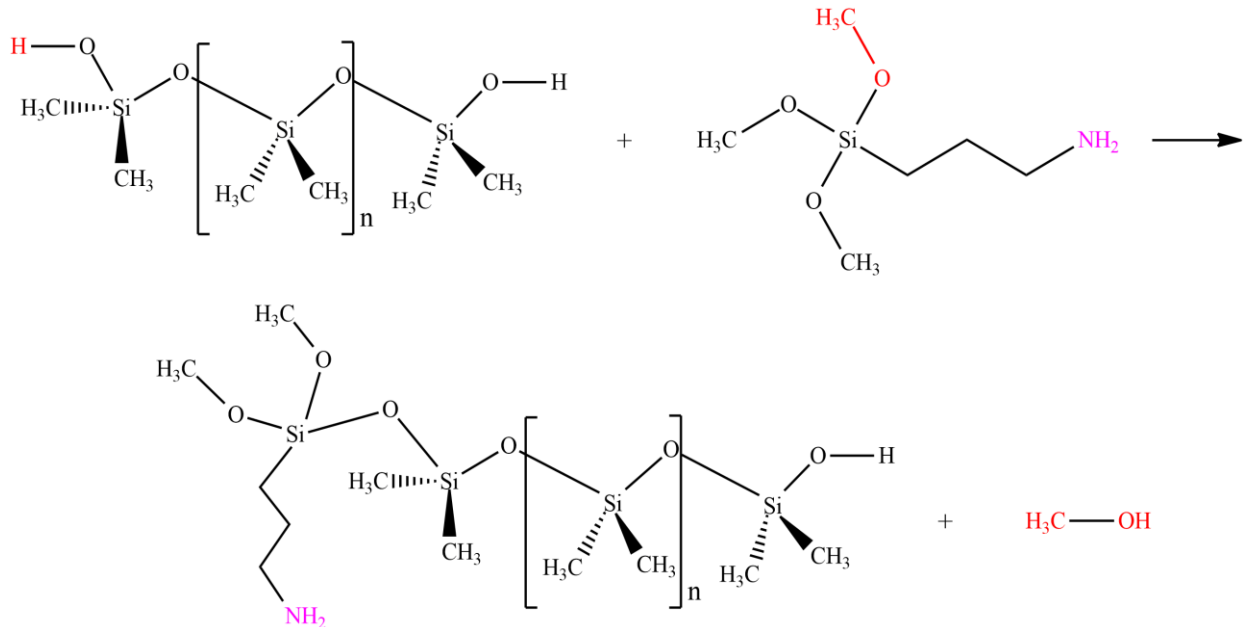


Fonte: Adaptado de Demirel *et al.* (2007).

Este composto consiste em três partes principais, sendo um grupo amino, uma cadeia alquila e três grupos metoxi ligados ao Si (Demirel *et al.*, 2007). A funcionalização do PDMS com o APTMS ocorre por meio de reações de policondensação, na qual um alcoxisilano funcionalizado reage com os grupos OH terminais do PDMS, resultando em uma matriz funcionalizada com características hidrofílicas (Dos Santos *et al.*, 2012).

Segundo Mark, (2004), essa reação ocorre em meio alcoólico com auxílio de um catalisador ácido. Desse modo, os radicais metoxi ($-\text{CH}_3\text{O}$) terminais da molécula de APTMS reage com a terminação hidroxila ($-\text{OH}$) do PDMS, resultando em uma rede polimérica funcionalizada com agrupamento amina ($-\text{NH}_2$), de acordo com a Figura 4.

Figura 4 - Representação da reação entre o PDMS e o agente reticulante APTMS resultando no polímero funcionalizado com grupo amino.



Fonte: Giusto; Pissetti (2021).

A Figura 4 destaca apenas uma unidade do processo, mas é importante notar que este é contínuo e envolve a formação de “nós” (clusters), levando na criação de redes poliméricas tridimensionais (Silva; Florenzano; Pissetti, 2014).

Na literatura, é possível encontrar trabalhos que modificaram o PDMS com grupos funcionais, por exemplo, benzimidazol e imidazol (Pissetti *et al.*, 2014), grupos tiol ou sulfônico (Silva; Pissetti, 2014) e a modificação de carvão ativado com PDMS funcionalizado com grupo amino (Fortunã *et al.*, 2018). Esses materiais funcionalizados foram testados em efluentes aquosos contendo contaminantes, com a finalidade de tratar essa água.

2.3 PDMS FUNCIONALIZADO COMO SUPORTE PARA FOTOCATALISADOR

Devido ao avanço industrial, grandes quantidades de substâncias nocivas estão sendo lançadas em rios e lagos, resultando em sérios problemas ambientais. Entre essas substâncias estão os corantes orgânicos (Ramesh *et al.*, 2023). Diante deste cenário, os materiais poliméricos que contêm fotocatalisadores representam uma opção promissora para a purificação de águas residuais. Isso se deve às características dos polímeros, como flexibilidade

e durabilidade, combinadas com as propriedades oxidativas ou redutoras dos semicondutores (Ferreira-Neto *et al.*, 2020). Estes semicondutores são utilizados em processos fotocatalíticos para a descontaminação dos efluentes, pois são capazes de gerar espécies de oxigênio altamente reativas, as quais reagem eficientemente com compostos orgânicos purificando a água (Du *et al.*, 2016; Weon; Kim; Choi, 2018).

Dentre a variedade de semicondutores utilizados para degradação de contaminantes orgânicos, como ZnO, Fe₂O₃, SnO₂, TiO₂, o dióxido de titânio é considerado o mais eficiente devido às suas propriedades, como alta fotossensibilidade, não toxicidade, alta estabilidade mecânica, química e fotoquímica, além de possuir um baixo custo (Grabowska, 2016; Kerrami *et al.*, 2019; Weon; Kim; Choi, 2018).

Diante deste contexto, ou seja, contaminação da água por compostos orgânicos, foi sintetizado um material polimérico à base de PDMS funcionalizado com grupos amino contendo dióxido de titânio, com a finalidade de degradar corantes, em especial, o azul de metileno.

2.4 FOTOCATÁLISE

O setor de beneficiamento têxtil possui um alto potencial de poluição, uma vez que seus processos consomem grandes quantidades de água e produzem efluentes com composição química complexa (Ramos *et al.*, 2020). Entre esses compostos, destacam-se os corantes, devido à sua incapacidade de se fixarem completamente às fibras durante o processo de tingimento. Além disso, esses corantes apresentam uma coloração intensa, composição química complexa e baixa biodegradabilidade (Rocha, 2020).

O tratamento deste tipo de efluente, utiliza-se, frequentemente a tecnologia de lodos ativados. No entanto, essa técnica requer tratamentos adicionais subsequentes para diminuir a coloração dos efluentes. Além dessa, outras técnicas são aplicadas, como adsorção, adsorção em carvão ativado, coagulação/floculação, ultrafiltração e osmose reversa. Embora esses métodos sejam mais caros que os biológicos, eles apenas realizam a transferência de fase dos poluentes, necessitando de pós tratamento dos resíduos sólidos gerados ou da regeneração do material adsorvente (Justino *et al.*, 2019; Queiroz *et al.*, 2019).

Diante disso, outros métodos vêm sendo estudados com a finalidade de trazer um tratamento mais eficiente desses efluentes. Esse é o caso dos Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais são caracterizados por utilizarem espécies altamente oxidantes, ou seja, a geração de radicais livres, em específico o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), que possui uma maior

eficiência na degradação de diversos compostos orgânicos, inclusive corantes sintéticos, sendo capaz de degradar os contaminantes em espécies mais simples, como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou, até mesmo, promover a completa mineralização desses compostos (Barros *et al.*, 2017; Martini *et al.*, 2019). Outra característica desses radicais é sua baixa seletividade. Além disso, são capazes de tratar efluentes com baixas concentrações de corantes, degradando este em concentrações na ordem de ppb (Costa, 2018; De Oliveira Pereira *et al.*, 2019; Nogueira *et al.*, 2007).

Esses radicais são gerados por irradiação ultravioleta (UV), pelo uso de agentes oxidantes fortes como o ozônio (O₃) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ou até mesmo por combinações entre a radiação e as espécies oxidantes mencionadas. Além disso, a alta eficiência desses radicais deve-se ao seu potencial padrão de redução (E°) de 2,80 V, superior ao de outros agentes oxidantes comumente utilizados (De Araújo *et al.*, 2016; Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014).

De acordo com Barros *et al.* (2017) e Dewil *et al.* (2017), os Processos Oxidativos Avançados são classificados em dois grupos, os que envolvem reações homogêneas, como Foto-Fenton, H₂O₂/UV e O₃/UV, e também aqueles que envolvem reações heterogêneas. Estes últimos utilizam óxidos ou metais fotoativos como semicondutores, conforme é mostrado na Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação dos POA's em sistema homogêneo ou heterogêneo.

Sistema	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneo	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ / OH ⁻	H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton, Fotólise Fotocatálise Homogênea
Heterogêneo	Eletron-Fenton Eletroquímico O ₃ /Catalisador	Fotocatálise Heterogênea Catalisador/UV

Fonte: Adaptado de Barros *et al.* (2017).

Vale ressaltar as diferentes vantagens desses processos, como sua alta eficácia na oxidação de contaminantes, não geram poluentes secundários, possui aplicabilidade no tratamento de contaminantes com concentração muito baixa, não criam lodo (diferente de alguns processos químicos, físicos ou biológicos), possuem baixa seletividade e possui custos

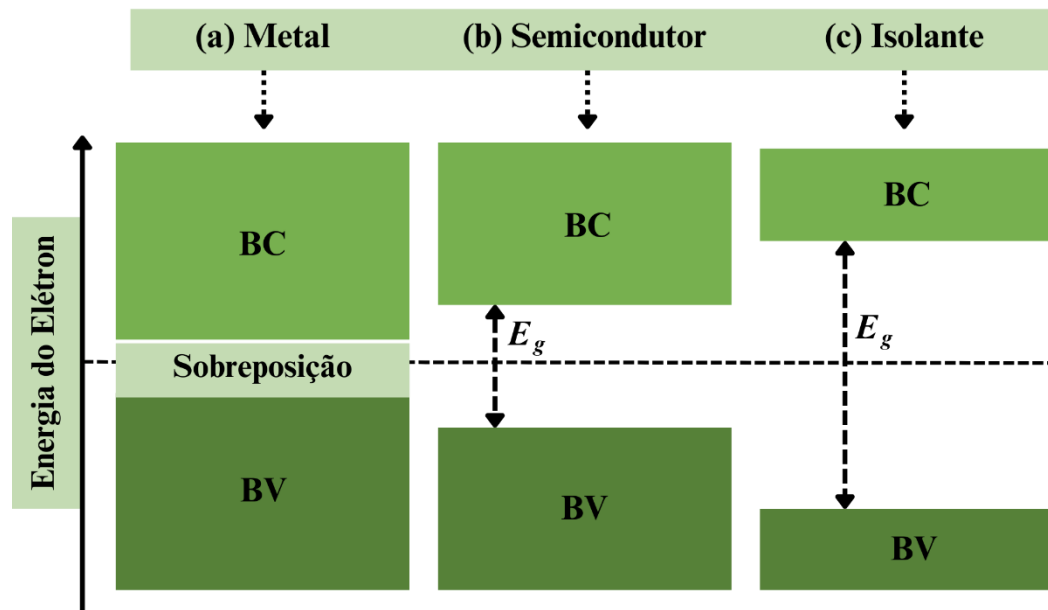
relativamente baixos de operação (Ameta; Ameta, 2018; Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014; Pandis *et al.*, 2022; Saravanan *et al.*, 2022).

Dentre os Processos Oxidativos Avançados, vale destacar as reações fotocatalíticas heterogêneas, uma vez que estas apresentam algumas vantagens, como a possibilidade de utilização da luz solar, que é um recurso sustentável, taxa de reação rápida, custos relativamente baixos, alta estabilidade física, baixo consumo de energia, alta eficiência na degradação de diversos contaminantes orgânicos e a possibilidade de operação em temperatura ambiente e pressão atmosférica (Saravanan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2022). Além disso, ao ser combinada com semicondutores fotoativos, a fotocatalise heterogênea apresenta um grande potencial para alcançar resultados significativos na degradação de variados compostos orgânicos (Dewil *et al.*, 2017).

Diante do exposto, este trabalho foca na fotocatalise heterogênea com radiação, utilizando o dióxido de titânio como semicondutor e radiação UV-C. A fotocatalise heterogênea é um processo em que a luz e o catalisador são utilizados simultaneamente para gerar os radicais hidroxila capazes de degradar os compostos orgânicos (Din *et al.*, 2021). Além disso, este processo é caracterizado pela excitação eletrônica de um óxido semicondutor, podendo ser ZnO, FeO₃ e TiO₂. Essa excitação pode ser feita utilizando luz artificial ou solar, a qual irá gerar o radical livre •OH (M’Bra *et al.*, 2019).

Assim, compreende-se que, quando o movimento do elétron é livre, sem a presença de uma barreira de energia ou gap entre as bandas energéticas, o sólido funciona como um bom condutor, conforme mostrado na Figura 5 (a). Nos casos em que há uma separação entre as bandas energéticas (geralmente 0,5 e 4,0 eV), necessitando de energia térmica ou elétrica para possibilitar alguma condução, Figura 5 (b), esses materiais são denominados semicondutores. Por outro lado, quando o gap é muito grande, impedindo o trânsito dos elétrons, o material age como um isolante, Figura 5 (c) (Gaya, 2014; He, 2020; Loddo *et al.*, 2018).

Figura 5 - Representação de um condutor, semicondutor e de um isolante.

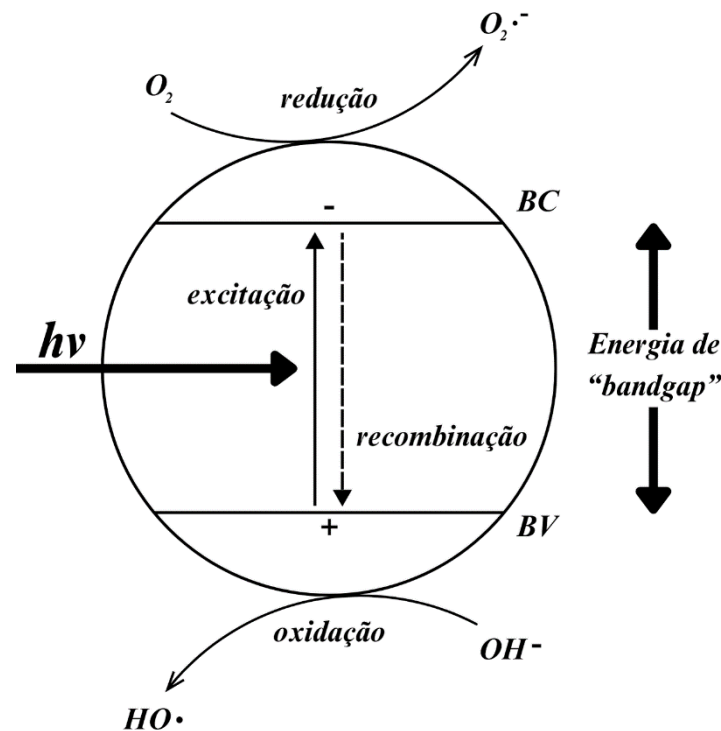


Fonte: Adaptado de Assis (2021).

Deste modo, a fotocatalise heterogênea fundamenta-se na utilização de semicondutores sólidos, que apresentam uma configuração de estados deslocalizados muito próximos entre si, os quais são a banda de valência (BV), de menor energia, e a banda de condução (BC), de maior energia. A região intermediária é denominada gap, e a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência é denominada como bandgap.

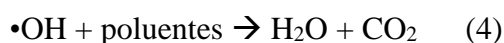
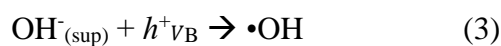
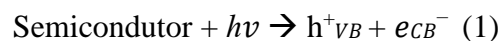
O mecanismo deste processo para a geração dos radicais hidroxila baseia-se na irradiação dos semicondutores por meio de luz ultravioleta (UV) ou visível, a qual excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-lacuna (h^+/e^-). Essa promoção do elétron ocorre pela absorção de fótons, com energia superior ou igual a energia de bandgap, conforme demonstrado na Figura 6. Essas lacunas fotodegeradas possuem caráter oxidante e, portanto, são capazes de oxidar as moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, produzindo radicais OH^\cdot e O^{2-} . Os radicais gerados apresentam um caráter fortemente oxidante, devido à presença de elétrons desemparelhados, o que lhes permite reagir com moléculas orgânicas de difícil degradação e promover sua oxidação em compostos mais simples e não tóxicos, como CO_2 , H_2O e espécies inorgânicas (Badvi; Javanbakht, 2021; Nogueira; Jardim, 1998).

Figura 6 - Mecanismo de fotoativação de um semiconductor irradiado por luz UV.



Fonte: Nogueira; Jardim (1998).

Diante disso, algumas reações são propostas com o objetivo de explicitar as várias etapas envolvidas no processo fotocatalítico, como ativação do fotocatalisador (Reação 1), reação entre a lacuna gerada na banda de valência e a água adsorvida (Reação 2), reação entre a lacuna e os grupos OH^- na superfície do fotocatalisador (Reação 3) e a reação de degradação dos poluentes formando produtos como água e gás carbônico (Reação 4) (Araújo *et al.*, 2021; Assis, 2021; Barros *et al.*, 2017).



Diversos semicondutores são empregados na fotocatalise heterogênea, em específico os óxidos metálicos, como dióxido de estanho (Daideche *et al.*, 2023; Rani *et al.*, 2020), óxido de níquel (Khatri; Rana, 2020), dióxido de titânio (Cheng *et al.*, 2022; Thambiliyagodage, 2022),

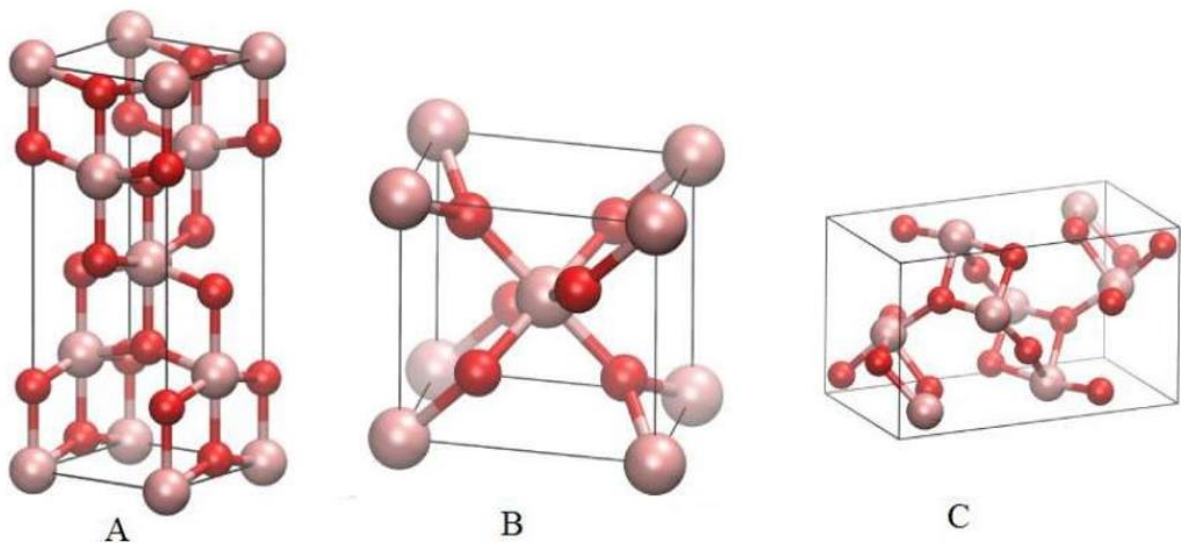
dentre outros óxidos, os quais vêm sendo estudados devido suas propriedades eletrônicas, estruturais ou superficiais, que podem melhorar as aplicações nos processos fotocatalíticos (Alshehri *et al.*, 2018; Derikvandi; Nezamzadeh-Ejehieh, 2017).

2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO UM FOTOCATALISADOR DE EXCELENTE DESEMPENHO

Dentre os diversos semicondutores que podem ser aplicados no processo de fotocatalise heterogênea, tais como ZnO, ZrO₂, Fe₂O₃, WO₃ e TiO₂, o que se mostra mais eficiente e, desse modo, o mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO₂). Isso se deve às suas propriedades fotoativas, grande versatilidade, facilidade de uso como fotocatalisador, opera em uma ampla faixa de pH, atóxico, quimicamente estável, biocompatível, amplamente disponível e de baixo custo (Fernandes, 2022; Gaya; Abdullah, 2008). Devido a essas vantagens, o dióxido de titânio é utilizado em diversas áreas, como em próteses ósseas, pigmentos, células solares visando a produção de hidrogênio e como fotocatalisador em tratamento de efluentes contaminados (Hagfeldt *et al.*, 2010).

Na natureza, o dióxido de titânio se cristaliza sob a forma de três estruturas cristalinas, são elas, rutilo, anatase e bruquita (Pascoal *et al.*, 2007). Como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio. (A) Anatase, (B) Rutilo e (C) Bruquita.

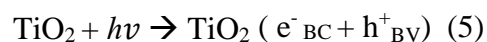


Fonte: Carp (2004).

Estas formas alotrópicas do dióxido de titânio se diferem em sua estrutura cristalina e na sua atividade fotocatalítica. A fase Anatase apresenta uma estrutura cristalina tetragonal, é obtida em baixas temperaturas (450°C), sendo esta, a mais estável em escala nanométrica e muito aplicada em nanotecnologias (Baur, 1961; Cromer; Herrington, 1955; Nogueira; Jardim, 1998). Além disso, é a que possui maior atividade fotocatalítica, especialmente na presença de luz UV. O dióxido de titânio P25 é composto por 80% de anatase, caracterizando-se como um catalisador com partículas de granulometria fina e grande área superficial (aproximadamente 50 m²/g). Esta configuração microestrutural é uma das mais eficazes para fotocatalise devido sua alta fotoatividade. A estrutura rutilo também apresenta uma estrutura cristalina tetragonal e termodinamicamente mais estável em altas temperaturas, acima de 1000°C, sendo a mais fácil de se encontrar na natureza e também apresenta atividade fotocatalítica, embora menos ativa que a fase anatase. E, por fim, a fase bruquita apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica, instável e de difícil identificação (Baur, 1961; Cromer; Herrington, 1955; Nogueira; Jardim, 1998).

Portanto, devido a essas características do dióxido de titânio, ele é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise, além disso, muitos catalisadores foram desenvolvidos com intuito de melhorar a produção de OH⁻, reduzir a energia de band gap, retardando a recombinação e⁻/h⁺, aumentar a área de reação e afinidade por compostos orgânicos e reduzir custos de recuperação do catalisador após o uso (Arcanjo *et al.*, 2018).

O mecanismo de formação dos agentes oxidantes utilizando o semicondutor dióxido de titânio através da luz UV está representado nas Reações 5 e 6 (Freire *et al.*, 2000; Nogueira; Jardim, 1998; Silva, 2007).



Portanto, devido à essas características do dióxido de titânio, ele é o fotocatalisador mais utilizados para as reações fotocatalíticas heterogêneas, além disso, é atóxico, possui estabilidade química e é um material de baixo custo quando comparado aos demais semicondutores utilizados (Guo *et al.*, 2019). Desse modo, a literatura reporta inúmeros trabalhos que utilizam o dióxido de titânio para tratamento de efluentes que contem corantes. O Quadro 2 apresenta alguns trabalhos que empregam o dióxido de titânio para aplicação em fotocatalise heterogênea em efluentes com corantes.

Quadro 2 - Aplicação da fotocatalise heterogênea com TiO₂ no tratamento de efluentes com corante.

Objetivo	Referência
Sintetizar nanofotocatalisadores com dióxido de titânio dispersos em zeólitas para degradação de azul de metileno.	(Badvi; Javanbakht, 2021).
Avaliar a reação da cor do efluente utilizando um catalisador composto de dióxido de titânio suportado em hidrotalcita e dopado com óxido de ferro.	(Arcanjo <i>et al.</i> , 2018).
Imobilizar o dióxido de titânio em esferas de vidro e ferro e avaliar seu potencial de fotodegradação.	(Chairungsri <i>et al.</i> , 2022).
Sintetizar um material compósito à base de Ni-TiO ₂ e argila para avaliar o desempenho fotocatalítico para degradação de corante Orange Reactive 84.	(Natsir <i>et al.</i> , 2021).
Incorporar TiO ₂ em matriz PVDF-co-HFP para posterior avaliação na remoção de vermelho do congo e azul de metileno.	(Yadav <i>et al.</i> , 2021).

Fonte: Do autor.

2.6 DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO NO PDMS

A fotocatalise heterogênea utilizando o dióxido de titânio como semicondutor está entre os POA's mais promissores no tratamento de efluentes. Além disso, utilizá-lo em pó em suspensão no meio reacional é ainda mais efetivo, pois oferece uma maior área de contato entre as partículas de TiO₂ e o contaminante, além de apresentar limitações mínimas de transferência de massa, resultando em uma taxa de mineralização mais elevada dos compostos orgânicos (Raez *et al.*, 2021). No entanto, esta aplicação traz algumas complicações, como a difícil separação dessas partículas do efluente. Isso se deve ao tamanho fino das partículas e a alta estabilidade em solução aquosa, dificultando na recuperação do material e em seu possível reuso (Kerrami *et al.*, 2019; Pang; Kho; Chin, 2012; Shih *et al.*, 2015).

Como forma de superar essa limitação, autores relatam o emprego de materiais suportes para o dióxido de titânio, tais como vidro, sílica, carvão ativado, materiais poliméricos e argila,

resultando em uma maior facilidade de recuperação do material após a atividade fotocatalítica, além de evitar as perdas deste material após solução tratada (Ayoubi-Feiz *et al.*, 2014; Cheng *et al.*, 2018; De Oliveira Pereira *et al.*, 2019; Manassero; Satuf; Alfano, 2017; Shan; Ghazi; Rashid, 2010; Sun *et al.*, 2016). Outra vantagem da imobilização do dióxido de titânio é que o material pode ser implementado em qualquer sistema, proporcionando uma maior vida útil ao fotocatalisador e um menor custo operacional (Balakrishnan; Appunni; Gopalram, 2020).

No entanto, ao utilizar um material suporte para o dióxido de titânio, em aplicação em larga escala, é necessário superar alguns obstáculos, o principal é a baixa durabilidade do material suporte, pois o TiO_2 irá degradá-lo também, diante disso busca-se um material suporte capaz de resistir a degradação fotocatalítica (Wang *et al.*, 2019).

Deste modo, um bom material suporte precisa apresentar alguns parâmetros desejáveis, como estabilidade química para não se deteriorar, baixa toxicidade, baixa solubilidade em água para garantir um maior tempo de operação que o fotocatalisador não se disperse na água, alta constante dielétrica, flexibilidade, dentre outras (Shan; Ghazi; Rashid, 2010; Sosnin; Vlassov; Dorogin, 2021; Zhiyong *et al.*, 2008).

Então, como uma boa opção de material suporte surge o PDMS, além de não apresentar as limitações citadas, ainda possui características desejáveis para um material suporte, como flexibilidade, estabilidade química contra efeito corrosivo de fotocatalisadores comuns, baixa solubilidade em água, baixa toxicidade, alta constante dielétrica, inerte e de fácil processamento (Jin *et al.*, 2005; Sosnin; Vlassov; Dorogin, 2021). Materiais à base de PDMS são largamente utilizados devido suas propriedades vantajosas, como excelente durabilidade e propriedades mecânicas, relacionadas a uma estrutura reticulada estável (Wang *et al.*, 2019). Além disso, pesquisadores mostraram que utilizar o PDMS como material suporte para o dióxido de titânio não influencia nas propriedades fotocatalíticas do mesmo (Zhou *et al.*, 2012).

Devido à essas características do PDMS e do dióxido de titânio, a literatura reporta vários trabalhos em que o PDMS atua como um material suporte para o TiO_2 e estes compósitos são aplicados no tratamento de efluentes contendo corantes. O quadro 3 mostra alguns desses trabalhos.

Quadro 3 - Trabalhos utilizando PDMS como suporte para TiO₂ com aplicação em tratamento de efluentes.

Objetivo	Referência
Incorporar TiO ₂ em microbolhas de PDMS para degradar o corante azul de metileno.	(Bertram; Nee, 2018).
Sintetizar um revestimento superhidrofóbico à base de PDMS com TiO ₂ com aplicação em descoloração de efluentes.	(Wang <i>et al.</i> , 2019).
Desenvolver esponjas híbridas de dióxido de titânio multifuncionais e recicláveis compostas por uma rede de PDMS para degradação de corante.	(Lee <i>et al.</i> , 2019).
Desenvolver um fotocatalisador poroso flutuante à base de PDMS, TiO ₂ e ouro para tratar a poluição das águas.	(Lee <i>et al.</i> , 2020).
Desenvolver um revestimento hidrofóbico de PDMS com TiO ₂ capaz de degradar azul de metileno.	(Ding <i>et al.</i> , 2022).

Fonte: Do autor.

A síntese do material descrita neste trabalho foi realizada para superar as limitações dos suportes de dióxido de titânio (TiO₂) descritos na literatura, que necessitam de características específicas, como já citado anteriormente. Desse modo, o polidimetilsiloxano (PDMS) foi escolhido como suporte por suas propriedades favoráveis, como durabilidade e estabilidade mecânica, além de não interferir nas propriedades fotocatalíticas do TiO₂ (Sosnin; Vlassov; Dorogin, 2021).

2.7 CONTAMINANTE- CORANTE AZUL DE METILENO

Os corantes sintéticos são amplamente utilizados em diversos setores industriais, incluindo as indústrias têxtil, farmacêutica, alimentícia, de papel e celulose, ao longo das diferentes etapas de produção (Shindhal *et al.*, 2021). Entre essas indústrias, o efluente gerado pelo setor têxtil merece destaque, pois contém uma mistura complexa de resíduos de corantes, eletrólitos, agentes tensoativos e metais, dentre outros componentes. Esses efluentes são

altamente coloridos devido a não fixação dos corantes às fibras durante o tingimento. Além disso, apresentam um elevado risco ambiental devido à sua alta toxicidade e resistência à degradação (Ramos *et al.*, 2020; Rocha, 2020).

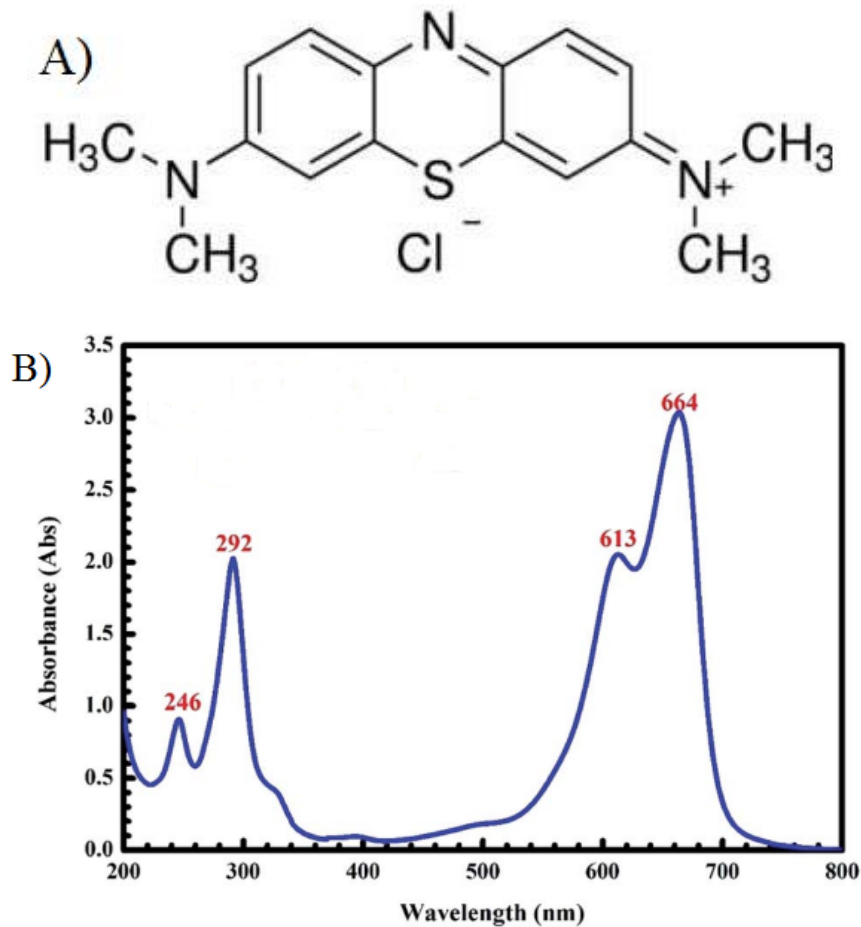
Os corantes são compostos solúveis que exibem coloração, os quais absorvem luz visível (400 a 700 nm), cujas propriedades cromáticas são determinadas pela sua estrutura química (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020). Desse modo, esses compostos apresentam reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade diferentes por possuírem grupos orgânicos funcionais distintos em suas estruturas (Tassi, 2022).

O descarte inadequado dessas substâncias causa sérios problemas ao meio ambiente, pois além de serem tóxicos e de difícil degradação, ainda, por apresentarem coloração, impedem a penetração da luz solar naquele meio, impedindo os organismos aquáticos de realizarem a fotossíntese, conseqüentemente, levando a destruição direta desses seres vivos aquáticos. Além disso, essas substâncias podem provocar irritações cutâneas, problemas respiratórios, efeitos mutagênicos e carcinogênicos nos seres vivos (Borba *et al.*, 2011; Hemashenpagam; Selvajeyanthi, 2023; Mohammadi *et al.*, 2011; Varghese; Paul; Latha, 2019).

Dentre os diversos corantes existentes, cabe ressaltar o azul de metileno, o qual é um corante do grupo tiazina, composto químico aromático heterocíclico de estrutura planar, com peso molecular de 319,85 g/mol e fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S$, predominantemente azul e catiônico (Khatri; Rana, 2020).

A Figura 8 (A) representa a estrutura molecular do azul de etileno e (B) espectro de absorção UV-vis do mesmo.

Figura 8 - Estrutura molecular do azul de metileno (A) e Espectro de absorção UV-vis do mesmo (B).



Fonte: Dinh *et al.* (2019).

Ao observar o espectro UV-vis, nota-se quatro picos característicos de absorção, em 246, 292, 613 e 664 nm. Os dois primeiros picos estão atribuídos aos anéis benzeno da molécula e os demais estão relacionados ao grupo cromóforo da molécula (ligação dimetilamino) (Dinh *et al.*, 2019; Oladoye *et al.*, 2022; Paulino; Araújo; Salgado, 2015).

Devido suas características e intensa coloração, este corante possui uma vasta aplicação em indústrias biológicas e químicas, indústrias têxteis e medicina. Desse modo, efluentes contendo o azul de metileno são descartados todos os dias nos corpos d'água, afetando gravemente o meio ambiente, tanto o ecossistema aquático quanto os humanos (Hashem; Saied; Hasanin, 2020; Oladoye *et al.*, 2022).

Diante disso, é de suma importância tratar este tipo de efluente. Devido sua complexidade, são necessárias uma combinação de técnicas para que o tratamento seja eficiente, utilizando tratamento biológico e físico-químico, como coagulação e floculação,

seguidas da sedimentação ou flotação e, posteriormente, uma filtração (Cunha *et al.*, 2019). No entanto, outra técnica que vêm recebendo destaque é a fotocatalise heterogênea que possui diversas vantagens, como a implementação de recursos renováveis, luz solar, simplicidade de operação, altas taxas de remoção alcançadas e mineralização completa dos corantes (Din *et al.*, 2021).

Em estudos fotocatalíticos, o azul de metileno é utilizado como poluente modelo (Blazeka *et al.*, 2020). Desse modo, a fotodegradação do azul de metileno foi estudada empregando diversos catalisadores, tais como ZnO/TiO₂ (Hou *et al.*, 2021), WO₃/TiO₂ (Zhao *et al.*, 2020), SnO₂ (Ragupathy *et al.*, 2022), MoO₃/CoFe₂O₄ (Tariq *et al.*, 2020), dentre outros.

Embora o mecanismo de degradação do azul de metileno não esteja totalmente elucidado, a literatura reporta um possível mecanismo de fotodegradação do mesmo. Esse mecanismo pode ocorrer pela N-desmetilação. Mecanismo este que atua na clivagem do grupo cromóforo, ou seja, atua na clivagem das ligações dimetilamino, as quais são responsáveis pela coloração do corante. (Paulino; Araújo; Salgado, 2015).

Dessa forma, o corante azul de metileno foi escolhido como modelo de contaminante devido à sua relevância ambiental e à sua presença frequente em efluentes industriais. Sua estrutura química estável e alta solubilidade em água fazem dele um desafio significativo para os processos de remoção e degradação. Os resultados obtidos no estudo com esse corante reforçam a importância de desenvolver métodos eficazes de tratamento, como a fotocatalise heterogênea, para mitigar seu impacto ambiental. Assim, a escolha do azul de metileno como contaminante modelo foi fundamental para demonstrar a eficiência do material fotocatalítico desenvolvido, oferecendo uma base sólida para a aplicação desse método em tratamentos de águas residuais.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi preparar uma rede polimérica à base de PDMS funcionalizada com grupo amino e cloro contendo em sua matriz dióxido de titânio, caracterizá-la de acordo com suas propriedades físicas e químicas e avaliar o seu potencial na degradação do corante azul de metileno por via fotocatalítica. O trabalho envolve as seguintes etapas:

- a) preparar a rede polimérica à base de PDMS funcionalizada com grupo amino e grupo cloro, contendo dióxido de titânio;
- b) caracterizar tais redes poliméricas utilizando técnicas adequadas para compreender suas propriedades físicas e químicas, tais como: Análise Termogravimétrica (TGA e DTG); Espectroscopia de Infravermelho (FTIR); Difração de Raios-X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios x por Energia Dispersiva (EDS);
- c) quantificar o teor de corante degradado com auxílio da técnica espectroscópica Ultravioleta Visível (UV-vis).

4 METODOLOGIA

A metodologia foi dividida em três partes: preparação da rede polimérica funcionalizada com grupo amino contendo dióxido de titânio, caracterização dessas redes e, por fim, estudos de degradação do corante azul de metileno em meio aquoso.

O Quadro 4 apresenta os reagentes e solventes utilizados para a síntese da rede polimérica, bem como seus fabricantes.

Quadro 4 - Reagentes e solventes e seus fabricantes.

Reagentes	Fabricante
3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS)	Sigma- Aldrich
Cloropropiltrinetoxisilano (CPTMS)	Sigma- Aldrich
Dibutildiacetato de estanho	Sigma- Aldrich
Dióxido de titânio P25 (IV)	Evonic
Etanol	Synth
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) 65	Sigma- Aldrich

Fonte: Do autor

Todos os reagentes utilizados apresentam pureza analítica e foram utilizados sem qualquer tipo de purificação ou preparação prévia.

Para estudo de degradação o corante utilizado foi o azul de metileno do fabricante NEON. As soluções deste corante foram preparadas utilizando água destilada em temperatura ambiente.

4.1 SÍNTESE DA REDE POLÍMERICA FUNCIONALIZADA COM GRUPO AMINO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO

A rede polimérica foi preparada da seguinte maneira, primeiramente, adicionou-se o dióxido de titânio, em seguida, adicionou-se PDMS, APTMS ou CPTMS, solvente e, por fim, o catalisador em um béquer de TeflonTM, estes foram adicionados um em seguida do outro. Após isso, deixou-se sob agitação magnética por aproximadamente 50 minutos, momento em que foi possível notar um aumento de viscosidade da solução.

Em seguida, essa mistura foi colocada em uma placa de petri de teflon e colocada na estufa a 80° C por 24 horas. Após esse período de tempo, o produto foi lavado com água destilada por 12 dias, fazendo a troca da água periodicamente. Por fim, o produto foi levado para a estufa a vácuo a 60° C por 48 horas. Ao final destes dois dias, o produto já estava purificado para realizar as análises de sua caracterização, bem como sua aplicação.

Foram feitas a síntese de cinco redes poliméricas. Quatro dessas redes foram funcionalizadas com grupos amino; no entanto, apenas 3 continham dióxido de titânio. A diferença entre as redes que continham dióxido de titânio foi a quantidade em massa deste reagente adicionada durante a preparação. Outra rede foi funcionalizada com grupo cloro e continha dióxido de titânio. O que variou nas sínteses foram apenas a quantidade de dióxido de titânio, os demais reagentes mantiveram-se constantes.

A denominação das redes segue a ordem de adição dos reagentes para sua síntese, bem como a proporção massa/massa do PDMS com o dióxido de titânio. Para a preparação, adicionou-se o dióxido de titânio, PDMS, APTMS, solvente (etanol) e, por fim, o catalisador (dibutildiacetato de estanho) para as redes que foram funcionalizadas com grupos amino contendo dióxido de titânio. Para a rede funcionalizada com grupos amino e que não continha dióxido de titânio, adicionou-se os mesmos reagentes, com exceção do dióxido de titânio, ou seja, PDMS, APTMS, solvente (etanol) e o catalisador (dibutildiacetato de estanho).

Para a rede polimérica funcionalizada com grupos cloro contendo dióxido de titânio, segue a mesma denominação, com exceção de que agora o agente reticulante utilizado é o cloropropiltrimetoxisilano, então, adicionou-se dióxido de titânio, PDMS, CPTMS, solvente (etanol) e o catalisador (dibutildiacetato de estanho).

As proporções da quantidade de reagentes adicionados para a preparação das redes poliméricas funcionalizadas com grupo amino e grupo cloro estão descritas na Tabela 1, bem como a quantidade de dióxido de titânio adicionado nas mesmas.

Tabela 1 - Proporção, em massa, dos reagentes utilizados nas sínteses das redes poliméricas.

	Dióxido de titânio (g)	PDMS (g)	APTMS ou CPTMS (g)	Solvente (g)	Catalisador (g)
DPAC - 0,125	0,125	1	0,25	1	0,01
DPAC - 0,250	0,25	1	0,25	1	0,01
DPAC - 0,500	0,5	1	0,25	1	0,01
DPCC - 0,500	0,5	1	0,25	1	0,01
PAC	-	1	0,25	1	0,01

Fonte: Do autor.

As três redes poliméricas apresentam as seguintes proporções entre PDMS e dióxido de titânio, 1:0,125; 1: 0,25 e 1:0,5. Sendo assim, as redes foram denominadas de acordo com a inserção de reagentes na síntese e com a proporção de PDMS e dióxido de titânio, portanto, DPAC - 0,125, DPAC - 0,250, DPAC - 0,500, DPCC - 0,500 e PAC.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais foi feita para compreensão de suas propriedades físico-químicas.

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

As redes poliméricas sintetizadas foram analisadas em um espectrofotômetro de marca Thermo Scientific™, modelo Nicolet™ iS™50 FTIR Spectrometer, módulo de Refletância Total Atenuada (ATR). As medidas foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans por amostra, em uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar), localizado na Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL- MG.

4.2.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Química (LABIQ) na Unifal-MG. O equipamento utilizado foi da marca T. A. Instruments modelo Q600. As medidas foram realizadas utilizando cadinho de alumina, com uma massa inicial em torno de 10 mg , sob um fluxo contínuo (100 mLmin^{-1}) de nitrogênio, com razão de aquecimento de $20^\circ\text{ C min}^{-1}$ numa faixa de temperatura de 20 a 1100° C .

4.2.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

Para determinar a concentração dos corantes após os testes de degradação, utilizou-se um espectrofotômetro ultravioleta – visível com varredura de 500 a 800 nm em um equipamento Thermo Scientific™ Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer, em cubeta de quartzo. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química Geral na UNIFAL –MG.

4.2.4 Difração de raios x

As medidas de DRX foram realizadas no laboratório de cristalografia na UNIFAL- MG, com um difratômetro automático de pó da marca Rigaku, modelo IV. Durante as análises,

empregou-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ (tubo selado). A varredura foi no modo contínuo com velocidade de $1^\circ 2\theta/\text{min}$, entre 3 a $80^\circ 2\theta$, gravando-se a contagem a cada $0,1^\circ 2\theta$.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios x por Energia Dispersiva (EDS)

As morfologias das amostras do presente estudo foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), no Departamento de Fitopatologia da UFLA em um equipamento FEG da marca Tescan, modelo clara, cujas voltagens de aceleração empregados foram de 5kV e 20kV. A microanálise de raios-x EDS (Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva) foi realizada por uma sonda de Bruker acoplada ao microscópio eletrônico. As amostras receberam banho de ouro antes das análises.

4.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO

Para realizar os testes de degradação do corante azul de metileno, primeiramente, preparou-se uma solução estoque na concentração de 300 mgL^{-1} , para isso, pesou-se 30 mg do corante, dissolveu em um béquer e transferiu a solução para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada. Em seguida, para preparar a solução utilizada nos testes de degradação, solução de 3 mgL^{-1} , pipetou-se 5 mL da solução estoque e diluiu-se em um balão volumétrico de 1000 mL.

Antes de realizar os testes de degradação, foram realizados testes de adsorção em todos os materiais. Fez-se isso deixando os materiais, 160 mg, em um béquer com uma alíquota de 50 mL de corante na concentração de 3 mgL^{-1} , em seguida, selou-se esses béqueres com papel alumínio e deixou-se em um local escuro por 48 horas. Após esse tempo, realizou-se a leitura das soluções em um espectrofotômetro Ultravioleta-visível na faixa de comprimento de onda de 500 a 800 nm.

Para os testes de degradação, pesou-se 160 mg dos materiais e colocou-se em um béquer de 100 mL, em seguida, pipetou-se 50 mL da solução do corante azul de metileno na concentração de 3 mgL^{-1} e transferiu-se para o mesmo béquer e, adicionou-se a este sistema um agitador magnético. Após isso, colocou-se o béquer no reator sob uma agitação leve e ligou-se as lâmpadas UV-C, dando início as reações fotocatalíticas.

Desse modo, a cada 60 minutos tirava-se uma alíquota de 5 mL, com auxílio de uma pipeta e realizava-se a leitura desta amostra no espectrofotômetro Ultravioleta-visível, no comprimento de onda entre 500 a 800 nm. Então, as alíquotas foram retiradas e lidas nos tempos 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360 e 420 minutos, em seguida, descartavam-se essas alíquotas.

Para retirar essas alíquotas não foi necessário nenhum tipo de separação prévia, ou seja, não foi preciso filtrar a solução, pois os materiais são hidrofóbicos, logo, facilmente, conseguiu-se retirar uma amostra com a pipeta.

Os estudos tanto para os testes de adsorção quanto para os testes de degradação, foram realizados apenas para os materiais que continham dióxido de titânio, logo, DPAC – 0,125, DPAC – 0,250, DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a preparação da rede polimérica funcionalizada contendo dióxido de titânio, algumas dificuldades tiveram que ser superadas, como a formação da rede, ordem de inserção dos reagentes, tempo de agitação, dentre outras. Diante disso, a seguir serão apresentados os resultados e as discussões, como a preparação, caracterização e aplicação desses materiais.

5.1 SÍNTESE DA REDE POLIMÉRICA FUNCIONALIZADA COM GRUPO AMINO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO

A preparação da rede polimérica funcionalizada com grupo amino contendo dióxido de titânio foi realizada em ambiente aberto, tendo contato com a umidade do ar durante a preparação, desse modo, essa umidade auxilia na hidrólise dos grupos alcóxissilanos, gerando silanóis (Si-OH), os quais irão se condensar para a formação da rede (Rozenberg; Nishio; Steiner, 1999).

Todos os reagentes necessários para a síntese foram adicionados um em seguida do outro, ou seja, adicionou-se dióxido de titânio, PDMS, APTMS ou CPTMS, solvente e catalisador. Com exceção do dióxido de titânio, qual era sólido, todos os demais reagentes eram líquidos. Quando todos esses reagentes foram adicionados, no primeiro momento, observou-se uma solução líquida um pouco pastosa que, ao passar o tempo, com a agitação, essa solução tornou-se mais densa. Por fim, quando notou-se que o agitador não conseguia mais agitar a solução, pois a mesma estava muito densa, indício de que os grupos silanóis começaram a se condensar, ou seja, começou a ocorrer a reticulação, a Figura 4 ilustra esta etapa de condensação e funcionalização da rede polimérica.

Em seguida, esta solução densa foi transferida para uma placa de petri de teflon e colocada em estufa a 80°C por 24 horas. Etapa esta que foi necessária para realizar a cura, ou seja, completando a condensação dos grupos silnóis, formando a rede polimérica. Ao final dessas 24 horas, nota-se um material sólido homogêneo.

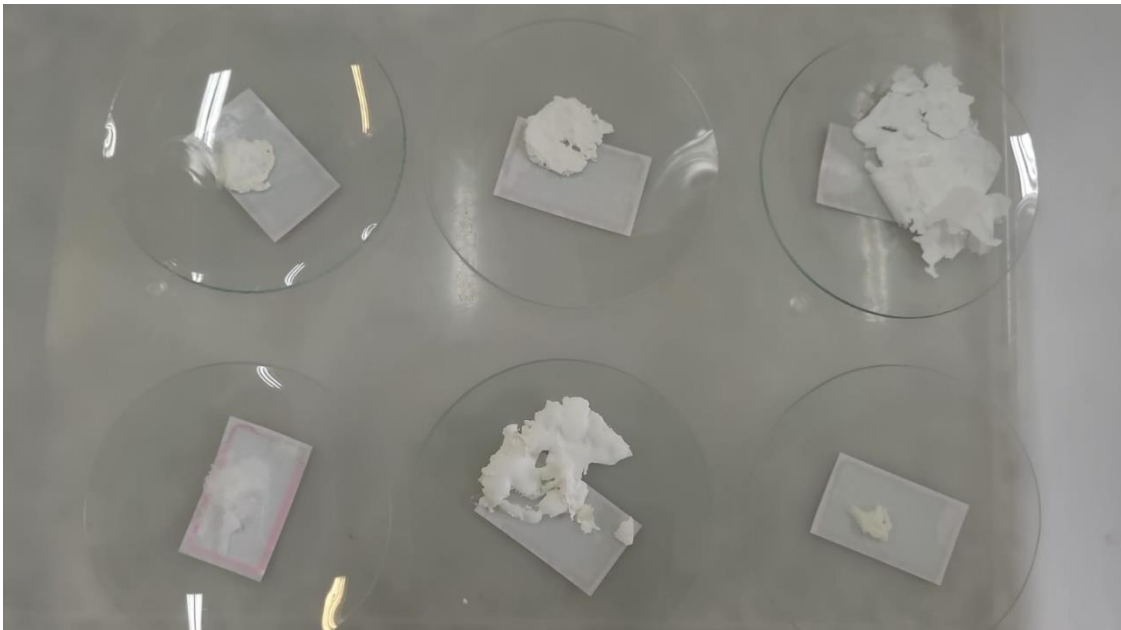
Após esta etapa da cura, realizou-se a lavagem dos materiais por 12 dias com água destilada em temperatura ambiente. Esta etapa foi importante, pois eliminou-se impurezas e resíduos de reagentes que não haviam sido reticulados, ou seja, purificando o material.

No final desses 12 dias, os materiais foram colocados em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas, com a finalidade de retirar toda a umidade adquirida no processo de lavagem, restando

apenas o material purificado, a rede polimérica a base de PDMS funcionalizada com grupo amino contendo dióxido de titânio.

Por fim, as redes poliméricas obtidas, utilizando a metodologia descrita acima, apresentavam uma textura de borracha em forma de filmes, uma estrutura sólida e uma coloração branca, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 - Redes poliméricas sintetizadas.



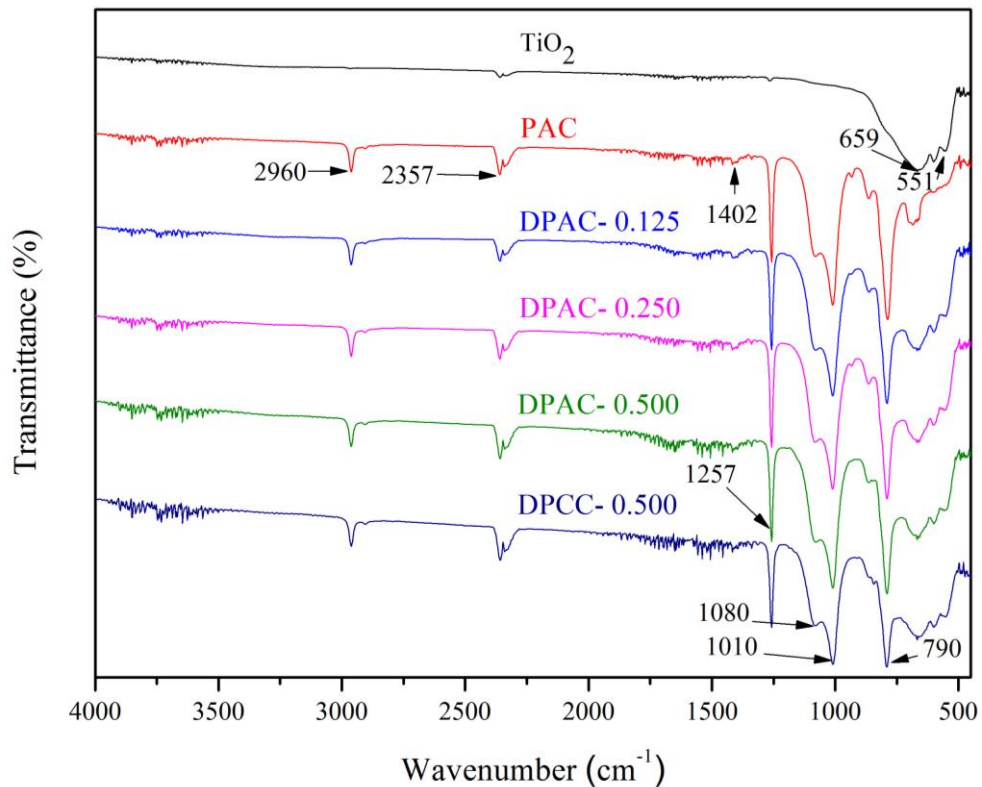
Fonte: Do autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas para os cinco materiais, bem como, para o dióxido de titânio precursor. Os espectros dessas redes poliméricas estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Resultados de espectroscopia na região do infravermelho.



Fonte: Do autor.

As redes poliméricas apresentam uma banda em 2960 cm^{-1} , a qual está atribuída ao modo de vibração do estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H em $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (Bruni *et al.*, 1999).

A banda em 1402 cm^{-1} refere-se a deformação angular do grupo amino (N-H), no entanto, além de apresentar uma baixa intensidade, também está localizada em uma faixa de ruídos. A baixa intensidade está relacionada à menor concentração de APTMS nas amostras em relação a quantidade de PDMS adicionada (Peña Alonso; Rubio; Rubio, 2005).

As bandas 1257 cm^{-1} e 790 cm^{-1} correspondem as deformações das ligações Si-C do grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, referente a deformação simétrica CH_3 e CH_3 rocking em $\text{Si}-\text{CH}_3$, estas bandas indica que o PDMS está ligado covalentemente nas estruturas das redes poliméricas. Já em 1080 cm^{-1} e 1010 cm^{-1} as bandas correspondem as vibrações das ligações Si-O-Si, sendo os estiramentos simétricos e assimétricos respectivamente (Lancastre *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2010).

Por fim, as bandas características do dióxido de titânio podem ser observadas entre 500 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , essas estão relacionadas, provavelmente, à vibrações das ligações Ti-O e Ti-

O-Ti dos octaedros do dióxido de titânio em sua fase anatase, na qual compartilham faces da rede estrutural de TiO_2 (Fleaca *et al.*, 2015). Além disso, a banda em 2357 cm^{-1} , de intensidade moderada, está relacionada às vibrações do grupo hidroxila da água, a qual está adsorvida na superfície dos materiais (Fleaca *et al.*, 2015).

Nos espectros obtidos, não foi observada diferença das bandas entre os materiais sintetizados e pode-se notar que todas as bandas características do PDMS, do grupo amino e do dióxido de titânio foram constatadas. As bandas predominantes nos espectros são aquelas atribuídas ao PDMS, o qual é o componente em maior proporção em todas as redes poliméricas.

A Tabela 2 mostra os valores obtidos pelas análises de IV para as redes sintetizadas e para o dióxido de titânio precursor.

Tabela 2 - Principais atribuições de FTIR para TiO_2 precursor, PAC, DPAC-0,125, DPAC-0,250, DPAC-0,500 e DPCC-0,500.

Grupo funcional	Tipo de vibração	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade
C-H	Estiramento assimétrico.	2960	Fraca
N-H	Deformação angular simétrica da ligação NH_2 .	1562	Fraca
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	Deformação angular simétrica.	1257 e 790	Forte
Si-O-Si	Estiramento vibracional.	1080 e 1010	Forte
Ti-O e Ti-O-Ti	Estiramento vibracional assimétrico.	700 e 500	Médio
Ti-OH	Estiramento vibracional do grupo OH.	2357	Médio

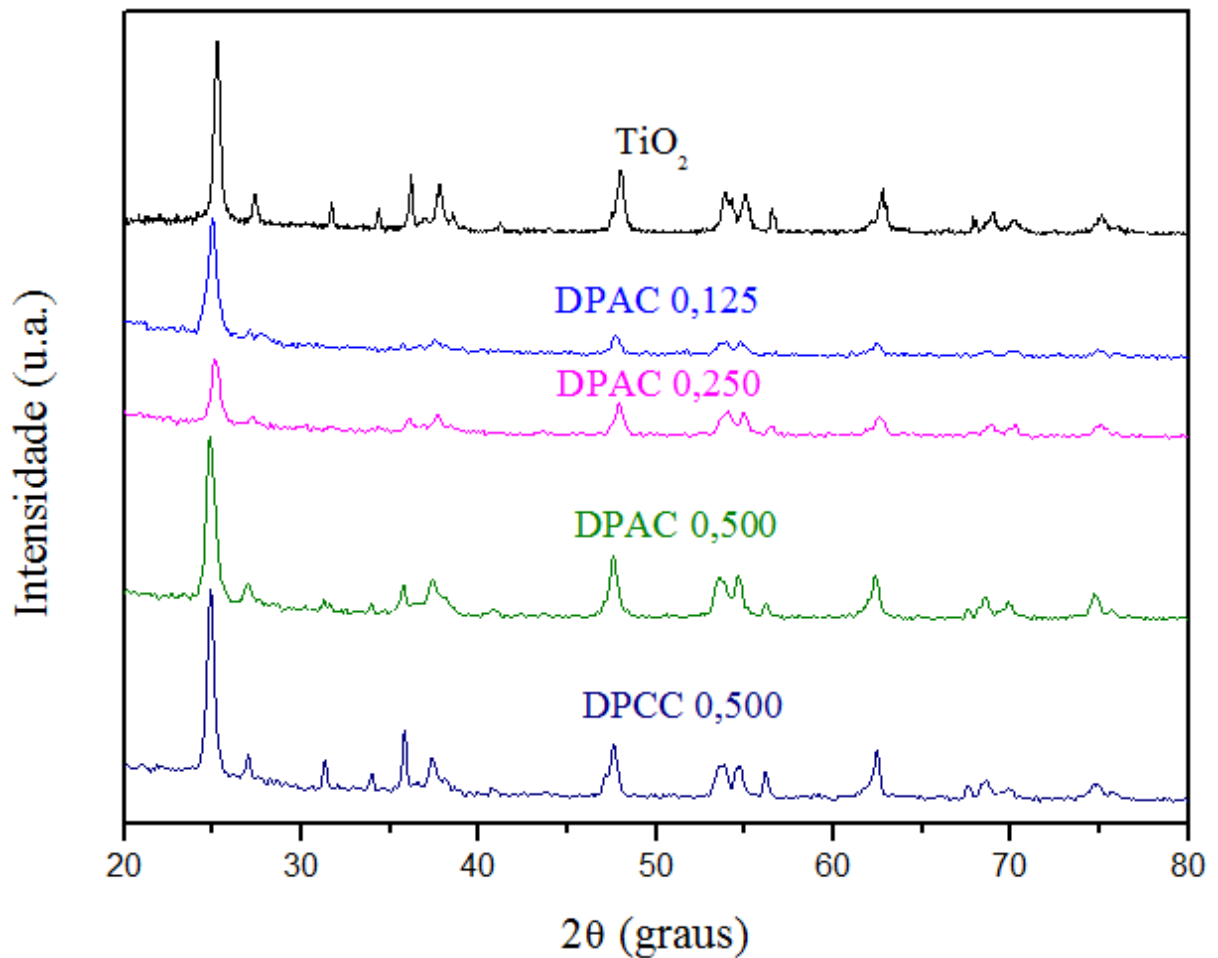
Fonte: Do autor.

5.2.2 Difração de Raios-X

A análise por difração de Raios-X foi utilizada para verificar quais as estruturas cristalinas do dióxido de titânio estão predominantes tanto nos materiais, quanto no dióxido de titânio precursor, a fim de se obter uma máxima atividade fotocatalítica na degradação do corante.

A Figura 11 apresenta os difratogramas de Raios X dos materiais preparados, bem como do dióxido de titânio precursor.

Figura 11 - Difrações de raio-x do TiO₂ precursor, PAC, DPAC - 0,125, DPAC - 0,250, DPAC - 0,500 (D) e DPCC - 0,500 (F).



Fonte: Do autor.

Foi observada a fase anatase em todos os difratogramas, pois apresentam picos característicos desta fase em ângulos de direção 2θ em $25,3^\circ$, $37,8^\circ$, $47,9^\circ$, $54,8^\circ$, $62,6^\circ$ e $68,7^\circ$, sendo o pico principal pico desta fase o $25,3^\circ$, o qual apresenta maior intensidade. (Kao *et al.*, 2012).

Analisando os difratogramas dos materiais, pode-se observar que conforme aumentou a quantidade de dióxido de titânio, a amplitude dos picos da fase anatase e rutilo também aumentaram, ou seja, isto indica que a quantidade de semiconductor aumentou como era o esperado (De Oliveira Pereira *et al.*, 2019; Filippo *et al.*, 2015).

Ainda, ao analisar o difratograma do dióxido de titânio precursor, pode-se observar que a fase cristalina predominante é a anatase, mesmo contendo alguns picos referentes ao rutilo.

Do mesmo modo, nos materiais sintetizados, pode-se observar o mesmo comportamento, ou seja, o pico da fase anatase prevaleceu em relação ao rutilo (Costa *et al.*, 2006).

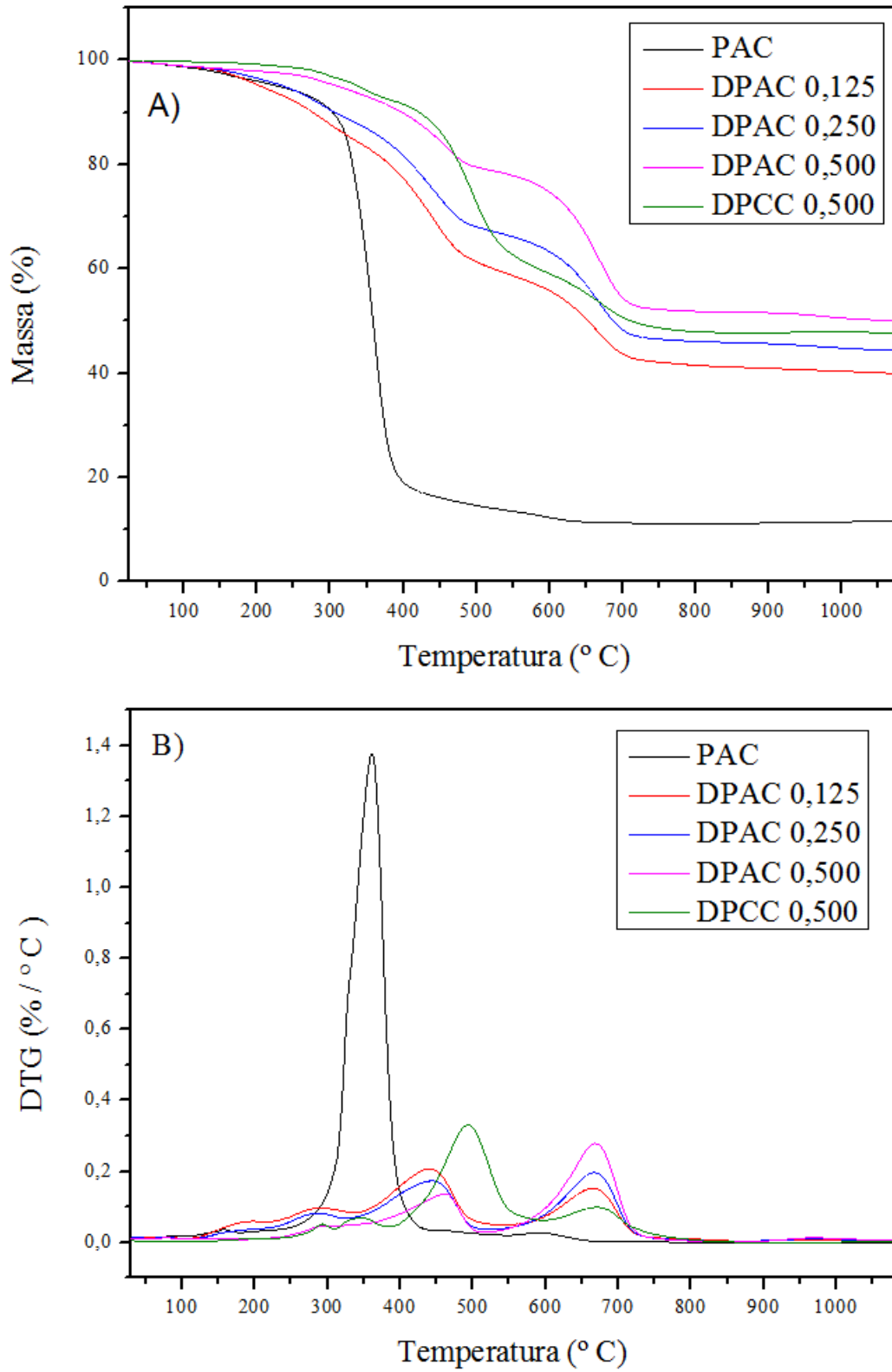
5.2.3 Análise Termogravimétrica

Foram realizadas análises termogravimétricas dos materiais com a finalidade de verificar sua estabilidade térmica e perfil de decomposição.

Durante o processo de aquecimento de polímeros, é possível obter informações cruciais sobre suas estruturas internas. À medida que a temperatura aumenta, as moléculas do polímero podem sofrer rupturas em suas ligações químicas, um fenômeno conhecido como decomposição térmica. Essa decomposição ocorre quando a energia térmica fornecida ao material é suficiente para superar a energia de ligação entre os átomos, resultando na quebra dessas ligações. Esse processo de ruptura molecular é frequentemente detectado por uma diminuição na massa do material, já que os fragmentos menores ou produtos voláteis gerados podem escapar do sistema, levando à perda de massa observada (Lucas; Soares; Monteiro, 2001).

Analisando os gráficos termogravimétricos TG (A) e DTG (B) dos materiais, DPAC - 0,125, DPAC -0,250 e DPAC - 0,500, DPCC – 0,500 e PAC na Figura 12, um perfil semelhante foi observado, exceto pela porcentagem de resíduos obtidos ao final do processo de aquecimento.

Figura 12 - Curvas termogravimétricas (A) e DTG (B) obtidas para os materiais sintetizados.



Fonte: Do autor.

Na Figura 12 A, observou-se duas perdas de massa para PAC. Até 220°C não há uma perda significativa de massa, sendo uma perda de apenas de 8,5%. Este pequeno evento térmico está associado a liberação de água e solvente presentes na superfície do material. Já a segunda perda, uma perda maior, na faixa de temperatura de 250 a 400 °C, chegando a uma perda de 78% da sua massa inicial, evento este que está relacionado a decomposição térmica do PDMS, produzindo oligômeros cíclicos voláteis (Chuang *et al.*, 2008), gerando apenas 11,62% de resíduo, ou seja, praticamente o material todo se degradou. Além disso, observando este mesmo material na Figura 13 B, nota-se que sua temperatura máxima, onde ocorreu a degradação do PDMS foi de 359°C.

Na Figura 12 A, observa-se que para os materiais DPAC – 0,125, DPAC – 0,250, DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500, ocorrem três perdas de massa conforme a temperatura aumenta. A primeira perda, até aproximadamente 300°C, está relacionada a saída das moléculas de água e de solvente adsorvidas na superfície do material (Qu *et al.*, 2008). As outras duas perdas, entre 400 e 700°C, estão relacionadas, principalmente, à decomposição térmica do PDMS, produzindo oligômeros cíclicos voláteis, observando que não ocorre a degradação do dióxido de titânio até a temperatura estudada, neste caso, até 1100°C (Yang *et al.*, 2015).

De acordo com a Figura 12 B, consegue-se notar esta decomposição do PDMS pelos dois picos observados. O primeiro pico está relacionado à essa primeira decomposição do PDMS formando oligômeros cíclicos voláteis. Já o segundo pico, está associado à degradação do restante da cadeia, incluindo as cadeias laterais e fragmentos com maior densidade de reticulação, os quais restringem a mobilidade das cadeias, prejudicando os rearranjos intra e inter-cadeias (Camino; Lomakin; Lagueard, 2002; Camino; Lomakin; Lazzari, 2001; Schiavon *et al.*, 2002). O dióxido de titânio pode ter dificultado os rearranjos da matriz do PDMS, mudando seu mecanismo de degradação. Isso fica evidente quando comparamos as curvas obtidas para os materiais contendo dióxido de titânio para aquele que não possui o catalisador, PAC. A rede polimérica que não possui dióxido de titânio apresenta apenas a degradação térmica do PDMS, evidente, além de que, os resíduos obtidos para os materiais que possuem dióxido de titânio são maiores do que aquele sem o catalisador.

De acordo com os gráficos obtidos, o teor residual dos materiais foram, 39,9% para DPAC - 0,125, 44,3% para DPAC - 0,250 e 49,9% para DPAC - 0,500, 47,7% para DPCC – 0,500 e 11,7% para PAC. Ou seja, nota-se que o resíduo aumentou conforme a quantidade de dióxido de titânio aumentou, logo, nota-se que a reticulação das redes poliméricas aumentou devido a influência do dióxido de titânio no mecanismo de decomposição térmica do PDMS. Desse modo, a quantidade de resíduo gerado está relacionada com a reticulação da rede, ou

seja, quanto mais reticulada estiver, mais resistência térmica terá e maior a quantidade de resíduo gerado. Uma explicação é que o TiO_2 impede que ocorram rearranjos, tanto intercadeias, quanto intracadeias, sendo assim, não ocorre uma degradação térmica total (Prado *et al.*, 2008; Schiavon *et al.*, 2002). Portanto, neste sentido, a rede polimérica mais estável seria a DPAC - 0,500, seguida por DPCC - 0,500 e os demais materiais com menor quantidade de dióxido de titânio (Yang *et al.*, 2015).

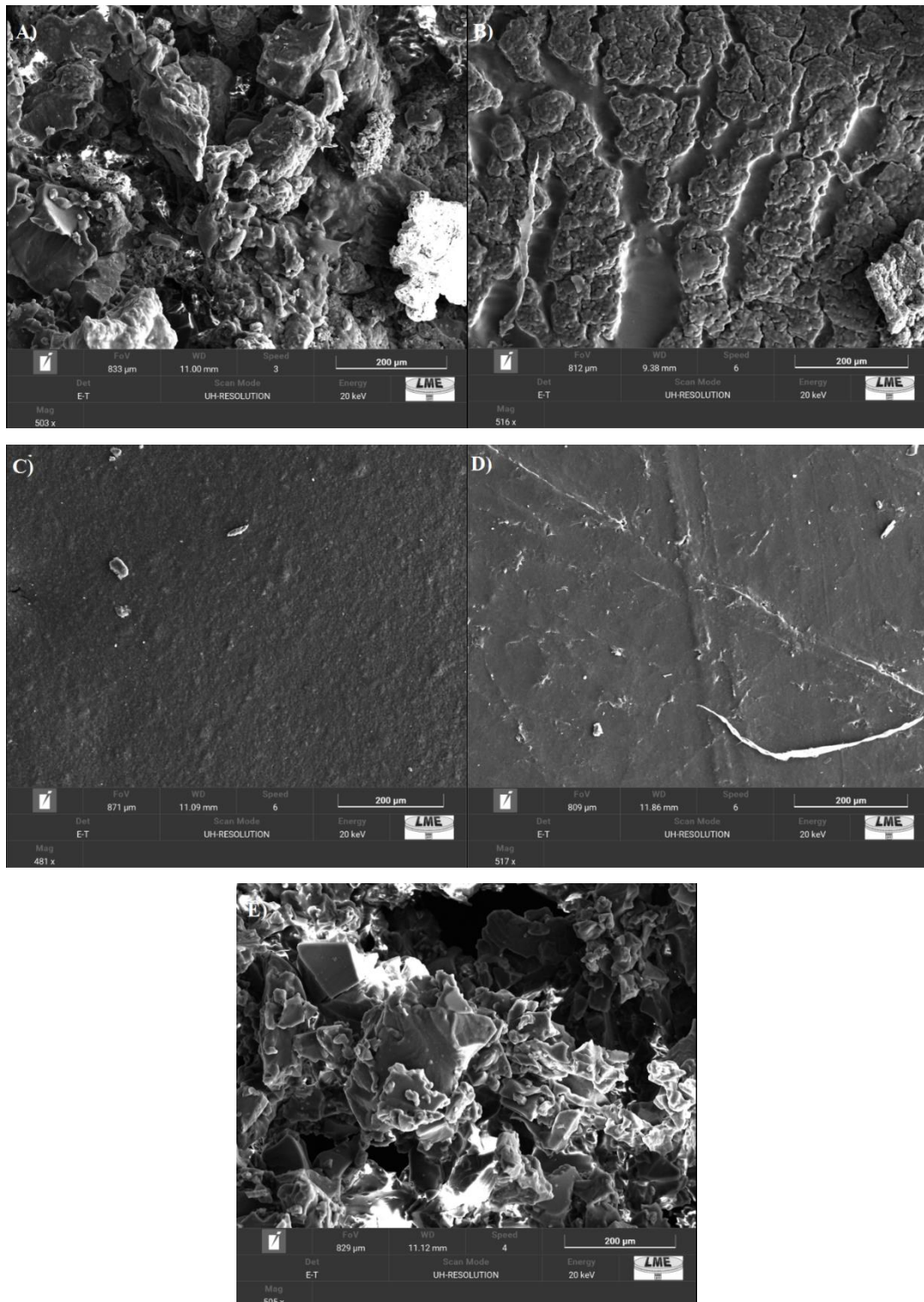
Dessas porcentagens totais de resíduos, o percentual de dióxido de titânio nos materiais foi de 28,2% para DPAC – 0,125, 32,6% para DPAC – 0,250, 38,2% para DPAC – 0,500 e de 36% para DPCC – 0,500.

Em relação ao gráfico da DTG. Figura 12 B, nota-se uma semelhança entre os materiais, ou seja, todos apresentam dois picos, com exceção do PAC. Com a adição do dióxido de titânio, este elevou a temperatura de decomposição do PDMS, ou seja, para o material sem o catalisador, sua temperatura de decomposição foi de aproximadamente 349°C , já para os materiais com dióxido de titânio essa temperatura foi maior do que o esperado de acordo com a explicação citada anteriormente. Portanto, essa maior temperatura de decomposição indica que houve a reticulação, os grupos silanóis foram totalmente hidrolisados, formando a rede, indicando que não houve separação de fases (Pathak; Sharma; Khanna, 2009; Shukla *et al.*, 2004).

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A morfologia dos materiais sintetizados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas por MEV para os materiais DPAC – 0,125, DPAC – 0,250, DPAC – 0,500, DPCC – 0,500 e PAC são apresentadas na Figura 13, com ampliação de 500x.

Figura 13 - Imagens do MEV para os materiais DPAC – 0,125 (A), DPAC – 0,250 (B), DPAC – 0,500 (C), DPCC – 0,500 (D) e PAC (E).



Fonte: Do autor.

De acordo com as imagens, consegue-se observar uma diferença na morfologia dos materiais. Diante da Figura 13 E), material que não possui dióxido de titânio, observa-se uma

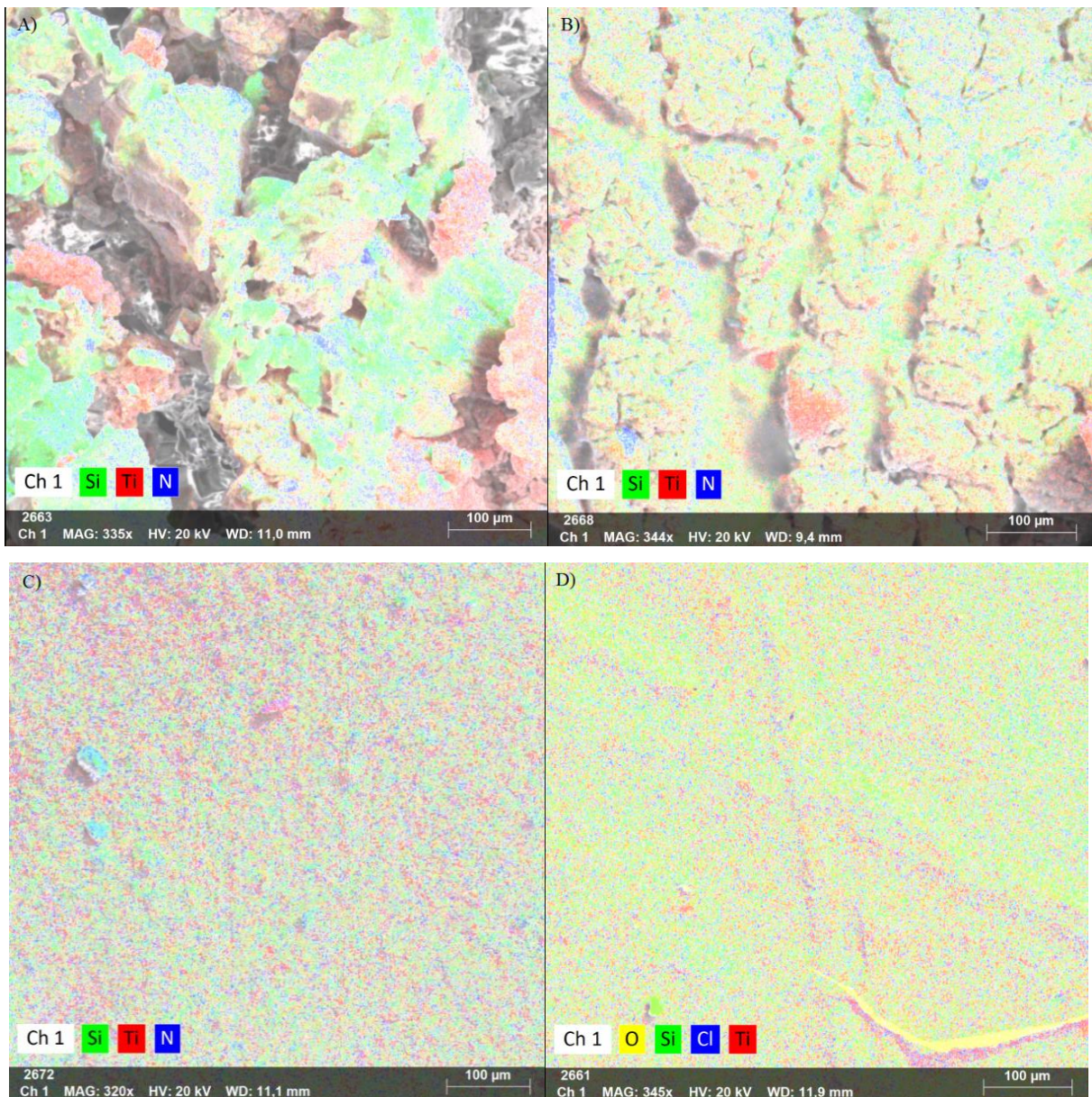
estrutura totalmente lisa, amorfa, sem cavidades, conforme pode ser observado no trabalho de Waheed e colaboradores (Waheed *et al.*, 2017).

Nos demais materiais, observou-se que mesmo adicionando dióxido de titânio, manteve-se as características do PDMS, ou seja, uma estrutura lisa. No entanto, conforme aumentou a quantidade de dióxido de titânio em pó adicionado nas redes, notou-se que o mesmo gera um efeito de reforço na matriz do PDMS, evidenciado pela ausência de fissuras ou aspecto quebradiço dos materiais DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500. Desse modo, foi possível observar que os materiais que possuem maior quantidade de dióxido de titânio são mais homogêneos, pois o PDMS estabiliza as partículas de dióxido de titânio não possibilitando sua agregação (Ding *et al.*, 2022; Nakata; Fujishima, 2012). Desta forma, a atividade fotocatalítica desses materiais é maior do que aqueles que tiveram agregação das partículas do dióxido de titânio (Ding *et al.*, 2022), pois uma rede polimérica mais homogênea permite que as partículas de dióxido de titânio estejam mais facilmente dispersas no material, tendo um maior contato com a água contendo o corante, logo, apresentará uma maior atividade fotocatalítica do que aqueles materiais que apresentam aglomerados de dióxido de titânio, pois não são todas as porções desse material que irão apresentar o catalisador, apenas as porções com os aglomerados, portanto, não terá uma atividade fotocatalítica eficiente (Nakata; Fujishima, 2012).

Esta informação a respeito da maior atividade fotocatalítica daqueles materiais mais homogêneos, em que as partículas de dióxido de titânio não estão agregadas, corroboram com os resultados obtidos neste trabalho. Os materiais DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500 apresentaram uma atividade fotocatalítica maior do que os materiais DPAC – 0,125 e DPAC – 0,250, os quais apresentaram uma atividade menor.

Essa homogeneidade pode ser observada com o auxílio da técnica espectroscópica de energia dispersiva (EDS), que é uma análise qualitativa dos elementos presentes na superfície do material. A Figura 14 apresenta o mapeamento desses elementos na superfície desses materiais mostrados na Figura 13.

Figura 14 - Imagens obtidas por EDS para os materiais DPAC – 0,125 (A), DPAC – 0,250 (B), DPAC – 0,500 (C) e DPCC – 0,500 (D).



Fonte: Do autor.

Conforme o mapeamento, pode-se notar que as redes poliméricas DPAC -0,500 e DPCC – 0,500, apresentam uma maior conformidade na distribuição entre os átomos presentes em sua superfície, desse modo, o fotocatalisador, dióxido de titânio, terá uma interação maior com o corante a ser degradado, resultando em uma atividade fotocatalítica maior. Já nas redes poliméricas DPAC – 0,125 e DPAC – 0,250, observa-se estruturas diferentes, não homogêneas, onde ocorreu aglomeração de dióxido de titânio, logo, uma dificuldade maior do dióxido de

titânio interagir com o corante, o que deve resultar em uma eficiência baixa de degradação (Nakata; Fujishima, 2012).

Portanto, A homogeneidade do material sintetizado foi superior, especialmente nas amostras com maior concentração de TiO_2 , resultando em uma maior eficiência fotocatalítica em comparação aos materiais citados no Quadro 3. O PDMS estabilizou as partículas de TiO_2 , evitando a agregação e melhorando a atividade fotocatalítica, o que destaca a eficácia do material desenvolvido neste estudo.

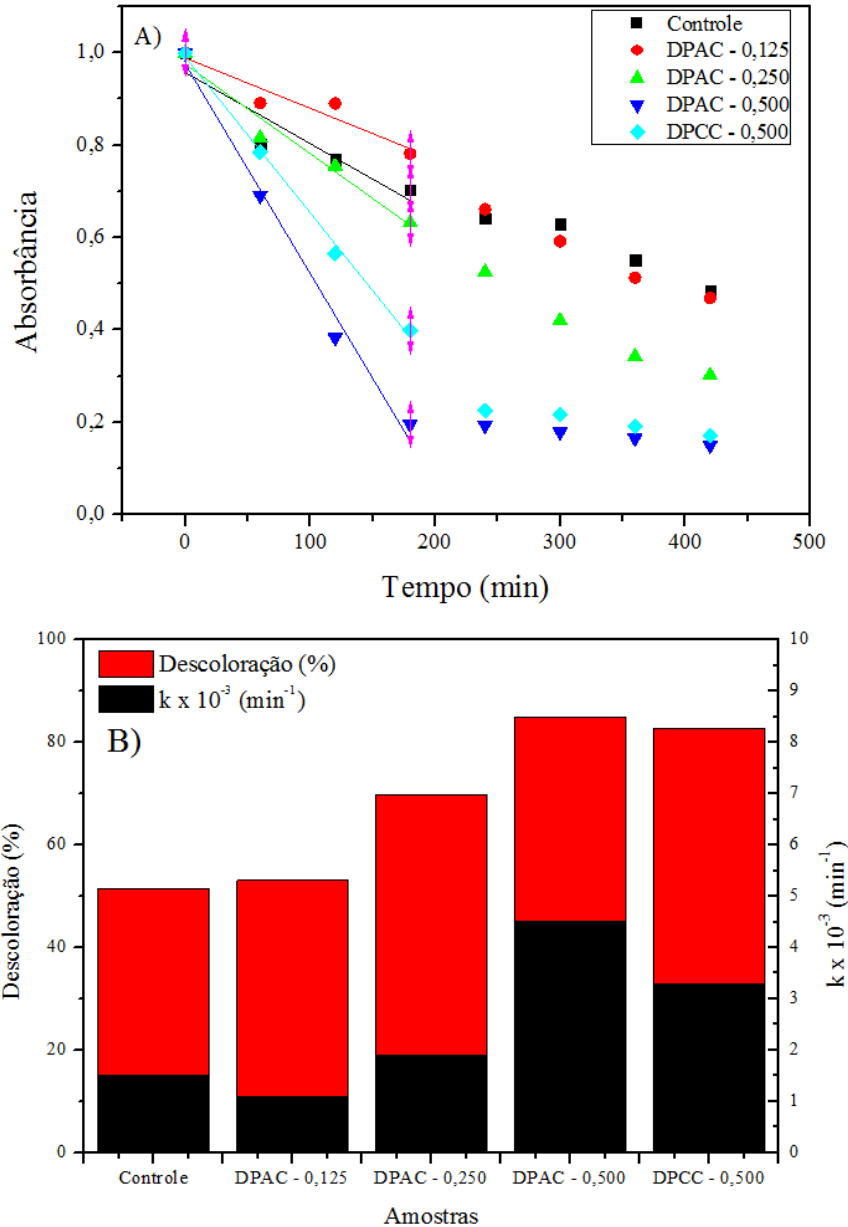
5.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZUL DE METILENO

Para avaliar o potencial de degradação dos materiais sintetizados, fez-se um estudo da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, utilizando radiação UV-C. As leituras das concentrações das soluções após a irradiação foram feitas utilizando o espectrofotômetro ultravioleta visível, no comprimento de onda de 665 nm, como mostra a literatura (Panizza *et al.*, 2007). Fez-se a leitura neste comprimento de onda, pois este pico está associado aos grupos cromóforos da molécula, o qual atribui cor a mesma, logo, conforme a intensidade deste pico diminuía, sinalizava que o grupo cromóforo estava sendo degradado.

As reações de fotocatalise foram feitas em um reator com incidência de radiação UV-C. O teste foi realizados tanto para os materiais que continha dióxido de titânio, DPAC – 0125, DPAC – 0,250, DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500 quanto para uma solução controle, que continha apenas o azul de metileno.

A Figura 15 A mostra a fotocatalise após 420 minutos sob irradiação UV-C dos materiais sintetizados e da solução controle. Já a Figura 15 B mostra a porcentagem de descoloração e a cinética da reação.

Figura 15 - (A) Reações de fotocatalise; (B) Porcentagem de descoloração e constante cinética.



Fonte: Do autor.

Na Figura 15 A, é possível notar um perfil linear entre os resultados obtidos, o que sugere uma cinética de pseudo-ordem zero. Como as reações realizadas com os fotocatalisadores DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500 descolorem cerca de 80% do azul de metileno em 110 e 130 minutos, respectivamente, e depois esta porcentagem estabiliza, as constantes de velocidade (k) de todas as reações foram calculadas até 180 minutos de reação. Os valores de k foram obtidos pelo coeficiente angular da reta. Isto foi possível, pois até os 180 minutos o

gráfico apresentou resultados lineares, sugerindo uma cinética de pseudo ordem zero, permitindo que a constante de velocidade de degradação fosse calculada utilizando o coeficiente angular da reta.

A Tabela 3 mostra o resultado dos coeficientes angulares e a taxa de descoloração de cada material, bem como da solução controle.

Tabela 3 - Coeficientes angulares e porcentagem de descoloração de cada material e da solução controle.

Material	Coefficiente angular	Descoloração (%)
DPAC – 0,125	$1,1 \times 10^{-3}$	53,06
DPAC – 0,250	$1,9 \times 10^{-3}$	69,82
DPAC – 0,500	$4,5 \times 10^{-3}$	85,01
DPCC – 0,500	$3,3 \times 10^{-3}$	82,82
Controle	$1,5 \times 10^{-3}$	51,47

Fonte: Do autor.

Pode-se observar, a partir das constantes de velocidades que a atividade fotocatalítica aumentou com o teor de dióxido de titânio adicionado. No entanto, comparando a eficiência da amostra DPAC – 0,125 e da solução controle, nota-se que a fotólise foi mais rápida nos primeiros 110 minutos de reação, no entanto o resultado final foi muito semelhante. Para os demais materiais, observou-se uma degradação maior do que a solução controle. Os materiais que apresentaram a maior quantidade de dióxido de titânio também apresentou uma maior velocidade de degradação, como foi observado.

Na figura 15 B, também mostra a porcentagem de degradação dos materiais. Nota-se, também, que quanto maior a quantidade de catalisador adicionado, maior a porcentagem de degradação, onde os fotocatalisadores DPAC- 0,500 e DPCC – 0,500, descoloriram cerca de 85,01 e 82,82 % respectivamente em apenas 110 minutos de reação. Por outro lado, os fotocatalisadores DPAC – 0,125 e DPAC – 0,250 descoloriram somente 59,06 e 69,82 respectivamente.

A melhor eficiência do fotocatalisador DPAC – 0,500 em relação ao DPCC – 0,500, certamente está relacionada ao maior teor de TiO_2 presente nesta amostra, conforme dados obtidos por análise térmica. Outro fator que pode explicar esta melhor eficiência é a quantidade de partículas de TiO_2 expostas na superfície do polímero.

Os resultados obtidos na degradação do corante azul de metileno utilizando o material sintetizado neste trabalho mostrou uma eficiência de 85,01% para DPAC – 0,500 e de 82,82%

para DPCC – 0,500, o que representa uma melhor taxa de degradação do que o trabalho de Shao *et al.* (2019) que relatou uma degradação de no máximo 70% em condições similares. Essas diferenças podem ser atribuídas à maior homogeneidade e estabilidade proporcionadas pelo suporte de PDMS, os quais foram fatores determinantes para o desempenho superior observado.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou a síntese de uma rede polimérica à base de PDMS funcionalizada com grupo amino e cloro contendo dióxido de titânio de uma maneira simples, de baixo custo em apenas uma etapa, ou seja, adicionando todos os reagentes juntos, sem nenhum tratamento prévio.

Os dados da espectroscopia na região do infravermelho permitiram mostrar as bandas características do PDMS, bem como do grupo amino e do dióxido de titânio, concluindo que, a rede polimérica foi sintetizada como planejado.

A difração de raios-x permitiu detectar que a fase cristalina anatase do dióxido de titânio é predominante, desse modo, apresentando uma melhor atividade catalítica.

A análise termogravimétrica (TG) mostrou a estabilidade térmica dos materiais sintetizados, bem como os resíduos gerados, concluindo que a rede polimérica DPAC - 0,500 possui maior estabilidade que as demais, pois a que mais gerou resíduos após o aquecimento e, também a que precisou de uma temperatura maior de decomposição do PDMS.

Com o auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o EDS, foi capaz de verificar a morfologia dos materiais. DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500 apresentaram uma maior atividade fotocatalítica que os demais, isso se deve provavelmente a distribuição homogênea do dióxido de titânio na rede, aumento da superfície de contato com o corante gerou uma maior taxa de descoloração.

Por fim, ao realizar o teste de degradação do azul de metileno, observou-se que de todos os materiais, o que possuía a maior efetividade foi o DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500, resultado que era o esperado, pois ambos são os que possuem maior quantidade de catalisador em comparação aos demais. Foi possível, também, verificar a cinética de reação desses materiais, concluindo que DPAC – 0,500 e DPCC – 0,500 foram os que apresentaram uma constante cinética maior.

Os resultados obtidos mostram que a obtenção de fotocatalisadores flutuantes a base de TiO_2 e PDMS funcionalizado é possível de ser realizada e sua aplicação para tratamento de efluentes contaminados com matéria orgânica pode ser uma realidade, uma vez que este tipo de fotocatalisador reduz custos operacionais e possibilita a recuperação e reutilização dos fotocatalisadores.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, I.; KAN, C.; YAO, Z. Reactive Blue-25 dye/TiO₂ coated cotton fabrics with self-cleaning and UV blocking properties, **Cellulose**, [S. l.], v. 26, n. 4, p. 2821–2832, 23 Mar. 2019.
- ALSHEHRI, M. *et al.* Synthesis, characterization and band alignment characteristics of NiO/SnO₂ bulk heterojunction nanoarchitecture for promising photocatalysis applications, **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 757, p. 161–168, Aug. 2018.
- AMETA, S. C.; AMETA, R. **Advanced oxidation processes for waste water treatment**. [S. l.]: Emerging Green Chemical Technology, 2018.
- ARAÚJO, B. A. *et al.* Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes da produção de membranas: revisão de literatura, **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. e27210414253, 10 abr. 2021.
- ARCANJO, G. S. *et al.* Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent, **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 211, p. 154–163, Apr. 2018.
- ARKLES, B. Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification, **Gelest Inc**, [S. l.], v. 215, p. 547–1015, 2011.
- ARORA, R. Adsorption of heavy metals—a review, **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 4745–4750, 2019.
- ASSIS, G. C. DE. **Avaliação da atividade fotocatalítica de heterojunções de óxidos SnO₂/MoO₃ e TiO₂/SnO₂: aplicação na degradação do azul de metileno e em conversão de sorbitol**. Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2021.
- AYOUBI-FEIZ, B. *et al.* Preparation and application of α -Fe₂O₃/TiO₂/activated charcoal plate nanocomposite as an electrode for electrosorption-assisted visible light photoelectrocatalytic process, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S. l.], v. 395, p. 440–448, dez. 2014.
- BADVI, K.; JAVANBAKHT, V. Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles, **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 280, p. 124518, Jan. 2021.
- BALAKRISHNAN, A.; APPUNNI, S.; GOPALRAM, K. Immobilized TiO₂/chitosan beads for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 161, p. 282–291, Oct. 2020.
- BALU, S. *et al.* Recent development on core-shell photo(electro)catalysts for elimination of organic compounds from pharmaceutical wastewater, **Chemosphere**, [S. l.], v. 298, p. 134311, July 2022.

BARROS, F. C. de F. *et al.* **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017.

BAUR, W. H. Atomabstände und bindungswinkel im brookit, TiO_2 , **Acta Crystallographica**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 214–216, 1 März 1961.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, **Inorganic Chemistry Communications**, [S. l.], v. 115, p. 107891, May 2020.

BERTRAM, J. R.; NEE, M. J. A buoyant, microstructured polymer substrate for photocatalytic degradation applications, **Catalysts**, [S. l.], v. 8, n. 10, p. 482, 22 Oct. 2018.

BLAŽEKA, D. *et al.* Photodegradation of methylene blue and rhodamine b using laser-synthesized ZnO nanoparticles, **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 19, p. 4357, 30 Sept. 2020.

BORBA, C. E. *et al.* Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado, **Engevista**, [S. l.], v. 14, n. 2, 14 Oct. 2011.

BRUNI, S. *et al.* IR and NMR study of nanoparticle-support interactions in a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposite prepared by a Sol-gel method, **Nanostructured Materials**, [S. l.], v. 11, n. 5, p. 573–586, Aug. 1999.

CALZADA, L. A. *et al.* TiO_2 , SnO_2 and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue, **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 285, p. 247–258, Sept. 2019.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAGEARD, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms, **Polymer**, [S. l.], v. 43, n. 7, p. 2011–2015, Mar. 2002.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAZZARI, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects, **Polymer**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 2395–2402, Mar. 2001.

CARP, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, **Progress in Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

CESAR, A. G. S. *et al.* Educação ambiental: contribuições do ensino superior no desenvolvimento regional sustentável do Vale do Mamanguape/PB. **Revista Educacional Interdisciplinar**, [S. l.], v. 11, p. 25–49, 15 Dec. 2022.

CHAIRUNGSRI, W. *et al.* Direct dye wastewater photocatalysis using immobilized titanium dioxide on fixed substrate, **Chemosphere**, [S. l.], v. 286, p. 131762, Jan. 2022.

CHENG, Y. *et al.* The effect of calcination temperature on the structure and activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite catalysts derived from titanium sulfate and fly ash acid sludge, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 554, p. 81–85, Oct. 2018.

CHENG, Y. *et al.* In situ electrochemical reduced Au loaded black TiO₂ nanotubes for visible light photocatalysis, **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 901, p. 163562, Apr. 2022.

CHOI, S.-J. *et al.* A Polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water, **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 3, n. 12, p. 4552–4556, 28 Dec. 2011.

CHUANG, F.-S. *et al.* Thermal degradation of poly(siloxane-urethane) copolymers, **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 93, n. 10, p. 1753–1761, Oct. 2008.

COSTA, A. C. F. M. *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂, **Cerâmica**, [S. l.], v. 52, n. 324, p. 255–259, dez. 2006.

COSTA, L. Utilização de biocarvão e processos oxidativos avançados para remoção do propranolol de efluentes aquosos simulados, **Revista Virtual de Química**, [S. l.], p. 295–312, jan. 2018.

CROMER, D. T.; HERRINGTON, K. The structures of anatase and rutile, **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 77, n. 18, p. 4708–4709, 1 Sept. 1955.

CUNHA, A. L. X. *et al.* Tratamento físico-químicos de efluente têxtil utilizando sulfato de alumínio, carvão ativado e Moringa Oleífera (*Moringa moringa*(L.)), **Revista GEAMA**, [S. l.], p. 47–55, dez. 2019.

DAIDECHE, K. *et al.* Influence of deposition potential on the electrochemical growth and photocatalysis performance of SnO₂ nanostructures, **Inorganic Chemistry Communications**, [S. l.], v. 147, p. 110154, Jan. 2023.

DE ARAÚJO, K. S. *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater, **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 387, 15 Apr. 2016.

DE GIVENCHY, E. T. *et al.* fabrication of superhydrophobic PDMS surfaces by combining acidic treatment and perfluorinated monolayers, **Langmuir**, [S. l.], v. 25, n. 11, p. 6448–6453, 2 June 2009.

DE OLIVEIRA PEREIRA, L. *et al.* Preparation of magnetic photocatalysts from TiO₂, activated carbon and iron nitrate for environmental remediation, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 382, p. 111907, Sept. 2019.

DE PAOLI, F.; VOLINSKY, A. A. Obtaining full contact for measuring polydimethylsiloxane mechanical properties with flat punch nanoindentation, **MethodsX**, [S. l.], v. 2, p. 374–378, 2015.

DEMIREL, G. *et al.* An ab initio study of 3-aminopropyltrimethoxysilane molecule on Si(111)-(1×1) surface, **Surface Science**, [S. l.], v. 601, n. 18, p. 3740–3744, Sept. 2007.

DERIKVANDI, H.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Synergistic effect of p-n heterojunction, supporting and zeolite nanoparticles in enhanced photocatalytic activity of NiO and SnO₂, **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 490, p. 314–327, Mar. 2017.

DEWIL, R. *et al.* New perspectives for advanced oxidation processes, **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 195, p. 93–99, June 2017.

DIN, M. I. *et al.* Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review, **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 298, p. 126567, May 2021.

DING, X. *et al.* Photocatalytic TiO₂/PDMS coating to drive self-cleaning: a facile approach for anti-stain silicone rubber surfaces, **Polymer Bulletin**, [S. l.], v. 79, n. 8, p. 6431–6444, 8 Aug. 2022.

DINH, V.-P. *et al.* Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium from aqueous solution onto pomelo fruit peel, **RSC Advances**, [S. l.], v. 9, n. 44, p. 25847–25860, 2019.

DOS SANTOS, M. P. *et al.* Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)-schiff base, a new polymeric network and its adsorbent capability for copper ions from ethanol, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 398, p. 1–8, Mar. 2012.

DU, Y. *et al.* Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxydisulfate activation and degradation of organic pollutants, **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 308, p. 58–66, May 2016.

EL-NAHHAL, I. M.; EL-ASHGAR, N. M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications, **Journal of Organometallic Chemistry**, [S. l.], v. 692, n. 14, p. 2861–2886, June 2007.

EMIK, S. Preparation and characterization of an IPN type chelating resin containing amino and carboxyl groups for removal of Cu (II) from aqueous solutions, **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 75, p. 63–74, Feb. 2014.

FERNANDES, Í. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas com revestimento duplo de sílica e dióxido de titânio com elevada atividade fotocatalítica para degradação do corante azul de metileno.** Brasília: Universidade de Brasília, 4 abr. 2022.

FERREIRA-NETO, E. P. *et al.* Bacterial nanocellulose/MoS₂ hybrid aerogels as bifunctional adsorbent/photocatalyst membranes for *in-flow* water decontamination, **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 12, n. 37, p. 41627–41643, 16 Sept. 2020.

FILIPPO, E. *et al.* Efficient, green non-aqueous microwave-assisted synthesis of anatase TiO₂ and Pt loaded TiO₂ nanorods with high photocatalytic performance, **Nanomaterials and Nanotechnology**, [S. l.], v. 5, p. 31, 1 Jan. 2015.

FIGURE, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental, **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S. l.], v. 18, n. 1, 7 abr. 2014.

FLEACA, C. T. *et al.* Laser oxidative pyrolysis synthesis and annealing of TiO₂ nanoparticles embedded in carbon–silica shells/matrix, **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 336, p. 226–233, May 2015.

FLORIO, J.; RAVICHANDRAN, R. Non – tin catalysts: for crosslinkable silane terminated polymers, **CoatingsTech**, [S. l.], p. 46–57, 2016.

FORTUNĂ, M. E. *et al.* Improved physico-chemical properties of mesoporous carbon by functionalization with aminopropyl-polydimethylsiloxane (AP-PDMS), **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [S. l.], v. 28, n. 6, p. 2275–2287, 30 Nov. 2018.

FREIRE, R. S. *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas, **Química Nova**, [S. l.], v. 23, n. 4, p. 504–511, ago. 2000.

GAYA, U. I. **Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 1–12, Mar. 2008.

GIUSTO, L. A. R.; PISSETTI, F. L. Polydimethylsiloxane amino functionalized sponge for adsorption of copper in water, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 99, n. 1, p. 243–251, 12 July 2021.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—a review, **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 186, p. 97–126, June 2016.

GUO, Q. *et al.* Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges, **Advanced Materials**, [S. l.], v. 31, n. 50, 18 Dec. 2019.

HAGFELDT, A. *et al.* Dye-sensitized solar cells, **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 10 Nov. 2010.

HASHEM, A. H.; SAIED, E.; HASANIN, M. S. Green and ecofriendly bio-removal of methylene blue dye from aqueous solution using biologically activated banana peel waste, **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [S. l.], v. 18, p. 100333, Dec. 2020.

HE, H. **Metal oxide semiconductors and conductors. Solution processed metal oxide thin films for electronic applications**. [S. l.]: Elsevier, 2020.

- HEMASHENPAGAM, N.; SELVAJEYANTHI, S. **Textile dyes and their effect on human beings in nanohybrid materials for treatment of textiles dyes**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023.
- HOU, J. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue using a ZnO/TiO₂ heterojunction nanomesh electrode, **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 22, p. 100889, Feb. 2021.
- JIN, M. *et al.* Super-hydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force, **Macromolecular Rapid Communications**, [S. l.], v. 26, n. 22, p. 1805–1809, 14 Nov. 2005.
- JUSTINO, N. M. *et al.* Degradação sazonal de efluentes têxteis por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato: descoloração e comportamento dos sólidos, **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 33–43, fev. 2019.
- KALINOVA, R.; MINCHEVA, R.; DUBOIS, PH. Imparting adhesion property to silicone materials, **Reviews of Adhesion and Adhesives**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 30–55, 1 Feb. 2014.
- KAO, C.-Y. *et al.* Photo-catalytic effect enhanced by the chemisorption of phenylethyl-mercaptan-assembled monolayers on Au-clusters/TiO₂-anatase thin film, **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 206, n. 23, p. 4887–4891, July 2012.
- KERRAMI, A. *et al.* Synergistic effect of rutile-anatase Fe-doped TiO₂ as efficient nanocatalyst for the degradation of Azucryl Red, **Materials Research Express**, [S. l.], v. 6, n. 8, p. 0850f5, 1 Aug. 2019.
- KHATRI, A.; RANA, P. S. Visible light assisted photocatalysis of Methylene Blue and Rose Bengal dyes by iron doped NiO nanoparticles prepared via chemical co-precipitation, **Physica B: Condensed Matter**, [S. l.], v. 579, p. 411905, Feb. 2020.
- KIM, G.-D. *et al.* Synthesis and applications of TEOS/PDMS hybrid material by the sol-gel process, **Applied Organometallic Chemistry**, [S. l.], p. 361–372, 1999.
- LANCASTRE, J. J. H. *et al.* Study of PDMS conformation in PDMS-based hybrid materials prepared by gamma irradiation, **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 81, n. 9, p. 1336–1340, Sept. 2012.
- LEE, S. Y. *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye by TiO₂ and gold nanoparticles supported on a floating porous polydimethylsiloxane sponge under ultraviolet and visible light irradiation, **ACS Omega**, [S. l.], v. 5, n. 8, p. 4233–4241, 3 Mar. 2020.
- LEE, Y. *et al.* Multifunctional and recyclable TiO₂ hybrid sponges for efficient sorption, detection, and photocatalytic decomposition of organic pollutants, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 73, p. 328–335, May 2019.
- LIMA, J. R. N.; ABREU, F. O. M. S. Produtos naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: uma revisão sobre benefícios e potencialidades, **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 709–735, 28 jun. 2018.
- LODDO, V. *et al.* Heterogeneous photocatalysis. **Current trends and future developments on (bio-) membranes**. [S. l.]: Elsevier, 2018.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MANASSERO, A.; SATUF, M. L.; ALFANO, O. M. Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO₂: comparative efficiency evaluation, **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 326, p. 29–36, Oct. 2017.

MARK, J. E. Some interesting things about polysiloxanes, **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 37, n. 12, p. 946–953, 1 Dec. 2004.

MARTINI, J. *et al.* Catalytic advanced oxidation processes for sulfamethoxazole degradation, **Applied Sciences**, [S. l.], v. 9, n. 13, p. 2652, 29 June 2019.

M'BRA, I. C. *et al.* Heterogeneous photodegradation of pyrimethanil and its commercial formulation with TiO₂ immobilized on SiC foams, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 368, p. 1–6, Jan. 2019.

MOHAMMADI, N. *et al.* Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material—kinetic and thermodynamic studies, **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 362, n. 2, p. 457–462, Oct. 2011.

MOTAMEDI, E. *et al.* Efficient removal of various textile dyes from wastewater by novel thermo-halotolerant laccase, **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 337, p. 1–10, Oct. 2021.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 169–189, Sept. 2012.

NATSIR, M. *et al.* Effects of Ni–TiO₂ pillared clay–montmorillonite composites for photocatalytic enhancement against reactive orange under visible light, **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [S. l.], v. 31, n. 8, p. 3378–3388, 1 Aug. 2021.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton, **Química Nova**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 400–408, abr. 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, [S. l.], v. 21, n. 1, p. 69–72, fev. 1998.

OKTAY, B.; KAYAMAN-APOHAN, N. Polydimethylsiloxane (PDMS)-based antibacterial organic–inorganic hybrid coatings, **Journal of Coatings Technology and Research**, [S. l.], v. 10, n. 6, p. 785–798, 26 Nov. 2013.

OLADOYE, P. O. *et al.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater, **Results in Engineering**, [S. l.], v. 16, p. 100678, Dec. 2022.

PANDIS, P. K. *et al.* Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: a mini review, **ChemEngineering**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 8, 18 Jan. 2022.

PANG, S. C.; KHO, S. Y.; CHIN, S. F. Fabrication of magnetite/silica/titania core-shell nanoparticles, **Journal of Nanomaterials**, [S. l.], v. 2012, n. 1, 19 Jan. 2012.

PANIZZA, M. *et al.* Electrochemical degradation of methylene blue, **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 54, n. 3, p. 382–387, 1 May 2007.

PASCOAL, S. DE A. *et al.* Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume, **Química Nova**, [S. l.], v. 30, n. 5, p. 1082–1087, out. 2007.

PATHAK, S. S.; SHARMA, A.; KHANNA, A. S. Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminum alloy, **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 65, n. 2, p. 206–216, June 2009.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 347–352, set. 2015.

PEÑA ALONSO, R.; RUBIO, F.; RUBIO, J. The role of γ -aminopropyltriethoxysilane (γ -APS) on thermal stability of TEOS-PDMS ormosils, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 36, n. 1, p. 77–85, 2005.

PIASKOWSKI, K.; ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA, R.; ZARZYCKI, P. K. Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes, **Journal of AOAC International**, [S. l.], v. 101, n. 5, p. 1371–1384, 1 Sept. 2018.

PISSETTI, F. L. *et al.* Metal ions adsorption from ethanol solutions on ethylenediamine-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 328, n. 1–3, p. 21–27, Oct. 2008.

PISSETTI, F. L. *et al.* Synthesis of Poly(Dimethylsiloxane) networks functionalized with imidazole or benzimidazole for copper(II) removal from water, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 26, n. 2, p. 1–7, 2014.

PRADO, L. A. S. A. *et al.* Poly(dimethylsiloxane) networks modified with poly(phenylsilsesquioxane)s: Synthesis, structural characterisation and evaluation of the thermal stability and gas permeability, **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 44, n. 10, p. 3080–3086, Oct. 2008.

QU, R. *et al.* Chemical modification of silica-gel with hydroxyl- or amino-terminated polyamine for adsorption of Au(III), **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 255, n. 5, p. 3361–3370, Dec. 2008.

QUEIROZ, M. T. A. *et al.* Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos, **Gestão & Produção**, [S. l.], v. 26, n. 1, 2019.

RAEZ, J. M. *et al.* Combination of immobilized TiO_2 and zero valent iron for efficient arsenic removal in aqueous solutions, **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 258, p. 118016, Mar. 2021.

RAGUPATHY, S. *et al.* Enhanced sun light driven photocatalytic activity of Co doped SnO₂ loaded corn cob activated carbon for methylene blue dye degradation, **Chemosphere**, [S. l.], v. 295, p. 133848, May. 2022.

RAMESH, B. *et al.* A review on algae biosorption for the removal of hazardous pollutants from wastewater: Limiting factors, prospects and recommendations, **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 327, p. 121572, June 2023.

RAMOS, M. D. N. *et al.* Análise crítica das características de efluentes industriais do setor têxtil no Brasil, **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 913-929, 20 ago. 2020.

RANI, A. *et al.* Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO₂ decorated MoS₂ nanocomposites, **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 738, p. 136874, Jan. 2020.

ROCHA, R. A. **Caracterização do tratamento de efluente da indústria têxtil, Teresina – PI.** 2020. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Gestão Ambiental) – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia do Piauí, Piauí, 15 jan 2020.

ROZENBERG, M. S.; NISHIO, T.; STEINER, T. Structural and IR-spectroscopic evidence of S–H···Ph hydrogen bonding in the solid state, **New Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 23, n. 6, p. 585–586, 1999.

SARAVANAN, A. *et al.* A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook, **Chemosphere**, [S. l.], v. 308, p. 136524, Dec. 2022.

SCHIAVON, M. A. *et al.* Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v. 304, n. 1–3, p. 92–100, June 2002.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. MOHD.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, **Applied Catalysis A: General** [S. l.], v. 389, n. 1–2, p. 1–8, 1 Dec. 2010.

SHAO, L. *et al.* Immobilized and photocatalytic performances of PDMS-SiO₂-chitosan@TiO₂ composites on pumice under simulated sunlight irradiation, **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 478, p. 1017–1026, June 2019.

SHIH, Y.-J. *et al.* Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe₂O₄, M Co, Ni and Fe)-supported TiO₂ photocatalysts for decolorization of methylene blue, **Catalysis Communications**, [S. l.], v. 72, p. 127–132, Dec. 2015.

SHINDHAL, T. *et al.* A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater, **Bioengineered**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 70–87, 28 Jan. 2021.

SHUKLA, S. K. *et al.* Some thermal studies of polysilanes and polycarbosilanes, **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 424, n. 1–2, p. 209–217, Dec. 2004.

- SILVA, F. A. B.; FLORENZANO, F. H.; PISSETTI, F. L. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network based on poly(dimethylsiloxane) and poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate], **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 72, n. 2, p. 227–232, 13 Nov. 2014.
- SILVA, F. A. B.; PISSETTI, F. L. Adsorption of cadmium ions on thiol or sulfonic-functionalized poly(dimethylsiloxane) networks, **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 416, p. 95–100, Feb. 2014.
- SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 30 mar. 2007.
- SOSNIN, I. M.; VLASSOV, S.; DOROGIN, L. M. Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: A review, **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 158, p. 104781, Jan. 2021.
- SUN, P. *et al.* Photocatalyst of organic pollutants decomposition: TiO₂/glass fiber cloth composites, **Catalysis Today**, [S. l.], v. 274, p. 2–7, Oct. 2016.
- TARIQ, N. *et al.* Synthesis and characterization of MoO₃/CoFe₂O₄ nanocomposite for photocatalytic applications, **Ceramics International**, [S. l.], v. 46, n. 13, p. 21596–21603, Sept. 2020.
- TASSI, F. G. **Metodologias para tratamento de efluentes têxteis: uma revisão**. São Carlos: [s. n.], 2022.
- THAMBILYAGODAGE, C. Efficient photocatalysis of carbon coupled TiO₂ to degrade pollutants in wastewater – A review, **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [S. l.], v. 18, p. 100737, Dec. 2022.
- TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 717, p. 137222, May. 2020.
- VARGHESE, A. G.; PAUL, S. A.; LATHA, M. S. Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents, **Environmental Chemistry Letters**, [S. l.], v. 17, n. 2, p. 867–877, 10 June 2019.
- WAHEED, S. *et al.* Enhanced physicochemical properties of polydimethylsiloxane based microfluidic devices and thin films by incorporating synthetic micro-diamond, **Scientific Reports**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 15109, 8 Nov. 2017.
- WAN IBRAHIM, W. A. *et al.* Preparation and characterization of a new sol–gel hybrid based tetraethoxysilane-polydimethylsiloxane as a stir bar extraction sorbent materials, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 58, n. 3, p. 602–611, 8 June 2011.
- WANG, H. *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies, **Chinese Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 43, n. 2, p. 178–214, Feb. 2022.

WANG, Y. *et al.* Superhydrophobic and photocatalytic PDMS/TiO₂ coatings with environmental stability and multifunctionality, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 561, p. 101–108, Jan. 2019.

WEON, S.; KIM, J.; CHOI, W. Dual-components modified TiO₂ with Pt and fluoride as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compound, **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 220, p. 1–8, Jan. 2018.

YADAV, A. *et al.* Photocatalytic TiO₂ incorporated PVDF-co-HFP UV-cleaning mixed matrix membranes for effective removal of dyes from synthetic wastewater system via membrane distillation, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 105904, Oct. 2021.

YANG, J. *et al.* A laser induced breakdown spectroscopy quantitative analysis method based on the robust least squares support vector machine regression model, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 30, n. 7, p. 1541–1551, 2015.

ZAZO, J. A. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst, **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 65, n. 3–4, p. 261–268, June 2006.

ZHANG, X. *et al.* Hydrogels prepared from polysiloxane chains by end linking them with trifunctional silanes containing hydrophilic groups, **Polymer**, [S. l.], v. 50, n. 23, p. 5414–5421, Nov. 2009.

ZHANG, X. *et al.* Sol–Gel preparation of PDMS/Silica hybrid antireflective coatings with controlled thickness and durable antireflective performance, **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 114, n. 47, p. 19979–19983, 2 Dec. 2010.

ZHAO, L. *et al.* Facile synthesis of WO₃ micro/nanostructures by paper-assisted calcination for visible-light-driven photocatalysis, **Chemical Physics**, [S. l.], v. 528, p. 110515, Jan. 2020.

ZHIYONG, Y. *et al.* Flexible polymer TiO₂ modified film photocatalysts active in the photodegradation of azo-dyes in solution, **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 361, n. 3, p. 589–594, Feb. 2008.

ZHOU, H. *et al.* Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: a super durable, robust superhydrophobic fabric coating **Advanced Materials**, [S. l.], v. 24, n. 18, p. 2409–2412, 8 May. 2012.

ZHOU, S. *et al.* Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: kinetics and transformation products, **Royal Society Open Science**, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 190351, 10 July 2019.