



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Lourdes Akaho Etshindo

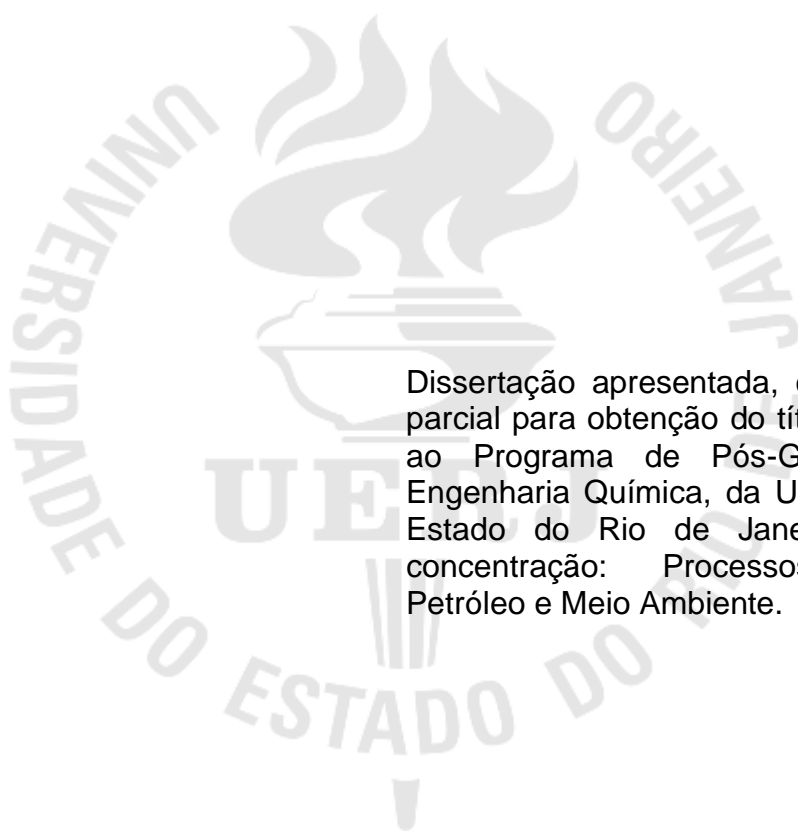
**Síntese de filmes compósitos de TiO_2 e quitosana para aplicação
em processos de fotodegradação**

Rio de Janeiro

2019

Lourdes Akaho Etshindo

Síntese de filmes compósitos de TiO₂ e quitosana para aplicação em processos de fotodegradação



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Lucia Regina Raddi de Araujo

Prof^a. Dr^a. Angela Sanches Rocha

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

E85	Etshindo, Lourdes Akaho. Síntese de filmes compósitos de TiO ₂ e quitosana para aplicação em processos de fotodegradação. / Lourdes Akaho Etshindo. - 2019. 137 f. Orientador: Lucia Regina Raddi de Araujo. Orientador: Angela Sanches Rocha. Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química. 1. Dióxido de titânio- Teses. 2. Fotocatálise – Teses. 3. Quitosana – Teses. 4. Corantes – Teses. I. Araujo, Lucia Regina Raddi de. II. Rocha, Angela Sanches. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título. CDU 541,128
-----	--

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Lourdes Akaho Etshindo

Síntese de filmes compósitos de TiO₂ e quitosana para aplicação em processos de fotodegradação

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 25 de julho de 2019.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Lucia Regina Raddi de Araujo (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Dr^a. Angela Sanches Rocha (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Dr^a. Deborah Vargas Cesar

Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Dr^a. Juliana Fonseca de Lima

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Victor de Oliveira Rodrigues

Instituto de Química – UFRJ

Rio de Janeiro

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, meu alicerce.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo milagre da vida e pelo infinito amor por mim. Agradeço pela proteção diária, pelas bênçãos, pelas oportunidades concedidas e por tudo que me permitiu ser, ter e conquistar. Tudo devo a Ele e por isso louvo o Seu nome.

Aos meus pais Maleka Teresa e Etshindo Elando Ernesto Tomas por me ensinarem que o estudo é a chave do conhecimento e do sucesso. Por serem meus maiores exemplos de perseverança, fé e força e por apoiarem os meus sonhos. O amor de vocês por mim me inspira e me engrandece!

A todos os meus amigos e familiares pelo apoio emocional, pelas conversas, abraços e sorrisos. Pelos momentos de distração e por se alegrarem diante desta minha conquista.

Aos meus irmãos Fuku Maria Elando Maleka e Hugues Lombela Elando Tomas por serem o meu espelho e maior exemplo de caráter e garra. Sem hesitar eles me ampararam quando eu mais precisei e certamente abriram mão de muitas coisas para me ajudar, sobretudo financeiramente.

A professora Lucia Regina Raddi de Araujo por aceitar me orientar propondo um tema tão interessante e desafiador. Agradeço pela orientação competente e pelos ensinamentos.

A professora Angela Sanches Rocha por também aceitar me orientar abrilhantando este trabalho com toda competência, entusiasmo e conhecimento.

As professoras Priscila Tamiasso Martinhon e Célia Sousa por aceitarem o convite para serem minhas colaboradoras. Vocês foram muito mais do que colaboradoras. Da mesma forma competente me orientaram e ensinaram, enriquecendo esse trabalho. Além disso, me forneceram todo apoio de infraestrutura. Agradeço por me receberem de braços abertos em seu laboratório, em seu grupo GIEESAA e em suas vidas.

Digo e repito: tive a benção de ser orientada por pessoas excepcionais!

Ao Professor e amigo André Luiz Hermely Costa pelos conselhos.

Aos amigos da UERJ e UFRJ que o mestrado me deu: Elizabeth, Ana, Mizael, Ariane, Janine, Rute, Fernanda, Isabelle, Wanderson, João e Aldebaran. Agradeço

pelo imenso carinho e pela irmandade que construímos. Alguns convivi mais e outros menos, mas todos tornaram essa jornada muito especial. Agradeço pela troca de experiência, pelas incontáveis conversas, gargalhadas e principalmente pelas contribuições importantes para o aprimoramento desse trabalho.

Aos colaboradores do GIEESAA Durval Barbosa da Silva e Alexandre Augusto Rodrigues Loureiro (Alexandre Priscilez) por me fornecerem gentilmente a fonte elétrica e me ajudarem na instalação do reator fotoeletrocatalítico.

Aos professores Bonapace e Frederico por serem sempre tão solícitos.

A equipe da oficina mecânica e vidraria pela colaboração.

Aos professores do PPGEQ UERJ pelos ensinamentos.

Aos professores e técnicos responsáveis pelos laboratórios do IQ/UFRJ, DFQ/IQ/UERJ e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura/UERJ pela infraestrutura disponível.

A CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

Aos professores Deborah Vargas Cesar, Victor de Oliveira Rodrigues e Juliana Fonseca de Lima por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora.

Enfim, a todas as pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram até a conclusão desta dissertação...

... minha mais sincera gratidão!

(...) o caminho mais fácil para ter orgulho de si em qualquer meio é a educação.

Etshindo Elando Ernesto Tomas

RESUMO

ETSHINDO, Lourdes Akaho. *Síntese de filmes compósitos de TiO₂ e quitosana para aplicação em processos de fotodegradação* 2019. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Algumas reações fotodegradativas, que são propostas como alternativa aos processos convencionais para o abatimento de corantes, podem ser mais eficientes nos chamados processos híbridos, como a fotoeletrocatalise. Quando o fotocatalisador está na forma de filme imobilizado em uma superfície condutora (substrato), formando o eletrodo de trabalho, dispensa etapas de separação, o que facilita sua remoção e reaproveitamento. A titânia (TiO₂) é um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de corantes têxteis, devido às suas propriedades físico-químicas e eficiência catalítica. Por outro lado, a quitosana apresenta características adequadas para obtenção de filmes compósitos, além de ser obtida a partir de rejeito, o que agrega interesse ambiental e baixo custo às suas qualidades. Deste modo, no presente trabalho, filmes compósitos de TiO₂ e quitosana com diferentes proporções foram preparados e imobilizados em placas de aço e vidro para uso em processos fotodegradativos do corante têxtil Preto Reativo 5 (PR5). As reações de fotocatalise foram conduzidas por 2 h, a 25 °C, sob radiação UV, agitação e borbulhamento de ar. O filme com o melhor desempenho foi testado na fotoeletrocatalise, nas mesmas condições, mas sob um potencial de 0,75 V. A eficiência dos processos foi avaliada a partir da remoção de cor (por espectrofotometria UV/Vis) e de matéria orgânica (por carbono orgânico total, COT). Os filmes foram caracterizados quanto à morfologia, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ao comportamento térmico por TG/DTG, à absorção de radiação UV/Vis para determinação de *band gap*, por DRS, quanto à estrutura, por espectroscopia de absorção de radiação no infravermelho e para estudo do comportamento eletroquímico, por voltametria cíclica. Os resultados mostraram que os filmes ficam bem aderidos ao vidro, como substrato, mas sobre inox é necessário a aplicação de primer. Realizou-se reticulação da quitosana com glutaraldeído antes da obtenção dos filmes, pois ocorria solubilização parcial com aumento de COT. Os filmes compósitos têm boa condutividade sobre o aço, são eletricamente reproduzíveis e possuem elevada atividade fotocatalítica nas condições estudadas. Nestas mesmas condições, a aplicação do potencial ao sistema não causou uma mudança significativa na degradação do corante PR5 em 2 h de reação, mas abre possibilidades de novas investigações do sinergismo desse processo fotodegradativo, uma vez que a partir do sistema proposto o corante foi degradado, mesmo fazendo uso de uma massa muito pequena de catalisador e de um potencial relativamente baixo. Os melhores resultados de descolorimento foram de 41 e 35% para a fotocatalise e fotoeletrocatalise, respectivamente.

Palavras-chave: Fotoeletrocatalise. Filmes compósitos. TiO₂. Quitosana. Corante Preto Reativo 5.

ABSTRACT

ETSHINDO, Lourdes Akaho. *Synthesis of composite films of TiO₂ and chitosan for photodegradation processes*. 2019. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Some photodegradative reactions, which are proposed as an alternative to conventional processes for the reduction of dyes, may be more efficient in so-called hybrid processes, such as photoelectrocatalysis. When the photocatalyst is immobilized in the form of fixed film on a conductive surface (substrate), forming the working electrode, dispenses separation steps, which facilitates its removal and reuse. Titania (TiO₂) is one of the most used semiconductors for photodegradation of textile dyes, due to its physicochemical properties and catalytic efficiency. On the other hand, chitosan has adequate characteristics for preparation of composite films, besides being obtained from the reject, which adds environmental interest and low cost to its qualities. Thus, in the present work, composite films of TiO₂ and chitosan with different proportions were prepared and immobilized in steel and glass plates for use in photodegradative processes of the textile dye Reactive Black 5 (RB5). The photocatalysis reactions were conducted for 2 h at 25 °C under UV radiation, agitation and air bubbling. The film with the best performance was tested in photoelectrocatalysis, under the same conditions, but under a potential of 0.75 V. The efficiency of the processes was evaluated by removal of color (by UV/Vis spectrophotometry) and organic matter content (by total organic carbon, TOC). The films were characterized to the morphology, by scanning electron microscopy (SEM), to the thermal behavior by TG/DTG, to the absorption of UV/Vis radiation for determination of band gap, by DRS, regarding the structure, by absorption spectroscopy of Infrared radiation and for the study of electrochemical behavior by cyclic voltammetry. The results showed that the films are well adhered to the glass, as substrate, but on stainless steel it is necessary to apply primer. A crosslinking of chitosan with glutaraldehyde was performed before obtaining the films, because partial solubilization with increase of TOC occurred. The composite films have good conductivity on the steel, are electrically reproducible and have high photocatalytic activity in the conditions studied. Under same conditions, the application of the potential to the system did not cause a significant change in the degradation of RB5 dye for 2 h of reaction, but opens possibilities for further investigations of the synergism of this photodegradative process, since from the proposed system, the dye was degraded, even making use of a small mass of catalyst and a relatively low potential. The best bleaching results were 41 and 35% for photocatalysis and photoelectrocatalysis, respectively.

Keywords: Photoelectrocatalysis. Composite films. TiO₂. Chitosan. Reactive Black Dye 5.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante têxtil Preto Reativo 5 (PR5).	27
Figura 2 – Esquema da formação de bandas em um sólido.	32
Figura 3 – Representação esquemática do diagrama de banda típico de semicondutores.	34
Figura 4 – Ilustração esquemática do processo de recombinação em semicondutores.	36
Figura 5 – Representação esquemática do mecanismo da fotocatalise (esquerda) e da fotoeletrocatalise (direita) baseada em TiO_2	40
Figura 6 – Esquema dos mecanismos de oxidação do processo de fotoeletrocatalise.	43
Figura 7 – Estrutura química da quitosana (esquerda) e da quitina (direita).	52
Figura 8 – Unidade reacional utilizada nos testes catalíticos.	59
Figura 9 – Unidade reacional adaptada para o sistema fotoeletrocatalítico.	60
Figura 10 – Fotografia do aço carbono antes e após o procedimento de preparo. ..	63
Figura 11 – Filme de quitosana pura sobre o substrato de vidro (A) e filme de TiO_2 e quitosana (TiO_2/QT) sobre o substrato de vidro (B)	67
Figura 12 – Primeiras etapas de purificação da QT na forma neutralizada: (A) solução de QT após 24 h, (B) filtração com filtro de poliéster, (C) solução filtrada e (D) precipitação da solução filtrada de QT com NaOH 0,1 M.....	68
Figura 13 – Últimas etapas de purificação da QT na forma neutralizada: QTp úmida (esquerda), QTp seca (centro) e QTp dissolvida em HAc 5% v/v (direita)	69
Figura 14 – Solução acética de quitosana reticulada com glutaraldeído após 24 h (esquerda) e após 20 dias de armazenamento (direita)	70
Figura 15 – Configuração do eletrodo de trabalho em placa de aço inox 304.....	72
Figura 16 – Configuração final de três eletrodos logo após moldagem da suspensão para formação do filme (acima) e com os mesmos filmes formados e secos (abaixo).	73
Figura 17 – Fotografia da minicélula (ou mini-reator) com o filme encaixado usado nas medidas eletroquímicas.....	77
Figura 18 – Fotografia da minicélula e do filme do lado, após o uso.....	78

Figura 19 – Suspensão titânia em solução de quitosana comercial em 5% HAc, após 5 dias de secagem a temperatura ambiente (24 °C).	81
Figura 20 – Película TiO ₂ /QT antes de ser utilizada no teste catalítico (A) e depois do uso (B).....	82
Figura 21 – Absorvância da solução de corante antes e depois do teste fotocatalítico com a película de compósito (A) e aparência da solução após o descoramento	84
Figura 22 – Filmes do compósito imobilizado em vidro.....	84
Figura 23 – Resultado das análises de absorção das soluções de corante após os testes de fotocatalise com os filmes imobilizados (esquerda). Exemplo de filmes usados (direita).....	85
Figura 24 – Filme TiO ₂ /QT imobilizado em aço inox 316 sem o primer.....	86
Figura 25 – Resultados de absorção de soluções de corante Preto Reativo 5 antes e após reações fotocatalíticas com os filmes imobilizados em aço inox previamente pintado com primer.....	87
Figura 26 – Micrografia da superfície do aço inox 304; espectro de EDS para a área analisada; e porcentagem dos elementos indicado pelo EDS, da esquerda para a direita, respectivamente	91
Figura 27 – Micrografias da superfície da quitosana comercial (QT) com ampliações de 100x e 3000x.....	92
Figura 28 – Espectro de EDS para a área de QT analisada (esquerda) e as porcentagens elementares (direita)	93
Figura 29 – Micrografias das superfícies dos filmes compósitos.....	94
Figura 30 – Micrografias das superfícies dos filmes após 25 dias da realização das primeiras imagens de MEV.	95
Figura 31 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis dos filmes antes de serem utilizados.	96
Figura 32 – Gráfico de $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ das amostras para estimativa de E_g	97
Figura 33 – Gráfico de $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ de TiO ₂ P25 e TiO ₂ /QT-GLU 3:1.	98
Figura 34 – Curvas TG dos filmes compósitos, da quitosana comercial, reticulada e da titânia pura.....	100
Figura 35 – Espectros de absorção de infravermelho da quitosana comercial pura como pastilha de KBr	101

Figura 36 – Espectros de FTIR ATR dos filmes de quitosana e quitosana reticulada	103
Figura 37 – Espectros de FTIR ATR dos filmes compósitos de TiO ₂ e quitosana	104
Figura 38 – Esquema da reticulação da quitosana empregando-se glutaraldeído.	106
Figura 39 – Espectros obtidos do FTIR ATR do filme antes e após a fotocatalise.	106
Figura 40 – Perfil voltamétrico do fotoanodo de TiO ₂ /QT-GLU 3:1 em diferentes velocidades de varredura.	107
Figura 41 – Perfil voltamétrico de dois fotoanodos de TiO ₂ /QT-GLU 3:1.	108
Figura 42 – Filmes do compósito imobilizados em aço inox 304.....	110
Figura 43 – Absorvância do meio reacional antes e após fotocatalise.....	111
Figura 44 – Espectros de absorção UV-Vis do meio reacional antes e após fotoeletrocatalise.	114
Figura 45 – Absorvância do meio reacional antes e após adsorção com os filmes de quitosana imobilizados em lâminas de vidro	116
Figura 46 – Resultado de descolorimento após sucessivos usos no teste de fotocatalise.	118
Figura 47 – Perfil espectrofotométrico da solução aquosa do corante PR5.	134
Figura 48 – Curva de calibração em 597 nm.....	134
Figura 49 – Difractogramas de Raios X das duas titânias comerciais.	135
Figura 50 – Espectros de FTIR das titânias na forma de pastilha em KBr	136
Figura 51 – Espectros de FTIR do filme de quitosana em KBr (QTF) e do filme puro de quitosana reticulada (QTF-GLU)	137
Figura 52 – Espectros completos de FTIR ATR dos filmes compósitos	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos para lançamento de efluentes líquidos.....	23
Tabela 2 – Classificação dos corantes segundo as classes químicas.	26
Tabela 3 – Principais características do corante Preto Reativo 5.	28
Tabela 4 – Alguns estudos desenvolvidos entre 2013 e 2019 para a degradação do corante Preto Reativo 5 (PR5 ou, em inglês, RB5).	44
Tabela 5 – Valores de pH das soluções de ácido acético e das suspensões resultantes.....	65
Tabela 6 – Informações de alguns filmes estudados	69
Tabela 7 – Terminologia e identificação de todos os materiais.	80
Tabela 8 – Porcentagem de descolorimento e valores de COT antes e após o teste fotocatalítico da película de fotocatalisador.....	83
Tabela 9 – Alguns resultados de porcentagem de descolorimento e de COT de filmes imobilizados em aço inox 304 pela Rota 1.	87
Tabela 10 – Comparação de %D e % COT após teste fotocatalítico de um filme não reticulado e reticulado.	89
Tabela 11 – <i>Band Gap</i> das amostras analisadas.....	98
Tabela 12 – Bandas características de vibrações para quitosana e as respectivas atribuições em relação aos grupos típicos.	112
Tabela 13 – Remoção de cor e quantidade de carbono orgânico total após fotocatalise (597 nm).....	112
Tabela 14 – Resultados da eficiência de reuso do filme TiO ₂ /QT-GLU 3:1	119
Tabela 15 – Resultados de área específica das titânias comerciais	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorvância
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CI	<i>Colour Index</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CVD	Deposição química de vapor
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
e^-_{BC}/h^+_{BV}	Par elétron-lacuna, <i>éxciton</i>
E^0	Potencial padrão
E_a	Energia de ativação
E_{app}	Potencial
E_f	Nível de Fermi
E_g	Energia de <i>Band Gap</i>
$f(E)$	função de distribuição que representa a probabilidade de um estado com energia “E” estar ocupado
GD	Grau de desacetilação
H	Constante de Planck
$h\nu$	Fóton
$\bullet OH$	Radical hidroxila
K	constante de Boltzmann
POA	Processo Oxidativo Avançado
PR5	Corante têxtil Preto Reativo 5
PVD	Deposição física de vapor
UV	Radiação ultravioleta
VIS	Radiação Visível
α	Coeficiente de absorção
μ	Potencial químico
ν	Frequência de radiação incidente
σ	Condutividade
σ_0	Fator pré-exponencial
%D	Porcentagem de remoção de cor
%Remoção	
COT	Porcentagem de remoção de COT

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
OBJETIVOS	20
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1 A catálise e o tratamento de rejeitos.....	21
1.2 Efluentes das industriais das indústrias têxteis	23
1.3 Corantes	24
1.4 Métodos para tratamento de efluentes coloridos	28
1.5 Aspectos fundamentais da teoria de banda	30
1.6 Fotocatálise heterogênea.....	37
1.7 Fotoeletrocatalise	39
1.8 Metodologias de imobilização de catalisadores e modificação de eletrodos de óxidos.....	49
1.9 Quitosana	51
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
2.1 Sistemas reacionais.....	56
2.1.1 <u>Espectrofotometria de absorção UV-Visível (UV-Vis)</u>	59
2.1.2 <u>Carbono orgânico total</u>	60
2.2 Preparo dos substratos	61
2.3 Confecção dos filmes compósitos de titânia – estudos preliminares	63
2.4 Confecção dos filmes compósitos de TiO₂ (P25)	64
2.4.1 <u>Preparo das soluções e suspensões de quitosana</u>	65
2.4.2 <u>Confecção de eletrodos</u>	70
2.5 Caracterização	72
2.5.1 <u>Análise morfológica</u>	72
2.5.2 <u>Espectroscopia de absorção UV-Vis por reflectância difusa (DRS)</u>	73
2.5.3 <u>Análises térmicas</u>	74
2.5.4 <u>Espectroscopia de absorção de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</u>	75
2.6 Medidas eletroquímicas	76
2.7 Fotoeletrocatalise	78
2.8 Reusos dos filmes	79
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	81

3.1	Preparo e teste de uma película de fotocatalisador	81
3.2	Preparo e teste de filmes imobilizados em vidro pela Rota 1	83
3.3	Preparo e teste de filmes imobilizados em aço inox pela Rota 1	85
3.4	Preparo e teste de filmes pela Rota 2	88
3.5	Caracterização físico-química	90
3.5.1	<u>Análise morfológica</u>	91
3.5.2	<u>Espectroscopia UV-Vis (DRS)</u>	91
3.5.3	<u>Análise térmica</u>	99
3.5.4	<u>FTIR</u>	100
3.6	Voltametria cíclica	107
3.7	Avaliação dos filmes compósitos	108
3.7.1	<u>Características dos filmes</u>	109
3.7.2	<u>Atividade fotocatalítica dos filmes</u>	111
3.7.3	<u>Atividade fotoeletrocatalítica</u>	114
3.7.4	<u>Adsorção da quitosana</u>	115
3.8	Testes de reuso	117
	CONCLUSÕES	120
	SUGESTÕES	123
	REFERÊNCIAS	124
	APÊNDICE A- Dados da curva de calibração do corante têxtil PR5	134
	APÊNDICE B - Resultados de caracterização das titânias comerciais utilizadas	134
	APÊNDICE C - Espectros de FTIR dos filmes de quitosana e TiO₂/quitosana.	134

INTRODUÇÃO

As indústrias têm causado danos irreparáveis ao meio ambiente. Somado a este fato há também a escassez de recursos naturais, pois à medida que a população no planeta aumenta, as necessidades de consumo também aumentam de forma acelerada.

Dentre as atividades industriais químicas, as indústrias de corantes merecem uma atenção especial, pois desenvolvem um importante papel na economia do mundo, uma vez que os corantes são utilizados em várias atividades, como nas indústrias têxteis, alimentícia, de fabricação de papel e na indústria cosmética, por exemplo (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Analisando economicamente o setor têxtil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), no ano de 2017 o faturamento da cadeia têxtil e de confecção foi de US\$ 51,58 bilhões, com produção média têxtil de 1,3 milhões de toneladas. Além disso, esse setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação (ABIT, 2018).

Porém, da mesma maneira que geram movimentações e lucros, os seus efluentes geram impacto ambiental pelo grande volume de água carregados de compostos recalcitrantes, os quais, de acordo com Queiroz e colaboradores (2019) alteram os parâmetros físico-químicos das águas superficiais provocando disfunções ambientais graves. Além disso, uma indústria têxtil de porte médio que produz 8000 kg/dia de tecido, consome cerca de 1,6 milhões de litros de água por dia, dos quais 8% são utilizados na estampagem e 16% no processo de tingimento (RAJA et al. 2019). Por esse motivo, Queiroz e colaboradores (2019) destacam a relevância no planejamento ambiental para propiciar a remoção de corantes e o reuso da água (QUEIROZ et al. 2019).

Em trabalho recente, Ao e colaboradores (2019) destacam que com o progresso na síntese de novos materiais e na aplicação de tecnologias limpas, a catálise continua sendo a força impulsionadora da geração de energia e no abatimento da maioria dos poluentes presentes no ar e na água (AO et al. 2019). O

resultado desses esforços é convertido na melhoria da qualidade de vida e saúde humana e no progresso da ciência.

Existem diferentes métodos mencionados na literatura que são aplicados para o tratamento de efluentes coloridos: os convencionais bem estabelecidos, como os que envolvem processos físico-químicos, químicos e biológicos; e algumas técnicas chamadas de processos oxidativos avançados (POA), que têm sido consideradas como mais sustentáveis a longo prazo, por serem baseadas na formação de radicais hidroxila, um agente altamente oxidante pela sua alta reatividade. Ademais, sintetizar novos materiais com propriedades específicas capazes de ativar esses radicais hidroxila e fazer uso de resíduos como matéria-prima para reduzir os custos de tratamento tornam os POA mais atrativos (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; VERMA; DASH; BHUNIA, 2011; HOLKAR et al., 2016; DEWIL et al. 2017).

Dentre os POA, o emprego de processos fotodegradativos, como a fotocatalise, é uma tendência tecnológica para o tratamento de efluentes líquidos como os gerados pelas indústrias de corantes (LI e YU, 2017). A fotocatalise utiliza um semicondutor sobre o qual se incide uma radiação com energia igual ou superior a sua *Band Gap*, sendo os elétrons excitados para a banda de condução (BC), deixando uma lacuna na banda de valência (BV) (FERREIRA, 2009). O par elétron/lacuna (e^-_{BC}/h^+_{BV}) gerado pode reduzir ou oxidar uma variedade de compostos promovendo a degradação de poluentes recalcitrantes a compostos mais simples e menos tóxicos (SRIKANTH et al., 2017). No entanto, o par (e^-_{BC}/h^+_{BV}) pode se recombinar, impedindo a continuidade da reação, sendo este foco de diversas pesquisas que mostram que modificações no fotocatalisador e no processo podem minimizar este problema, como o uso do semicondutor como um fotoanodo (eletrodo de trabalho) de uma célula eletroquímica e que na presença de um catodo pode ser polarizado, minimizando a taxa de recombinação do par (e^-_{BC}/h^+_{BV}) que é gerado na irradiação, aumentando com isso a eficiência fotocatalítica para oxidação de poluentes (SILVA; 2013). Quando a fotocatalise é empregada simultaneamente ao estímulo elétrico o processo é denominado fotoeletrocatalise.

Com isso, cresce também a importância da síntese de catalisadores cada vez mais seletivos, ativos e estáveis, pois melhoram a eficiência do processo fotodegradativo, reduzindo a geração de contaminantes e subprodutos (SANTOS;

LAGO, 2007; LI; YU, 2017). E se o catalisador estiver imobilizado em um substrato, facilita sua recuperação e seu reuso, além de simplificar o processo por dispensar a etapa de separação.

Entretanto, os sistemas fotodegradativos imobilizados heterogêneos sofrem com limitações referentes à transferência de massa e redução da atividade no reuso (SRIKANTH et al., 2017). A fotocatalise é realizada somente por meio de irradiação com luz de comprimento de onda apropriado, sendo assim, com a imobilização, a área de superfície efetiva disponível para a reação e sob irradiação diminui quando comparada aos sistemas catalíticos homogêneos (SRIKANTH et al., 2017) e heterogêneos em suspensão (RAO et al., 2018). Logo, a estabilidade e a reprodutibilidade são parâmetros importantes no sistema imobilizado.

Vários fotocatalisadores têm sido estudados, e o TiO_2 é um dos semicondutores mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis por ser eficiente, atóxico e possuir elevada área específica quando comparado a outros materiais semelhantes. Uma forma de tornar esse processo de fotocatalise mais eficiente para aplicação industrial é desenvolvendo filmes contendo fotocatalisadores imobilizados, dispensando etapas de separação do catalisador do meio reacional.

Nesta perspectiva, um aspecto positivo é que a síntese de fotocatalisadores como filmes finos tem sido bastante explorada e, na grande maioria das vezes, esses filmes são imobilizados em substratos sólidos por técnicas específicas e bem estabelecidas, porém que demandam custo pelos equipamentos especiais, energia, tempo e prática de manuseio.

Por outro lado, a quitosana apresenta características promissoras para obtenção de filmes compósitos, por ser permeável e moldável, além de ser obtida a partir de rejeito (cascas de crustáceos), o que agrega interesse ambiental e baixo custo às suas qualidades (HEGEDU et al. 2016). Mas, ainda existe uma carência no estudo sistemático do uso de quitosana para produção de filmes finos contendo óxidos para aplicação em sistemas fotodegradativos, tais como fotocatalise e fotoeletrocatalise.

Através de uma metodologia de síntese e imobilização que não requeira instrumentação específica e seja bastante simples, podem ser produzidos filmes que apresentem características promissoras para uma posterior confecção de eletrodos.

Portanto, se bem desenvolvida e estabelecida, essa metodologia e os filmes sintetizados poderão apresentar bons resultados nos processos fotodegradativos.

Diante deste cenário, propõe-se, no presente estudo, a obtenção de filmes compósitos de dióxido de titânio com quitosana para aplicação em processo fotocatalítico no tratamento de solução aquosa contendo o corante Preto Reativo 5, como um efluente modelo. A aplicação final almejada inclui o processo híbrido de fotocatalise e estímulo elétrico, de maneira que os filmes compósitos atuem como fotoanodos e, assim, promovam a degradação do corante através do processo fotoeletrocatalítico. Além disso, pretende-se realizar ensaios de reuso e, adicionalmente, realizar medidas de caracterização para conhecimento das propriedades físico-químicas destes filmes.

OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é produzir filmes compósitos de TiO_2 e quitosana para aplicação como fotocatalisador no tratamento de solução aquosa contendo o corante têxtil Preto Reativo 5 e posterior obtenção de fotoanodo para avaliação de sua atividade frente ao processo híbrido fotoeletrocatalítico.

Dentro deste contexto, os objetivos específicos são:

- (i) Produzir filmes de TiO_2 com quitosana para uso em sistemas reacionais em meio aquoso;
- (ii) Avaliar a atividade fotocatalítica na degradação do corante têxtil Preto Reativo 5 (PR5) e a estabilidade desses filmes quando imobilizados em diferentes substratos;
- (iii) Confeccionar eletrodos a partir dos filmes mais promissores;
- (iv) Avaliar o desempenho da fotoeletrocatalise na degradação de PR5 fazendo uso dos eletrodos confeccionados;
- (v) Caracterizar os filmes quanto às propriedades físico-químicas;
- (vi) Fazer testes de reuso do filme mais promissor por vários ciclos.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão abordados assuntos de interesse para a discussão e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

1.1 A catálise e o tratamento de rejeitos

A aplicação da catálise é bastante diversificada na indústria química, contribuindo significativamente em processos que visam ao desenvolvimento sustentável e à proteção ambiental. Aumenta-se, com isso, a importância da síntese de catalisadores cada vez mais seletivos, pois melhoram a eficiência dos diversos processos, reduzindo a geração de contaminantes e subprodutos (SANTOS; LAGO, 2007). Dentro deste conceito, a catálise ambiental se refere ao desenvolvimento de tecnologias catalíticas para reduzir emissões e descarte de poluentes, abordando diversos problemas, como por exemplo, tratamento de efluentes e minimização de geração de resíduos.

Novas rotas catalíticas são investigadas para geração de produtos valiosos, sem a formação de subprodutos indesejáveis ou minimização destes, além de se propor processos catalíticos mais eficientes e sustentáveis em termos energéticos - como dispositivos catalíticos para o uso de fontes de energia renováveis, como energia solar ou biomassa, por exemplo – além do desenvolvimento de materiais reutilizáveis, biodegradáveis e auto-limpantes. Vale salientar que, apenas a redução dos impactos ambientais devido ao uso de catalisadores na indústria, já faz parte de um dos 12 princípios da química verde (ANASTAS; WARNER, 1998), mas na catálise ambiental, em geral se deseja promover o abatimento de substâncias de caráter poluente. Além disso, novas descobertas realizadas no âmbito da catálise ambiental podem encontrar aplicações em outros campos da catálise, sendo um estímulo para a pesquisa em todas as áreas da indústria química (CENTI et al., 2002).

Em 2016, foi realizado um Simpósio internacional sobre catálise ambiental (ISEC 2016), um dos simpósios pós-satélite do 16º Congresso Internacional de Catálise (ICC16), em Wuhan, na China. Conforme mencionado por Li e Yu (2017), desenvolver uma consciência a respeito da poluição e da proteção ambiental acarreta grandes esforços para desenvolver catalisadores com atividade melhorada para a redução de poluentes, que são principalmente emitidos pelas indústrias e veículos. Desta forma é importante avaliar tendências tecnológicas recentes e fazer investigações sobre questões ambientais para identificar problemas técnicos e estabelecer orientações para pesquisas futuras. Dentre os tópicos apresentados, incluiu-se o tratamento de efluentes líquidos por processos fotodegradativos. Outro aspecto importante abordado foi a degradação fotocatalítica de soluções orgânicas (LI; YU, 2017).

A cada ano, normas e legislações mais restritivas são adotadas para minimizar o impacto ambiental (NOGUEIRA; JARDIM, 1997), embora no Brasil esse controle ainda seja incipiente. O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) é o órgão máximo que rege a legislação ambiental brasileira e estabelece na Resolução 430 de 2011 – a resolução mais atual - os padrões de lançamento na natureza para efluentes líquidos. No entanto, a legislação brasileira estabelece que os estados e municípios também podem ter suas próprias legislações, desde que não conflitem com a federal (LUCIDO; BILA, 2010). O artigo 5º dispõe que os efluentes não poderão conferir ao corpo de água características em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final do seu enquadramento (CONAMA, 2011), sendo, portanto, lançados diretamente no corpo receptor somente se obedecerem às condições e padrões previstos. A Tabela 1 reúne alguns parâmetros para lançamento de efluentes líquidos a partir da resolução CONAMA 430, sendo possível verificar que poucos são os tipos que devem ser controlados.

Controlar apenas a quantidade de sólidos, pH, óleos e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) antes de despejar efluentes líquidos implica numa vasta quantidade de substâncias que podem ser eliminadas livremente em corpos d'água, inclusive corantes. Nisto, a legislação brasileira é muito pouco restritiva quanto ao controle de emissão de poluentes, sendo necessária uma mudança urgente destes parâmetros, além de severa fiscalização.

Tabela 1- Parâmetros físico-químicos para lançamento de efluentes líquidos

Parâmetro	CONAMA 430
pH	5,0 – 9,0
Temperatura	< 40 °C
Sólidos sedimentáveis	Até 1 mL L ⁻¹
Sólidos flutuantes	Ausente
Óleos minerais	Até 20 mg L ⁻¹
Óleos vegetais	Até 50 mg L ⁻¹
DBO _{5, 20} ¹	Remoção mínima de 60 %
Cor	Não definido

DBO_{5, 20}¹ é um teste padrão, realizado a 20 °C e durante um período de incubação fixo de 5 dias. É medida pela diferença do oxigênio dissolvido antes e depois do período de incubação (ENASA ENGENHARIA, 2017).

Fonte: Adaptado de CONAMA 430 de 2011.

Os parâmetros avaliados no presente estudo serão cor e carbono orgânico total, de modo que se pretende remover a cor de soluções coloridas e diminuir a quantidade de matéria orgânica destas. Porém, vale ressaltar que no Brasil ainda não há uma legislação específica que delimite padrões de cor para efluentes, como ocorre em países como Alemanha e Estados Unidos, por exemplo (LUCIDO; BILA, 2010).

1.2 Efluentes das indústrias têxteis

A indústria de corantes desenvolve um importante papel na economia do mundo, uma vez que estas substâncias são utilizadas em várias atividades industriais, como nos setores têxteis, alimentícios, de fabricação de papel, de tintas, cosméticos e entre outros (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). Entretanto, a

maior parte dos corantes que são fabricados são utilizados na indústria têxtil (TECPAR, 2012).

Nos últimos 100 anos, cerca de 10.000 corantes têxteis foram produzidos em escala industrial. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Todo processo de tintura envolve, como operação final, uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes. Em virtude disso, o volume de efluentes coloridos nas indústrias têxteis também aumenta, tornando-se cada vez mais difícil encontrar processos tecnicamente e economicamente viáveis para degradá-los (GUARATINI; ZANONI, 2000), sendo a sua descarga, portanto, um dos principais problemas ambientais (SU et al. 2016).

Os efluentes oriundos das indústrias têxteis possuem elevados teores de carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos em suspensão, cor (SU et al., 2016) e os corantes são identificados como os compostos mais problemáticos desses efluentes devido a sua alta solubilidade na água e baixa degradabilidade. Mesmo assim, eles são diariamente descartados em grande quantidade no mundo todo em corpos de águas naturais (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Segundo Holkar et al. (2016), o efluente colorido causa desequilíbrio ao meio ambiente, pois provoca escassez na luz que é essencial para o desenvolvimento dos organismos aquáticos e para reduzir o custo do tratamento da água do rio que é utilizada para consumo humano, a água deve estar isenta de cor e compostos tóxicos (HOLKAR et al. 2016).

1.3 Corantes

Corantes são moléculas que contêm grupos cromóforos e auxocromos, os quais absorvem luz com comprimento de onda variáveis, dependendo de suas

estruturas químicas, determinando suas colorações. O grupo cromóforo é a parte ou conjunto de átomos da molécula responsável pela cor e os auxocromos funcionam para intensificá-la (SU et al., 2016). Além desses dois grupos funcionais, há um terceiro presente na estrutura química do corante que proporciona solubilidade permanente ou temporária, os grupos solubilizantes (VIDART, 2013).

O corante pode ser classificado segundo à classe química ao qual pertence ou sua aplicação. A Tabela 2 apresenta algumas variedades de corantes sintéticos, classificados segundo as classes químicas. Segundo Zanoni e Yamanaka (2015), dentre a variedade de corantes mostrados na tabela, os corantes do tipo azo são os mais utilizados (60-70% no período da publicação).

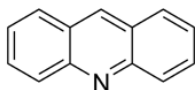
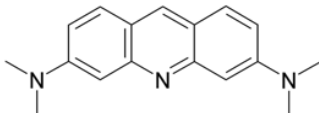
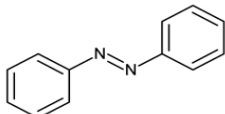
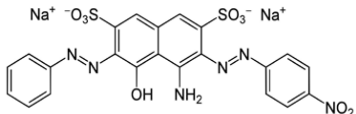
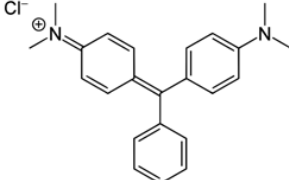
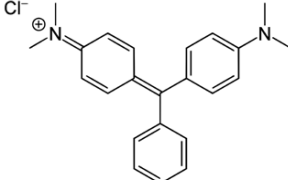
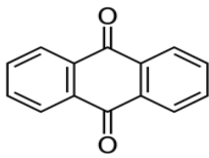
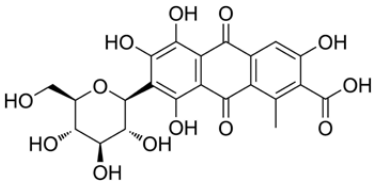
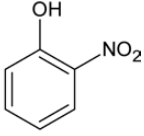
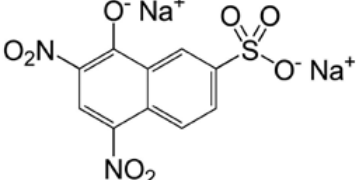
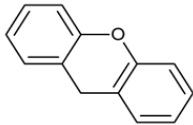
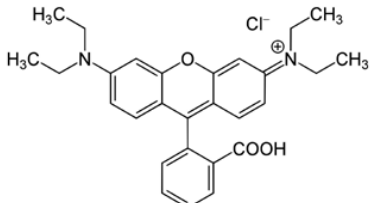
Na classificação segundo suas aplicações, eles podem ser: à cuba, sulfurados, à tina, ácidos, de enxofre, azoicos, básicos, diretos, dispersos e reativos, sendo este último a classe selecionada para o presente estudo, pois os corantes reativos são bastante empregados na indústria têxtil (VIDART, 2013).

Os corantes reativos são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Nesses tipos de corantes, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose, sendo muito utilizados para o tingimento de fibras de algodão (VIDART, 2013).

As diferenças estruturais das moléculas de corantes também podem ser usadas para classificá-los em catiônicos, aniônicos e não iônicos (SU et al., 2016). No entanto, a classificação dos corantes pela aplicação é o principal sistema adotado pelo *Colour Index*, pois considera o modo de fixação dos corantes nas fibras (VIDART, 2013). *Colour Index* (CI) é uma publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyer sand Colorists*, que apresenta uma lista de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes, sendo uma fonte importante na identificação desses materiais,

principalmente por serem muitas vezes comercializados com diferentes nomes, dependendo dos fabricantes que os produzem (TECPAR, 2012).

Tabela 2 - Classificação dos corantes segundo as classes químicas

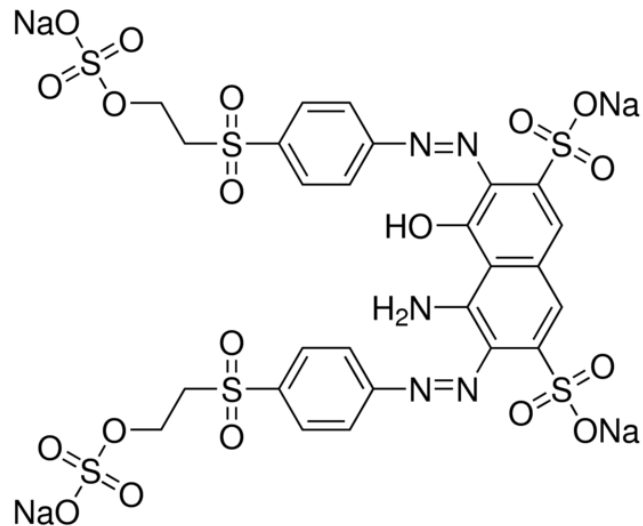
Classe	Fórmula estrutural	Corante representativo	Fórmula estrutural
Acridina		Acridina O	
Azo		Amido B	
Triarilmetano		Verde de Malaquita	
Antraquinona		Carmim	
Nitro		Naftol	
Xanteno		Rhodamina B	

Fonte: adaptado de Zanoni e Yamanaka, 2015.

O corante têxtil Preto Reativo 5(PR5) ou preto remazol B foi selecionado como corante modelo para o presente estudo e sua estrutura está apresentada na

Figura 1. É um material que se apresenta na forma sódica, contendo nitrogênio e enxofre em sua estrutura, além de anéis aromáticos.

Figura 1 – Estrutura química do corante têxtil Preto Reativo 5 (PR5)



Fonte: Sigma-Aldrich, 2019.

As principais características deste corante estão reunidas na Tabela 3. Apesar de ser chamado de Preto Reativo, este corante é utilizado para atribuir coloração azul marinho, no entanto, dependendo da concentração desta substância, a coloração pode ficar tão escura que, o pó puro parece ser preto a olhos nus.

Ele possui o grupo cromóforo azo e já foi considerado como um dos corantes mais utilizados no tingimento de algodão, empregando-se, aproximadamente, 40 g do corante dissolvidos em 70 a 150 L de água (571 a 267 mg L⁻¹) para cada kg de algodão tingido (VASCONCELOS et al. 2016).

Este corante apresenta elevada solubilidade em água e sua solução aquosa tem caráter levemente ácido, como mostra a Tabela 3, na qual uma solução de concentração igual a 100 mL g⁻¹ tem pH 5.

Tabela 3 - Principais características do corante Preto Reativo 5

Características	Preto Reativo 5
Nome IUPAC	tetrasódio; (6E) -4-amino-5-oxo-3 - [[4- (2 sulfonatooxietilsulfonil) fenil] diazenil] - 6 - [[4- (2-sulfonatoxietilsulfonil) fenil] hidrazinilideno] naftaleno-2,7- dissulfonato
Fórmula empírica	$C_{22}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	991,789
Comprimento de onda de máxima absorção (nm)	597
COT médio em solução aquosa $100\ mg\ L^{-1}$ (ppm)	27
pH ($100\ mg\ L^{-1}$)	5

Fonte: Adaptado de Open Chemistry Data Base PubChem CID: 9570329.

1.4 Métodos para tratamento de efluentes coloridos

A literatura disponível mostra um grande número de métodos convencionais bem estabelecidos para descoloração de efluentes que apresentam cor, sendo que estes envolvem processos físico-químicos, químicos e biológicos, bem como algumas das técnicas emergentes, como a oxidação avançada. Há mais de 10 anos, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido vistos como os mais sustentáveis a longo prazo, por serem baseados na formação de radicais hidroxila, que são agentes oxidantes poderosos, devido à sua alta reatividade ($E^\circ = 2,8\ V$). Os radicais hidroxila podem reagir com uma variedade de classes de compostos e são

capazes de promover sua mineralização, com formação de compostos inócuos, como CO_2 e H_2O . Além disso, esses radicais apresentam taxas de reação de oxidação mais elevadas do que a de oxidantes convencionais, como o peróxido de hidrogênio ou o permanganato de potássio, além de reagirem com a maioria das classes de corantes e também promoverem a oxidação da maioria dos produtos químicos orgânicos e inorgânicos complexos presentes nos efluentes das indústrias têxteis. Entre os POA, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de fenton ou foto-fenton) e fotocatálise heterogênea (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; VERMA; DASH; BHUNIA, 2011; HOLKAR et al., 2016; DEWIL et al., 2017).

Porém, Dewil et al. (2017) ressaltam que embora os POA tenham sido amplamente investigados nas últimas décadas e apesar do desenvolvimento que tem alcançado, essas tecnologias ainda não podem ser consideradas maduras se comparadas aos tratamentos físico-químicos e biológicos, porque ainda é necessário investir em estudos sobre viabilidade técnica e econômica para aplicações em grande escala. Dewil et al. (2017) citam alguns pontos importantes os quais tornariam os POA mais atrativos economicamente e seriam eles:

- Fazer uso dos POA combinados a outro processo para que ele não trate todos os poluentes, mas sim sejam seletivos com o alvo de tratamento bem definido, por exemplo, remover micro-contaminantes, eliminar agentes patogênicos, polir fluxos industriais já tratados. Caso contrário, os elementos preciosos e dispendiosos (oxidantes, catalisadores, energia) são desperdiçados desnecessariamente;
- O uso de fontes de energia renováveis na aplicação dos POA e o aproveitamento da energia gerada após o tratamento da água ou do efluente;
- Fazer proveito dos avanços na área de ciência dos materiais para sintetizar novos compostos com propriedades específicas para ativar esses agentes oxidantes;
- Uso de resíduos como matéria-prima para a síntese de materiais, reduzindo os custos de tratamento.

Neste mesmo trabalho, Dewil et al. (2017) concluem que a combinação (dois ou mais processos ocorrendo sequencialmente) ou a hibridização (dois ou mais processos ocorrendo simultaneamente) dos POA com sistemas convencionais de tratamento de efluentes é viável sob o ponto de vistas dos conceitos envolvidos, podendo ocorrer de forma sustentável, se o projeto for adequado e se a otimização de processos for aplicada. A priori, a substituição completa das tecnologias de tratamento existentes por POA não parece promissora do ponto de vista econômico (DEWIL et al., 2017). É aconselhável que os POA estejam localizados entre dois processos convencionais para reduzir a competição com outros materiais orgânicos no estágio de pré-tratamento e degradar os subprodutos da oxidação no estágio pós-tratamento (BUI et al., 2016).

Dentre os POA mencionados, o presente estudo apresentará dois processos fotodegradativos: a fotocatalise heterogênea e, de uma forma introdutória, a fotoeletrocatalise; porém, focando na síntese e caracterização de um material compósito adequado para aplicação em ambas tecnologias. Contudo, antes de apresentá-las, segue no próximo item a fundamentação teórica para uma melhor abordagem destes dois processos.

1.5 Aspectos fundamentais da teoria de banda

Diferentemente da fotocatalise, que já foi alvo de muitas revisões na literatura, sobretudo discutindo a aplicação do TiO_2 para remediação ambiental, a fotoeletrocatalise foi abordada em um maior número de estudos sob o ponto de vista de inovação tecnológica. A fundamentação teórica sobre a fotoeletrocatalise remonta ao final da Segunda Guerra Mundial, com os estudos da condução no silício e germânio orientados por Lark-Horovitz e que desencadearam o enorme avanço tecnológico representado por componentes eletrônicos como diodos e transistores.

Os componentes semicondutores também se impuseram na detecção e emissão de radiação eletromagnética, servindo de exemplos os fotodiodos e os diodos emissores de luz, chamados de LED (BACCARO; GUTZ, 2018).

Os elétrons de um átomo assumem estados discretos de energia, sendo possível passar de um nível para outro ao absorver ou emitir energia característica e típica da diferença dos níveis energéticos original e final em relação a este salto. No entanto, quando os átomos se aproximam uns dos outros, como nos sólidos, ocorre uma interferência entre eles, causando mudança dos níveis energéticos eletrônicos. Neste caso, as funções de onda que descrevem os elétrons individuais se superpõem e se somam, e, como resultado, tem-se o desdobramento em mais níveis de energia possíveis (EISBERG; RESNICK, 1994).

Segundo este modelo, a combinação das funções de onda dos elétrons nos átomos origina os orbitais moleculares, e, quanto mais os átomos se aproximam uns dos outros, mais níveis diferentes são gerados, contudo com uma diferença de energia menor entre eles. Como a diferença de energia entre estes níveis não degenerados é muito pequena, ocorre aproximadamente a formação de um contínuo de níveis de energia entre o orbital ligante de maior energia e o orbital antiligante de menor energia, que é chamado de banda, segundo este modelo que é um dos mais utilizados para descrever o comportamento deste tipo de sistema.

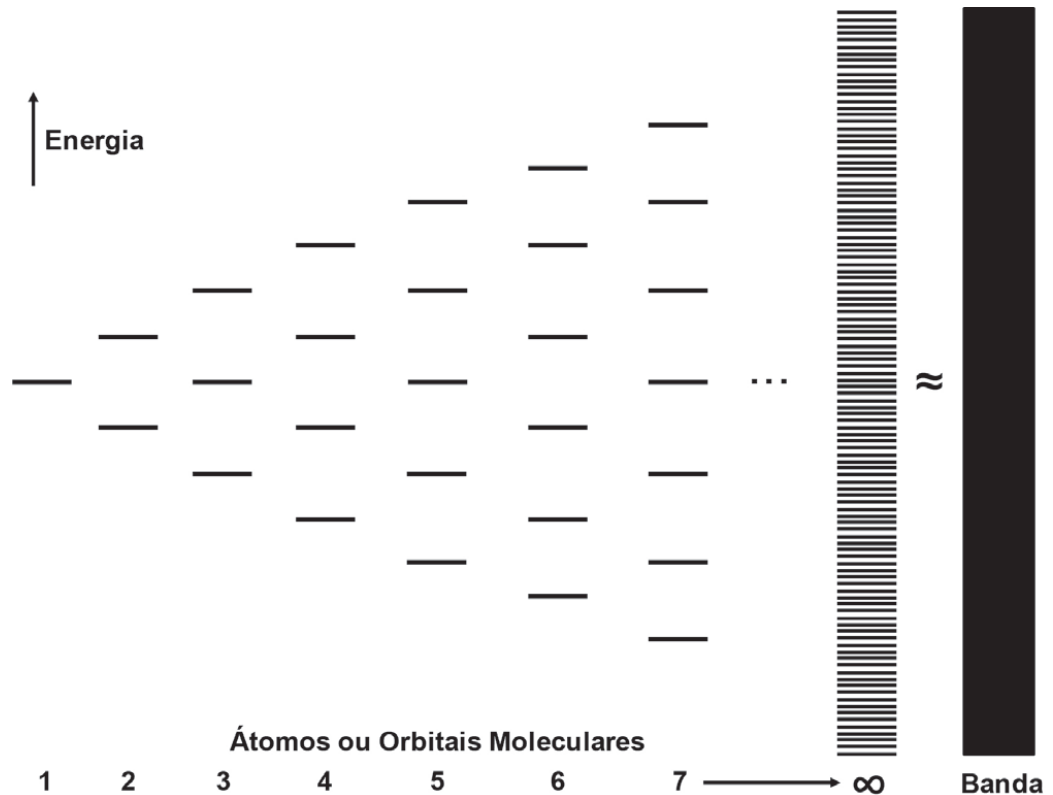
A Figura 2 apresenta, de forma esquematizada, a ideia na qual este modelo está embasado, com a formação desse quase-contínuo de níveis eletrônicos de energia devido ao alinhamento de partículas que compõem o sólido, formando a banda de energia.

Dependendo do tipo de orbitais atômicos, a banda formada tem, evidentemente, características diferentes. No caso do sistema esquematizado na Figura 2, tem-se uma "banda s", por ser originada pela combinação linear de orbitais atômicos s, mas podem se formar "bandas p" ou "bandas d".

Pode existir uma espécie de falha entre as bandas formadas, que é uma região vazia entre os níveis energéticos das bandas ou dos orbitais moleculares, chamada de banda proibida, e, não existem elétrons ocupando níveis energéticos nesta faixa de valores. A diferença de energia delimitada pela largura desta banda é

chamada de *Band Gap* (E_g), sendo uma característica de cada material, atribuindo-lhe propriedades específicas (BACCARO; GUTZ, 2018).

Figura 2 - Esquema da formação de bandas em um sólido



Representação esquemática do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo s para a formação de orbitais moleculares σ_s (ligante) e σ_s^* (não ligante). Quando o número de átomos enfileirados tende ao infinito, observa-se a formação de um quasi-contínuo de níveis que é aproximado a um contínuo, constituindo-se o modelo de banda. Como resultado tem-se um exemplo de banda s.

Fonte: Baccaro e Gutz (2018).

Um parâmetro muito importante que possibilita prever o comportamento elétrico de um material é o nível de Fermi. De forma simplificada, a ocupação dos orbitais segundo esta teoria de bandas é ditada pela distribuição de Fermi-Dirac, expressa matematicamente pela Equação 1:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)} + 1}$$

Equação 1

onde $f(E)$ é a função de distribuição que representa a probabilidade de um estado com energia “E” estar ocupado após o equilíbrio termodinâmico ser alcançado, T é a temperatura absoluta do sistema em Kelvin, k é a constante de Boltzmann e μ representa o potencial químico total dos elétrons do sistema.

Quando esta função tem valor igual a 0,5, isto representa uma chance de 50% de ocupação e esse nível é chamado de nível de Fermi, cuja energia tem valor E_f . A banda cuja energia é imediatamente superior à do nível de Fermi é chamada de Banda de Condução (BC ou Banda Vazia), e apresenta níveis de baixa probabilidade de ocupação, mas elétrons podem ser promovidos para ela. Por outro lado, a banda cujos valores de energia estão imediatamente abaixo da energia do nível de Fermi é chamada de Banda de Valência (BV ou Banda Cheia), e apresentam maior probabilidade de ocupação. No caso de alguns materiais sólidos, elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda vazia de condução e, neste caso, diz-se que este sólido pode atuar como transportador de carga (BACCARO; GUTZ, 2018).

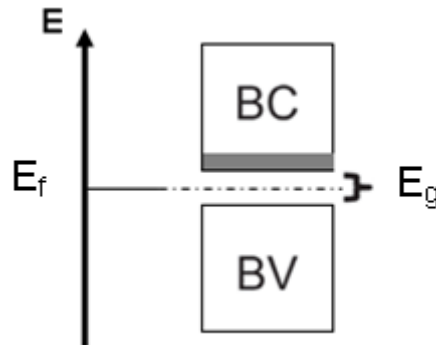
Quando a diferença de energia entre a BC e a BV é relativamente pequena, o material é classificado como semicondutor, e sua condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura. Neste caso, os valores de *Band Gap* são menores que 4eV, e o nível de Fermi tem valor que é aproximadamente metade deste valor ($E_f = \frac{1}{2} E_g$), conforme está representado de forma esquematizada na Figura 3.

Alguns níveis mais baixos da BC são acessíveis a elétrons nos níveis mais elevados da BV, mesmo à temperatura ambiente, por processos de excitação. Neste caso, diz-se que os estados da BC são transportadores de carga (e^-_{BC}), e os estados vacantes deixados na BV são chamados de lacunas (h^+_{BV}). Esses níveis de transportadores de carga formados puramente por excitação térmica são conhecidos como níveis intrínsecos (BACCARO; GUTZ, 2018).

É possível dizer que os semicondutores têm condutividade elétrica maior do que os materiais classificados como isolantes exatamente por causa da formação destes transportadores de carga, que são os pares elétron/lacuna (e^-_{BC}/h^+_{BV}).

No entanto, tanto a condutividade de semicondutores quanto a de isolantes depende da temperatura, sendo que esta dependência ocorre por meio de uma relação do tipo de Arrhenius.

Figura 3 - Representação esquemática do diagrama de banda típico de semicondutores



E: energia; E_g : *Band Gap*; BV: banda de valência; BC: banda de condução; E_f : nível de Fermi a 298,15 K; Sombreamento cinza aponta a presença de estados ocupados com capacidade de transporte de carga.

Fonte: Adaptado de Baccaro e Gutz (2018).

A Energia do *gap* (E_g) está relacionada com energias da BC (E_{BC}) e do nível de Fermi (E_f), pela Equação 2, enquanto que a Equação 3 mostra a relação entre temperatura e E_g por meio de uma relação do tipo Arrhenius (BACCARO; GUTZ, 2018).

$$E_a = E_{BC} - E_f \approx \frac{E_g}{2} \quad \text{Equação 2}$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad \text{Equação 3}$$

em que σ é a condutividade em $S \text{ cm}^{-1}$, σ_0 é um fator pré-exponencial, E_g é a energia de separação entre a borda das bandas (*Band Gap*), k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em Kelvin e E_a é a energia de ativação para o elétron alcançar a BC.

O principal parâmetro de diferenciação de um material classificado como semiconductor intrínseco e isolante, a temperaturas amenas é exatamente esta diferença de $E_{BC}-E_f$, pois um material considerado isolante pode apresentar condutividade apreciável ao se aumentar a temperatura, e o inverso ocorre com semicondutores (BACCARO; GUTZ, 2018). Esta discussão é importante, pois o conceito de condutor e isolante é sempre relativo, então todo material apresenta certa capacidade de conduzir, mas comparativamente pode ser um melhor ou pior condutor.

Ao se incidir sobre um material semiconductor uma radiação (fóton, $h\nu$) com energia igual ou superior a E_g , os elétrons são excitados e promovidos para BC deixando uma lacuna na BV. A absorção de fótons é uma estratégia para aumentar a condutividade dos semicondutores e pode ocorrer de forma direta ou indireta. No primeiro caso, apenas é requerida a incidência de um fóton, a transição ocorre sem haver alteração no momento. Já no segundo, para garantir a conservação do momento, é necessária a existência de uma entidade externa, uma vibração da rede com momento, designada por *fônon* (FERREIRA, 2009).

O par, elétron/lacuna (e^-_{BC}/h^+_{BV}) gerado por meio dessa transição eletrônica interage por força de Coulomb devido às respectivas cargas opostas, podendo ser tratado unitariamente como uma quasipartícula: o *éxciton* (BACCARO; GUTZ, 2018), o qual apresenta capacidade de transporte e transferência de carga (BACCARO et al., 2019).

Portanto, E_g do material pode ser obtida conhecendo-se a variação do coeficiente de absorção, α , com o comprimento de onda da radiação incidente, através da Equação 4:

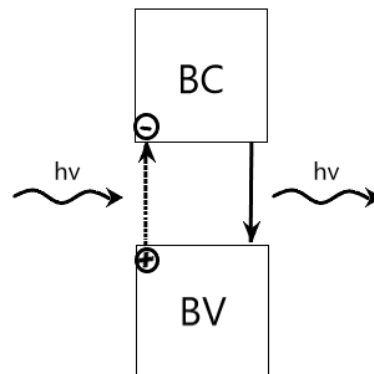
$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad \text{Equação 4}$$

na qual, A é uma constante, $m = 1$ para uma transição de *Band Gap* direta, $m = 4$ para transição de *Band Gap* indireta, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação incidente (FERREIRA, 2009; BACCARO; GUTZ, 2018).

Com o material em estudo depositado sob a forma de filme, sua superfície usualmente irregular com defeitos pode introduzir variações na estrutura de bandas, surgindo estados localizados de energia na banda proibida para onde os elétrons da BV podem saltar quando são excitados pela radiação incidente. Esses estados são nomeados armadilhas, em inglês *traps*, as quais afetarão as propriedades de condução do material, assim como as de absorção, o que poderá ter influência nos resultados na determinação de E_g (FERREIRA, 2009).

Uma vez excitado, o elétron tende a perder seu excesso de energia por transições internas à banda (emitindo *fônons*) até atingir a base da banda de condução. Fato similar ocorre com o seu par, a lacuna, a qual relaxa, indo para o topo da banda de valência. O excesso de portadores excitados deve eventualmente recombinar-se, retornando assim ao seu estado inicial (CUNHA, 2007). A Figura 4 ilustra de forma esquemática, o processo de recombinação com liberação da energia que foi absorvida.

Figura 4 – Ilustração esquemática do processo de recombinação em semicondutores



Fonte: o autor, 2019.

O fenômeno de armadilhamento, *trapping*, costuma ser bastante benéfico para gerar materiais mais oxidantes, quando localizado na superfície do material, região onde há interesse em suprimir a recombinação e elevar a localização dos transportadores na interface para ocorrência de reações. Portanto, os estados de *trap* superficiais podem ser regulados, dentre alguns parâmetros, através da aplicação de potencial por sistemas eletroquímicos (BACCARO; GUTZ, 2018).

Logo, a configuração fotoeletrocatalítica pode permitir que os elétrons fotogerados sejam continuamente extraídos por um circuito elétrico externo, favorecendo a produção de maiores quantidades de lacunas e, sendo um POA, favorece também a formação de maiores quantidades de radicais hidroxila, aumentando amplamente a eficiência do processo de oxidação de poluentes em comparação ao processo simples de fotocatalise (GARCIA-SEGURA et al., 2013).

1.6 Fotocatálise heterogênea

Entre os vários POA, a fotocatalise se destaca, devido à relativa facilidade e simplicidade do processo. A vantagem principal reside na possibilidade de degradação de certos poluentes recalcitrantes em compostos mais simples, que são benignos ou que podem ser processados por mecanismos naturais para constituintes inofensivos (SRIKANTH et al., 2017).

Geralmente, óxidos de metais de transição com propriedades semicondutoras, como TiO_2 , ZnO , NiO , WO_3 e halogenetos como AgCl , BiOI são usados como fotocatalisadores para remediação da poluição ambiental (SRIKANTH et al., 2017). Dentre estes, o dióxido de titânio ou titânia (TiO_2) é considerado o melhor fotocatalisador, devido à sua estabilidade físico-química a longo prazo, forte poder de oxidação, alta atividade fotocatalítica, baixo custo e não toxicidade, além de apresentar capacidade de desintoxicar a água contendo vários poluentes orgânicos distintos (BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017).

Contudo, a recuperação e a reutilização desses óxidos utilizados no tratamento da maior parte dos fluxos de efluentes em escala industrial são difíceis, o que implica no desenvolvimento e uso de técnicas que facilitem a reutilização do catalisador utilizado, como a imobilização, que contribui para tornar o processo de fotocatalise mais simples e, conseqüentemente, economicamente mais vantajoso (SRIKANTH et al., 2017).

A fotocatalise é realizada somente por meio de irradiação com luz de comprimento de onda apropriado e característico do catalisador. Sendo assim, tais

sistemas fotocatalíticos heterogêneos imobilizados sofrem frequentemente com limitações inerentes à transferência de massa, uma vez que a área de superfície efetiva disponível para a reação e a irradiação diminui quando comparada aos sistemas catalíticos homogêneos (SRIKANTH et al., 2017) e heterogêneos em suspensão (RAO et al., 2018). Outra questão que merece atenção, é a redução da atividade do catalisador imobilizado após o reuso, pois durante a reação fotocatalítica, suas partículas podem ser carregadas do filme, com perda de fase ativa e adsorção forte de produtos e/ou reagentes no material componente do filme que não o semicondutor, ocasionando uma saturação do filme.

Logo, a estabilidade e a reprodutibilidade são parâmetros importantes no sistema imobilizado e devem ser testados. Quanto ao mecanismo de reação, considerando o uso de TiO_2 , segundo Garcia-Segura et al. (2013), sua aplicação na fotocatalise envolve irradiação de nanopartículas, principalmente cristalizadas na forma anatase, em suspensão coloidal ou depositadas como uma fina película em Ti, por fótons UV de energia suficiente ($< 380 \text{ nm}$) para excitar elétrons da banda de valência (BV) para um nível energético superior na banda de condução (BC). Para o TiO_2 , a faixa de energia entre essas bandas (E_g) está em torno de 3,2 eV. Esse processo forma pares $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$ como segue:



As lacunas presentes na banda de valência atuam como fortes agentes oxidantes, enquanto os elétrons na banda de condução atuam como fortes agentes redutores. Os compostos orgânicos podem, então, ser reduzidos pelos elétrons gerados ou oxidados pelas lacunas, bem como pelos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) formados entre a lacuna fotogerada e água ou OH^- adsorvidos:



Além disso, outras espécies de oxigênio reativas e mais fracas (ROS), como o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), o radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) e H_2O_2 , bem como mais

•OH, podem ser produzidos a partir do elétron foto gerado, como mostram as seguintes reações:



Os radicais superóxido e •OH são os principais responsáveis pela degradação de poluentes (SRIKANTH et al., 2017).

A maior perda de eficiência em fotocatalise é devida à recombinação de elétrons promovidos para a banda de valência (Figura 4), quer com lacunas não reagidas, quer com radicais hidroxilas adsorvidos:



No entanto, como já discutido, a eficiência de TiO_2 imobilizado pode ser melhorado em processos nos quais ele atue como fotoanodo, caracterizando um processo de fotoeletrocatalise, por redução da recombinação elétron-lacuna.

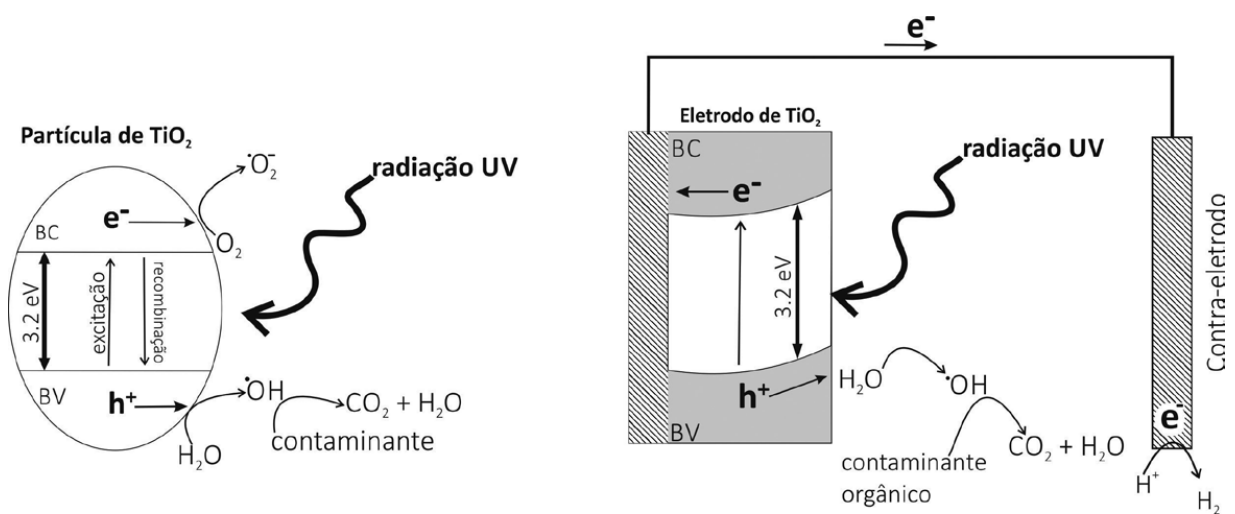
1.7 Fotoeletrocatalise

Os diferentes POA podem ser usados individualmente, bem como em sinergia entre si. Este sinergismo é denominado como processo de oxidação avançado híbrido (HOLKAR et al., 2016). Diferente dos processos combinados, que são métodos de tratamento realizados sequencialmente, os híbridos são dois ou mais métodos de tratamento fundidos em um único processo (SU et al., 2016); sendo a fotoeletrocatalise um exemplo típico, no qual ocorre a fusão da fotocatalise

heterogênea e a eletrocatalise, ou seja, a aplicação de um potencial ou uma corrente, juntamente com uma fonte de radiação ultravioleta que ilumina a superfície semicondutora do anodo da célula eletroquímica. O semicondutor pode ser utilizado como um fotoanodo (eletrodo de trabalho) e, na presença de um contra eletrodo, pode ser polarizado, minimizando a recombinação do par (e_{BC}^-/h_{BV}^+) e aumentando a eficiência fotocatalítica para oxidação de poluentes (SILVA, 2013). Portanto, um processo híbrido economiza custo e tempo, pois exige apenas um reator para a realização dos múltiplos processos que estão integrados em um (SU et al., 2016).

A Figura 5 apresenta, resumidamente, o esquema do mecanismo da fotocatalise e fotoeletrocatalise, no qual o eletrodo de trabalho é ativado sob iluminação ultravioleta ($h\nu$) e submetido a um potencial positivo (E_{app}) maior que o potencial de banda plana do semicondutor. Assim gera-se um gradiente de potencial, de modo que os elétrons são redirecionados para o eletrodo auxiliar (contra-eletrodo), enquanto lacunas fotogeradas ficam concentradas na superfície do eletrodo. Neste caso, aumenta-se a disponibilidade das lacunas capazes de reagir com H_2O ou OH^- adsorvidos na superfície do eletrodo para formar radicais hidroxila, que por sua vez irão atuar na degradação do poluente orgânico (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Figura 5 - Representação esquemática do mecanismo da fotocatalise (esquerda) e da fotoeletrocatalise (direita) baseada em TiO_2



Fonte: Zanoni e Yamanaka, 2016.

Para entender um pouco melhor o processo de fotoeletrocatalise, além da abordagem da fotocatalise heterogênea, também é preciso conhecimento específico em eletrocatalise. O processo de eletrólise, de acordo com Silva (2013), consiste na aplicação de um potencial ou densidade de corrente em uma célula eletroquímica composta de um ou mais pares de eletrodos (anodos e catodos), gerando assim um campo elétrico. Os pares de eletrodos polarizados atuam nas reações de redução que ocorrem no catodo e de oxidação que ocorrem no anodo. Por si só, a eletrólise não é um POA, porém com a utilização de materiais especiais (catalisadores), como eletrodos metálicos revestidos de óxidos de metais semicondutores (eletrocatalisadores), é possível favorecer a geração de $\bullet\text{OH}$ fisicamente adsorvido na superfície anódica durante a eletrólise da água (SILVA, 2013).

Ainda segundo este mesmo autor (SILVA, 2013), a oxidação anódica de contaminantes orgânicos em meio aquoso pode ocorrer predominantemente por duas vias: conversão e combustão eletroquímica.

- Conversão eletroquímica: é a conversão dos compostos não biodegradáveis em biodegradáveis.

Neste processo, supondo que a superfície do anodo seja constituída por um óxido metálico (MO_x), o processo de oxidação começa pela descarga da água em meio ácido ou OH^- em meio básico para dar lugar à formação do radical hidroxila adsorvido sobre o anodo, como na reação 11:



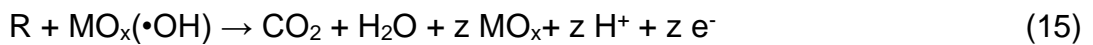
Em um segundo momento, o radical hidroxila pode reagir com o oxigênio presente no óxido anódico formando um óxido superior:



Pode-se, assim, considerar que coexistem na superfície do anodo duas espécies de oxigênio ativo, um quimicamente adsorvido e outro, $\bullet\text{OH}$, fisicamente adsorvido. Na ausência de matéria orgânica oxidável, ambas espécies de oxigênio ativo produzem O_2 conforme as reações 13 e 14:



Na presença de matéria orgânica oxidável (R), pode-se ter a completa mineralização com a ação do radical hidroxila ou a interação com o oxigênio ativo quimicamente adsorvido, obtendo produtos da oxidação seletiva, conforme as equações 15 e 16:



- Combustão eletroquímica: é a mineralização de todos os contaminantes químicos.

Essa pode ocorrer por combustão direta, onde o composto é degradado a CO_2 em uma única etapa ou combustão indireta, que compreende a hidroxilação (reação 17) e a desidrogenação (reação 18) de compostos orgânicos R e R'H com $\bullet\text{OH}$.



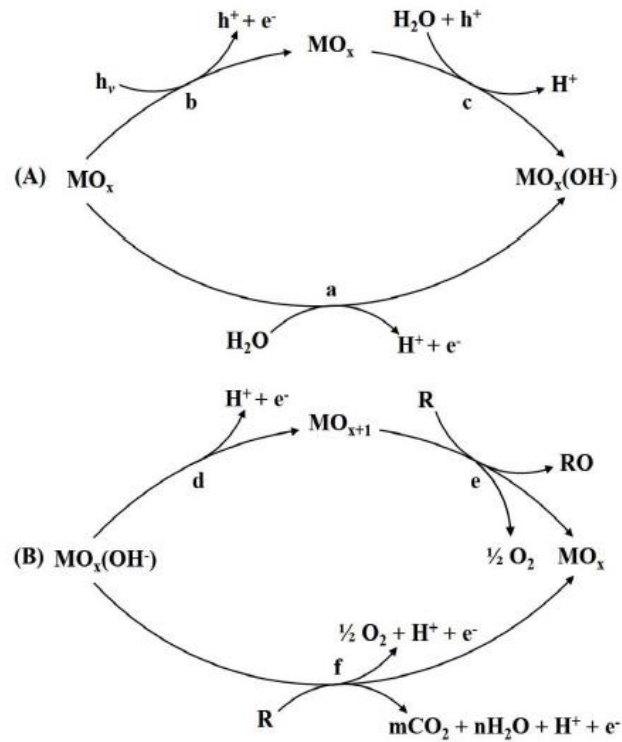
Quanto ao mecanismo da fotoeletrocatalise, Silva (2013) menciona que há uma intensa discussão a esse respeito entre os pesquisadores, porquanto é difícil identificar a espécie iniciadora do processo, a região onde ocorre a oxidação e as espécies intermediárias formadas, porém, a hipótese mais aceita está representada na Figura 6.

De forma paralela à descarga das moléculas de água na superfície do ânodo que ocorre na eletrólise (reação 11), há a incidência de radiação sobre o óxido, formando o par elétron/lacuna (reação 1). A formação da lacuna na banda de valência (h_{BV}^+) possibilita a descarga anódica da água de acordo com a reação 19:



Após a formação do $\cdot\text{OH}$, duas rotas são possíveis para a oxidação: direta ou gradativa. Na oxidação direta, os $\cdot\text{OH}$ podem oxidar diretamente os compostos orgânicos como na reação 15. Na oxidação gradativa, ocorre a promoção dos óxidos a óxidos superiores (reação 12), os quais oxidam os compostos orgânicos como na reação 16. A evolução do oxigênio concorre com as reações 15 e 16 (SILVA; 2013).

Figura 6 – Esquema dos mecanismos de oxidação do processo de fotoeletrocatalise



Legenda: (A) formação dos $\cdot\text{OH}$ na superfície do eletrodo; (B) oxidação dos compostos orgânicos.

Fonte: Silva, 2013.

Nos últimos anos, muitos trabalhos foram desenvolvidos e publicados no intuito de estudar e avaliar a degradação do corante modelo selecionado para este trabalho (PR5) fazendo o uso de diferentes processos, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Alguns estudos desenvolvidos entre 2013 e 2019 para a degradação do corante Preto Reativo 5 (PR5 ou, em inglês, RB5) (continua)

Processos empregados	Resultados	Referência
Degradação eletrocatalítica em um processo eletro-fenton, usando como anodo Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ na presença de nanotubos de carbono com múltiplas paredes magnéticas (MWCNTs/ Fe ₃ O ₄).	Verificou-se um aumento na eficiência de remoção de RB5 e COD no sistema eletro-fenton em comparação a vários processos eletrocatalíticos. O aumento de eficiência está relacionado à maior produção de H ₂ O ₂ e •OH na superfície de nanocompósitos de MWCNTs/Fe ₃ O ₄ . Estes se mostraram estáveis e passíveis de reuso.	IRANPOUR et al., 2018.
Fotocatálise com luz visível, usando microestruturas de CuO como um fotocatalisador heterogêneo.	A atividade fotocatalítica de CuO sintetizado com metanol como solvente, mostrou-se superior em comparação com outros. Cerca de 95% de corante foi degradado em 300 min.	RAO et al., 2018
Biotransformação usando protease bruta da cepa de <i>Bacillus cereus</i> KM201428.	97% de descoloração com concentração inicial de corante de 1,0 x 10 ⁻⁴ M. O tempo de contato e pH ótimo de descoloração à temperatura ambiente foi de 120 horas e pH 9.	WANYWONY I et al., 2019
Fotocatálise heterogênea com ZnO/UV ou TiO ₂ /UV, na concentração de 0,6 mg de fotocatalisador/mL solução, com um tempo de incidência da radiação UV variando entre 30 e 120 minutos.	Descoloração de 50 mg L ⁻¹ das soluções observada em ambos os sistemas fotocatalíticos foram superiores a 88% e a remoção de COT ficou entre 26% e 44%, com o tempo de tratamento entre 30 e 45 min.	DA SILVA, 2016

Tabela 4 – Alguns estudos desenvolvidos entre 2013 e 2019 para a degradação do corante Preto Reativo 5 (PR5 ou, em inglês, RB5) (conclusão)

Processos empregados	Resultados	Referência
Fotocatálise heterogênea com ZnO/UV ou TiO ₂ /UV, na concentração de 0,6 mg de fotocatalisador/mL solução, com um tempo de incidência da radiação UV variando entre 30 e 120 minutos.	Descoloração de 50 mg L ⁻¹ das soluções observada em ambos os sistemas fotocatalíticos foram superiores a 88% e a remoção de COT ficou entre 26% e 44%, com o tempo de tratamento entre 30 e 45 min.	DA SILVA, 2016
Oxidação eletroquímica utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial.	Descoloração total em todas as condições eletroquímicas estudadas	VASCONCEL OS et al., 2016
Adsorção utilizando quitosana com diferentes graus de desacetilação nas formas de pó e filme.	Filmes e pós com grau de desacetilação de 95% foram adsorventes mais adequados com uma taxa de remoção superior a 99% de RB5 em pH 4.	MOURA et al., 2014
Fotocatálise com nano-material magnético revestido de TiO ₂ usando radiação UV.	Nanocompósito composto por Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ com partículas esféricas apresentou 91% de degradação do RB5 após 60 min.	LUCAS et al., 2013

Fonte: o autor, 2019, a partir das referências citadas.

Iranpour et al. (2018) utilizaram a tecnologia Fenton simultaneamente com a eletrólise, ou seja, um processo de oxidação avançado híbrido (SU et al., 2016). Segundo os autores, o processo eletro-fenton é uma alternativa para reduzir as desvantagens da reação Fenton com H₂O₂ e íons ferrosos. Portanto, é um processo

que tem sido considerado para o tratamento de grandes quantidades de corantes reativos em águas residuais (IRANPOUR et al., 2018). Os processos de Fenton baseiam-se na atividade potencial dos íons de ferro para produzir radicais altamente oxidantes na presença de peróxido de hidrogênio. O desempenho desse processo pode ser melhorado aumentando-se a temperatura de 100 até 120 °C em sistemas pressurizados ou assistidos por radiação UV-Vis, ultrassom ou sistemas eletroquímicos à temperatura ambiente (CAVALCANTE, 2018). Iranpour et al. (2018) observaram que o sistema proposto funcionou em uma faixa ampla de pH, a produção eletroquímica de H₂O₂ aumentou com o aumento das concentrações de nanotubos de carbono com múltiplas paredes magnéticas (MWCNTs/Fe₃O₄) e com a diminuição do pH inicial. Os resultados também indicaram um aumento na eficiência de remoção de RB5 relacionado ao aumento na produção de H₂O₂ e •OH na superfície de MWCNTs/Fe₃O₄. A remoção máxima de RB5 foi encontrada nas seguintes condições otimizadas: pH da solução de 5,13, concentração de MWCNTs/Fe₃O₄ de 55,27 mg L⁻¹, densidade de corrente de 15,86 mA cm⁻² e tempo de eletrólise de 57,91 min. O processo Fenton sozinho é capaz de obter uma boa remoção de cor, porém só é eficaz dentro de uma faixa muito pequena de pH, geralmente na faixa ácida, e gera lodo (SU et al., 2016).

Recentemente, pesquisadores estão focando também em nanocatalisadores de CuO para remoção de poluentes orgânicos tóxicos de efluentes industriais, como alternativa de fotocatalisador principalmente pela sensibilidade à luz visível. Rao et al. (2018) sintetizaram nanoestruturas de CuO com diferentes morfologias através do método de ultrassom utilizando diferentes solventes, como isopropanol, acetonitrila, metanol, dimetilsulfóxido e dimetilformamida à temperatura ambiente. Além disso, investigaram suas atividades sobre a degradação de RB5 em solução aquosa sob luz visível, alcançando uma boa remoção de 95% de cor (RAO et al., 2018).

Os processos biotecnológicos baseiam-se em biotransformações realizadas por células vivas e na biocatálise, por enzimas. Nos métodos biológicos para tratamento de efluentes têxteis, os micro-organismos se adaptam aos corantes e são capazes de convertê-los em compostos menos danosos. O mecanismo de biodegradação para corantes recalcitrantes baseia-se no acesso de enzimas tais

como a lactase, a peroxidase de lignina, a redutase de NADH-DCIP, a tirosinase, a hexaoxidase de hexano e a N-desmetilase de aminopirina (HOLKAR et al., 2016). Wanywonyi et al. (2019) estudaram o uso de extrato de protease bruto de *Bacillus Cereus Strain* KM201428 na biotransformação do corante azo PR5. As proteases são enzimas que catalisam reações hidrolíticas, degradando proteínas em peptídeos e aminoácidos (NOLLI et al., 2016). Os resultados experimentais obtidos em batelada por Wanywonyi et al. (2019) exibiram mais de 97% de descoloração com concentração inicial de corante de $1,0 \times 10^{-4}$ M. O tempo de contato e pH ótimo de descoloração à temperatura ambiente foi de 120 horas e pH 9, respectivamente (WANYWONYI et al., 2019). Portanto, há um crescente interesse por tais enzimas devido à grande aplicação industrial das mesmas. Porém, os processos de purificação são caros, demorados e nem sempre proporcionam bom rendimento (NOLLI et al., 2016).

Silva (2016) estudou o efeito da adsorção e da fotocatalise de PR5 (50 mg L^{-1}) utilizando TiO_2 P25 ou ZnO em suspensão (30 mg) sob radiação UV por 30 minutos para cada processo. TiO_2 P25 - dióxido de titânio comercializado em pó - é um material padrão no campo das reações fotocatalíticas que contém fases anatase e rutilo numa proporção de cerca de 3:1. As descolorações promovidas pela adsorção e pela fotocatalise usando P25 foram de 5,3% e 95,3%, respectivamente. Ao passo que a remoção de COT na adsorção foi de 1,5%, enquanto na fotocatalise 40,9%. O autor ressalta que o processo oxidativo avançado baseado na fotocatalise heterogênea ocorre na superfície do catalisador, sendo intimamente influenciado pelas propriedades morfológicas e texturais do semicondutor. Portanto, a capacidade de adsorção, relacionada à área BET apresenta-se como uma variável de fundamental importância nesses processos de reações superficiais. Tanto na descoloração quanto na remoção de COT, o TiO_2 mostrou-se mais eficiente que ZnO, pois as propriedades texturais do primeiro são amplamente superiores às do segundo (SILVA, 2016).

Lucas et al. (2013) também avaliaram a atividade fotocatalítica de TiO_2 P25 em suspensão sob radiação UV obtendo 97% de degradação do corante. Ao sintetizar um nanomaterial magnético revestido de TiO_2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$), os autores obtiveram partículas de morfologia esférica com tamanhos variando de 140

a 160 nm. Esse material conduziu a uma degradação de 91% de PR5, após 60 min de processo fotocatalítico. Ao final do processo, o nanocatalisador magnético pôde ser separado do meio reacional por decantação magnética e reutilizado (LUCAS et al.,2013).

Vasconcelos et al. (2016) estudaram o tratamento de PR5 por oxidação eletroquímica utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial suportado em titânio metálico. Pt foi usada como contra-eletrodo e o eletrodo de referência era Ag/AgCl, com aplicação de densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} . As variáveis investigadas foram: concentração de eletrólito suporte (0,05; 0,1 e 0,2 mol L⁻¹ de K₂SO₄), temperatura (25, 35 e 45 °C) e pH (2,5 e 10). Houve descoloração total em todas as condições eletroquímicas estudadas. Os autores concluíram que as maiores taxas de mineralização foram obtidas em altas concentrações de eletrólitos de suporte, devido ao aumento da condutividade, causando maior geração de radicais hidroxila VASCONCELOS *et al.*, 2016).

Moura et al. (2014) usaram a quitosana em pó e na forma de filmes como adsorvente para a remoção de PR5. Os autores obtiveram bons resultados com ambos materiais descorando mais de 99% do corante em pH 4 e com grau de desacetilação de 95%. As capacidades máximas de adsorção foram 655 e 590 mg g⁻¹ para a quitosana em pó e em filme, respectivamente, obtidos a 298 K. Segundo os autores, o processo de adsorção foi espontâneo, favorável e exotérmico. A eficiência de adsorção é influenciada pela natureza e tipo de adsorvente. Segundo Vakili et al. (2014), as propriedades que um adsorvente deve possuir para remoção de corantes são: grande área específica, alta capacidade de adsorção, tamanho e volume de poros adequados, fácil acessibilidade, baixo custo-benefício, estabilidade mecânica, compatibilidade, facilidade de regeneração, ser ambientalmente amigável, alta seletividade para remoção de uma ampla variedade de corantes e não exigir complexos procedimentos de processamento.

A quitosana merece uma atenção especial, pois o seu uso na adsorção também é um dos métodos emergentes mais frequentemente relatados para a remoção de poluentes (CRINI e BADOT, 2007). Ela pode ser utilizada como adsorvente para remover metais pesados e corantes tanto aniônicos quanto catiônicos, devido à presença de grupos amino e hidroxila, que podem servir como

sítios ativos (WAN-NGAH, TEONG e HANAFIAH, 2010). Além disso, o grau de desacetilação da quitosana afeta a sua capacidade de adsorção, podendo ser controlado. O grau alto geralmente resulta da presença de grandes quantidades de grupos amino e pode aumentar a capacidade de adsorção de corante por protonação (VAKILI et al., 2014).

Embora a quitosana apresente eficiência de adsorção, pesquisas revelam que o seu desempenho, estabilidade e suas propriedades mecânicas podem ser melhorados por meio de modificações químicas. Wan-Ngah, Teong e Hanafiah (2010) realizaram um estudo bibliográfico sobre a aplicação de compósitos de quitosana para remoção de corantes e íons metálicos pesados nos 10 anos anteriores ao trabalho, destacando diferentes tipos de substâncias que foram utilizados para formar compósitos com quitosana, como poliuretano, argila ativada, bentonita, álcool polivinílico, cloreto de polivinila, caulinita, cinzas de palmeira e perlite. Uma lista de compósitos de quitosana com sua capacidade de adsorção e as condições experimentais foi compilada. No estudo, eles concluíram que a adsorção usando compósitos de quitosana é uma alternativa promissora para substituir adsorventes convencionais na remoção de corantes e íons de metais pesados. Eles também verificaram que o uso de agente de reticulação, como o glutaraldeído ou processos de modificação, como revestimento, melhora as propriedades de dissolução da quitosana, permitindo que os compósitos funcionem bem em condições ácidas. Segundo eles, o mecanismo de adsorção desses compósitos é único, pois depende da sua natureza catiônica. Grupos amino de compósitos de quitosana podem sofrer protonação (formando amina protonada) que podem adsorver íons metálicos ou moléculas de corantes através de vários tipos de mecanismos de interação, como atrações eletrostáticas e quelação (WAN-NGAH, TEONG, & HANAFIAH, 2010).

1.8 Metodologias de imobilização de catalisadores e modificação de eletrodos de óxidos

Como citado anteriormente, o uso de catalisadores heterogêneos imobilizados é uma solução catalítica para facilitar a remoção de nanopartículas de catalisadores na corrente de água tratada. Muitos autores relataram a viabilidade do uso de catalisador imobilizado em diferentes materiais suportados tais como substratos de vidro, zeólitas, suportes metálicos e foto-eletrodos. A imobilização também foi realizada em matrizes naturais como quitosana, celulose, entre outros (SRIKANTH, et al., 2017). Muitas técnicas também foram desenvolvidas para imobilizar os catalisadores sobre um suporte sólido, como revestimento por imersão sol-gel (*dip-coating*), revestimento espalhado, revestimento por pulverização, revestimento por centrifugação (*spin coating*), tratamento térmico, deposição de vapor químico, deposição eletrolítica, sol-spray e hidrotermal (BOUARIOUA, ZERDAOUI, 2017).

Entre essas metodologias citadas por Bouarioua e Zerdaoui (2017), as mais empregadas na imobilização de catalisador em suporte sólido na forma de filmes são as seguintes:

- *dip-coating*: é uma técnica que envolve a deposição de um filme líquido de forma controlada através da imersão e retirada do substrato de uma solução. Esse processo é realizado por um instrumento específico denominado *dipcoater* e envolve diferentes estágios que ocorrem durante o processo de revestimento como imersão, permanência, retirada, secagem e, opcionalmente, a cura (OSSILA);
- *spin coating*: assim como a primeira técnica mencionada, esta também é realizada por um instrumento específico, o *spin coater*, o qual envolve a aplicação de um filme fino de espessura nanométrica ou micrométrica através da adição de uma solução contendo o material desejado dissolvido ou disperso em um solvente bastante volátil sobre o substrato em rotação;
- pulverização catódica (*sputtering*): também conhecida como deposição física de vapor (PVD) é um processo de deposição de filme fino no qual átomos são ejetados de um material-alvo (material a ser pulverizado) para um substrato (material a ser revestido), através do bombardeio deste alvo por partículas de alta energia. Esse processo é realizado com o substrato e o alvo dentro de uma câmara de vácuo contendo um gás inerte (HUGHES, 2014);

- deposição química de vapor (CVD): este processo envolve a deposição de um material sólido a partir de um vapor por uma reação química que ocorre na vizinhança da superfície do substrato normalmente aquecida (CARLSSON; MARTIN, 2010). Os gases reagentes, com os componentes necessários chamados de precursores, são introduzidos numa câmara de reação e são decompostos, reagindo na superfície aquecida, formando uma película fina. Geralmente este processo ocorre por estímulo térmico, mas também podem ser usados métodos fotoassistidos ou plasma-assistidos (O'BRIEN, 2001).

Essas tecnologias são empregadas nas indústrias de semicondutores e de outros componentes eletrônicos, fotossensíveis e revestimentos. No entanto, nenhuma das metodologias citadas anteriormente foi adotada neste trabalho, tendo em vista a necessidade de equipamentos especiais ou aparatos adicionais. A ideia foi propor uma metodologia que dispensasse gastos extras de energia e implementação e o tempo adicional de manuseio, realizando um procedimento mais simples, mas da mesma forma, reproduzível.

Portanto, a metodologia usada foi um procedimento simples de moldagem, que consistiu na dispersão do catalisador em uma solução polimérica, com posterior espalhamento (moldagem) desta suspensão final em uma superfície plana (substrato) para permitir a evaporação do solvente e a formação do filme sobre o substrato. Esse procedimento de imobilização do catalisador através da deposição do filme é muito simples e baseia-se na adsorção espontânea do composto a partir da sua solução para a superfície de um substrato sólido através de diferentes tipos de interações físicas. Além disso, esse filme moldado pode servir como um eletrodo modificado

1.9 Quitosana

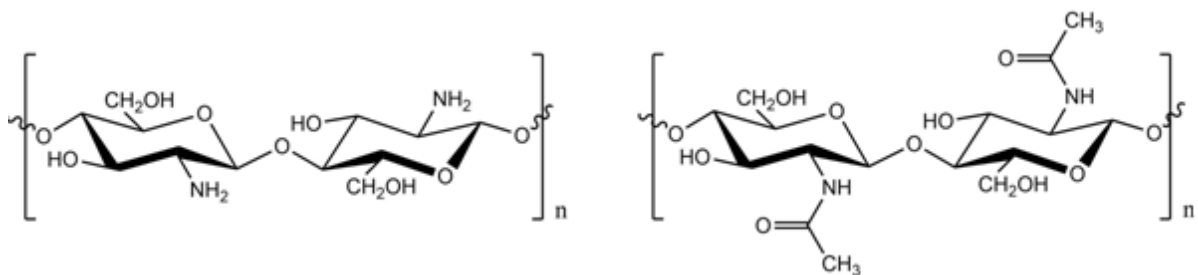
A quitina, poli (beta-(1-4)-N-acetil-D-glucosamina), é um polissacarídeo natural de grande importância, sendo principalmente extraída de crustáceos e, segundo Crini e Badot (2007), é um dos aminopolissacarídeos mais abundantes na

natureza. Apresenta estrutura similar à da celulose, porém com grupos acetamida nas posições C-2 em vez dos grupos hidroxila. Contudo, o seu processo de biodegradação é muito mais lento que o da celulose, tornando-se um problema quando há acúmulos de descartes do processamento de crustáceos na indústria de processamento de frutos do mar, por exemplo, o que torna a reciclagem desses subprodutos uma solução ambiental e econômica interessante.

Crini e Badot (2007) ressaltam, porém, que a sua insolubilidade é um grande problema, sendo, portanto, priorizado o uso de seu derivado, a quitosana (CRINI; BADOT, 2007). O uso industrial potencial de quitosana é reconhecido, sendo aplicado já no tratamento de águas residuais (RENAULT et al., 2008).

A quitosana é o produto desacetilado da quitina (OLIVERA et al., 2016) e é assim denominada quando o seu grau de desacetilação atinge cerca de 50% (dependendo da origem do polímero), tornando-se solúvel em meio ácido aquoso (RINAUDO, 2006). A Figura 7 apresenta as estruturas químicas da quitosana e da quitina.

Figura 7- Estrutura química da quitosana (esquerda) e da quitina (direita)



Fonte: o autor, 2019.

No entanto, não existe um consenso ainda e, segundo Crini e Badot (2007), o “rótulo de quitosana” geralmente corresponde a polímeros com menos de 25% de grupos acetil, ou seja, com mais de 75% de grau de desacetilação (CRINI; BADOT, 2007). A completa desacetilação geralmente não é obtida devido à ocorrência de reações indesejáveis como a despolimerização da cadeia.

O elevado interesse comercial na quitosana pode ser atribuído à sua alta percentagem de nitrogênio em comparação com a celulose sinteticamente

substituída, o que lhe atribui versatilidade química causada por propriedades intrínsecas como biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, bioadesão, polifuncionalidade, hidrofiliidade e propriedades de adsorção (CRINI; BADOT, 2007).

De maneira sucinta, descreve-se a quitosana como sendo um copolímero hidrofílico linear com estrutura contendo unidades de glucosamina e acetilglucosamina. É insolúvel em água ou solventes orgânicos, no entanto, em ácidos orgânicos diluídos, tais como ácido acético, ácido fórmico e ácidos inorgânicos (com exceção do ácido sulfúrico), os grupos amino livres são protonados e o biopolímero torna-se totalmente solúvel (RENAULT et al., 2008) e a sua estrutura fica altamente carregada positivamente (SHAN et al., 2007). Porém, quando diluída em soluções alcalinas, pode precipitar (SZYGULA et al., 2009).

O grupo amino confere importantes propriedades à quitosana, como solubilidade em ácido, capacidade de aderência a superfícies carregadas negativamente e poli-eletrólito catiônico. Assim como a hidroxila presente em sua estrutura, o grupo amino pode servir como sítio ativo durante o processo de adsorção. Além disso, a quitosana é um polímero não tóxico, hidrofílico e biodegradável. Sua principal desvantagem para uso nas ciências de materiais é a sensibilidade ao pH (HABIBA et al., 2016).

A quitosana é encontrada, principalmente, em conchas de crustáceos, como camarão, caranguejo, lagosta, lagostins e paredes celulares de fungos, bem como cutículas de insetos (OLIVERA et al., 2016). Depois da celulose, a quitosana é o biopolímero mais abundante na terra (OLIVERA et al., 2016; RINAUDO, 2006).

Segundo SZYGULA et al. (2009), o seu comportamento químico envolve dois fatores principais, as interações hidrofóbicas e a possibilidade de associação através de ligações hidrogênio. As interações hidrofóbicas são devidas ao grupo metil da função acetamida e aos grupos $-CH$ e $-CH_2$ do anel de glicose. As ligações hidrogênio são normalmente geradas por funções de álcool, amina, amida e éter na cadeia de quitosana. Esses grupos químicos estão envolvidos na formação competitiva das ligações hidrogênio inter e intramoleculares, bem como nas interações com outros substratos. Assim, o comportamento químico da quitosana varia de acordo com o meio líquido.

Um número crescente de artigos tem sido publicado desde a década de 1980 em relação ao uso de quitosana para tratamento de efluentes (CRINI; BADOT, 2007). Nos últimos anos, polímeros como quitosana, celulose, PVA etc. foram utilizados como matriz para materiais semicondutores e para fornecer uma interface para a transferência de carga (HABIBA et al., 2016). Também há uma atenção crescente quanto ao uso de biopolímeros, como quitosana, para o suporte de catalisadores metálicos (GUIBAL, 2004).

Focando-se, agora, nos trabalhos sobre a aplicação da quitosana para o tratamento de efluentes, existem muitas pesquisas nas quais seu uso é diversificado. Alguns pesquisadores desenvolveram catalisadores utilizando-a em suas composições como agente de imobilização, além de agir também como um co-adsorvente para aumentar a eficiência fotocatalítica de semicondutores na degradação de corante azo e antraquinona (DHANYA; APARNA, 2016), corante reativo (NAWI et al., 2010), fenol (NAWI et al., 2011) e outros corantes aniônicos (HABIBA et al., 2016). Além disso, foi reportado o uso de nanofibras de quitosana na síntese de um eletrodo modificado, o qual exibiu alta atividade eletrocatalítica para redução do íon NO_2^- (SHAN et al., 2007), mostrando a grande flexibilidade desse biopolímero.

Alguns fatores contribuíram para o seu crescente reconhecimento como um biomaterial interessante para remoção de corantes, como:

- Alta taxa de adsorção e seletividade na desintoxicação de soluções muito diluídas ou concentradas e alta afinidade para muitas variedades de corantes;
- Versatilidade pela possibilidade de ser fabricada como filmes, membranas, fibras, esponjas, géis, grânulos e nanopartículas ou suportada em materiais inertes. A utilização desses materiais apresenta muitas vantagens em termos de aplicabilidade a uma grande variedade de configurações de processo (CRINI; BADOT, 2007).

Entretanto, Crini e Badot (2007) também discutem algumas desvantagens no uso da quitosana para o tratamento de efluentes, principalmente no que diz respeito à dificuldade de transferência de escala laboratorial para aplicação industrial, pois há necessidade de melhorar a padronização do processo de produção para melhor reprodutibilidade e caracterização. Os materiais a base de quitosana geralmente

possuem menor estabilidade devido ao seu caráter mais hidrofílico e, especialmente, à sensibilidade ao pH. Por fim, sua biodegradabilidade pode ser uma desvantagem para aplicações de longo prazo. No entanto, existe a oportunidade de considerar a quitosana para aplicações emergentes onde outras tecnologias não seriam adequadas (CRINI; BADOT, 2007).

Existem alguns estudos da obtenção e uso de filmes de TiO_2 , mas, na grande maioria, o óxido é depositado sobre o substrato por técnica específica. TiO_2 encapsulado por PVA foi obtido por HEGEDU et al. (2016) apresentando bons resultados para mineralização de produtos de craqueamento (redução de aproximadamente 60% medida por DQO). NAWI et al. (2011) investigaram filmes de titânia e quitosana montados sobre uma camada de borracha natural e resina e obtiveram degradação total do fenol após 80 min.

A quitosana apresenta características promissoras para obtenção de filmes compósitos, por ser permeável e moldável, além de ser obtida a partir de rejeito (cascas de crustáceos), o que agrega interesse ambiental e baixo custo às suas qualidades. No entanto, ainda existe uma carência no estudo sistemático do uso de quitosana para produção de filmes finos contendo óxidos, pois a maioria dos trabalhos estão direcionados à síntese de compósitos de TiO_2 e quitosana na forma de partículas esféricas. Vale ressaltar os aspectos ambientais do uso da quitosana, pois além de contribuir no tratamento de efluentes, aproveita-se uma fonte de biomassa que é usualmente descartada no lixo normal, cascas de crustáceos, o que também contribui para a diminuição da produção de rejeitos sólidos.

Diante deste cenário, propõe-se, com o presente estudo, sintetizar filmes compósitos de dióxido de titânio e quitosana para aplicação como fotocatalisador no tratamento de solução aquosa contendo o corante têxtil Preto Reativo 5 e posterior obtenção de fotoanodo para avaliação de sua atividade fotoeletrocatalítica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo de todas as soluções deste trabalho foram utilizados reagentes de grau analítico, água MiliQ e água destilada.

Os materiais utilizados foram:

- Quitosana comercial vendida pela POLYMAR Indústria e Comércio Ltda, lote QP12615, na forma de pó fino de tamanhos irregulares, cor creme e com 87,4% de grau de desacetilação (informação do fabricante)
- Dióxido de titânio P25 em pó (80% anatase; 20% rutilo) fornecido, gentilmente, pela EVONIK INDUSTRIES, possuindo pureza superior a 99,5%
- Corante Preto Reativo 5, cujo nome comercial é marinho intracron US-B ultra concentrado, lote 6335, da Yorkshire Americas.

Foram preparadas as soluções de: glutaraldeído 2,5% (v/v); ácido acético 5% (v/v); hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹; e tampão ácido acético/acetato de sódio 0,1 mol L⁻¹ com reagentes em grau analítico e água destilada.

Todas as vidrarias utilizadas foram previamente limpas com imersão em solução extran neutro 5% (v/v) por um período mínimo de 24 horas, sendo posteriormente lavadas com água destilada.

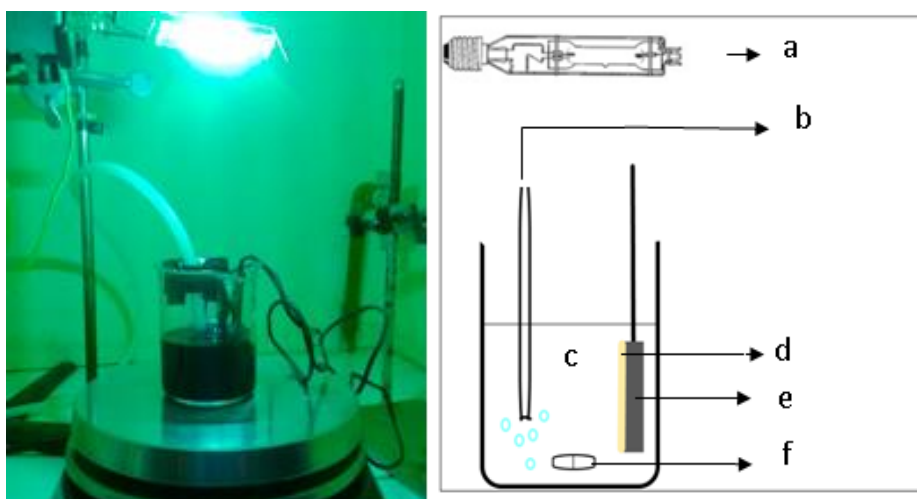
2.1 Sistemas reacionais

As reações de fotocatalise, fotólise, adsorção e fotoeletrocatalise foram conduzidas por 2 h, a temperatura ambiente (24 °C, temperatura de dentro da câmara fotoquímica verificada em alguns momentos durante a reação com auxílio de um termômetro) em uma câmara constituída por uma capela revestida de papel alumínio na parte superior e frontal para isolamento da radiação do exterior e melhor

aproveitamento da radiação UV, uma lâmpada de vapor de mercúrio da marca Osram de 125 W de potência, sem o bulbo colocada a 13 cm da base do bécher, um agitador magnético na base (com exceção da fotoeletrocatalise, cuja base foi trocada por um material ametal) e borbulhamento de ar ($200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) para favorecimento da oxidação e homogeneização de 50 mL de solução de amostra de corante disposta em um bécher (100 mg L^{-1}).

A unidade utilizada nos testes de fotocatalise, fotólise e adsorção é apresentada na Figura 8, sendo que à esquerda está apresentada uma fotografia do sistema com a lâmpada acesa e à esquerda está mostrado um esquema do sistema para melhor identificação dos elementos que o compunha. Após o tempo de reação, uma amostra da solução foi analisada por meio de espectrofotometria UV-Vis (modelo Hach DR 5000) para verificação da descoloração (%D) e pelo analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu Corp (modelo TOC-L CSN) para avaliação da concentração de matéria orgânica e verificação da mineralização, pois o descoramento refere-se à quebra dos grupos cromóforos do corante, mas não a sua degradação total (CO_2 , H_2O e íons).

Figura 8 – Unidade reacional utilizada nos testes catalíticos



Legenda: fotografia (à esquerda); e esquema do reator fotocatalítico (à direita).

No esquema: (a) lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo; (b) borbulhador de ar; (c) solução de corante; (d) filme imobilizado; (e) substrato; (f) barra magnética.

Fonte: o autor, 2019.

As condições operacionais relevantes nas reações fotocatalíticas como potência da lâmpada, concentração da solução de corante e tempo de reação foram mantidas constantes, variando-se apenas a composição dos filmes compósitos.

Para as reações de fotoeletrocatalise utilizou-se, adicionalmente, uma fonte de alimentação regulável DC da marca Hikari (modelo HF-3203S) para fornecimento de corrente elétrica ou tensão necessária para o estímulo elétrico e um multímetro (Digital-Multimeter 2000N) para a leitura da resposta de corrente ou tensão ao longo da reação. A Figura 9 apresenta a unidade reacional utilizada para os experimentos de fotoeletrocatalise.

Figura 9 – Unidade reacional adaptada para o sistema fotoeletrocatalítico



Legenda: Reator fotoeletrocatalítico (à esquerda) e fonte com multímetro utilizados (à direita).

Fonte: o autor, 2019.

Vale a pena ressaltar que mesmo nos experimentos realizados sem o estímulo elétrico mas com o compósito imobilizado nos substratos, utilizou-se uma garra do tipo jacaré para fixar o filme na mesma posição dos experimentos de fotoeletrocatalise e, assim, garantir que a exposição à radiação e o contato com a mistura reacional fossem os mesmos, permitindo uma comparação mais acurada entre os resultados obtidos nos diferentes experimentos.

2.1.1 Espectrofotometria de absorção UV-Visível (UV-Vis)

A espectrofotometria de absorção de radiação na região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético é um método analítico usado na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos e na identificação de grupos funcionais na molécula, assim como na determinação de grupos cromóforos. As radiações UV e Vis causam transições eletrônicas dentro das moléculas; a radiação UV tem frequência mais alta do que a da luz violeta e com comprimento de onda inferior a 400 nm e a Vis é aquela que os olhos humanos enxergam, ou seja, com comprimentos de onda no intervalo de 400 a 800 nm (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

Utilizou-se o espectrofotômetro (modelo Hach DR 5000) para realizar varredura entre 280 e 800 nm. Para o corante-modelo, construiu-se uma curva de calibração através da solubilização em água destilada em diferentes concentrações e, posteriormente, efetuou-se a varredura espectrofotométrica da solução. Através dos perfis espectrofotométricos obtidos, os picos de absorção foram identificados e utilizados para a construção das curvas analíticas de absorvância versus concentração do corante (APÊNDICE A), de acordo com a lei de Lambert-Beer (ROCHA; TEIXEIRA, 2004; DA SILVA, 2016), $A = \epsilon bc$, onde A é a absorvância; ϵ é a absorvidade molar; b é o caminho ótico através da amostra e c é a concentração da espécie absorvente.

A porcentagem de descoloração (%D) pode ser avaliada através da espectrofotometria utilizando a Equação 1.

$$\%D = \frac{Abs_0 - Abs_t}{Abs_0} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde Abs_0 é a absorvância máxima do pico identificado para o corante antes do tratamento aplicado e Abs_t é a absorvância máxima do mesmo pico identificado para o corante após o tratamento durante um tempo t .

2.1.2 Carbono orgânico total

A quantificação da matéria orgânica através da análise indireta do carbono presente na solução antes e depois de um tratamento é uma forma de avaliar a eficiência deste tratamento, cujo objetivo é remover tais compostos.

Para avaliar a concentração de matéria orgânica, as amostras foram analisadas no analisador de carbono orgânico total (Shimadzu Corp modelo TOC-L CSN). Primeiro, uma alíquota da amostra em análise é enviada para o forno de combustão catalítica do aparelho, onde todo o carbono presente, seja na forma orgânica ou inorgânica, é convertido em CO₂ e, então, pode ser detectado e quantificado por infravermelho não dispersivo. O resultado obtido é o Carbono Total (CT). Posteriormente, uma nova alíquota é retirada e acidificada com ácido clorídrico 2 mol L⁻¹.

Essa acidificação provoca a conversão do carbono presente na forma inorgânica (CO₂ dissolvido, hidrogenocarbonatos e carbonatos) em CO₂ e, então, pode ser detectado e quantificado por infravermelho não dispersivo.

O resultado obtido é o Carbono Inorgânico (CI). Tendo em vista que o carbono presente em solução possui apenas as formas orgânica ou inorgânica, pode-se obter o Carbono Orgânico Total (COT) através da Equação 6 e a % de Remoção de COT pela Equação 7.

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad \text{Equação 6}$$

$$\% \text{ Remoção de COT} = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde COT₀ é o carbono orgânico total do corante antes do tratamento aplicado e COT_t é o carbono orgânico total do corante após o tratamento durante um tempo t.

2.2 Preparo dos substratos

Substrato é o material utilizado para imobilização dos filmes. Sua superfície deve ser limpa para remoção de contaminantes e melhor aderência.

Foram utilizadas placas quadradas de vidro e aços inox 304, 316 e carbono, todos com área de 6,25 cm². O vidro tem baixa condutividade elétrica, mas as resistências dos aços inox 304 e 316 foram medidas através do multímetro, obtendo-se os valores de 2,4 e 2,6 ohms, respectivamente.

O preparo da superfície dos substratos de vidro foi baseado nos trabalhos de Nawi et al. (2011) e Bouarioua e Zerdaoui (2017) e o preparo dos substratos de aço foi baseado nas normas da ABNT NBR 15158 – Limpeza de superfícies de aço por produtos químicos e ABNT NBR 15239 - Tratamento de superfície de aço com ferramentas manuais e mecânicas. Sendo assim, a limpeza e o preparo foram realizados segundo descrição a seguir.

a) Substrato de vidro

- Banho ultrassônico por 20 min em solução neutra de extran 5% v/v, água destilada e álcool etílico, sequencialmente.
- Banho ultrassônico por 1h em acetona (trocando a acetona de 20 em 20 min).
- Pesagem para determinação da massa do substrato sem o filme.

b) Substratos de aço inox

- Limpeza manual com lixas d'água variando sua granulometria em ordem crescente de modo que, ao final, se utilizasse uma lixa mais fina (100/ 240A/ 400/ 600/ 1000 grãos).
- Banho ultrassônico por 1 h em acetona (trocando a acetona de 20 em 20 min).
- Pesagem para determinação da massa do substrato cru (sem o filme).

- Aplicação do primer comercial Acrilex para melhor aderência do filme.
- Pesagem para determinação da massa do substrato com o primer já seco.

c) Substrato de aço carbono

- Limpeza manual com lixa d'água (100/ 240A/ 400/ 600/ 1000/ 1200).
- Lavagem com água destilada em abundância para remoção de fuligens com posterior secagem com auxílio de um aquecedor.
- Pesagem para determinação da massa do substrato sem o filme.
- Aplicação do primer comercial.
- Pesagem para determinação da massa do substrato com o primer já seco.

A Figura 10 mostra uma das peças de substrato de aço carbono utilizado antes e após o procedimento de preparo para imobilização do filme. É possível observar como o tratamento remove os produtos de oxidação do aço deixando a superfície polida.

Figura 10 – Fotografia do aço carbono antes e após o procedimento de preparo



Fonte: o autor, 2019.

2.3 Confeção dos filmes compósitos de titânia – estudos preliminares

Para este estudo preliminar, realizado apenas no substrato de vidro, utilizou-se um óxido de titânio (TiO_2), da Vetec Química Fina, devido à pouca disponibilidade de dióxido de titânio P25.

Dissolveu-se quitosana em soluções aquosas de ácido acético com diferentes concentrações, sendo essas 1% e 5% v/v de ácido. Para 1% de ácido, cerca de 2 g de quitosana eram dissolvidos em 200 mL de solução acética e para 5% cerca de 1,5 g de quitosana eram dissolvidos em 100 mL de solução. Os sistemas eram deixados sob agitação por 24 h.

As suspensões contendo o fotocatalisador eram obtidas misturando-se titânia nas soluções acéticas de quitosana, de modo a obter uma proporção 1:1 de TiO_2 e quitosana e mantidas sob agitação por 2 h.

A técnica utilizada para a obtenção dos filmes foi a moldagem simples, de modo que estas dispersões eram adicionadas, gota a gota (*drop casting*), às lâminas de vidro limpas. Investigou-se a influência do aquecimento na secagem dos filmes, de modo que após a aplicação das suspensões, procedeu-se à secagem a temperatura ambiente e alguns filmes foram também submetidos à secagem em estufa a 110 °C, por 2 h.

Os filmes obtidos foram testados na degradação do corante Preto Reativo 5, utilizado em concentração de 100 mg L⁻¹, na unidade reacional apresentada na Figura 8.

O primeiro teste de sondagem realizado foi a obtenção de uma película (um filme mais espesso) do compósito TiO_2/QT com massa suficiente para ser testado fotocataliticamente sem que estivesse imobilizado no substrato. Ela foi obtida vertendo-se 5 mL da suspensão quitosana – 5% HAc – titânia em uma pequena placa de Petri previamente limpa, conforme descrito na metodologia e submetida à secagem ao ar por 5 dias, quando todo o solvente evaporou, formando um filme com a massa total de 145,9 mg que era uniforme, resistente e maleável. Aproximadamente 1/3 deste filme foi testado fotocataliticamente (54,6 mg) numa

proporção aproximada de 27,3 mg de titânia (considerando uma distribuição uniforme da titânia no filme) para 50 mL de solução de corante.

2.4 Confeção dos filmes compósitos de TiO₂ (P25)

A metodologia para a síntese dos filmes também foi desenvolvida no presente trabalho, porém baseada em algumas referências da literatura, como as de Nawi et al. (2011) e de Gusmão (2014). Em ambos trabalhos, a quitosana era dissolvida em HAc 5% v/v. Entretanto, o primeiro utilizou 15 mg de QT para 1 mL de HAc, enquanto o segundo usou 20 mg de QT para 1 mL de HAc.

Nawi et al. (2011) imobilizaram uma formulação de TiO₂ sobre uma camada de quitosana gerando, segundo eles, um fotocatalisador com macroporos altamente ordenados para eficiente difusão de poluentes e radicais hidroxila através da camada de TiO₂ para a subcamada de quitosana. Os autores concluíram que a estrutura altamente porosa deste filme permitiu uma melhor difusão de poluentes, aumentou a penetração da luz e melhorou a propriedade ótica, o que foi indicado pela análise de espectroscopia de fotoluminescência (PLS). A atividade fotocatalítica e a taxa de mineralização do sistema em bicamada TiO₂/quitosana imobilizado tornou-se aproximadamente duas vezes mais rápida que um sistema de camada única de TiO₂ imobilizado e tão bom como partículas de TiO₂ num sistema em suspensão. Como resultado do teste fotocatalítico, eles conseguiram degradar totalmente o fenol (10 mg L⁻¹ e 20 mL) após 80 min (NAWI et al., 2011).

Gusmão (2014) imobilizou TiO₂ em uma matriz polimérica de quitosana na forma de pó. Este compósito foi combinado com as propriedades magnéticas de óxido de ferro. O precipitado formado foi imerso em glutaraldeído 2,5% v/v por 24 h para reticulação da quitosana, na proporção mássica de 1 g de precipitado úmido para 3mL de solução de glutaraldeído. O compósito passou por outras operações para obtenção do pó seco e o material final foi utilizado como um adsorvente foto-oxidativo para degradação de corantes têxteis. O melhor resultado foi 94,8% de

descoloração do azul de remazol (75 mg L⁻¹ e 100 mL) em 80 min e pH 7 (GUSMÃO, 2014).

Sendo assim, a síntese foi dividida em duas rotas: a primeira consistindo apenas na dissolução da quitosana seguida da dispersão do dióxido de titânio P25 e a segunda rota consistindo na purificação e reticulação da quitosana após dissolução, seguindo com a dispersão da titânia P25.

A Tabela 5 apresenta o pH das soluções e dispersões preparadas, tendo todas caráter ácido. A adição da titânia não provoca modificação nos valores de pH.

Tabela 5 – Valores de pH das soluções de ácido acético e das suspensões resultantes

Solução	HAc 5% v/v	QT-HAc 5%	QT-HAc 5%-TiO ₂	GLU 2,5% v/v
pH	3,0	3,5	3,5	3,0

Fonte: o autor, 2019.

2.4.1 Preparo das soluções e suspensões de quitosana

Segue a descrição de cada uma das rotas, que serão denominadas como Rota 1, aquela na qual se utiliza a quitosana como foi comprada (QT) e a Rota 2, na qual se utilizou a quitosana reticulada com glutaraldeído (QT-GLU).

Rota 1: Uso de Quitosana comercial

Inicialmente, preparou-se uma solução de quitosana comercial (QT) por dissolução de 15 mg de QT em 1 mL de solução de ácido acético 5% v/v, sendo esta solução mantida sob agitação magnética por 24 h. Ao final, obteve-se uma solução viscosa, amarela e com algumas impurezas insolúveis, que eram observadas a olho nu. Esta solução foi utilizada no preparo dos filmes.

Para formação do filme de quitosana (QTF), 15 gotas da solução anterior foram adicionadas no centro do substrato (vidro ou aço), previamente preparado, e

moldadas de forma a ocupar toda a sua área. Essa quantidade de gotas foi determinada por tentativas. Quando adicionadas em menores quantidades não cobriam suficientemente o substrato e quando adicionadas em maiores quantidades, transbordavam antes do filme secar e ser formado.

O substrato moldado foi deixado em uma superfície plana e aberta para evaporação do solvente à temperatura ambiente. Após três dias, todo o solvente foi evaporado, formando-se um filme amarelo transparente, conforme pode ser observado na Figura 11 (A).

Figura 11– Filme de quitosana pura sobre o substrato de vidro (A) e filme de TiO_2 e quitosana (TiO_2/QT) sobre o substrato de vidro (B)



(A)



(B)

Fonte: o autor, 2019.

O filme de TiO_2 e quitosana (TiO_2/QT) foi obtido a partir de uma quantidade de TiO_2 na mesma proporção mássica de QT, adicionada à solução de quitosana (mantendo a proporção m/v de 15 mg para 1 mL de solução) e agitada por 2h, formando uma suspensão branca e leitosa. Então, 15 gotas desta suspensão foram igualmente adicionadas e moldadas no substrato para posterior evaporação do solvente à temperatura ambiente. Formou-se um filme branco com pequenos aglomerados de TiO_2 sobre toda a superfície, como pode ser observado na Figura 11.

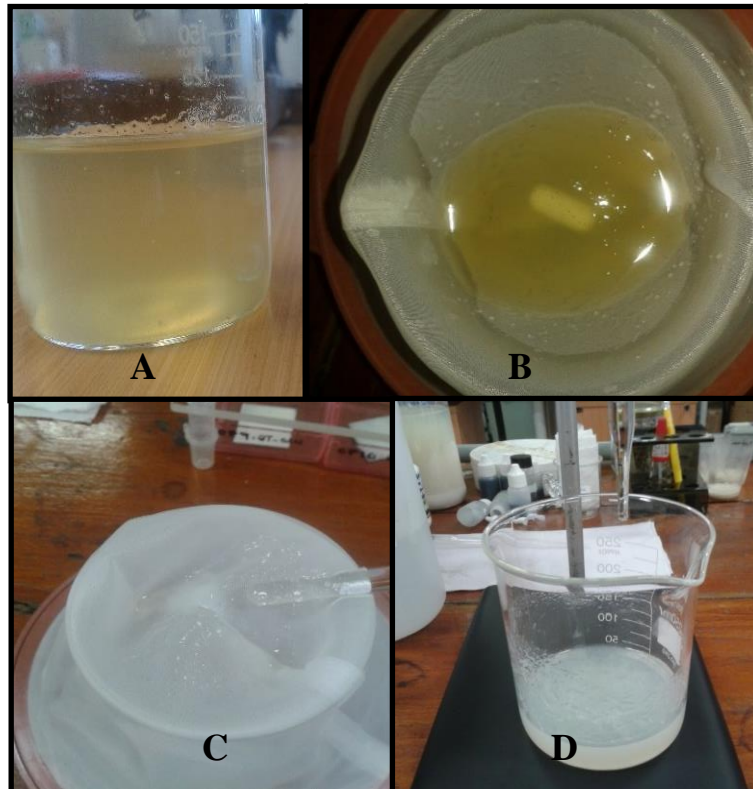
Rota 2: Uso de Quitosana comercial purificada e reticulada

O preparo da solução de quitosana foi realizado segundo o mesmo procedimento utilizado na Rota 1, seguido da purificação, para obtenção da quitosana purificada (QTp).

Purificação na forma neutralizada (QTp): para purificação da quitosana, adaptou-se o procedimento descrito por Signini e Campana Filho (2001). A solução de quitosana em ácido acético foi filtrada com um filtro 100% poliéster, sendo possível reter praticamente todas as partículas insolúveis. Posteriormente, à solução filtrada adicionou-se, gota a gota, uma solução de NaOH 1,0 M para precipitação. O precipitado foi lavado com água destilada durante a filtração sob vácuo e armazenado em dessecador até que toda água fosse evaporada.

Na Figura 12 é possível observar a solução de quitosana comercial com coloração amarela (A) e o procedimento de filtração usando o filtro de poliéster (B), enquanto a solução final mais clara e viscosa está mostrada em (C). A solução após precipitação está mostrada na Figura 12 (D).

Figura 12 – Primeiras etapas de purificação da QT na forma neutralizada: (A) solução de QT após 24 h, (B) filtração com filtro de poliéster, (C) solução filtrada e (D) precipitação da solução filtrada de QT com NaOH 0,1 M



Fonte: o autor, 2019.

A quitosana purificada (QTp) úmida obtida após filtração à vácuo tem aparência clara, como pode ser observado na Figura 13, mas após secagem ela torna-se marrom.

Figura 13 – Últimas etapas de purificação da QT na forma neutralizada: QTp úmida (esquerda), QTp seca (centro) e QTp dissolvida em HAc 5% v/v (direita)



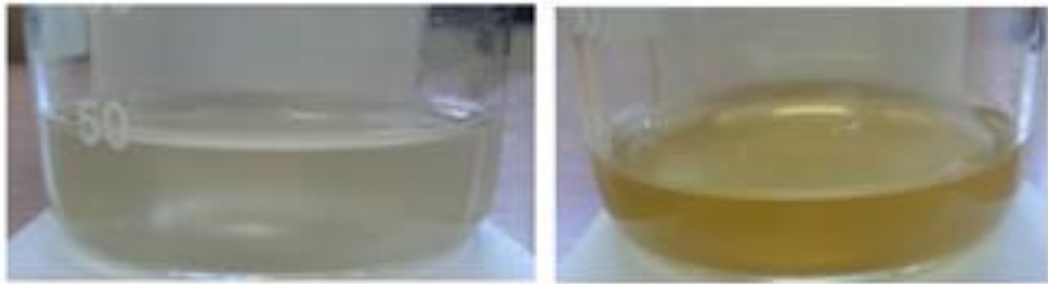
Fonte: o autor, 2019.

Dissolução de QTp: ao precipitado seco, adicionou-se um volume de ácido acético na mesma proporção inicial (15 mg de QT para 1 mL de HAc). A solução foi agitada até total dissolução da quitosana purificada. Ao final, obteve-se uma solução amarela clara e límpida (Figura 13 à direita).

Reticulação de QTp: para reticulação, utilizou-se uma solução de glutaraldeído 2,5 % v/v (GLU) na proporção 0,5 mL GLU para 1 g de quitosana purificada e seca, que foi dissolvida em ácido acético. A mistura foi deixada em repouso por 24 h. Após este tempo, não houve diferença visual na mistura quitosana-glutaraldeído em comparação com a solução antes da adição do agente reticulante (nessa proporção). Mas, vale ressaltar que, com o passar dos dias, a coloração amarela torna-se mais intensa, conforme pode ser observado na Figura 14, provavelmente devido ao processo de oxidação da quitosana.

Formação de filme de quitosana reticulada (QT-GLU): essa etapa foi realizada da mesma forma que na rota 1. O filme formado apresentou coloração amarelo brilhoso, mais escuro, mas ainda um pouco transparente.

Figura 14 – Solução acética de quitosana reticulada com glutaraldeído após 24 h (esquerda) e após 20 dias de armazenamento (direita)



Fonte: o autor, 2019.

Formação de filme composto de TiO_2 e quitosana reticulada ($\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$): essa etapa foi realizada da mesma forma que na Rota 1, porém variou-se a proporção mássica quitosana e titânia. O filme formado ficou amarelado opaco.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de massa, proporção mássica e substratos utilizados na obtenção dos principais filmes imobilizados em vidro e em aço 304.

Tabela 6 - Informações de alguns filmes estudados. (Continua)

Rota	Filmes	Substrato	Proporção $\text{TiO}_2:\text{QT}$	Massas dos filmes (g)
1	QTF	Lâmina de vidro	0	0,0108
1	QTF	Lâmina de vidro	0	0,0107
2	QT-GLU	Lâmina de vidro	0	0,0114
2	QT-GLU	Lâmina de vidro	0	0,0125
2	QT-GLU	Aço inox	0	0,0156
2	$\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$	Aço inox	1	0,0334

Tabela 6 - Informações de alguns filmes estudados. (Conclusão)

Rota	Filmes	Substrato	Proporção TiO ₂ :QT	Massas dos filmes (g)
2	TiO ₂ /QT- GLU 2 camadas	Aço inox	1	0,0656
2	TiO ₂ /QT- GLU 3:1	Aço inox	3	0,0410
2	TiO ₂ / QT- GLU 6:1	Aço inox	6	0,1005

Fonte: o autor, 2019.

Tem-se filmes apenas com quitosana e sem titânia, com diferentes proporções titânia:quitosana e um filme com duas camadas, e as respectivas nomenclaturas atribuídas a cada um.

2.4.2 Confecção de eletrodos

Eletrodos de aço inox moldados (imobilizados) com filme de titânia e quitosana foram confeccionados para realização dos ensaios fotoeletrocatalíticos, seguindo as seguintes etapas:

- Estabelecimento do contato elétrico entre o substrato de aço e o fio elétrico com uma resina de prata.
- Embutimento do aço com o fio em resina epóxi utilizando um molde plástico, confeccionado de modo que toda superfície do substrato ficasse coberta e apenas a superfície do filme ficasse em contato com a solução durante os testes.

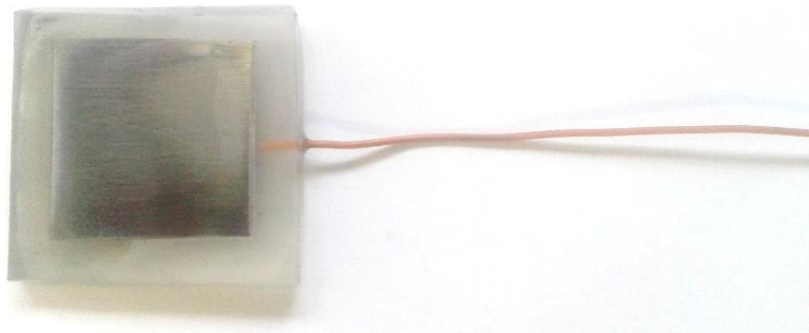
- Desmolde e lixamento da superfície do eletrodo.
- Lavagem rigorosa em água corrente e água destilada para remoção do pó de lixamento e grãos de lixa; e secagem com auxílio de um aquecedor.

Vale ressaltar que não foi possível realizar os banhos ultrassônicos para limpeza desses eletrodos, pois a resina e os fios dos mesmos são danificados pela ação do ultrassom e dos solventes e a resina epoxi é solúvel em solventes oxigenados.

- Aplicação do primer comercial com pincel sobre a superfície exposta do substrato.
- Moldagem dos filmes, sendo que os filmes de TiO_2 e quitosana imobilizados foram obtidos conforme a Rota 2.

A Figura 15 mostra a montagem final de um eletrodo do substrato já com o contato elétrico e moldado na resina epóxi.

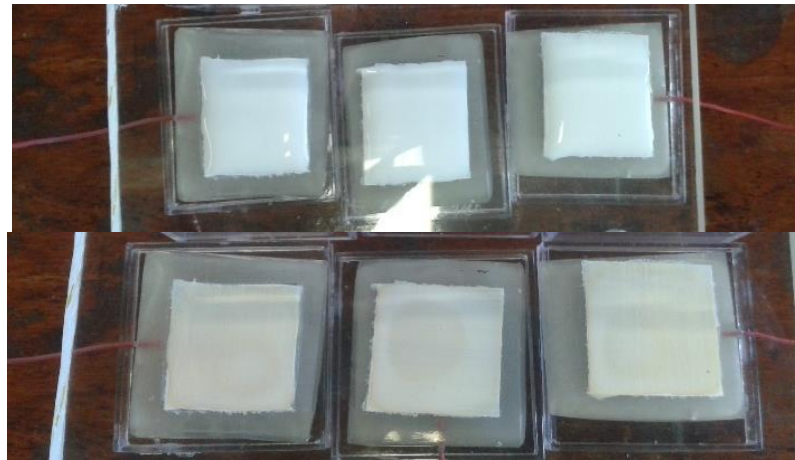
Figura 15 – Configuração do eletrodo de trabalho em placa de aço inox 304



Fonte: o autor, 2019.

Na Figura 16 é possível observar os corpos de prova já na sua montagem final, após imobilização dos filmes de TiO_2 e quitosana. Na imagem de cima, observa-se os substratos com as suspensões aplicadas e na de baixo já aparecem os filmes secos e os corpos de prova prontos para serem utilizados.

Figura 16 - Configuração final de três eletrodos logo após moldagem da suspensão para formação do filme (acima) e com os mesmos filmes formados e secos (abaixo)



Fonte: o autor, 2019.

2.5 Caracterização

Neste tópico serão abordadas as técnicas empregadas para caracterização físico-química das amostras obtidas.

2.5.1 Análise morfológica

A morfologia dos filmes compósitos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio JEOL modelo JSM-6510LV, acoplado a um espectrômetro de fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDS), pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura localizado no Instituto de Química da UERJ.

O objetivo foi investigar a morfologia e determinar a espessura dos filmes por meio da imagem do corte transversal dos mesmos.

2.5.2 Espectroscopia de absorção UV-Vis por reflectância difusa (DRS)

A técnica de espectroscopia de absorção de radiação na região UV-Vis por reflectância difusa (DRS) foi utilizada para investigação das propriedades óticas dos filmes em diferentes proporções e para determinação da energia de *band gap*. As medidas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-2600, da marca Shimadzu, pertencente ao laboratório 403 do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ. Os espectros foram obtidos em modo de reflectância difusa, a intervalos de 0,5 nm na faixa de comprimentos de onda de 185 a 800 nm, diretamente sob forma de filme, em uma célula de quartzo, e introduzida em um acessório com esfera de integração. Como material de referência utilizou-se o BaSO₄.

Nos espectros de DRS, o coeficiente de absorção pode ser expresso pela função $F(R_{\infty})$ de Kubelka-Munk, sendo as energias de *band gap* (E_g) estimadas com base nas considerações teóricas (item 1.5) e assumindo transição indireta para TiO₂, $m = 4$. Neste caso, a Equação 4 (item 3.5) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = A \times h\nu - A \times E_g \quad \text{Equação 8}$$

O coeficiente de absorção α está relacionado à refletância R_{∞} medida através da Equação 9:

$$\alpha = F(R_{\infty}) \times \left(\frac{s}{2 \times V_R} \right) \quad \text{Equação 9}$$

onde s é o coeficiente de espalhamento, V_R a fração volumétrica das espécies absorventes e $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka-Munkna forma da Equação 10.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R)^2}{2 \times R} \quad \text{Equação 10}$$

Se a dependência do coeficiente s com a frequência for desprezada, então a Equação 9 pode ser reescrita, originando a Equação 11:

$$\alpha = \left(\frac{s}{2 \times V_R} \right) \times F(R_\infty) = \text{constante} \times F(R_\infty) \quad \text{Equação 11}$$

Sendo assim, o coeficiente de absorção α é proporcional à função Kubelka-Munk. Portanto por meio da Equação 9 é possível plotar $(F(R_\infty) \text{ } hv)^{\frac{1}{2}}$ em função da energia de fóton incidente (hv) e extrapolar a porção da linha reta para $(F(R_\infty) \text{ } hv)^{\frac{1}{2}} = 0$, a fim de determinar a energia de *band gap*.

2.5.3 Análises térmicas

Análises termogravimétricas (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizadas para a avaliação do comportamento térmico dos materiais. As análises foram realizadas em um termoanalisador modelo SDT 600 da TA Instruments, utilizando 12 mg de amostra, aproximadamente, submetendo-a a um aquecimento entre 20 e 800 °C sob atmosfera de ar sintético (vazão de 20 mLmin⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. O equipamento pertence ao Laboratório de Catálise do DFQ/IQ/UFRJ.

2.5.4 Espectroscopia de absorção de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada com a finalidade de caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície dos filmes obtidos. O filme, após o teste fotocatalítico, também foi analisado. Foi usado tanto o modo de ATR (reflexão total

atenuada), quanto preparando as pastilhas de KBr. As duas técnicas foram empregadas, pois algumas amostras de filmes eram muito espessas e outras foram de difícil moagem para formação de pastilhas, não ficando muito homogêneas.

Os espectros de FTIR ATR foram obtidos na faixa de números de onda de 4000 a 650 cm^{-1} durante 16 varreduras, com resolução de 2 cm^{-1} (Shimadzu Irtfinity-1). Os espectros de FTIR com as amostras em pastilhas foram obtidos na faixa de números de onda de 4000 a 500 cm^{-1} durante 16 varreduras (Nicolet 6700-FTIR).

A caracterização por espectroscopia de infravermelho também foi realizada para determinação do grau de desacetilação da quitosana (GD). Este parâmetro é imprescindível para o controle das propriedades dos materiais produzidos a partir da quitosana (BISPO et al., 2009) e expressa o conteúdo médio de unidades de glicosamina (GONSALVES et al., 2011). Pode ser determinado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (SIGNINI e FILHO, 2001; SIGNINI e FILHO, 1988), titulação potenciométrica (BEPPU, ARRUDA e SANTANA, 1999) e espectroscopia na região do infravermelho (FONSECA et al., 2015).

Para melhor entendimento desse parâmetro, vale lembrar que a quitosana comercial é um heteropolissacarídeo composto por duas unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranoose (glicosamina, sempre em maior proporção) e de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranoose (N-acetilglicosamina). Do ponto de vista químico, o GD da quitosana exerce influência sobre suas propriedades, tais como hidrofobia, capacidade de reticulação, solubilidade e viscosidade de suas soluções (GONSALVES et al., 2011).

A Equação 12 pode ser usada com espectros de absorção de radiação no infravermelho para obtenção do grau de desacetilação (BISPO et al., 2009):

$$\text{GD} = 97,67 - \frac{A_1}{A_2} \quad \text{Equação 12}$$

onde A_1 e A_2 representam as intensidades das bandas principais no espectro de infravermelho nas frequências de 1655 e 3450 cm^{-1} , respectivamente, oriundas do espectro de IV da quitosana (BISPO et al., 2009).

2.6 Medidas eletroquímicas

Para o estudo exploratório do comportamento eletroquímico dos filmes, medidas de voltametria cíclica foram realizadas em uma minicélula de acrílico, como mostrado na Figura 17, com um compartimento com capacidade para 4 mL.

Esta célula eletroquímica é mais comumente usada em estudos de corrosão, mas por apresentar uma estrutura interessante e dispensar o uso de eletrodos embutidos em resina, ela foi testada para o estudo eletroquímico do filme. Sua limitação está no pequeno volume de eletrólito que comporta.

Porém, existem outras células semelhantes que comportam um volume maior, entretanto o substrato também teria que ter uma área maior para encaixar na base da célula.

A voltametria cíclica baseia-se em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a mesma. Assim, as informações sobre o analito são obtidas através da medida da magnitude da corrente elétrica que surge da aplicação de um potencial. Portanto, esta é uma técnica valiosa e muito usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos (PACHECO et al. 2013).

As leituras foram efetuadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N, em interface com um computador e acoplado a um sistema de dois eletrodos, sendo um contra-eletrodo de mola de platina e como eletrodo de trabalho o filme compósito mais promissor de TiO_2 e quitosana, e moldado no aço inox de área geométrica de $1,33 \text{ cm}^2$ (área do filme em contato com a solução).

Figura 17 - Fotografia da minicélula (ou mini-reator) com o filme encaixado usado nas medidas eletroquímicas



Legenda: a parte central do filme encontra-se azul, pois foi a parte que esteve em contato com a solução de corante em meio de eletrólito suporte durante as medidas eletroquímicas. As extremidades do filme imobilizado no aço permanecem com a coloração amarelada inicial, pois não entram em contato com o corante.

Fonte: o autor, 2019.

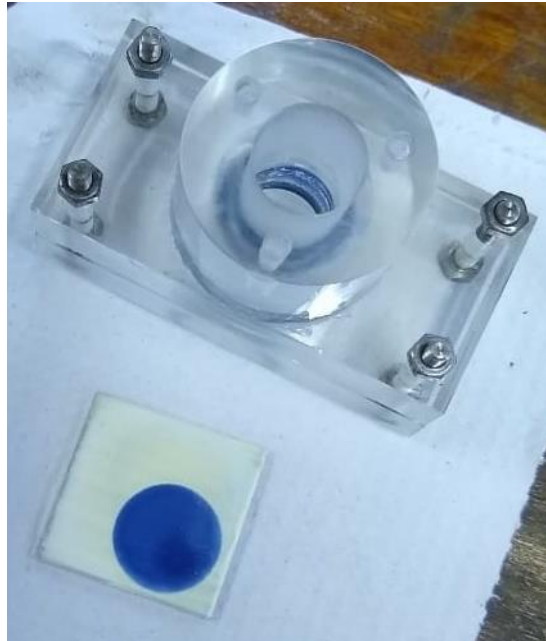
O eletrólito suporte selecionado foi uma mistura de ácido acético/acetato de sódio 0,1 M.

Como é possível observar na Figura 17, o filme imobilizado no substrato metálico é encaixado na base da célula ficando somente a parte central do filme em contato com a solução.

A parte central possui uma área circular de 1,33 cm². Todo o restante do filme junto ao substrato fica isolado, podendo ser conectado a qualquer fonte externa e ser usado como um eletrodo de trabalho.

Na Figura 18 fica mais fácil observar a parte do filme que fica em contato com a solução, pois é a única região que fica azul após o teste catalítico.

Figura 18 - Fotografia da minicélula e do filme do lado, após o uso



Fonte: o autor, 2019.

2.7 Fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise do corante Preto Reativo 5 na presença do filme mais promissor sendo usado como o fotoanodo foi realizada aplicando-se um potencial de 0,75 V, sob radiação UV (filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W da Osram) por 2 h. Esse potencial foi escolhido de acordo com a forma do voltamograma cíclico obtido na presença da molécula orgânica investigada (100 mg L^{-1}), a partir das medidas eletroquímicas feitas previamente. Ou seja, a partir do experimento voltamétrico, realizou-se uma varredura linear entre -1,0 e +1,0 V, sendo essa janela de potencial baseada na literatura (CATANHO, MALPASS e MOTHEO, 2006; FU et al., 2009). Com isso, observou-se possíveis presenças ou não de picos de corrente de oxidação e/ou redução. Esses picos são proporcionais à concentração de compostos oxidados e reduzidos, respectivamente.

O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo (PACHECO et al., 2013). Portanto, o

potencial aplicado escolhido encontrava-se na janela de potencial onde não havia nenhum pico de oxidação e nem de redução, pois não seria desejável que houvessem reações redox do corante causadas apenas pela aplicação da tensão, na ausência da radiação UV. A tensão aplicada deve promover apenas o circuito elétrico externo para minimizar o processo de recombinação do par elétron/lacuna. E a oxidação deve ocorrer no anodo da célula eletroquímica pela influência da tensão concomitante a irradiação, para geração dos radicais hidroxila (principais responsável pela degradação do composto).

A fotoeletrocatalise foi realizada na unidade reacional conforme indicado na Figura 9, ou seja, utilizando-se o bécher como reator e 50 mL da mistura corante e eletrólito suporte (pH 5,5). Com isto, foi possível fazer um comparativo com os resultados de % de descoloração (%D) após a fotoeletrocatalise e a fotocatalise.

Sempre após as 2 h de reação, a mistura reacional era coletada para a determinação da remoção de cor (por espectrofotometria UV-Vis) e de matéria orgânica (por COT), como descrito anteriormente.

2.8 Reusos dos filmes

Após tratamento fotocatalítico ou fotoeletrocatalítico, o filme foi reutilizado, sem nenhum prévio tratamento, a não ser passagem de água destilada, totalizando cinco ciclos de reuso. As soluções tratadas foram analisadas da mesma maneira que em todos os testes, por espectrofotometria UV-Vis e COT.

A Tabela 9 reúne a terminologia e identificações de todos os materiais utilizados neste trabalho segundo a metodologia descrita, para facilitar a identificação de todas as substâncias envolvidas e, principalmente dos filmes confeccionados nas diferentes condições.

Tabela 7 -Terminologia e identificação de todos os materiais estudados

Terminologia	Identificação
GLU	Glutaraldeído como agente reticulante
HAc	Solução de ácido acético
QT	Quitosana comercial
QTF	Filme de quitosana não reticulada
QT-GLU	Filme de quitosana reticulada com glutaraldeído
QTp	Quitosana purificada na forma sólida
TiO ₂ /QT	Filme de TiO ₂ e quitosana não reticulada
TiO ₂ /QT-GLU	Filme de TiO ₂ e quitosana reticulada com glutaraldeído na proporção 1 mg de TiO ₂ para 1 mg de QT
TiO ₂ /QT-GLU 2 camadas	Duas camadas de filme de TiO ₂ e quitosana reticulada com glutaraldeído na proporção 1 mg de TiO ₂ para 1 mg de QT
TiO ₂ /QT-GLU 3:1	Filme de TiO ₂ e Quitosana reticulada com glutaraldeído na proporção 3 mg de TiO ₂ para 1 mg de QT
TiO ₂ /QT-GLU 6:1	Filme de TiO ₂ e quitosana reticulada com glutaraldeído na proporção 6 mg de TiO ₂ para 1 mg de QT

Fonte: o autor, 2019.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados, inicialmente, os resultados e discussão relacionados aos estudos preliminares, os quais foram essenciais para o direcionamento e estabelecimento de condições para a síntese dos filmes compósitos deste trabalho. Também serão apresentados os resultados e discussão da caracterização das principais amostras, avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes sintetizados nas condições finais e o resultado após o reuso. Finalmente, para os eletrodos confeccionados, serão apresentados os resultados e discussão das medidas eletroquímicas e da avaliação da atividade fotoeletrocatalítica.

3.1 Preparo e teste de uma película de fotocatalisador

As soluções de quitosana em ácido acético apresentam elevada viscosidade, sendo que o sistema contendo 1% de ácido acético é menos viscoso que o 5%. Esta solução promoveu uma boa dispersão de dióxido de titânio nas condições em que foi obtida, por apresentar uma aparência homogênea e fácil de ser agitada utilizando-se agitador magnético.

A Figura 19 apresenta a foto da película formada pela secagem da suspensão TiO_2 na solução de quitosana em 5% HAc, no primeiro teste de sondagem.

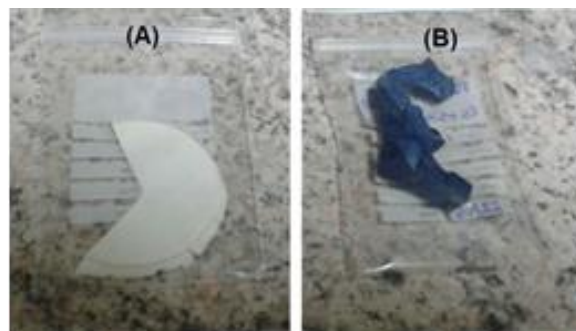
Figura 19 – Suspensão titânica em solução de quitosana comercial em 5% HAc, após 5 dias de secagem a temperatura ambiente (24 °C)



Fonte: o autor, 2019.

Na Figura 20 estão mostradas a película antes de ser utilizada no teste (A) e depois do teste (B). Nitidamente, parte do corante ficou adsorvido no filme compósito, pois este que era branco, adquiriu coloração azul. No entanto, vale ressaltar que depois de alguns dias a intensidade da coloração azul na película (B) diminuiu, mostrando que a titânia presente no filme continua agindo e descorando o corante aderido sobre a superfície do filme.

Figura 20 – Película TiO_2/QT antes de ser utilizada no teste catalítico (A) e depois do uso (B)

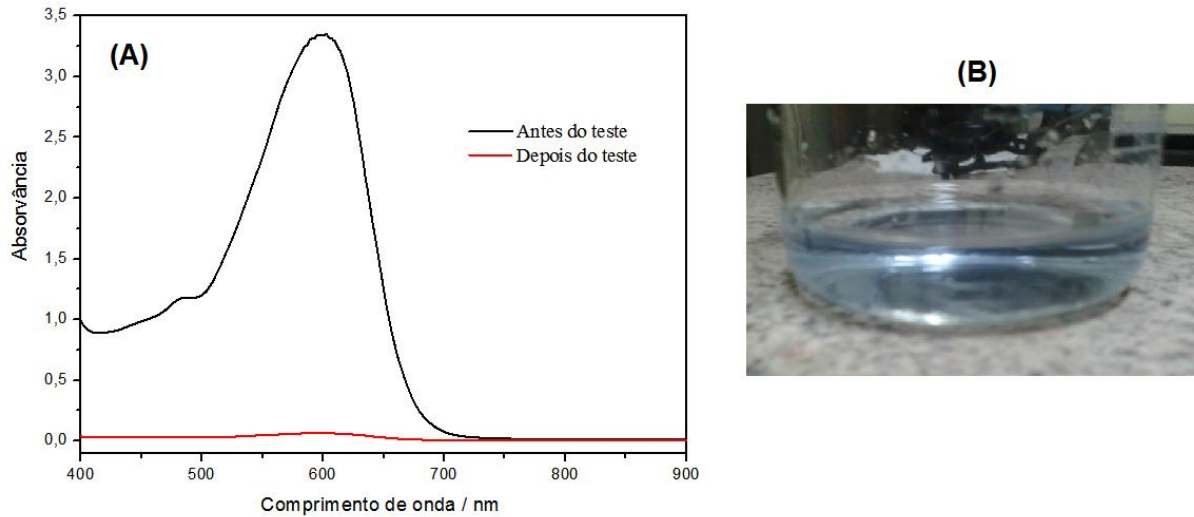


Fonte: o autor, 2019.

O resultado de descoloramento obtido com o uso de 1/3 da película (54,6 mg), na forma de absorvância na faixa de 400 a 900 nm, está apresentado na Figura 21 (A), enquanto que na Figura 21 (B) está mostrada a aparência da solução de corante após as 2 h de reação. Claramente, houve um descoloramento acentuado, resultado que corresponde a 98% de descoloramento em relação à absorção da solução original no comprimento de onda de máxima absorção (597 nm).

Outra informação muito importante obtida com este experimento é que o filme apresentou uma certa estabilidade física, embora o COT do corante tenha aumentado após a reação (Tabela 8), indicando que possivelmente parte da quitosana do filme estava sendo dissolvida, uma vez que a quitosana possui sensibilidade ao pH e à solução ácida conforme apresentado na metodologia (HABIBA et al., 2016), portanto o polímero torna-se solúvel em pH abaixo de 5, aproximadamente (CRINI; BADOT, 2007).

Figura 21 – Absorvância da solução de corante antes e depois do teste fotocatalítico com a película de composto (A) e aparência da solução após o descoramento (B)



Fonte: o autor, 2019.

Sabendo-se que a película é parcialmente estável no meio reacional, procedeu-se à imobilização do composto não reticulado nas lâminas de vidro através da Rota 1.

Tabela 8 – Porcentagem de descoramento e valores de COT antes e após o teste fotocatalítico da película de fotocatalisador

Filme	D (%)	COT ₀ (ppm)	COT _t (ppm)
Película	98	27	193

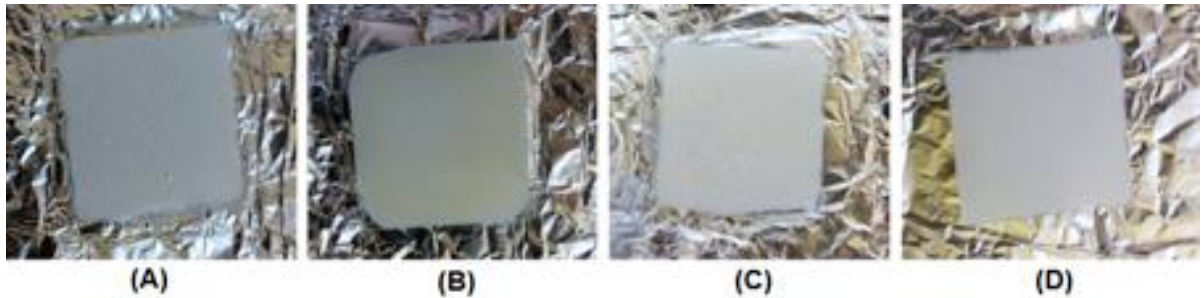
Fonte: o autor, 2019.

3.2 Preparo e teste de filmes imobilizados em vidro pela Rota 1

Cerca de 1 mL de dispersão foi usada, o que representou em torno de 0,014 g de filme. Foram obtidos filmes TiO₂/QT usando a solução 1 e 5% de ácido acético, após secagem a temperatura ambiente e posterior aquecimento a 110 °C.

Os filmes obtidos estão mostrados na Figura 22, sendo possível observar que aqueles obtidos com solução 1% (B e D) parecem ser homogêneos a olho nu, enquanto que os obtidos com solução 5% (A e C) nitidamente apresentam alguns aglomerados de titânia.

Figura 22 – Filmes do compósito immobilizados em vidro



Legenda: filmes obtidos a partir de soluções de ácido acético de diferentes concentrações e posteriormente aquecidos ou não. (A) 5% HAc e seco a temperatura ambiente; (B) 1% HAc, seco a temperatura ambiente e aquecido a 110 °C por 2h; (C) 5% HAc, seco a temperatura ambiente e aquecido a 110 °C por 2h (D) 1% HAc e seco a temperatura ambiente.

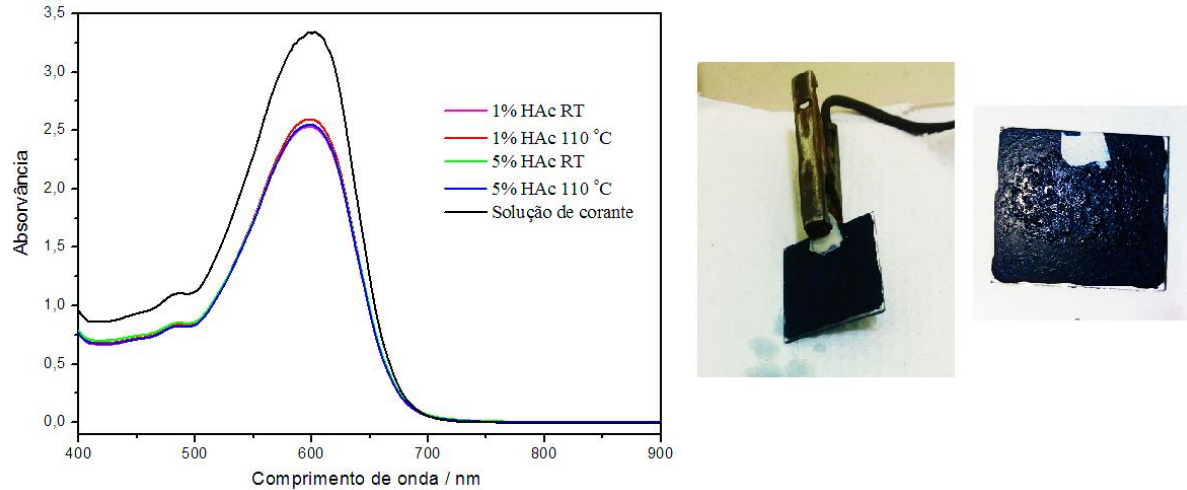
Fonte: o autor, 2019.

Os filmes são claros após evaporação à temperatura ambiente, mas os que foram posteriormente aquecidos a 110 °C, tornaram-se um pouco amarelados, sendo o 1% (B) mais amarelado que o 5% (C). Todos os quatro filmes ficaram bem aderidos ao vidro e foram testados quanto à capacidade de descoloração da solução contendo o corante Preto Reativo 5.

Na Figura 23 estão mostrados os resultados de absorção das soluções de corante após duas horas de reação utilizando-se os filmes mostrados na Figura 22. Em todos os casos, ocorreu um descoramento de aproximadamente 25% em relação à solução de corante original. O resultado é muito satisfatório, principalmente se for levada em consideração a pequena massa de compósito, em torno de 14 mg.

Em relação à capacidade de descoloração nas condições estudadas, a concentração do ácido acético usado para síntese do filme não influenciou na atividade do compósito gerado, assim como o aquecimento após secagem, uma vez que todos os filmes geraram praticamente o mesmo descoramento.

Figura 23 – Resultado das análises de absorção das soluções de corante após os testes de fotocatalise com os filmes imobilizados (esquerda). Exemplo de filmes usados (direita)



Fonte: o autor, 2019.

Outro resultado que vale a pena ser mencionado é que os filmes ficaram estáveis sobre o substrato de vidro durante o tempo em que a reação foi realizada, sem perda significativa de massa, indicando a possibilidade de reuso destes materiais.

3.3 Preparo e teste de filmes imobilizados em aço inox pela Rota 1

Um dos parâmetros mais importantes no sistema fotoeletrocatalítico é a condutividade elétrica do substrato, portanto fez-se necessário a realização de ensaios preliminares em substratos condutores como os aços inox 304 e 316 para avaliação da aderência e atividade dos filmes, pois o vidro é um mal condutor. Eles foram imobilizados do mesmo modo que nas lâminas de vidro, porém a aderência do filme nas placas de aço foi ruim, soltando-se após 2 h de reação, como é possível observar pela aparência do filme mostrado na Figura 24.

Figura 24 – Filme TiO_2/QT imobilizado em aço inox 316 sem o primer



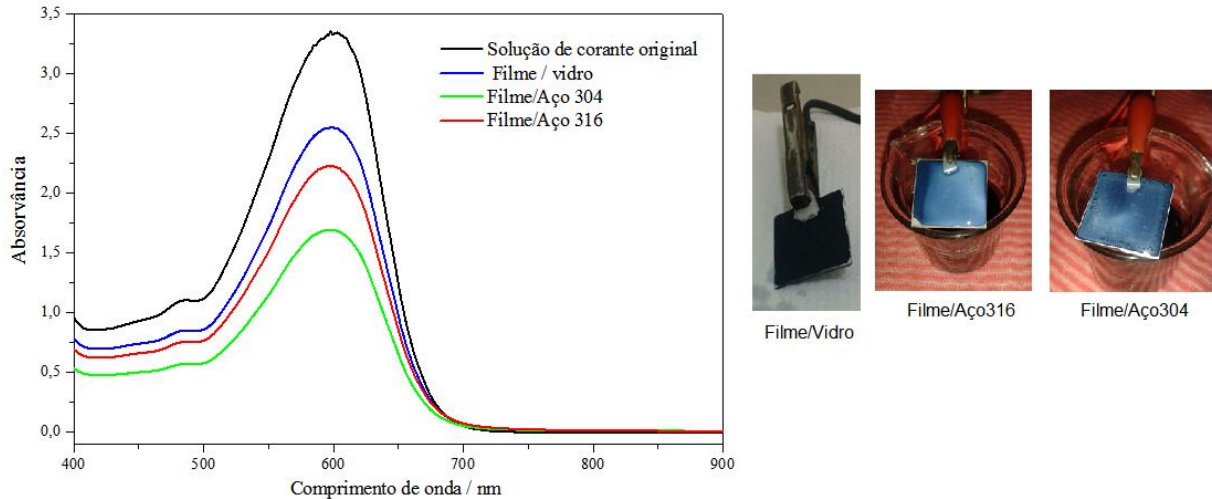
Fonte: o autor, 2019.

Deste modo, aplicou-se um primer comercial Acrilex ou uma mistura de resina epóxi com endurecedor e titânia sobre as placas de aço limpas, antes de depositar-se os filmes compósitos.

A aderência dos filmes foi muito boa, pois eles permaneceram aderidos sobre o aço 316 recoberto com resina e sobre o aço 304 recoberto com primer, após as 2 h de teste catalítico. Os compósitos apresentaram boa atividade, de modo que o filme sobre aço 316 promoveu um descolorimento de 33%, enquanto o filme sobre aço 304 descorou a mesma solução em 49%. Esses resultados estão mostrados na Figura 25.

Aparentemente, os filmes depositados sobre aço foram mais ativos que sobre vidro, e ambos apresentaram estabilidade durante o tempo em que as reações fotocatalíticas foram realizadas e tanto o primer comercial Acrilex, como a mistura de resina epoxi-endurecedor- TiO_2 promoveram aderência necessária dos filmes aos substratos de aço inox. Vale comentar que o aço carbono também foi testado para imobilização dos filmes, porém mesmo com a proteção anticorrosiva do primer, ele foi corroído na etapa de formação do filme, o que inviabilizou seu uso nos testes catalíticos.

Figura 25 - Resultados de absorção de soluções de corante Preto Reativo 5 antes e após reações fotocatalíticas com os filmes imobilizados em aço inox previamente pintado com primer



Fonte: o autor, 2019.

A Tabela 9 apresenta os resultados de porcentagem de descoloramento e de COT de algumas amostras de filmes de TiO_2/QT imobilizados em aço inox 304 para os testes fotocatalíticos. Esses filmes não são os mesmos cujas absorvâncias são mostradas na Figura 25.

Tabela 9 – Alguns resultados de porcentagem de descoloramento e de COT de filmes imobilizados em aço inox 304 pela Rota 1

TiO_2/QT	D (%)	COT_t (ppm)	“Remoção” COT (%)
Amostra 1	36	30	-11
Amostra 2	33	73	-172
Amostra 3	9	39	-43
Amostra 4	3	37	-36

Legenda: a amostra 1 é composta por TiO_2 da Vetec e a solução de corante foi filtrada antes da leitura de COT; a amostra 2 é composta por TiO_2 P25 da Evonik e a solução não foi filtrada; as amostras 3 e 4 são compostas por TiO_2 P25 da Evonik e o pH da solução de corante foi ajustado antes da fotocatalise de pH 5,4 (pH natural) para pH 8 para verificar se com isso o COT seria influenciado; COT_0 da solução de corante 100 mg L^{-1} de 27 ppm.

Fonte: o autor, 2019.

Como é possível observar, algumas manobras foram realizadas para tentar reduzir o COT após os testes, porém ainda assim a tabela mostra que todos os valores de COT aumentaram, sugerindo a dissolução parcial da quitosana no meio reacional.

Sendo assim, apesar dos filmes terem ficado aderidos após os testes, provavelmente a quitosana é parcialmente dissolvida, o que pode estar relacionado ao fato deste biopolímero ser solúvel em meio ácido e quando se ajustou o pH para um valor próximo a 8, amostras 3 e 4, o aumento do COT foi menor, indicando uma menor dissolução de quitosana, mas também ocasionando uma menor remoção de cor.

3.4 Preparo e teste de filmes pela Rota 2

Devido à sensibilidade da quitosana ao pH, sendo este fator a principal desvantagem desse biopolímero, segundo Habiba et al. (2016), uma segunda rota foi proposta visando à obtenção de filmes a partir de quitosana reticulada (Rota 2).

Por esse motivo, inseriu-se uma segunda etapa para a síntese dos filmes, consistindo na reticulação da quitosana com o glutaraldeído, tendo a finalidade de tornar o filme menos solúvel e, portanto, mais resistente em meio ácido (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). A Rota 2 só foi utilizada após os ensaios preliminares.

É importante destacar que, em virtude da quitosana comercial possuir impurezas em sua composição - presença de materiais insolúveis ou fortemente agregados - fez-se necessária sua purificação antes da reticulação.

Esses materiais agregados e insolúveis se devem ao tipo de processo geralmente empregado para a obtenção do polímero e também à natureza associativa do polissacarídeo (SIGNINI; CAMPANA, 2001). Além disso, segundo Signini e Campana (2001), amostras uniformes e completamente solúveis de polissacarídeos só são obtidas após um criterioso processo de purificação (SIGNINI; CAMPANA, 2001).

No presente trabalho, a reticulação da quitosana com glutaraldeído (Rota 2) produziu filmes com atividade fotocatalítica reduzida em comparação ao filme similar obtido com a quitosana não reticulada (Tabela 10). No entanto, este filme promoveu uma redução de COT em torno de 11% em relação à solução de corante original, indicando que o processo de reticulação realmente diminuiu a solubilidade do filme, assim como desejado.

Também vale ressaltar o significativo descoloramento com o uso apenas da quitosana na forma de filme não reticulado (Rota 1) de 34%, pois a quitosana é um bom adsorvente. Por conta deste resultado, outros testes de adsorção da quitosana também foram realizados e os resultados encontram-se no item (5.7.4).

Tabela 10 – Comparação de %D e % COT após teste fotocatalítico de um filme não reticulado e reticulado

Filme	D (%)	COT_t (ppm)	“Remoção” COT (%)
QTF	34	42	-57
TiO ₂ /QT	33	73	-172
TiO ₂ /QT-GLU	22	24	11

Legenda: COT₀ da solução de corante 100 mg L⁻¹ de 27 ppm.

Fonte: o autor, 2019.

Como estratégia para aumentar a capacidade de descoloração dos filmes compósitos de quitosana reticulada, duas propostas foram implementadas:

1. Aumentar a proporção mássica de titânia em relação à quitosana para 3:1 e 6:1.
2. Imobilizar filmes com massas maiores, promovidas pela adição de mais de uma camada.

Para investigação da influência destes parâmetros na atividade dos filmes de quitosana reticulada, foram mantidas as seguintes características variadas em outras etapas anteriores:

- Uso de TiO₂ P25.
- Uso de HAc 5% v/v para a dissolução da quitosana.

- Temperatura ambiente para secagem dos filmes, sem posterior aquecimento.
- Uso de aço inox 304 pintado com uma demão de primer comercial (o aço inox 316 só foi utilizado nas medidas eletroquímicas).

O mesmo filamento da lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (Osram) foi utilizado e as variáveis operacionais como pH e concentração da solução de corante, assim como o tempo de reação na degradação por processo fotocatalítico ou fotoeletrocatalítico foram mantidas em pH 5,4; 100 mg L⁻¹; e 2 h, respectivamente.

3.5 Caracterização físico-química

A caracterização dos materiais sintetizados foi realizada por meio de análise morfológica (MEV), química (EDS), térmica (TG/DTG) e, adicionalmente, análises de DRS e FTIR.

As titânias comerciais utilizadas neste trabalho também foram caracterizadas utilizando as técnicas de difratometria de Raios X, FTIR e adsorção de nitrogênio. Como são materiais comerciais cujas características estão bem estabelecidas na literatura, os resultados obtidos para estes sólidos estão apresentados no APÊNDICE B, e não será realizada uma discussão detalhada destes, pois estão em acordo com os dados da literatura.

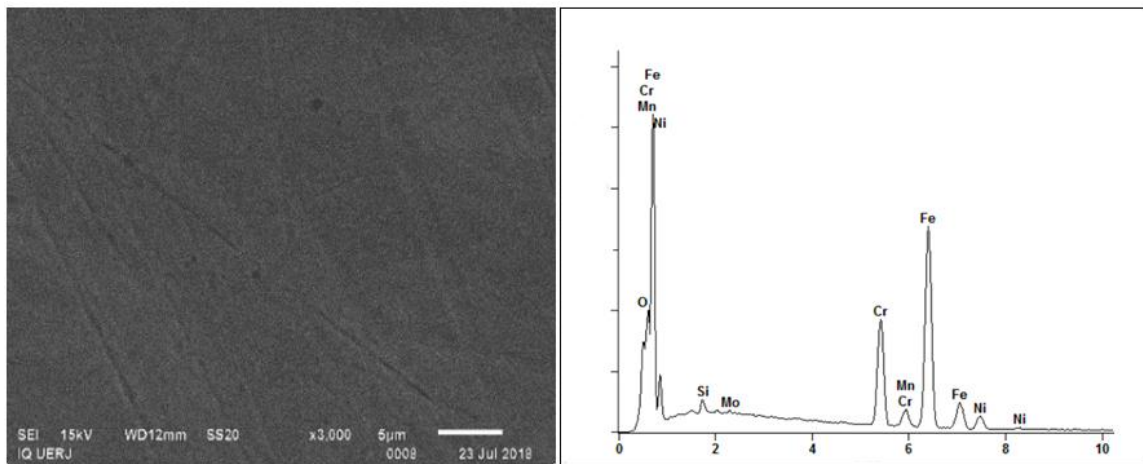
De modo resumido, a titânia P25 tem uma área específica um pouco maior que a Vetec. Os dois materiais são cristalinos, mas a titânia Vetec apresenta apenas uma quantidade muito pequena quantidade da fase rutilo, enquanto a P25 apresenta aproximadamente 80% de anatase e 20% rutilo. Os dois materiais apresentam espectros IV semelhantes e típicos da titânia.

3.5.1 Análise morfológica

Para caracterizar as superfícies dos filmes obtidos em relação às suas morfologias e composição, foram utilizadas as técnicas de MEV e EDS. A Figura 26 mostra os resultados para a superfície do aço inox 304 puro e lixado utilizado para moldagem do filme e o espectro de EDS correspondente, destacando a porcentagem dos elementos presentes.

Observa-se que a superfície é bastante polida, mas apresenta algumas ranhuras, o que é natural ao se utilizar lixa. Em relação à composição, o teor de ferro é elevado, como esperado para um aço, mas a quantidade de cromo é bastante elevada, quase 20%, além de 7% de oxigênio, o que também é natural, pois a amostra é exposta ao ar.

Figura 26 – Micrografia da superfície do aço inox 304; espectro de EDS para a área analisada; e porcentagem dos elementos indicado pelo EDS, da esquerda para a direita, respectivamente



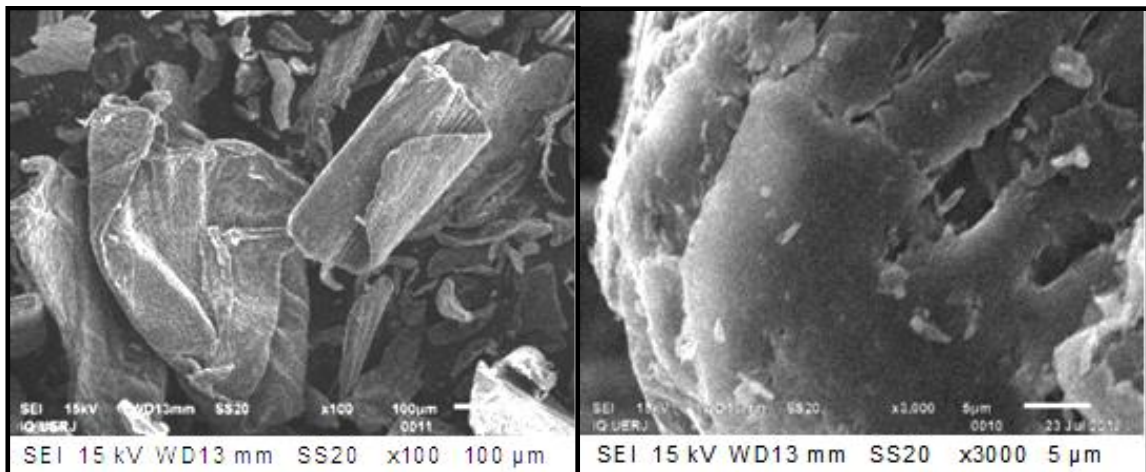
Elemento	%
O	7,31
Si	1,21
Cr	19,93
Mn	1,50
Fe	63,55
Ni	6,31
Mo	0,18
Total	100,00

Fonte: o autor, 2019.

As Figuras 27 e 28 mostram a superfície de QT e o espectro de EDS correspondente com a porcentagem dos elementos presentes indicada pela análise EDS, respectivamente. As imagens de MEV da quitosana comercial em pó revelam um composto de forma e tamanho irregulares e com a presença de poros.

A análise de EDS indica a presença majoritária de elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio, como esperado, por ser um polissacarídeo, cuja fórmula química geral é $[C_x(H_2O)_y]_n$.

Figura 27 – Micrografias da superfície da quitosana comercial (QT) com magnificação de 100x e 3000x

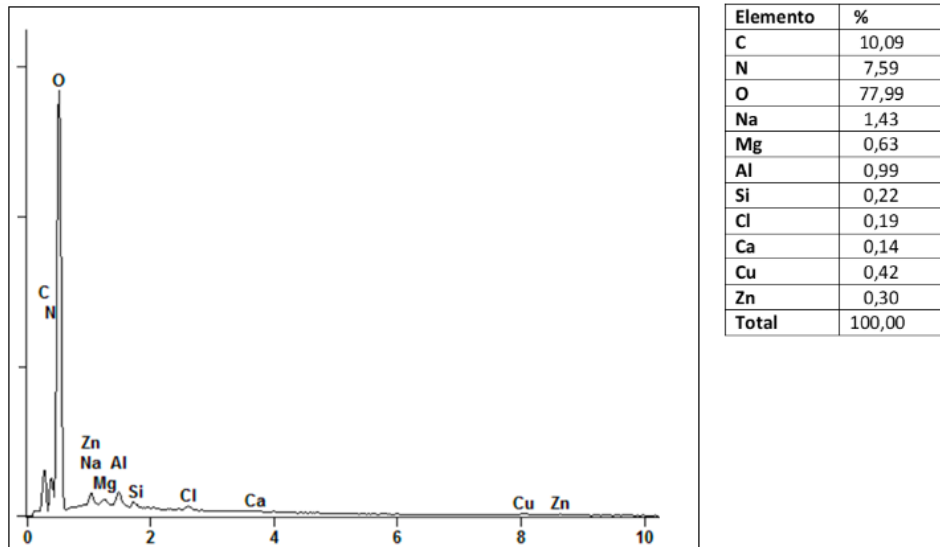


Fonte: o autor, 2019.

A presença de elementos traços indicados na tabela interna da Figura 28 deve-se, provavelmente, aos minerais que não foram removidos pelos fabricantes na etapa de desmineralização da fonte original de quitina e obtenção da quitosana comercial. Estes teores têm relação com a fonte de quitosana e o método utilizado na sua obtenção. Em geral a desmineralização é realizada por tratamento com solução de HCl e sua eficiência depende dos parâmetros reacionais utilizados.

A Figura 29-A mostra a imagem MEV da superfície do filme de quitosana reticulada (QT-GLU) sobre o aço 304, apresentando uma matriz uniforme e lisa.

Figura 28 – Espectro de EDS para a área de QT analisada (esquerda) e as porcentagens elementares (direita)



Fonte: o autor, 2019.

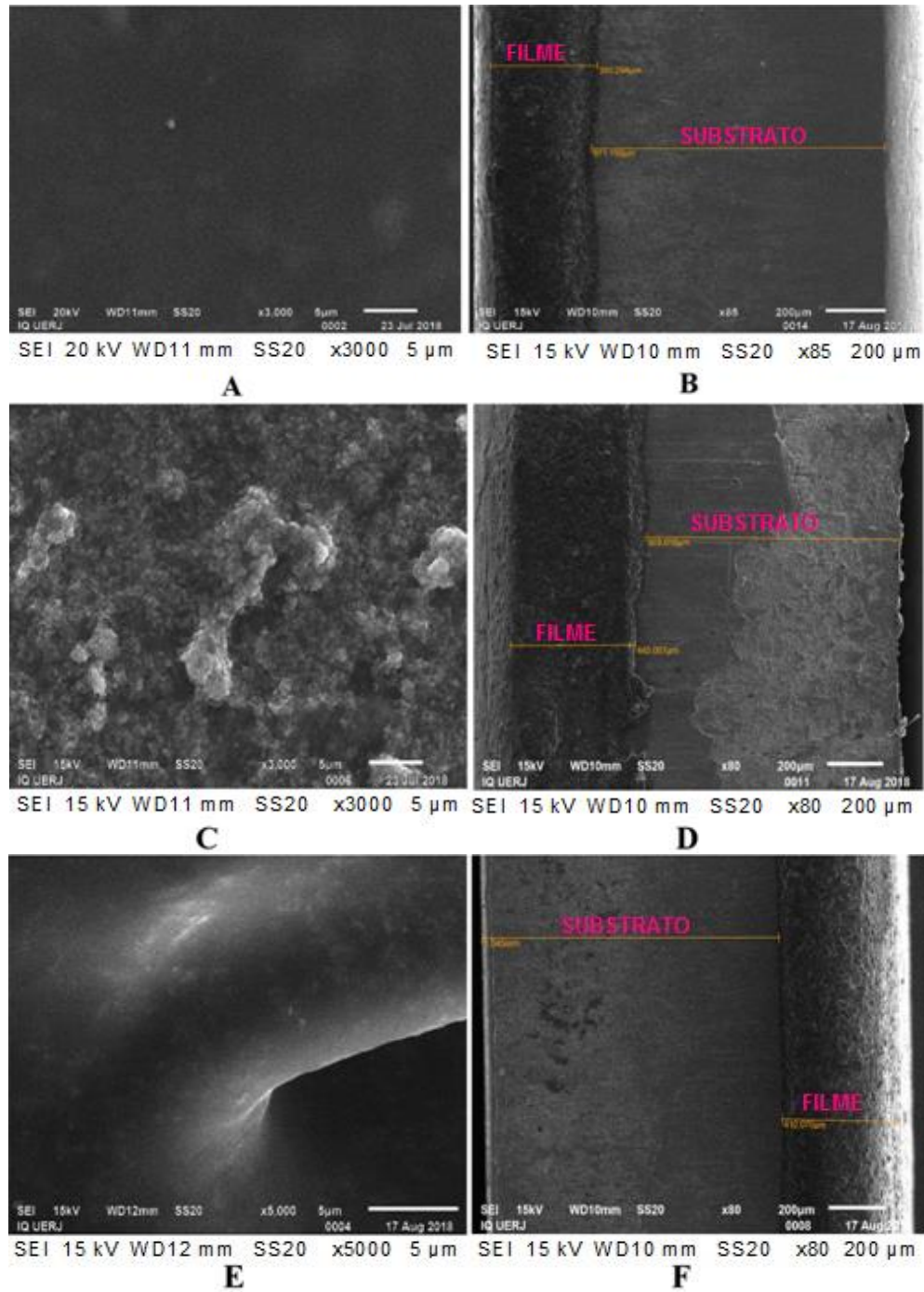
Nesta Figura 29 A é possível identificar pequenos fragmentos claros, quase imperceptíveis. A Figura 29 B mostra o corte transversal deste filme e através dele é possível determinar que sua espessura é de aproximadamente 355,3 μm .

Já na Figura 29-C, que corresponde ao filme de quitosana reticulada com proporção mássica entre titânia e quitosana de 1:1 ($\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$), nota-se uma superfície rugosa e irregular, provavelmente de quitosana recobrindo o substrato. Do seu corte transversal dado pela Figura 29 D verifica-se que a espessura do filme é de aproximadamente 445 μm .

A Figura 29-E mostra a superfície do filme de quitosana reticulada com proporção mássica entre titânia e quitosana de 3:1 ($\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1) que também parece recobrir o substrato, porém é lisa. A sua espessura é obtida a partir da Figura 29F, sendo de 410 μm .

Após 25 dias, os mesmos filmes de quitosana pura e com TiO_2 1:1 foram analisados por MEV, novamente, para verificar possíveis mudanças em suas morfologias. As Figura 30A e B mostram as superfícies dessas amostras QT-GLU e $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$, respectivamente. Observa-se grandes partículas claras na superfície do filme de QT-GLU, formando núcleos circulares distribuídos ao longo do filme.

Figura 29 – Micrografias das superfícies dos filmes compostos.



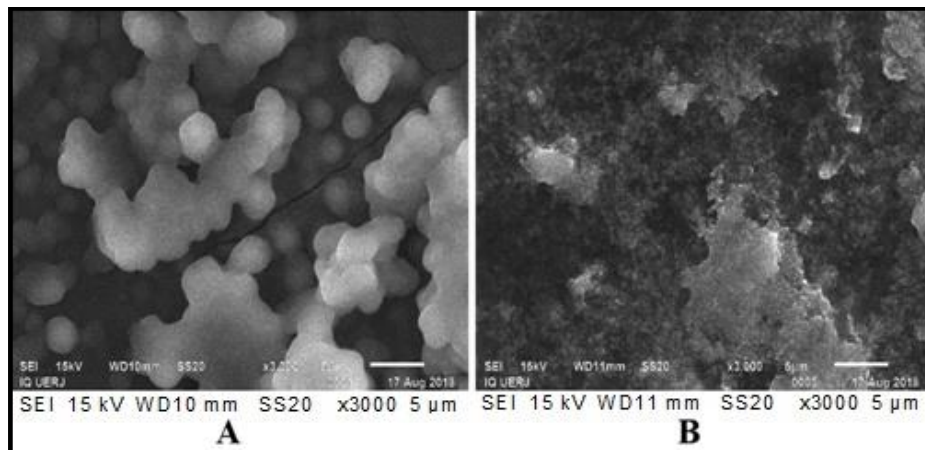
Legenda: (A) Superfície de QT-GLU. (B) Corte transversal de QT-GLU. (C) Superfície de TiO₂/QT-GLU. (D) Corte transversal de TiO₂/QT-GLU. (E) Superfície de TiO₂/QT-GLU 3:1. (F) Corte transversal de TiO₂/QT-GLU 3:1.

Fonte: o autor, 2019.

Há uma desestabilização do filme, pois detectou-se a presença de uma rachadura. As duas fases (uma matriz uniforme escura e os aglomerados mais claros) observadas microscopicamente na Figura 30A não são observadas macroscopicamente a olho nu.

Esse comportamento pode ser associado à característica hidrofílica da quitosana originada pela predominância dos grupos amino, que são caracterizados por ligações covalentes. A eletronegatividade das ligações gera sítios de alta polaridade que confere alto grau de afinidade e retenção de água à quitosana. Ou seja, a presença constante de umidade na estrutura do polissacarídeo provoca o inchaço da matriz com conseqüente desagregação das fibras e destacamento do filme, além da aceleração da degradação por ataque de microrganismos (ASSIS; DA SILVA, 2003). Esse intumescimento foi observado pela micrografia da quitosana reticulada com glutaraldeído após 25 dias, embora a reticulação torne a quitosana mais hidrofóbica, portanto, a mudança observada deve ser devido à absorção de água (BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999).

Figura 30 – Micrografias das superfícies dos filmes QT-GLU e TiO₂/QT-GLU após 25 dias da realização das primeiras imagens de MEV



Legenda: (A) QT-GLU. (B) TiO₂/QT-GLU.

Fonte: o autor, 2019.

A superfície de TiO₂/QT-GLU apresentada na Figura 30 B é muito semelhante à da Figura 29 C, o que indica que o compósito Quitosana reticulada-TiO₂ não sofreu modificações de morfologia como o filme de quitosana reticulada pura, QT-GLU.

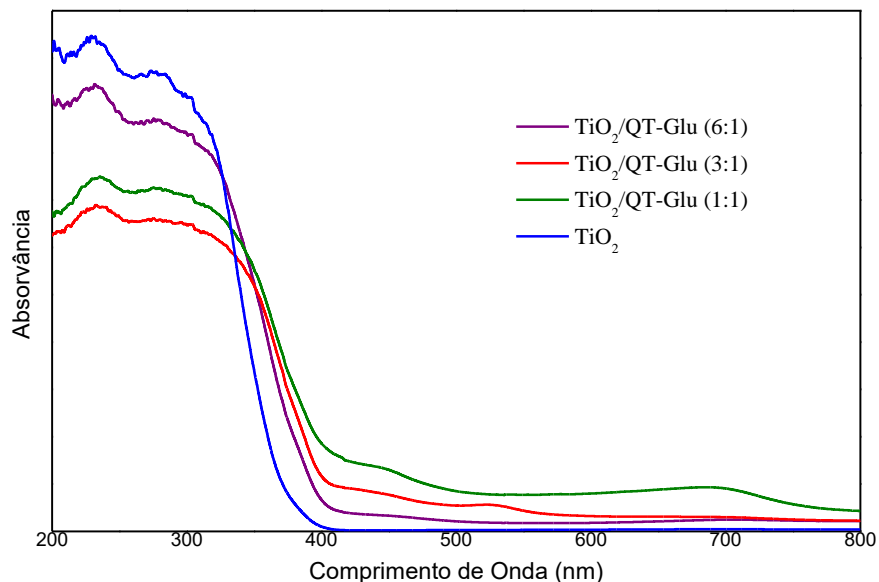
Vale ressaltar que nesse período, antes da segunda análise, as amostras ficaram armazenadas em um pequeno recipiente, tampado e dentro do dessecador.

Os resultados indicam também que TiO_2 P25 foi imobilizado com sucesso em quitosana e a incorporação desse catalisador na solução de quitosana reticulada produz um filme uniforme e heterogêneo.

3.5.2 Espectroscopia UV-Vis (DRS)

Para investigar as propriedades óticas dos filmes de TiO_2 e quitosana, utilizou-se a técnica de espectroscopia de refletância difusa UV-Vis. Analisando o comprimento de onda em função da absorção na região UV-Vis, verifica-se que os espectros dos filmes contendo titânia são caracterizados por uma banda larga entre 200 e 350 nm (Figura 31).

Figura 31 – Espectros de absorvância no UV-Vis dos filmes antes de serem utilizados

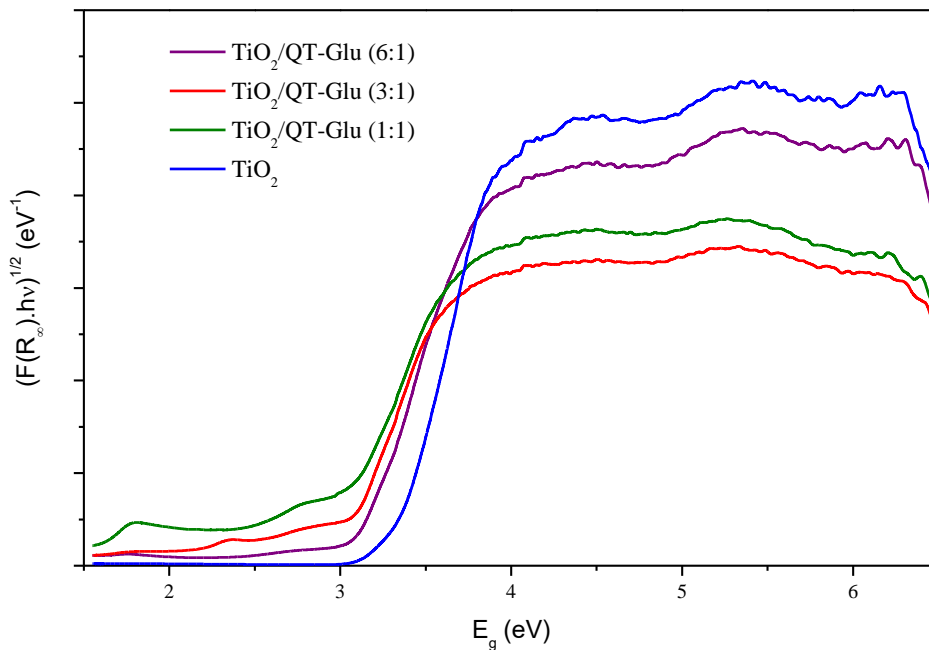


Fonte: o autor, 2019.

Esta banda observada é típica de materiais a base de TiO_2 e corresponde à transição eletrônica dos orbitais 2p antiligantes do O^{2-} (banda de valência) para o orbital 3d vazio de menor energia do Ti^{4+} (banda de condução) (BERDNARDES et al., 2011). Os filmes de quitosana reticulada e titânia também absorvem radiação praticamente em toda a faixa UV.

A Figura 32 apresenta o gráfico de $(F(R_\infty) hv)^{1/2}$ em função da energia de fóton incidente ($h\nu$) dos filmes analisados, indicando que os perfis de absorção de radiação na região do UV são os mesmos, independentemente da titânia estar pura na forma de pó ou como filme compósito com quitosana.

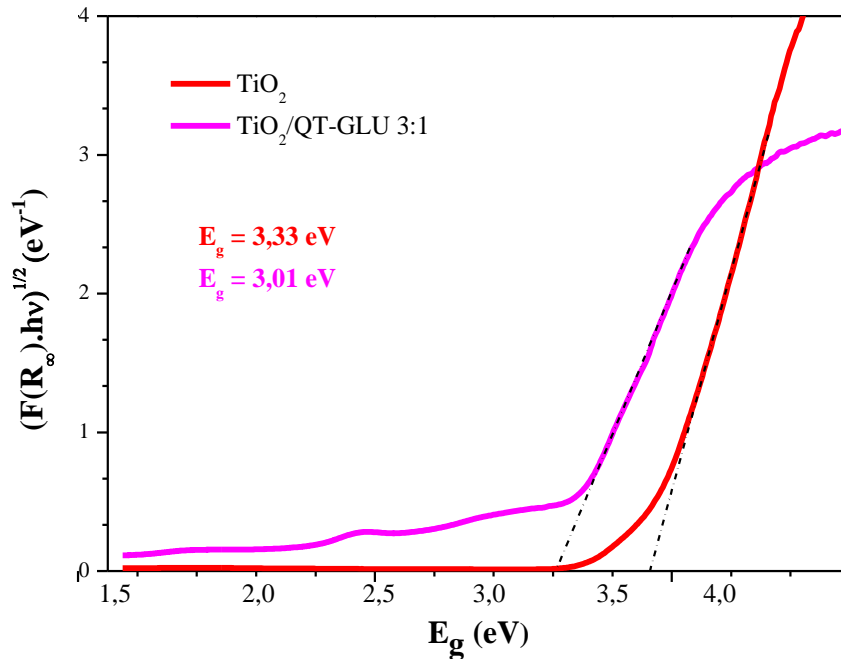
Figura 32 – Gráfico de $(F(R_\infty) hv)^{1/2}$ vs $h\nu$ das amostras para estimativa de E_g .



Fonte: o autor, 2019.

A Figura 33 apresenta o gráfico da região de absorção da radiação amplificada, para se identificar que a estimativa de *band gap* é realizada pela extrapolação da porção linear da curva para a titânia pura e o filme $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1. O mesmo procedimento foi realizado para todas as amostras da Figura 33.

Figura 33 – Gráfico de $(F(R_{\infty})hv)^{1/2}$ vs hv de TiO_2 P25 e $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 na região utilizada para obter o *band gap* de cada amostra.



Fonte: o autor, 2019.

Os valores determinados de E_g encontram-se na Tabela 11 e mostram uma pequena diminuição no valor de E_g dos filmes em relação à titânia pura. Essa diminuição deve ocorrer devido a superfície irregular do filme, funcionando como armadilhas formando estados localizados de energia na banda proibida para onde os elétrons da BV podem saltar quando são excitados pela radiação incidente.

Tabela 11 – *Band Gap* das amostras analisadas.

Filmes	Band Gap (eV)
$\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 1:1	2,9
$\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1	3,0
$\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 6:1	3,1
TiO_2	3,3

Fonte: o autor, 2019.

3.5.3 Análise térmica

Os filmes também foram analisados quanto a sua estabilidade térmica. As curvas das análises termogravimétricas das amostras são apresentadas na Figura 34.

Verifica-se que a titânia pura praticamente não sofre perda de massa na faixa de temperatura investigada, enquanto todos os materiais contendo quitosana se decompõem quando a temperatura é elevada, o que é esperado por se tratar de matéria orgânica. Todos os materiais a base de quitosana perdem massa em torno de 100 °C, o que pode estar associado à perda de água.

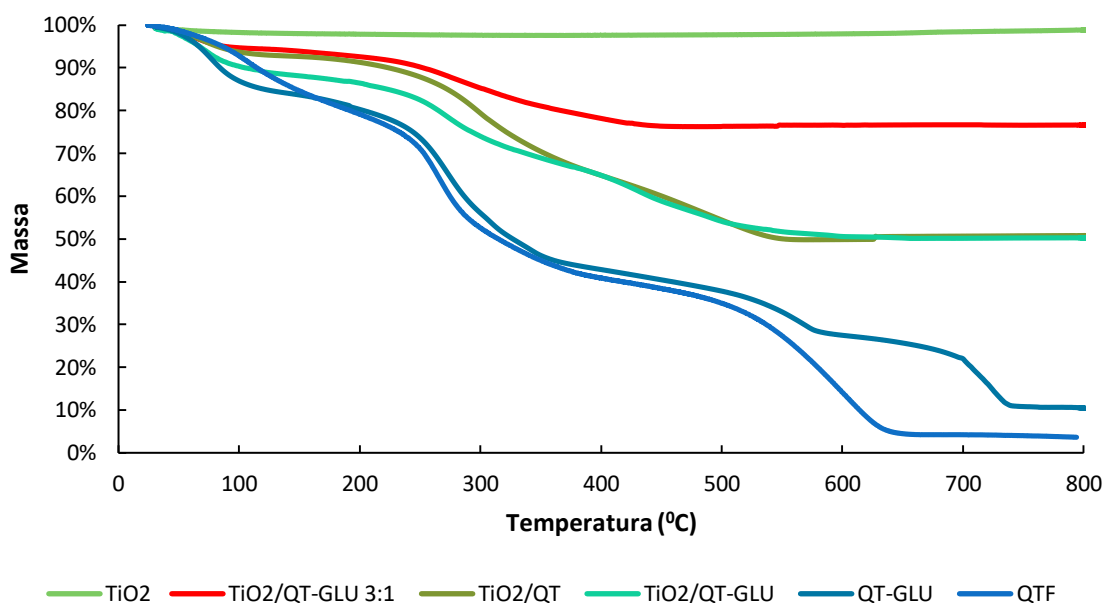
Na curva de TG que relaciona a perda de massa com a temperatura, observa-se que a reticulação da quitosana causou uma modificação química no compósito, uma vez que o filme de quitosana não reticulada (QTF) apresenta três estágios de decomposição, ao passo que o filme de quitosana reticulada (QT-GLU) apresenta 4 estágios. Além do mais, a sua resistência térmica foi aumentada, pois a temperatura de decomposição do filme QT-GLU é maior que a do filme QTF. Essa melhora na estabilidade térmica também foi observada por Pratt et al. (2013). A quitosana comercial sofre uma perda de massa de aproximadamente 97% até 650 °C, quando se torna termicamente estável até a temperatura estudada, enquanto a quitosana reticulada perde cerca de 90% de sua massa até 740 °C, quando fica estável até 800 °C.

O filme TiO₂/QT-GLU 3:1 sofre perda de massa de aproximadamente 25% até 430 °C, sendo que esta percentagem é aproximadamente a quantidade de quitosana deste filme, o que indica que a decomposição deste polímero foi facilitada pela presença da titânia.

Comportamento semelhante foi observado na decomposição dos filmes 1:1 de quitosana comercial e quitosana reticulada, nos quais ocorre perda de massa de aproximadamente 50% até 550 °C, temperatura a partir da qual adquirem estabilidade térmica até 800 °C. Estes resultados também indicam que, quanto maior a proporção de titânia em relação à quitosana, mais baixa é a temperatura de

decomposição da matéria orgânica, mas seria necessário ampliar estas proporções para confirmar este resultado.

Figura 34 – Curvas TG dos filmes compósitos, da quitosana comercial, reticulada e da titânia pura



Fonte: o autor, 2019.

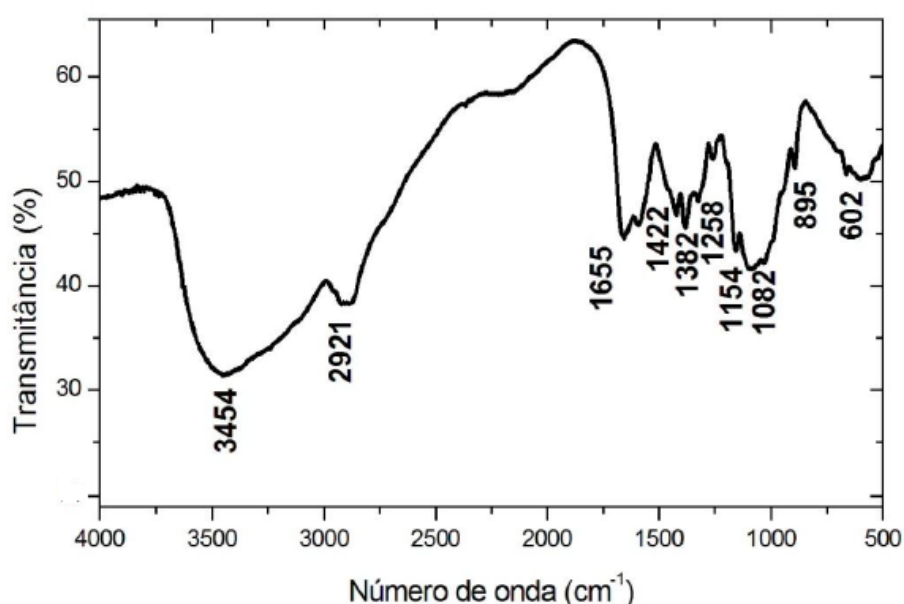
Os resultados também indicaram que é possível realizar um tratamento térmico nos filmes, desde que a temperatura não exceda 200 °C, sem que ocorra grandes mudanças associadas à perda de massa.

3.5.4 FTIR

Para verificar a influência da reticulação e da inserção de titânia em diferentes proporções nos filmes de quitosana, utilizou-se da técnica de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O objetivo foi verificar como essas alterações influenciam nas interações químicas. As bandas de vibração foram associadas aos principais grupos funcionais presentes nas amostras.

A Figura 35 mostra o espectro de absorção no IV da quitosana comercial em pó, cuja amostra comercial foi analisada por meio de pastilha de KBr. Observa-se uma banda larga com máximo em torno de 3454 cm^{-1} , que pode ser atribuída a modos vibracionais de estiramento de grupos OH, NH e NH_2 . Os grupos OH podem ser das hidroxilas da estrutura da quitosana, mas também pode ser de água adsorvida. A pequena banda observada entre 2921 cm^{-1} , pode ter sua origem no estiramento CH dos grupos CH, CH_2 e CH_3 .

Figura 35 - Espectros de absorção de infravermelho da quitosana comercial pura como pastilha de KBr



Fonte: o autor, 2019.

A banda 1655 cm^{-1} é bastante significativa e pode ser atribuída principalmente à deformação da carbonila da amida ($\text{C}=\text{O}$), além de poder ter uma contribuição de água adsorvida no polímero. Em 1586 cm^{-1} observa-se uma banda pouco resolvida em relação à de 1655 cm^{-1} , que é típica de grupos amina, atribuída à deformação angular NH do grupo $-\text{NH}_2$ da amina, e é muito importante no estudo da quitosana, pois é utilizada para avaliar a desacetilação da quitina. A banda em torno de 1422 cm^{-1} é atribuída à deformação do grupo CN da amida e as bandas verificadas em 1382 e 1320 cm^{-1} corresponde à deformação angular do CH presentes no anel glicosídico. A

banda em 1258 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento CN, enquanto as que aparecem em 1154 e 895 cm^{-1} são típicas da deformação axial do grupo C-O-C da estrutura sacarídea.

Na Tabela 12 estão apresentadas estas bandas principais que aparecem nos espectros vibracionais da quitosana, da quitina e também da quitosana reticulada, que será apresentada a seguir.

Tabela 12 - Bandas características de vibrações para quitosana e as respectivas atribuições em relação aos grupos típicos

Bandas (cm^{-1})	Atribuições
3570-3200	ν OH
2955-2845	ν C-H (assimétrico)
2878	ν C-H (simétrico)
1658-1630	δ C=O e O-H
1570-1515	δ N-H
1465 e 1423	δ C=H ₂
1406	δ -CH ₂ (C=O)
1340-1250 e 1379	δ C-N (terciária)
1321	ν C-N (primária)
1260	ν C-N (secundária)
1154 e 896	ν C-O-C
890	ν C-N e C-C

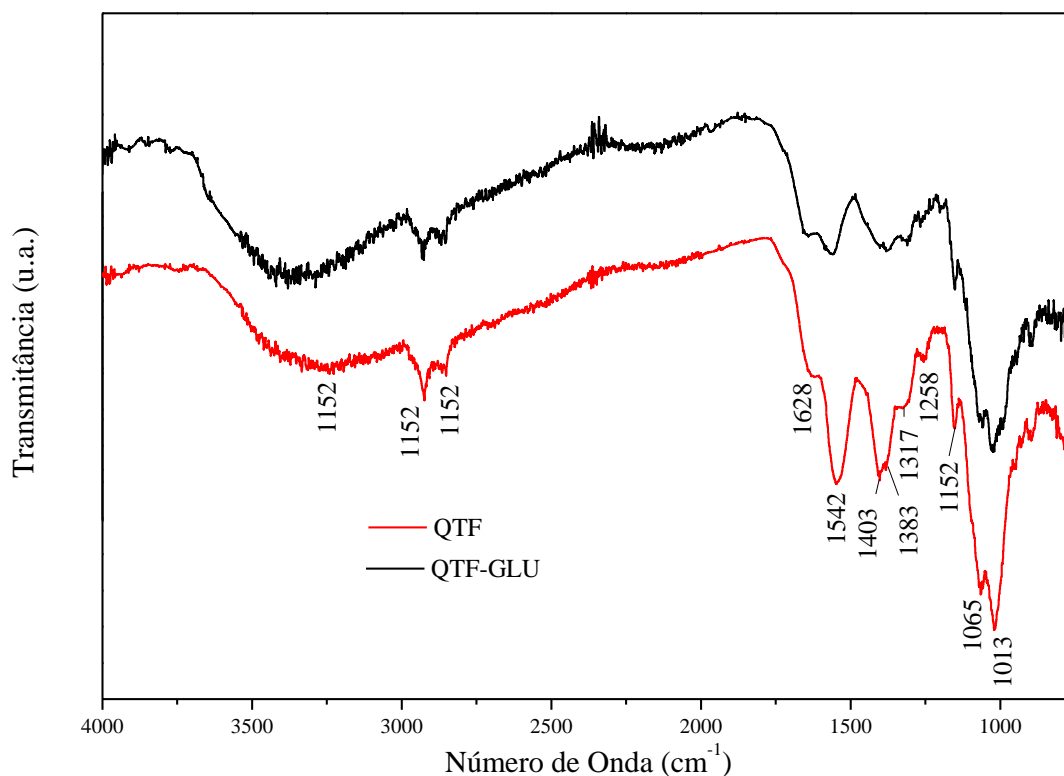
Legenda: os modos vibracionais são estiramento, ν , e deformação, δ .

Fonte: Bispo et al., 2009.

A preparação das amostras na forma de filme para as análises de FTIR se constituíram um desafio a parte, uma vez que a moagem para dispersão e obtenção de pastilhas homogêneas em KBr era difícil. Também se tentou remover os filmes dos substratos e analisá-los diretamente, mas a transmitância era baixa e os espectros estouravam a escala, conforme apresentado no APÊNDICE C para o filme puro de quitosana e o filme de quitosana reticulada. Sendo assim, optou-se por realizar as análises em modo de ATR.

Os espectros de FTIR ATR obtidos a partir dos filmes da quitosana não reticulada (QTF) e quitosana reticulada (QT-GLU) estão mostrados na Figura 36.

Figura 36 - Espectros de FTIR ATR dos filmes de quitosana e quitosana reticulada



Fonte: o autor, 2019.

O espectro do filme de quitosana é semelhante ao da pastilha em KBr, mas as intensidades relativas são diferentes, o que pode estar relacionado com o fato da técnica de preparo serem diferentes, de uma amostra estar na forma de filme e, principalmente, principalmente por ter se realizado uma purificação da quitosana comercial antes de realizar a obtenção do filme.

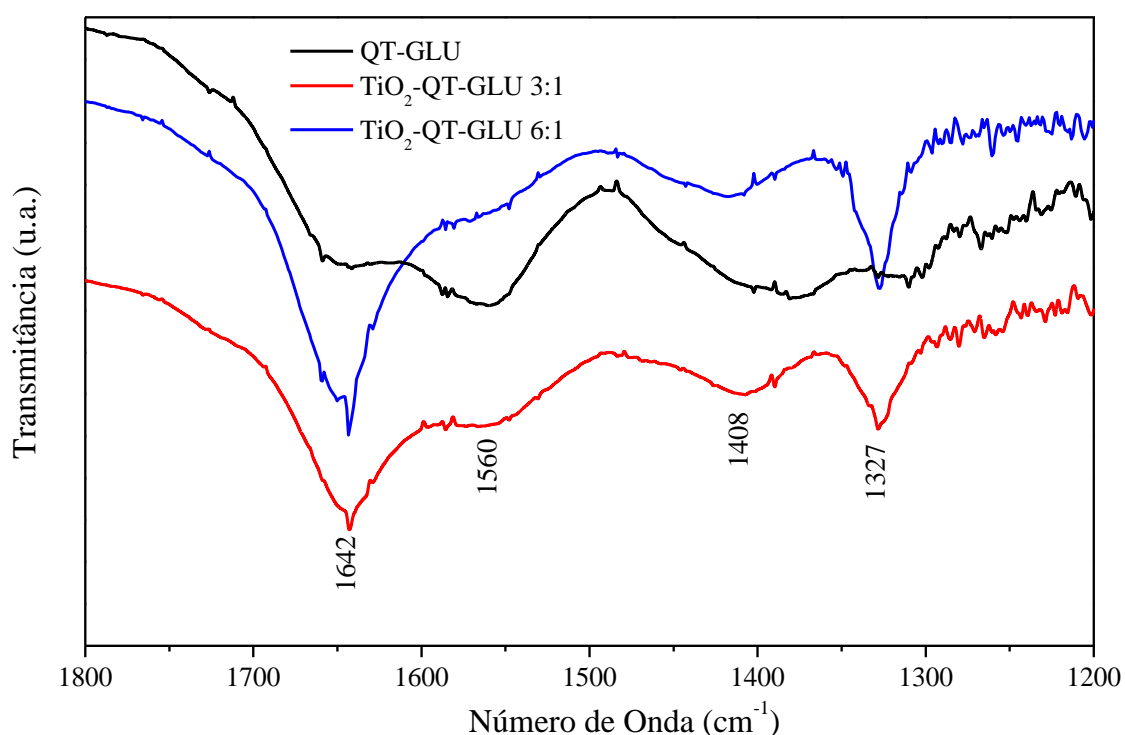
Pela Figura 36 observa-se que a banda em 1628 cm^{-1} atribuída à carbonila é menos intensa que aquela de 1542 cm^{-1} , típica de amina, o que é compatível com uma quitina que foi submetida à efetiva desacetilação.

A partir das intensidades das bandas de infravermelho nas frequências 1655 e 3450 cm^{-1} - A_1 e A_2 na Equação 12, respectivamente (item 4.5.4) - foi calculado o grau de desacetilação (GD) deste polímero, sendo obtido o valor de 96,57%. Este

resultado é superior ao da forma em pó fornecido pelo fabricante (87,4%), o que é um resultado positivo, pois o GD afeta a capacidade de adsorção da quitosana. Maiores valores de GD resultam da presença de altas quantidades do grupo amino e isto pode aumentar a capacidade de adsorção de corantes (VAKILI et al., 2014). Provavelmente o processo de purificação removeu parte do material mais acetilado, promovendo este aumento do GR.

Os espectros de FTIR ATR dos filmes compósitos de titânia e quitosana reticulada com diferentes proporções entre o óxido e o biopolímero na região de 1200 a 1800 cm^{-1} estão apresentados na Figura 37. Os espectros completos podem ser verificados no APÊNDICE C.

Figura 37 - Espectros de FTIR ATR dos filmes compósitos de TiO_2 e quitosana



Fonte: o autor, 2019.

Vale citar as dificuldades também enfrentadas no preparo destas amostras para medida na forma de transmitância, que são a difícil moagem para a obtenção da pastilha de quitosana em KBr, que não ficou homogênea e a impossibilidade de

análise dos filmes diretamente, por serem muito espessos e assim, no dois casos ocorre uma elevada absorção da radiação e os espectros estouram a escala.

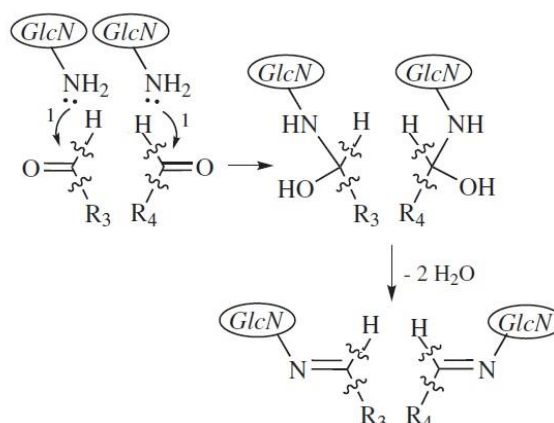
Como esperado, verifica-se que ao se aumentar a proporção de titânia as bandas relativas à estrutura da quitosana ficam proporcionalmente menos intensas, mas os filmes compósitos $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 e $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 6:1 possuem os espectros semelhantes Figura 37, independentemente da proporção mássica entre titânia e quitosana. Adicionalmente, a banda correspondente às vibrações de estiramento Ti-O-Ti é observada em 585 cm^{-1} para ambos. Um número de onda próximo ao encontrado também foi observado por Amorim (2017).

As bandas observadas no espectro do filme de quitosana (QTF) se aproximam das mencionadas na literatura para a amostra em pó (Figuras 36 e 37 e Tabela 11). Em relação a este filme, pode-se observar duas bandas correspondentes às vibrações de deformação dos grupos típicos das aminas em 1637 cm^{-1} e 1562 cm^{-1} . A banda característica de estiramento da ligação C=O de amida é observada em aproximadamente 1409 cm^{-1} . Segundo Gusmão (2014), esta banda é inerente aos grupos acetamida provenientes da quitina, pois a quitosana comercial, obtida pela desacetilação da quitina, não apresenta um grau de desacetilação de 100% (GUSMÃO, 2014). A banda de estiramento assimétrico devido à ligação glicosídica $\beta(1-4)$ na cadeia polimérica ocorre em 1155 cm^{-1} (GUSMÃO, 2014).

O filme de quitosana reticulada (QT-GLU) apresenta bandas características semelhantes à da QTF, com acréscimo de três bandas também indicadas no espectro da Figura 36, provavelmente causado pela reticulação com o glutaraldeído (GLU). Esta modificação química ocorre via adição nucleofílica da amina da quitosana à carbonila do glutaraldeído (GONSALVES et al., 2011). Levando em consideração esses resultados, o mecanismo de reticulação da quitosana pode ser representado conforme mostrado na Figura 38.

O GD para o filme reticulado calculado foi de 96,7%, relativamente similar ao calculado para o filme não reticulado (96,57%).

Figura 38 – Esquema da reticulação da quitosana empregando-se glutaraldeído

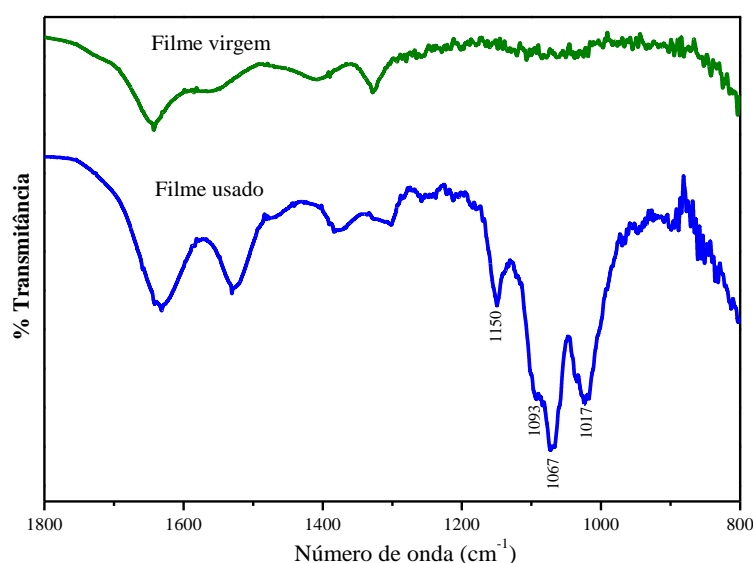


Legenda: R₃ e R₄ formam uma cadeia de 3 carbonos entre as carbonilas; GlcN-NH₂ é uma forma abreviada da unidade estrutural de glicosamina (GlcN) destacando apenas o sítio mais suscetível à reação de reticulação com o glutaraldeído.

Fonte: Adaptado de Gonsalves e Araújo, 2011.

A Figura 39 apresenta o espectro do filme TiO₂/QT-GLU 3:1 antes e após a fotocatalise para a degradação do corante têxtil PR5. As novas bandas muito intensas observadas após a reação são relacionadas ao corante PR5, o qual ficou adsorvido no filme, pois observou-se que este ficou azulado depois do teste catalítico.

Figura 39 - Espectros obtidos do FTIR ATR do filme antes e após a fotocatalise



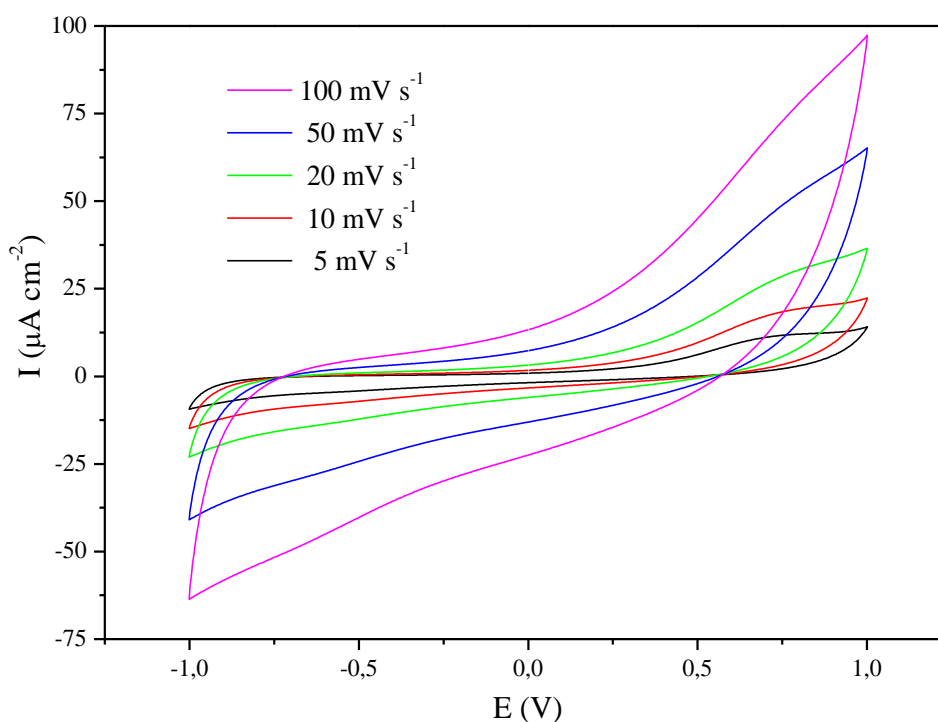
Fonte: o autor, 2019.

3.6 Voltametria cíclica

A Figura 40 apresenta o voltamograma do eletrodo moldado com os filmes compósitos de TiO_2 e quitosana, com proporção 3:1, em meio de corante e eletrólito suporte.

Neste perfil de voltametria não se observam picos anódicos ou catódicos nas diferentes velocidades de varredura utilizadas. O não surgimento de picos de oxidação ou redução indica que o corante Preto Reativo 5 não é eletroativo na janela de potencial utilizada para este eletrodo.

Figura 40 - Perfil voltamétrico do fotoanodo de $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 em diferentes velocidades de varredura



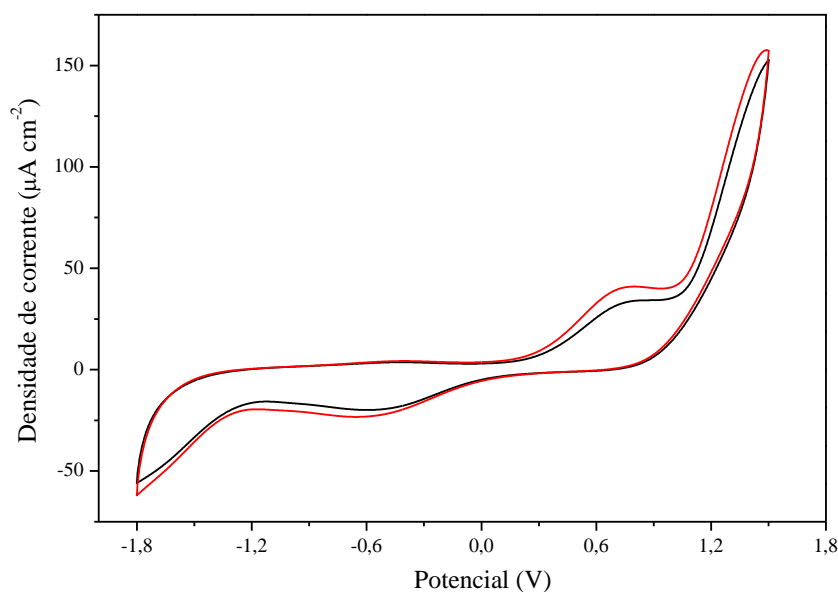
Legenda: Eletrólito suporte - solução de [corante Preto Reativo 5 (100 mg L^{-1}) + Acetato de sódio/ácido acético $0,1 \text{ M}$], pH 5,5.

Fonte: o autor, 2019.

A Figura 41 mostra o perfil voltamétrico de dois filmes de lotes diferentes, mas preparados com a mesma composição e proporção 3:1. Observa-se um

comportamento elétrico semelhante, ou seja, os filmes produzidos pela metodologia proposta são eletricamente reproduzíveis. Este resultado é muito importante, pois obter filmes tão reproduzíveis por um método manual indica que a metodologia está bem sistematizada.

Figura 41 - Perfil voltamétrico de dois fotoanodos de $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1



Legenda: eletrólito suporte - solução de [corante Preto Reativo 5 (100 mg L^{-1}) + Acetato de sódio/ácido acético $0,1 \text{ M}$], pH 5,5. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Fonte: o autor, 2019.

3.7 Avaliação dos filmes compósitos

Após estes resultados preliminares para obtenção de filmes que fossem reproduzíveis e que tivessem boa aderência nos substratos, partiu-se para um estudo mais sistemático para uso dos filmes nos testes fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos.

3.7.1 Características dos filmes

É importante ressaltar que a formação de um filme depende da coesão entre os seus constituintes e sua adesão ao substrato. Caso a força de atração entre átomos e moléculas que constituem esse material seja muito mais elevada do que entre ele e o substrato, a adesão será fraca e o filme pode não se prender ao substrato ou se soltar facilmente após o uso. Portanto, deve haver um equilíbrio coesão-adesão, ou seja, o filme deve possuir uma grande aderência, sem prejuízo da sua coesão molecular, para resultar em películas resistentes e flexíveis (GENTIL, 1996). Logo, o procedimento para a síntese dos compósitos e formação dos filmes imobilizados mostrou-se reprodutível, devido ao comportamento elétrico semelhante observado em filmes de lotes diferentes, como já mencionado e devido à boa aderência no período em que a reação se processa, pois os filmes permaneceram aderidos e puderam ser reutilizados quando o substrato foi o vidro e quando se utilizou aço revestido por prime.

A aderência no substrato de vidro foi mais eficiente ao utilizar-se a quitosana não reticulada, pois antes de serem utilizados nas reações, todos os filmes estavam bem aderidos, mas após as reações, os reticulados se soltaram do substrato. Porém, a reticulação tornou o filme mais resistente ao meio ácido e permitiu a formação de filmes com duas camadas sem que a quitosana na primeira camada se dissolvesse por conta do ácido acético na solução de quitosana da segunda (a formação de filmes com duas camadas utilizando quitosana não reticulada não foi possível, pois a primeira camada se rompeu por conta do ácido da segunda camada).

Isso pode ser explicado pelo fato da reticulação melhorar a resistência mecânica e a estabilidade química da quitosana em soluções ácidas, porém diminuir o número de grupos amino livres, logo reduzindo a reatividade do polímero e a capacidade de adsorção no vidro que tem superfície polar (CRINI; BADOT, 2007), além de aumentar sua coesão molecular, afetando a aderência.

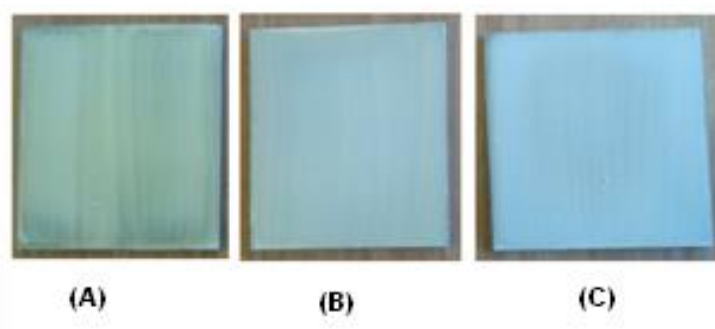
Já a aderência do filme ao substrato de aço inox só foi possível com a prévia aplicação de uma demão de primer comercial em sua superfície. O primer, também

conhecido como tinta de fundo, é responsável pela proteção anticorrosiva e aderência do sistema de pintura ao substrato metálico (GENTIL, 1996).

A titânia apresentou melhor dispersão na solução de quitosana reticulada, pois produzindo um filme mais uniforme e sem partículas agregadas, como é possível observar através das imagens de MEV. A proporção 6:1 produziu um filme imobilizado mais denso e com uma pequena rachadura, possivelmente causada pela supersaturação do suporte pelo pó, fragilizando o filme. Essa desagregação de partícula também foi observada por Bouarioua e Zerdaoui (2017) ao produzir um filme espesso com quatro camadas de TiO_2 em vidro.

A Figura 42 mostra a imagem de filmes imobilizados em aço inox 304 obtidos com a Rota 2. Os filmes são brancos, apesar de parecerem levemente azuis na foto, provavelmente devido à luminosidade do local.

Figura 42 – Filmes do compósito imobilizados em aço inox 304



Legenda: filmes obtidos a partir de soluções de ácido acético 5 % v/v. (A) QT-GLU; (B) TiO_2 /QT-GLU; (C) TiO_2 /QT-GLU 3:1.

Fonte: o autor, 2019.

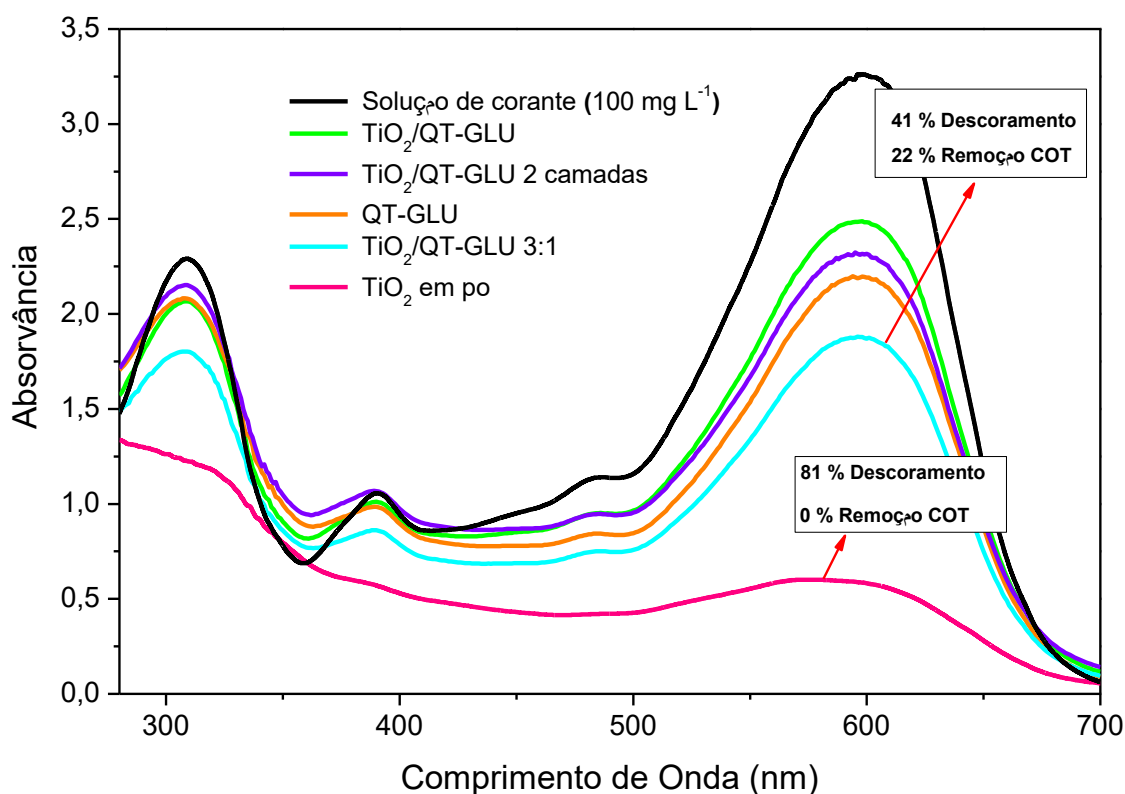
O filme mostrado na Figura 42 (A) é composto apenas de quitosana, sendo possível identificar a camada de prime aplicada no substrato com o pincel, por ser transparente.

3.7.2 Atividade fotocatalítica dos filmes

Na Figura 43 estão mostrados os resultados de degradação das soluções de corante após duas horas de reação utilizando-se os filmes cujas características foram apresentadas na Figura 43. A Tabela 13 apresenta as porcentagens de descoloramento e COT calculados após fotocatalise destes mesmos filmes testados.

Dentre os filmes investigados, o filme composto $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 imobilizado em aço inox 304 foi o que promoveu a maior remoção de cor, com um abatimento de 41% em relação à solução de corante original, resultado melhor do que os filmes com proporção 1:1 e àquele com o dobro de massa obtido por adição de duas camadas.

Figura 43 – Absorvância do meio reacional antes e após fotocatalise



Legenda: testes realizados com os filmes reticulados imobilizados em aço inox 304 e TiO_2 P25 em suspensão. COT_0 da solução de corante 100 mg L^{-1} de 27 ppm.

Fonte: o autor, 2019.

Este resultado indica que o aumento da proporção mássica de titânia no compósito de quitosana reticulada melhorou a atividade fotocatalítica do filme obtido. No entanto, ao se aumentar a proporção para 6:1, obteve-se um descolorimento igual ao obtido com a proporção 3:1, e por esta razão o resultado com o filme 6:1 não está apresentado na figura.

Também está apresentado o espectro do sistema reacional após 2 h de teste catalítico utilizando-se 25 mg da titânia pura, TiO₂ P25, na forma de suspensão, sendo que neste caso foi necessário filtrar a solução antes de realizar a análise.

Este fotocatalisador em suspensão descolorou 81% da solução, resultado que está em acordo com o que é apresentado na literatura, pois a TiO₂ comercial P25 é um fotocatalisador muito eficiente para reações irradiadas com UV. No entanto, é importante levar em consideração que, no caso estudado, não é necessário se separar o catalisador do meio reacional, o que simplifica o processo global.

Tabela 13 – Remoção de cor e quantidade de carbono orgânico total após fotocatalise (597 nm)

Filmes	% D	COT_t (ppm)	% Remoção COT
QT-GLU	31	24	11
TiO ₂ /QT-GLU	22	24	11
TiO ₂ /QT-GLU 2 camadas	27	24	11
TiO ₂ /QT-GLU 3:1	41	21	22
TiO ₂ /QT-GLU 6:1	42	20	26
TiO ₂ em pó	81	27	0

Legenda: resultado obtido usando o filme de quitosana, os filmes compósitos imobilizados em aço inox 304 e TiO₂ P25 em suspensão. COT₀ da solução de corante 100 mg L⁻¹ de 27 ppm.

Fonte: o autor, 2019.

Ao se adicionar duas camadas de filme com proporção 1:1 ($\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$) verificou-se apenas um aumento de 5% do descolorimento em relação ao filme com apenas uma camada. Sob certo ponto de vista, apesar da massa de filme ter dobrado, a sua espessura também aumenta, fazendo com que o efeito da limitação inerente à transferência de massa seja mais pronunciado do que um possível efeito positivo com o aumento de massa de titânia no filme.

Por outro lado, o aspecto mais positivo neste caso, pode ser considerado o fato de o filme permanecer aderido ao substrato após o teste, mesmo sendo mais espesso, mas o aumento da capacidade de remoção de cor utilizando menos camadas também abre a possibilidade de usar esta estratégia para melhorar o desempenho do filme.

Vale a pena ressaltar que o filme de quitosana reticulada pura (QT-GLU) também promove o descolorimento da solução de cerca de 31%, o que é um valor elevado.

Este comportamento pode ser explicado pela elevada capacidade de adsorção deste polímero. A coloração do filme se modifica após a reação tornando-se azul escuro, como a solução contendo o corante. Esta mudança de coloração ocorre por causa da capacidade de adsorção da quitosana, pois a titânia P25 pura usada na forma de pó não apresenta mudança de coloração após a avaliação catalítica.

Outro resultado muito relevante obtido com os materiais testados está relacionado à remoção de matéria orgânica do meio. O catalisador pode descolorir uma solução de corante devido à degradação do grupo cromóforo, sem que com isto, obrigatoriamente, consiga decompor a matéria orgânica, liberando CO_2 , por exemplo, pelo processo chamado de mineralização.

Para que um efluente contendo corantes seja adequadamente tratado para ser despejado na natureza, é necessário que o teor de matéria orgânica seja baixo e não apenas esteja descolorido. Sendo assim, é necessário que o catalisador não apenas tenha uma elevada capacidade de descolorimento como também de mineralização.

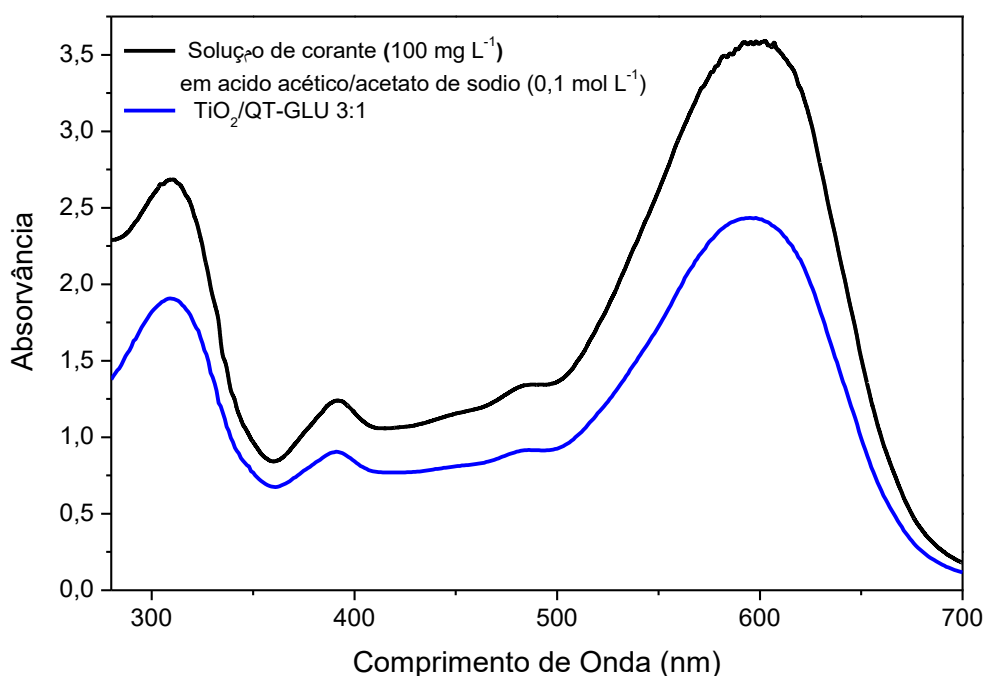
Os resultados de COT obtidos indicam que, apesar da titânia comercial ter promovido uma elevada descoloração, o teor de carbono após o teste catalítico é o

mesmo, enquanto que com o uso do filme $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1, a porcentagem de remoção de COT foi de 22%. Este resultado indica que pode ser vantajoso investir nos filmes para promover não só o descoloramento como a mineralização dos corantes. Além do mais, a quantidade de titânia nos filmes foi muito menor do que aquela usada com o pó puro em suspensão.

3.7.3 Atividade fotoeletrocatalítica

Como o filme $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 foi o que apresentou a maior atividade fotocatalítica dentre os filmes estudados, e igual à do $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 6:1, esse compósito foi utilizado no teste de fotoeletrocatalise. A Figura 44 apresenta o resultado deste teste.

Figura 44 - Espectros de absorção UV-Vis do meio reacional antes e após fotoeletrocatalise



Legenda: teste com o filme compósito $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 sobre aço 304.

Fonte: o autor, 2019.

Verifica-se que o filme foi capaz de descorar a solução após 2 h de reação, mas com o estímulo elétrico, este descoramento foi de 35%, o que indica um valor um pouco inferior ao que foi obtido no teste fotocatalítico.

Existem muitos fatores que podem influenciar a atividade fotoeletrocatalítica de um sistema como a concentração da solução de corante e o potencial aplicado, por exemplo. Soluções muito concentradas dificultam a passagem da radiação UV da lâmpada até a superfície do filme com o semicondutor imobilizado, para geração do par elétron/lacuna.

Havendo uma geração ineficiente desses sítios, o circuito dos elétrons fotogerados na banda de condução para o contra-eletrodo também será menos eficiente, reduzindo a eficiência do processo.

Uma variação no potencial aplicado também pode modificar bastante o desempenho do filme.

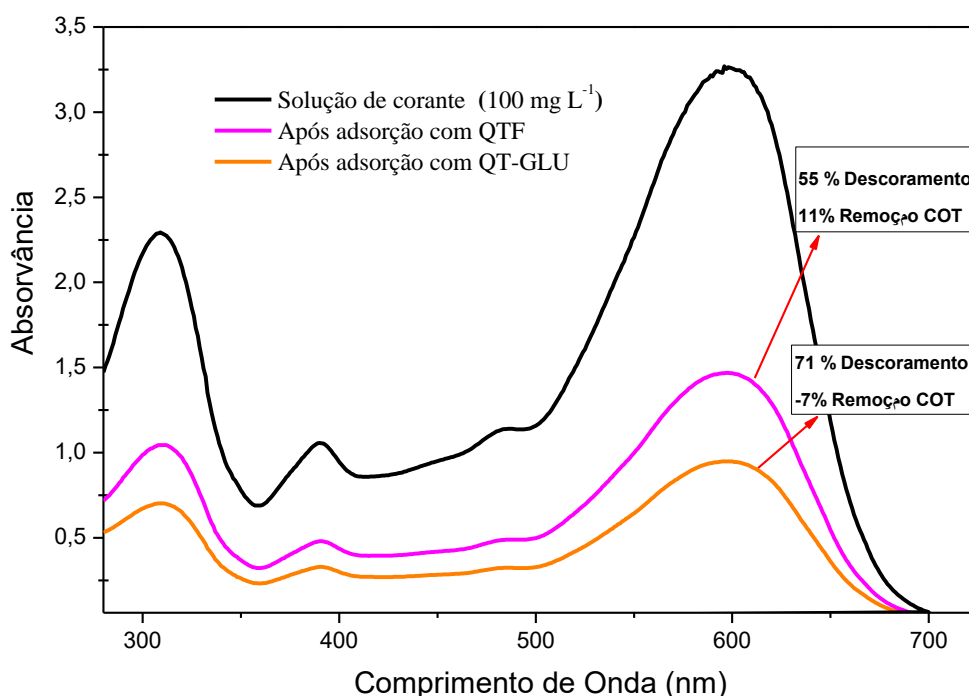
3.7.4 Adsorção da quitosana

O material a ser utilizado para imobilização do catalisador deve ser capaz de adsorver os poluentes na sua superfície para um processo eficaz de fotodegradação (SRIKANTH, et al., 2017). Portanto, foi realizado um estudo de adsorção dos filmes de quitosana para investigar se havia ou não algum efeito sinérgico da adsorção-fotocatálise. Para isso, filmes finos compostos apenas por quitosana reticulada (QT-GLU) e não reticulada (QTF) foram moldados em lâminas de vidro, secos e usados em reações de adsorção (na câmara fotoquímica, porém na ausência de luz) e na fotocatalise. O resultado de descoramento obtido com o uso destes filmes, na forma de absorvância na faixa de 280 a 800 nm, está apresentado na Figura 45.

Após as reações de adsorção com a quitosana reticulada, o filme se soltou do substrato. Com o filme solto, uma maior superfície do filme pôde ser exposta ao meio reacional, aumentando a adsorção do corante. Por isso, o aumento acentuado do descoramento com o uso dos filmes reticulados (QT-GLU) comparados aos filmes

não reticulados (QTF). Mas, quando imobilizado em aço inox com o primer (item 5.7.2), o filme QT-GLU permanece aderido e, após a fotocatalise, descora 31% da solução de corante, enquanto o filme QTF imobilizado em vidro descora 48% após fotocatalise. Logo, este resultado mostra que a reticulação realmente diminui a capacidade de aderência da quitosana e sua atividade ótica, nessas condições é pouco significativa. Os filmes QTF permaneceram bem aderidos ao substrato antes e após as reações.

Figura 45 – Absorvância do meio reacional antes e após adsorção com os filmes de quitosana imobilizados em lâminas de vidro



Fonte: o autor, 2019.

Outro resultado relevante diz respeito aos resultados de COT após os procedimentos de adsorção. Já que parte do corante foi adsorvido, tendo em vista o descoloramento, o filme QTF promove 11% de remoção de COT. Por outro lado, o aumento de matéria orgânica no caso do filme QT-GLU não era esperado, mas ocorreu, provavelmente, pois parte da quitosana deve ter se dissolvido no meio, pelo fato do filme ter se soltado.

Crini e Badot (2007) reportam diversos estudos referentes à capacidade de adsorção da quitosana reticulada com diferentes agentes reticulantes ou não, e em forma de pó, géis e esferas, porém não há menção do uso da quitosana como adsorvente na forma de filmes. Entretanto, eles destacam as etapas mais importantes no mecanismo de remoção de corante por adsorção, sendo elas: difusão do corante através da camada limite à superfície do adsorvente; transporte do corante da superfície para dentro dos poros da partícula; e a adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do material via troca iônica, complexação e/ou quelação.

A quimissorção é comumente citada como o principal mecanismo para a adsorção de corantes aniônicos em condições ácidas. Na presença de H^+ , os grupos amino da quitosana tornam-se protonados; também em solução aquosa, o corante aniônico é primeiramente dissolvido e os grupos sulfonato, no caso dos corantes ácidos ou reativos, são convertidos em íons aniônicos; o processo de adsorção prossegue devido à atração eletrostática entre esses dois contra-íons (CRINI; BADOT, 2007).

Pratt et al. (2013) também estudaram a capacidade de adsorção da quitosana reticulada com glutaraldeído variando a porcentagem mássica do agente reticulante com uma quantidade fixa do biopolímero. O melhor resultado alcançado foi a remoção de 48% de p-nitrofenol (PRATT; WILSON; KOZINSKI, 2013).

3.8 Testes de reuso

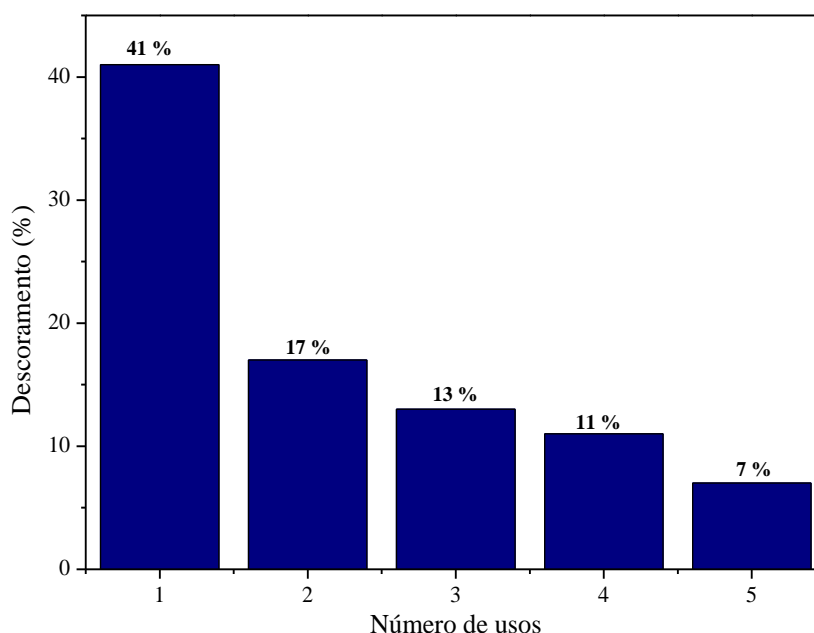
A vida útil do catalisador é um fator importante na implementação do processo fotodegradativo em maior escala, uma vez que uma redução significativa de custo pode ser obtida se o fotocatalisador puder ser usado por um período mais longo, mesmo que seja necessário se fazer uma regeneração, contanto que esta não exija condições severas (DHANYA; APARNA, 2016).

O filme $TiO_2/QT-GLU$ 3:1 foi utilizado 5 vezes no mesmo sistema fotocatalítico, sendo que entre um uso e outro apenas se retirou o filme imobilizado

do meio reacional, rinsando-o com água destilada e deixando-o secar ao ar. Os resultados destes ciclos de uso estão apresentados na Figura 46. Observa-se uma acentuada diminuição da capacidade de descoloração da solução por parte do filme imobilizado após o primeiro uso, sendo que o poder de remoção de cor vai sendo reduzido após cada uso, alcançando apenas 7% de descoloramento após o 5º uso.

Sob este aspecto, vale ressaltar que o filme fica com cor azul intensa desde o primeiro uso e, após a lavagem com água e secagem, a coloração do mesmo não ficou menos intensa, pelo menos a olho nu. Esta observação indica que a adsorção do corante tem um papel significativo no descoloramento da solução pelos filmes imobilizados e o processo de lavagem com água não foi suficiente para remover as moléculas adsorvidas, sendo necessário o uso de um aditivo ou de aquecimento, recursos que não foram empregados neste estudo. No entanto, um aspecto positivo é que o material continua tendo atividade, mesmo sem que tenha sido realizado um pré-tratamento que fosse capaz de remover o corante adsorvido, o que indica que as partículas de titânia na forma de filmes com quitosana continuam ativas.

Figura 46 – Resultado de descoloramento após sucessivos usos no teste de fotocatalise



Legenda: sucessivos usos do filme $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 imobilizado em aço 304.

Fonte: o autor, 2019.

Avaliando a porcentagem de remoção de COT das soluções após estes testes catalíticos de reuso Tabela 14, verifica-se que apenas após o primeiro uso ocorreu diminuição do teor de carbono, enquanto que nos experimentos seguintes o teor de carbono permanece constante. Este comportamento indica que após o primeiro uso, o descoloramento se dá, basicamente, pelo ataque aos grupos cromóforos, com desmineralização desprezível.

Tabela 14 – Resultados da eficiência de reuso do filme TiO₂/QT-GLU 3:1

N° de ciclos	% D	% Remoção COT
1	41	22
2	17	11
3	13	11
4	11	11
5	7	4

Fonte: o autor, 2019.

Portanto, o catalisador testado quanto ao reuso não apresentou a atividade esperada, contudo, o tratamento realizado nos materiais antes do reuso foram muito simples, abrindo-se a perspectiva para investigar métodos de pré-tratamento para regenerar a atividade.

CONCLUSÕES

Os filmes compósitos de TiO_2 com quitosana além de serem obtidos com êxito a partir do uso da solução de ácido acético como solvente, exibiram boa aderência ao serem imobilizados por meio da metodologia proposta, permitindo que eles pudessem ser removidos com facilidade do meio, lavados e reutilizados.

Tendo em vista que, o que foi proposto não era continuação de um trabalho anterior, mas sim um estudo novo do grupo; fez-se necessário um estudo preliminar para melhor conhecimento do sistema. Com isso constatou-se que, em 2 h de irradiação UV, a massa de 0,0546 g da película TiO_2/QT foi suficiente para promover uma descoloração efetiva do corante PR5 em solução aquosa de 98%.

Os resultados preliminares mostraram-se promissores, pois abriram caminho para o uso de filmes compósitos de quitosana e titânia no sistema fotocatalítico para o descoramento do corante em estudo.

Em relação aos filmes preparados e imobilizados em vidro pela rota 1, testou-se soluções de ácido acético 1 e 5% v/v e a possibilidade de aquecimento dos filmes a 110 °C por 2 h após a secagem a temperatura ambiente (24 °C). Todos apresentaram resultados semelhantes sobre a capacidade de descoramento e cerca de 0,0140 g de filme imobilizado promoveu uma descoloração em torno de 25%.

Quanto aos filmes preparados e imobilizados em aço inox pela mesma rota, houve uma limitação na força de atração entre o compósito e a superfície metálica, sendo necessária a aplicação de uma demão de primer comercial, semelhante a um esquema de pintura, para melhorar a aderência. Neste caso, a mesma quantidade de filme imobilizado em aço inox 304 descorou a solução aquosa de PR5 em torno de 49%.

O estabelecimento da rota 2 foi uma alternativa para minimizar a solubilidade da quitosana em meio ácido através da sua reticulação, visto que todos os filmes produzidos pela rota 1 elevaram o COT após as reações fotocatalíticas de 10 a 63%. Porém, essa modificação química acarretou a redução da atividade catalítica dos filmes reticulados. O aumento da proporção de titânia em relação à quitosana foi uma solução viável e eficiente. Além disso, a reticulação abriu oportunidade para

síntese de filmes sobre camadas. O filme compósito $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 imobilizado em aço inox 304 foi o que promoveu a maior remoção de cor, com um abatimento de 41% e remoção de matéria orgânica de 22%.

Algumas considerações importantes em relação à caracterização físico-química dos filmes são que:

- A partir de FTIR observou-se que a dissolução da quitosana altera o seu grau de desacetilação de 87,4% da quitosana comercial em pó para 96,6% para QTF. A quitosana na forma de filme (QTF) possui uma capacidade de adsorção melhor do que a quitosana comercial na forma de pó, pois o GD do primeiro é maior que do segundo. A quantidade de agente reticulante e/ou o tempo de reticulação não foi suficiente para promover grandes modificações na estrutura química, por isso GD de QTF e QT-GLU são similares. Mas, ainda assim, é possível observar através das bandas de IV que houve reticulação e também através da redução de COT após os testes fotocatalíticos.
- A partir das imagens de MEV, observou-se que a reticulação não é suficiente para modificar totalmente a hidrofiliabilidade da quitosana, pois é possível notar uma desestabilização das fibras no filme após dias de armazenamento e o seu intumescimento. A inserção de titânia no filme melhora sua estabilidade química.
- O uso de titânia depositado na forma de filme interferiu no seu valor de *band gap* que era 3,3 eV e passou para 3,0 eV, uma vez que a superfície irregular do filme pode funcionar como armadilhas formando estados localizados de energia na banda proibida para onde os elétrons da BV podem saltar quando são excitados pela radiação incidente.
- A partir da curva TG, a ordem de estabilidade térmica das amostras seria: QT-GLU > QTF > QT > $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ > $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1. Embora menos estável termicamente, ainda assim, $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 pode ser submetido a tratamento térmico que não exceda a temperatura de 200 °C.
- A curva de voltametria cíclica revelou que o filme $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 é eletricamente reproduzível.

O estudo de reutilização mostrou que do primeiro ao quinto ciclo de reutilização do filme compósito $\text{TiO}_2/\text{QT-GLU}$ 3:1 houve uma redução de 41, 17, 13,

11 e 7% na remoção do corante. Ou seja, não foi o esperado, porém abre-se uma perspectiva para investigar métodos de pré-tratamento para regenerar a atividade.

No que se refere ao estudo introdutório fotoeletrocatalítico, observou-se que é um processo complexo, pois envolve a compreensão da fotocatalise juntamente com a eletrocatalise. Além disso, não foi objetivo do presente estudo avaliar parâmetros primordiais do processo como tempo de reação, potência da lâmpada e densidade de corrente, por exemplo. Por ser um estudo introdutório, avaliou-se apenas a resposta do filme como anodo de uma célula eletroquímica frente à radiação e à aplicação simultânea de uma tensão sobre ele. O resultado foi um descoramento de 35%, inferior à fotocatalise. Isso não indica que a aplicação dos filmes sintetizados para a fotoeletrocatalise seja ineficiente. Apenas demonstra que outras variáveis importantes como a concentração inicial e o pH da solução de corante, assim como a tensão aplicada necessitam ser consideradas e otimizadas.

SUGESTÕES

Realizar ensaios fotoeletrocatalíticos variando-se ora o potencial aplicado, ora a densidade de corrente.

Realizar medidas de COT nas amostras antes e após a fotoeletrocatalise.

Realizar os mesmos ensaios de fotocatalise e fotoeletrocatalise com a solução aquosa de corante PR5 menos concentrada.

Realizar o estudo cinético dos filmes sintetizados na degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de corantes e diferentes eletrólitos suporte.

Realizar os mesmos ensaios de fotocatalise e fotoeletrocatalise com novos filmes sendo produzidos com a quitosana dissolvida em ácido acético 1% v/v.

Investigar melhores condições de reuso dos filmes.

Sintetizar filmes de titânia pelo método sol-gel.

Avaliar a influência do método de pré-tratamento na atividade dos catalisadores usados, antes do reuso, para propiciar o estudo do motivo da desativação após cada uso.

REFERÊNCIAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: <<https://www.abit.org.br>> Acesso em 09 ago. 2019.

AHMAD, A.; AHMED, E.; AHMED, W.; ELHISSI, A.; HONG, Z. L.; KHALID, N. R. Enhancing visible light responsive photocatalytic activity by decoration Mn-doped ZnO nanoparticles on graphene. *Ceramics International*, v. 40, 2014, p. 10085 - 10097.

AMORIM, S. M. *Desenvolvimento de tintas fotocatalíticas com estabilidade aumentada utilizando fotocatalisadores à base de microesferas de dióxido de titânio*. 2017. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina) -Florianópolis, 2017.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J.; *Green Chemistry: theory and practice*, Oxford University Press: Oxford, 1998.

AO, Z.; SUN, H.; FULLANA, A. Editorial: Environmental catalysis and the corresponding catalytic mechanism. *Frontiers in Chemistry*, v. 7, n 75, p. 1 - 2, 2019.

BACCARO, A. L. B.; CORDON, L. D.; NISHIMURA, F. G.; GUTZ, I. G. R. Fotocatálise mediada por TiO₂ no estado nanoparticulado: revisão da reatividade pelo conceito de *traps* e algumas aplicações em química analítica. *Química Nova*, São Paulo, v. 42, No. 3, p. 329 - 345, 2019.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova*, São Paulo, v. 41, No. 3, 326 - 339, 2018.

BARAM, N.; STAROSVETSKY, D.; STAROSVETSKY, J.; EPSHTEIN, M. ARMON, R.; EIN-ELI, Y. Enhanced photo-efficiency of immobilized TiO₂ catalyst via intense anodic bias. *Electrochemistry Communications*, Israel, v. 9, p. 1684 - 1688, 2007.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods. Fundamental and applications*. 2. ed. Austin: John Wiley & Sons, 2012.

BOUARIOUA, A.; ZERDAOUI, M. Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Algeria, v. 5, p. 1565 – 1574, 2017.

BUI, X. T.; VO, T. P. T.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. T. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Science of the Total Environment*. 2016, <http://dx.doi.org/10.101/j.scitotenv.2016.04.191>.

CARDOSO, J. C. *Eletrodos nanoestruturados de TiO₂ aplicados na degradação fotoeletrocatalítica de aminas aromáticas e desenvolvimento de dispositivo fotovoltaico de TiO₂/Sb₂S₃/P₃HT*. 2011. 171 f. Tese (Doutorado em química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

CARLSSON, J.O.; MARTIM, P.M. *Chemical vapor deposition. Handbook of deposition technologies for films and coatings*. 3. ed. Oxford: Elsevier, 2010.

CARRIEL, R. C. *Caracterização de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor*. 2015. 58 f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, São Carlos, v. 29, No. 5, 983 - 989, 2006.

CAVALCANTE, J. E. W. de A. *Processos oxidativos avançados (POA) modelo de tratamento associando o processo fenton com depuração biológica*. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2018/05/PROCESSOS-OXIDATIVOS-AVAN%C3%87ADOS-REA%C3%87%C3%83O-DE-FENTON.pdf>> Acesso em: 20 de fev. 2019.

CENTI, G.; CIAMBELLI, P.; PERATHONER, S.; RUSSO, P. Environmental catalysis: trends and outlook. *Catalysis Today*, Italia, v. 75, p. 3 – 15, 2002.

CHAVAN, R. B. Environmentally friendly dyes. *Handbook of textile and industrial dyeing*. Bahir Dar, p. 515 - 561, 2011.

CONAMA. *Resolução n°430*, de 13 de maio de 2011.

SILVA, L. S. *Avaliação do processo combinado fotocatalítico e biológico para descoloração e remoção de matéria orgânica de efluentes têxteis*. 2016. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SILVA, S. W. *Fotoeletro-oxidação na degradação de nonilfenoletoxilado em águas residuais*. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, v. 195, p. 93 – 99, 2017.

DHANYA, A.; APARNA, K. Synthesis and evaluation of TiO₂/Chitosan based hydrogel for the Adsorption Photocatalytic Degradation of Azo and Anthraquinone Dye under UV Light Irradiation. *Procedia Technology*, Calicut, v. 24, p. 611 – 618, 2016.

SANTOS, E.N.; LAGO, R. M. Publicações na área de catálise envolvendo instituições brasileiras: uma comparação entre os periódicos especializados e os da SBQ. *Química Nova*, Minas Gerais, v. 30, n. 6, p. 1480 – 1483, 2007.

SANTOS, L. M. *Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise*. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal d Uberlândia, Uberlândia, 2013.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*, 9 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1994.

FERRAZ, E. R. A. *Avaliação da eficiência do tratamento com fotoeletrocatalise e cloração convencional na remoção dos azo corantes disperse orange 1, disperse red 1, e disperse red 13 de amostras aquosas*. 54 f. Tese Simplificada (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

FERREIRA, M. S. A. *Aplicação do modelo de Kubelka-Munk à análise de filmes semicondutores*. 2009, 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.

FU, J. F.; ZHAO, Y. Q.; XUE, X. D.; LI, W. C.; BABATUNDE, A. O. Multivariate-parameter optimization of acid blue-7 wastewater treatment by Ti/TiO₂ photoelectrocatalysis via the Box-Behnken design. *Desalination*, China, v. 243, p. 42 – 51, 2009.

GARCIA-SEGURA, S.; DOSTAB, S.; GUILMANY, J. M.; BRILLAS, E. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable

TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray. *Applied Catalysis B: Environmental*, Barcelona, v. 132-133, p. 142 – 150, 2013.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, Araraquara, v. 23, n. 1, p. 71 - 78, 2000.

GUSMÃO, L. L. *Tratamento de efluentes de indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o compósito magnético quitosana-TiO₂-óxido de ferro*. 2014. 104 f. Monografia (Pós-graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2014.

HABIBA U.; ISLAM, Md. S.; SIDDIQUE, T. A.; AFIFI, A. M. Adsorption and photocatalytic degradation of anionic dyes on Chitosan/PVA/Na–Titanate/TiO₂ composites synthesized by solution casting method. *Carbohydrate Polymers*, Malásia, v. 149, p. 317 – 331, 2016.

HEGEDUS, P.; SZABÓ-BÁRDOSA, E.; HORVÁTHA, O.; SZABÓ, P.; HORVÁTH, K. Investigation of a TiO₂ photocatalyst immobilized with poly(vinylalcohol). *Catalysis Today*, Hungria, v. 284, p. 8 - 16, 2016.

HUGHES, M. *What is Sputtering? Magnetron Sputtering?* Livermore, 2014. Disponível em: <<http://www.semicore.com/what-is-sputtering>> Acesso em: 12 de maio 2019.

IRANPOUR, F.; POURZAMANI, H.; MENGELIZADEH, N.; BAHRAMI, P.; MOHAMMADI, H. Application of response surface methodology for optimization of reactive black 5 removal by three-dimensional electron-Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Isfahan, v. 6, p. 3418 – 3435, 2018.

LI, J.; YU, J. Preface to Special Issue on the International Symposium on Environmental Catalysis (ISEC 2016). *Chinese Journal of Catalysis*, Wuhan, v. 38, n 2, p. 191, 2017.

LIMA L. *Degradação de corantes reativos via processo fotoeletroquímico aplicado na presença de eletrodo de titânio modificado: estudo da potencialidade na remediação de efluentes têxteis*. 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

LI, X. Z.; LI, F. B.; FAN, C. M.; SUN, Y. P. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode. *Water Research*, v. 36, p. 2215 – 2224, 2002.

LUCAS, M. S.; TAVARES, P. B.; PERES, J. A.; FARIA, J. L.; ROCHA, M.; PEREIRA, C.; FREIRE, C. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticle. *Catalysis Today*, Porto, v. 209, p. 116 – 121, 2012.

LUCIDO, G. L. A. *Avaliação de metodologia para controle e medição de cor em efluentes têxteis*. 2010 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MOURA, J. M.; RODRIGUES, D. A. S.; GRUNDMANN, D. D. R.; MOURA, C. M.; PINTO, L. A. A. *Adsorção do corante preto reativo 5 de soluções aquosas utilizando quitosana com diferentes graus de desacetilação nas formas de pó e filme*. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

NAWI, M. A.; SABAR, S.; JAWAD, A. H.; SHEILATINA; WAN-NGAH, W. S. Adsorption of Reactive red 4 by immobilized chitosan on glass plates: toward the design of immobilized TiO₂-chitosan synergistic photocatalyst-adsorption bilayer system. *Biochemical Engineering Journal*, Penang, vol. 49, p. 317 – 325, 2010.

NAWI, M. A.; SABAR, S.; JAWAD, A. H.; SHEILATINA; WAN-NGAH, W. S. Immobilized bilayer TiO₂/chitosan system for the removal of phenol under irradiation by a 45 watt compact fluorescent lamp. *Desalination*, Penang, v. 280, p. 288 – 296, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, Campinas, v. 21, No. 1, p. 69 – 72, 1998.

NTS 085. *Norma técnica SABESP*. São Paulo, 2011.

O'BRIEN, P. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2011.

OSSILA. *Dip Coating Theory: Film Thickness*. Disponível em: <<https://www.ossila.com/pages/dip-coating-theory-film-thickness#Overview>> Acesso em: 11 de maio 2019.

OSUGI, M. E. *Avaliação de processos de degradação de corantes dispersos por técnicas eletroquímicas e fotoeletroquímica usando eletrodos de Pt, filmes finos e nanotubos de Ti/TiO₂ e bicomponentes de W/WO₃/TiO₂*. 2008. 141 f. Tese (Doutor em química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, Niterói, v.5, n. 4, p. 516 - 537, 2013.

PASCHOAL, F. M. M. *Aplicação de técnica de fotoeletrocatalise na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfactantes e na redução de Cr (VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO₂*. 2008. 159 f. Tese (Doutor em química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. *HOLOS*, Ceará, v. 5, n 29, p. 98 – 106, 2013.

PONTÍFICA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO. *Teses Abertas*. Disponível em: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0821645_10_cap_04.pdf>. Acesso em: 14 de maio 2019.

QUEIROZ, M. T. A.; QUEIROZ, C. A.; ALVIM, L. B.; SABARÁ, M. G.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. *Gestão e Produção*. v. 26, n. 1, p. 1 – 14, 2019.

RAJA, A. S. M.; ARPUTHARAJ, A.; SAXENA, S.; PATIL, P. G. Water requirement and sustainability of textile processing industries. *Water in Textiles and Fashion: Consumption, Footprint, and Life Cycle Assessment*, p.155-173, 2019.

RAO, M. P.; PONNUSAMY, V. K.; WU, J. J.; ASIRI, A. M.; ANANDAN, S. Hierarchical CuO microstructure synthesis for visible light driven photocatalytic degradation of Reactive Black 5 dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 6059 – 6068, 2018.

RODRIGUES L. S. *Fotoeletrocatalise do corante reactive blue 2*. 2014. 81 f. Monografia (Graduação em química bacharelado) Universidade Federal Fluminense - Volta Redonda, 2014.

SHAN, Y.; YANG, G.; JUA, Y.; GONG, J.; SU, Z.; QU, L. ITO electrode modified with chitosan nanofibers loading polyoxometalate by one step self-assembly method and its electrocatalysis. *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 2224 – 2228, 2007.

SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; NARAYAN, R. B.; RAMPRASATH, A.; GOPINAH, K. P.; SANKARANARAYANAN, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilized photocatalytic applications in wastewater treatment. *Journal Environmental Management*, v. 200, p. 60 – 78, 2017.

SU, C. X.; LOW, L. W.; TENG, T. T.; WONG, Y. S. Combination and hibridization of treatments in dye wastewater treatment: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 3618 – 3631, 2016.

TORRES, C. F. *Imobilização de TiO₂ P-25 em esferas de quitosana para uso em fotocatalise heterogênea*. 213. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

VALENTE, G. T. *Fotogeração, migração e dissociação do éxciton em filmes de polifluorenos (amorfo e ordenado) próximos de interface orgânica/inorgânica*. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

VASCONCELOS, V. M.; SOUZA, F. L.; GUARALDO, T. T.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. *Química Nova*, São José dos Campos, v. 39, n. 9, p. 1051 - 1058, 2016.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHINIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of color from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, Orissa, v. 93, p. 154 – 168, 2011.

VIDART, J. M. M. *Simulação da difusão de corantes reativos em fibras de algodão*. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

WANYWONY, W. C.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M.; MULAA, F. J. Effective biotransformation of Reactive Black 5 dye using crude protease from *Bacillus Cereus* strain KM201428. *Energy Procedia*, Nairobi, v. 157, p. 815 – 824, 2019.

WU, C; LEE, Y.; LO, Y.; LIN, C.; WU, C. Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating. *Applied Surface Science*, Taiwan, v. 280, p. 737 – 744, 2013.

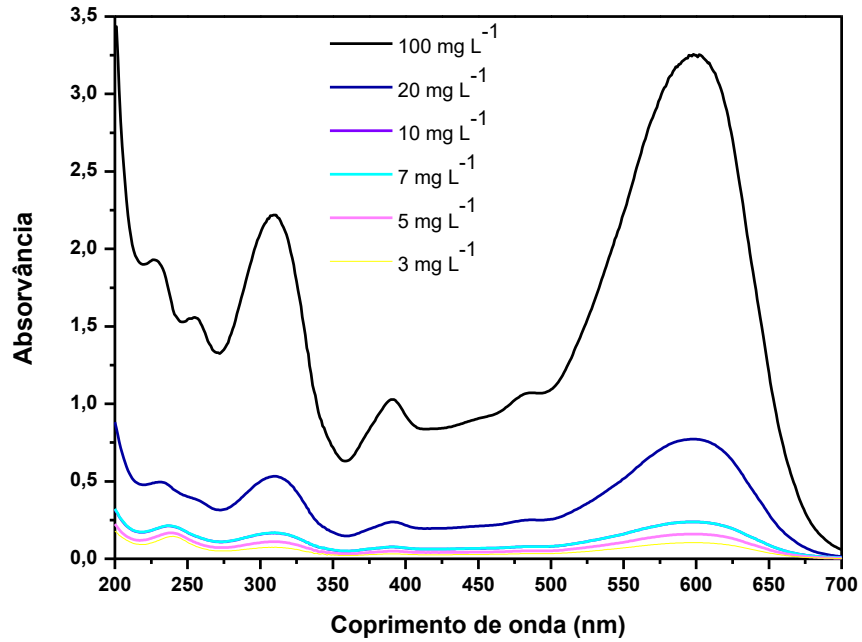
ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZHAI, Y.; FENG, W.; WANG, Q.; NING, X. Study of properties and synthesis of sulfonated coal supported nanostructure TiO₂ photocatalyst. *Catalysis Communications*, China, v. 58, p. 103 – 107, 2014.

ZHOU, M.; MA, X. Efficient photoelectrocatalytic activity of TiO₂/Ti anode fabricated by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). *Electrochemistry Communications*, China, v. 11, p. 921 – 924, 2009.

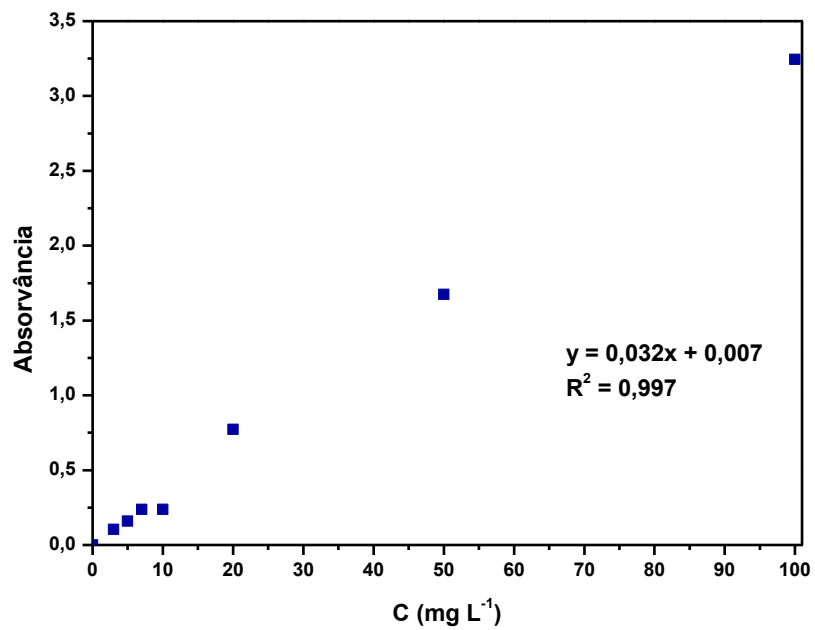
APÊNDICE A - Dados da curva de calibração do corante têxtil PR5

Figura 47 - Perfil espectrofotométrico da solução aquosa do corante PR5.



Fonte: o autor, 2019.

Figura 48 - Curva de calibração em 597 nm.



Fonte: o autor, 2019.

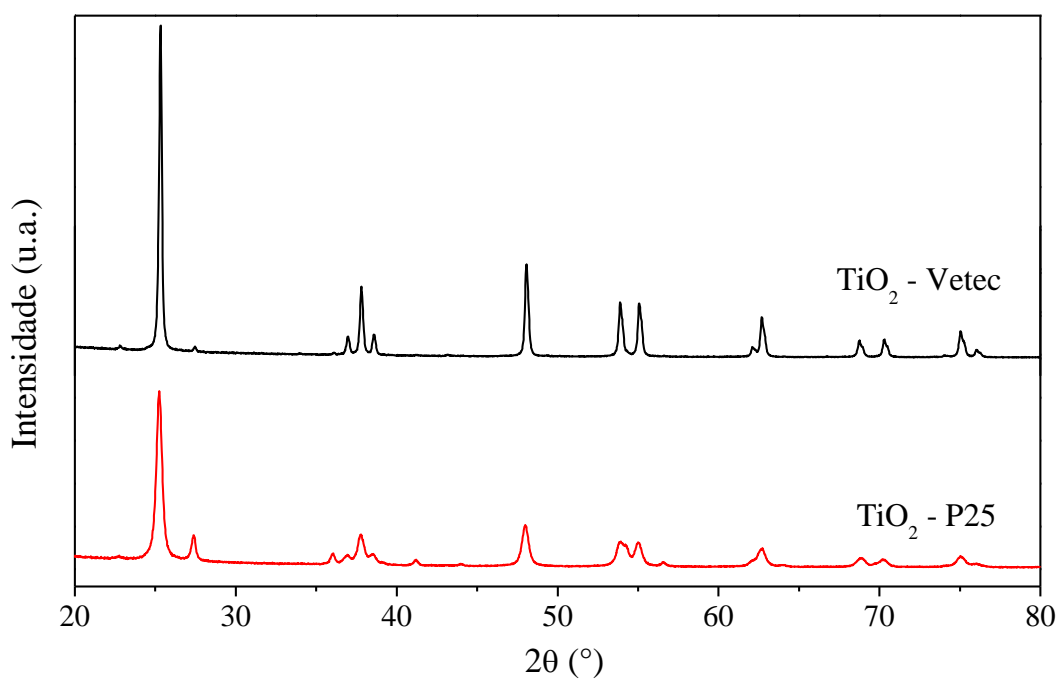
APÊNDICE B – Resultados de caracterização das titânias comerciais utilizadas.

Tabela 15 – Resultados de área específica das titânias comerciais

Material	Área específica (m ² g ⁻¹)
TiO ₂ – Vetec	40
TiO ₂ – P25	55

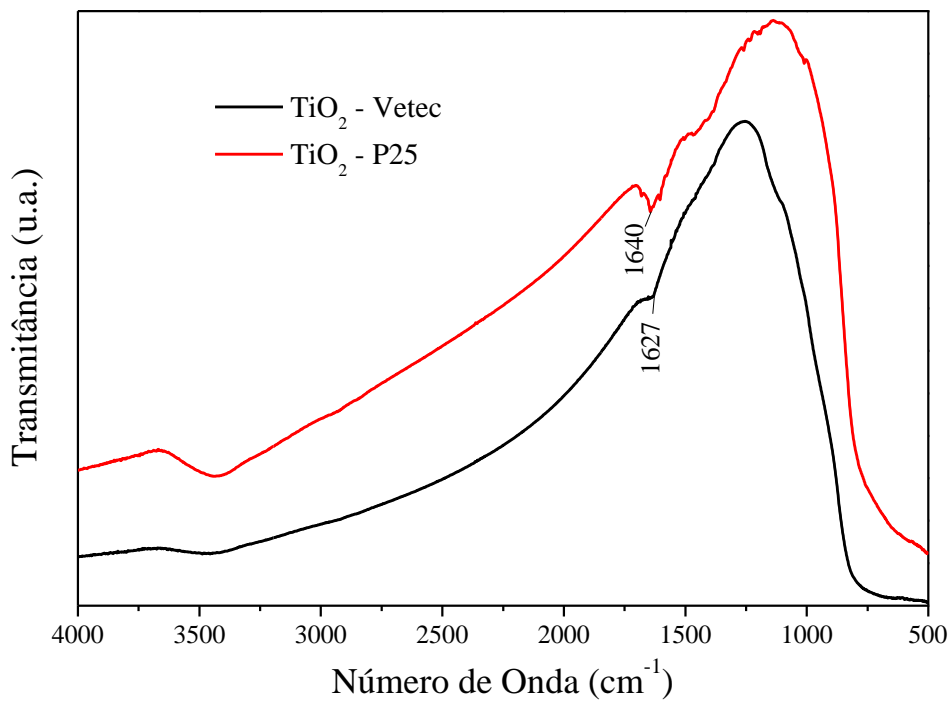
Fonte: o autor, 2019.

Figura 49 – Difratogramas de Raios X das duas titânias comerciais



Fonte: o autor, 2019.

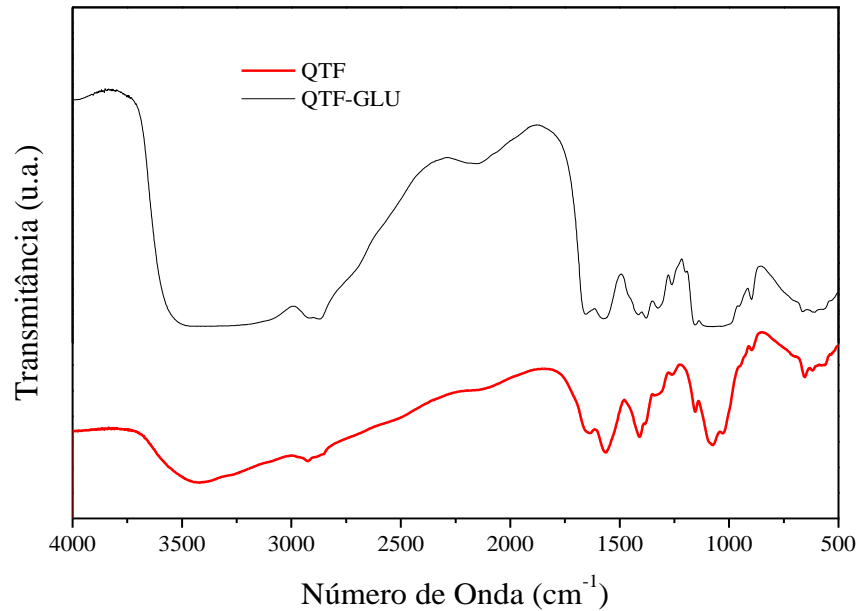
Figura 50 – Espectros de FTIR das titânias na forma de pastilha em KBr



Fonte: o autor, 2019.

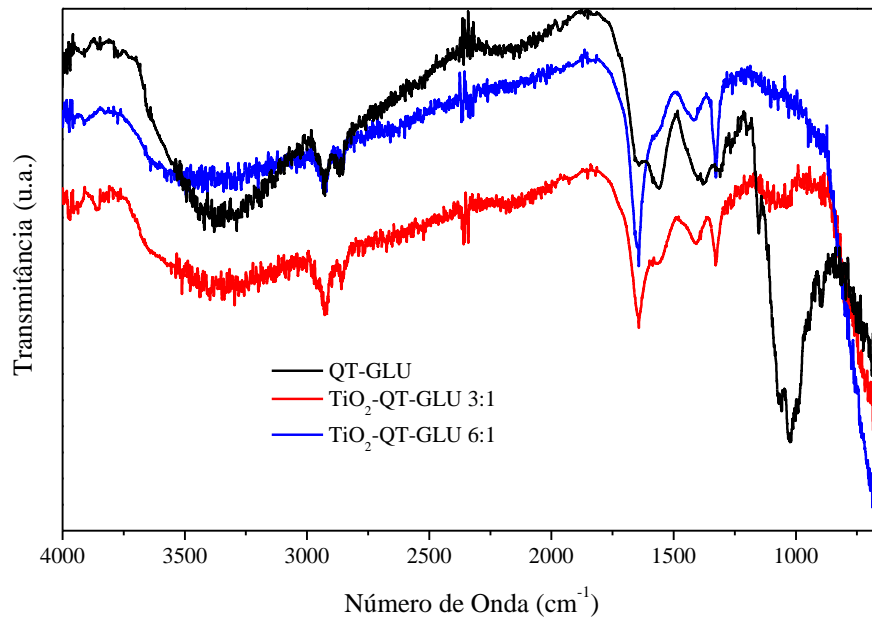
APÊNDICE C – Espectros de FTIR dos filmes de quitosana e TiO₂/quitosana

Figura 51 – Espectros de FTIR do filme de quitosana em KBr (QTF) e do filme puro de quitosana reticulada (QTF-GLU)



Fonte: o autor, 2019.

Figura 52 – Espectros completos de FTIR ATR dos filmes compósitos



Fonte: o autor, 2019.