



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Obtenção e caracterização físico-química de membranas poliméricas de etilcelulose incorporadas com liga de selênio-fósforo para ensaio de atividade fotocatalítica

Patricia Marcia Marasca

Toledo – PR, 2023



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Obtenção e caracterização físico-química de membranas
poliméricas de etilcelulose incorporadas com liga de selênio-
fósforo para ensaio de atividade fotocatalítica**

Patricia Marcia Marasca

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador(a): Sandro Fernando Stolf
Co-orientador(a): Douglas Cardoso Dragunski

Toledo – PR, 2023

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Marasca, Patricia Marcia

Obtenção e caracterização físico-química de membranas poliméricas de etilcelulose incorporadas com liga de selênio-fósforo para ensaio de atividade fotocatalítica / Patricia Marcia Marasca; orientador Sandro Fernando Stolf; coorientador Douglas Cardoso Dragunski. -- Toledo, 2023.
66 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

1. Eletrofiliação. 2. Ligas Calcogênicas. 3. Fotodegradação. I. Stolf, Sandro Fernando, orient. II. Dragunski, Douglas Cardoso, coorient. III. Título.


PATRICIA MARCIA MARASCA

“Obtenção e caracterização físico-química de membranas poliméricas de etilcelulose incorporadas com liga de selênio-fósforo para ensaio de atividade fotocatalítica”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química, APROVADO pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dr. Sandro Fernando Stolf (Presidente-Orientador)



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIOESTE)

Via videoconferência

Profa. Dra. Mariana Couto Siqueira (PUCPR)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, pois sem Ele não seria possível realizar esta caminhada.

Aos meus pais, Bernadete e Juceli, e meu irmão Guilherme, que sempre me apoiaram e incentivaram nos estudos, me auxiliando a concretizar mais este sonho.

Ao meu namorado, Cleiton, com quem eu compartilho a vida, obrigada por ter sido um alicerce no dia-a-dia, me encorajando a fazer sempre o melhor.

Com muito carinho, agradeço ao meu orientador, Prof. Sandro Fernando Stolf, que não mediu esforços para me auxiliar na execução deste trabalho.

Aos professores Douglas Cardoso Dragunski e Reinaldo Aparecido Baricatti, o meu muito obrigada pela disponibilidade constante para esclarecer minhas dúvidas e compartilhar conhecimentos, que foram fundamentais para o sucesso desta jornada acadêmica.

À banca examinadora, pelas estimadas contribuições.

Agradeço à empresa Prati-Donaduzzi, pela doação de um dos solventes essenciais para o desenvolvimento da pesquisa. De forma especial, as minhas gestoras Priscila Ibanez Simplicio e Andressa Tonet, que acreditaram no meu trabalho e tornaram isto possível.

Por fim, agradeço à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI) e ao Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental (GIPeFEA).

“Faça o teu melhor, na condição que você tem, enquanto você não tem condições melhores, para fazer melhor ainda”.

(Mario Sergio Cortella).

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ETILCELULOSE INCORPORADAS COM LIGA DE SELÊNIO-FÓSFORO PARA ENSAIO DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Patricia Marcia Marasca

RESUMO

Membranas poliméricas incorporadas com ligas calcogênicas constituem uma estratégia promissora para aplicação em fotocatalise heterogênea, ao valer-se da propriedade de fotogeração de elétron-buraco. Este trabalho apresenta um estudo a respeito da produção e caracterização de membranas poliméricas de etilcelulose incorporadas com a liga calcogênica de selênio-fósforo (80:20), para uso em ensaios de atividade fotocatalítica. A liga foi produzida com a técnica de moagem mecânica e as membranas sintetizadas por eletrofiação. A caracterização das membranas foi realizada através das técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Difração de Raios-X (DRX), Ângulo de contato e Espectroscopia Fotoacústica (EFA). O estudo possibilitou a incorporação da liga semicondutora na matriz polimérica nas concentrações de concentrações de 6%, 8% e 10% (m/m), com a formação de fibras em escala nanométrica e gap óptico situado na região do infravermelho. Além disso, visualizou-se um aumento da entalpia de fusão e cristalinidade das membranas com o aumento da concentração de liga semicondutora. Como resultado, o estudo de fotodegradação permitiu uma redução de até 76% do corante azul de metileno, após 720 minutos de reação, demonstrando que os materiais produzidos possuem grande potencial para aplicação no campo da fotocatalise.

Palavras chave: eletrofiação; ligas calcogênicas; fotodegradação.

PREPARATION AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF ETHYLCELLULOSE POLYMERIC MEMBRANES INCORPORATED WITH SELENIUM-PHOSPHORUS ALLOY FOR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY TESTING

Patricia Marcia Marasca

ABSTRACT

Polymeric membranes incorporated with chalcogenide alloys constitute a promising strategy for heterogeneous photocatalysis, leveraging the electron-hole photogeneration property. This work presents a study regarding the production and characterization of ethylcellulose polymeric membranes incorporated with selenium-phosphorus chalcogenide alloy (80:20) for use in photocatalytic activity assays. The alloy was produced using mechanical milling, and the membranes were synthesized through electrospinning. The membrane characterization was carried out using Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), Contact Angle and Photoacoustic Spectroscopy (PAS). The study enabled the incorporation of the semiconductor alloy into the polymeric matrix at concentrations of 6%, 8%, and 10% (w/w), resulting in nanoscale fiber formation and optical absorption in the near-infrared region. Additionally, an increase in the fusion enthalpy and crystallinity of the membranes was observed with the increasing concentration of the semiconductor alloy. As a result, the photodegradation study allowed a reduction of up to 76% of methylene blue dye after 720 minutes of reaction, demonstrating that the produced materials hold significant potential for application in the field of photocatalysis.

Keywords: electrospinning; chalcogenic alloys; photodegradation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Processos oxidativos avançados	17
3.1.1 Princípios da fotocatalise	19
3.1.2 Fotocatalise heterogênea	21
3.1.3 Aplicação de semicondutores na fotodegradação de poluentes	22
3.2 Corante azul de metileno	22
3.3 Eletrofição	23
3.3.1 Parâmetros que influenciam na eletrofição	24
3.3.2 Materiais produzidos por eletrofição para aplicação em fotocatalise	26
3.4 Etilcelulose	27
3.5 Liga de Selênio e Fósforo	28
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1 Síntese da liga Se_8P_2	30
4.2 Obtenção das membranas	31
4.3 Caracterização físico-química	32
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	33
4.3.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	33
4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)	33
4.3.5 Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	33
4.3.6 Ângulo de contato	34

4.3.7 Espectroscopia Fotoacústica (EFA)	34
4.4 Determinação da atividade fotocatalítica	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MeV)	36
5.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	39
5.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	42
5.4 Difração de Raios X (DRX).....	45
5.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	47
5.6 Ângulo de contato	51
5.7 Espectroscopia Fotoacústica (EFA)	52
5.8 Atividade fotocatalítica	55
6. CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ATR** – Reflexão total atenuada
- DMA** – N,N-dimetilacetamida
- DRX** – Difração de Raios X
- DSC** – Calorimetria Diferencial Exploratória
- EC** – Etilcelulose
- EFA** – Espectroscopia Fotoacústica
- FTIR** – Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura
- POAS** – Processos oxidativos avançados
- THF** – Tetraidrofurano
- TGA** – Análise Termogravimétrica
- UV** – Ultravioleta

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	18
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos POAs.....	18
Tabela 3. Estudos sobre a aplicação de semicondutores na fotodegradação de poluentes.	22
Tabela 4. Entalpias de fusão obtidas com a técnica de DSC.....	45
Tabela 5. Ângulos de contato da gota de água e a interface da superfície das membranas.	52
Tabela 6. Cinética de degradação do azul de metileno seguindo o mecanismo de pseudo primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood.....	57
Tabela 7. Percentual de degradação do azul de metileno.	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Funcionamento de um fotocatalisador. BV : Banda de valência; BC : Banda de condução; E_g : Band gap; hν : Energia do fóton	20
Figura 2. Estrutura química do azul de metileno.....	23
Figura 3. Esquema ilustrando um sistema de eletrofiliação.	24
Figura 4. Estrutura química da etilcelulose.....	27
Figura 5. Fluxograma do procedimento experimental.....	30
Figura 6. Aparato de eletrofiliação utilizado no procedimento experimental.	32
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura, diâmetro médio das fibras com ampliação de 10000x e diagrama de caixa com a distribuição de dados: A) Membrana de EC; B) Membrana de EC + 6% de liga (m/m); C) Membrana de EC + 8% de liga (m/m); D) Membrana de EC + 10% de liga (m/m).	36
Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000x para a membrana de EC + 6% de liga (m/m).	38
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000x para a membrana de EC + 8% de liga (m/m).	38
Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000x para a membrana de EC + 10% de liga (m/m).	38
Figura 11. Termogravimetria da membrana de etilcelulose sem aditivos.	40
Figura 12. Termogravimetria da membrana de EC + 6% de liga (m/m).....	40
Figura 13. Termogravimetria da membrana de EC + 8% de liga (m/m).....	40
Figura 14. Termogravimetria da membrana de EC + 10% de liga (m/m).....	41
Figura 15. Termograma de DSC da membrana de etilcelulose sem aditivos.	42
Figura 16. Termograma de DSC evidenciando a região de transição vítrea (T _g) da membrana de etilcelulose sem aditivos.....	43
Figura 17. Termograma de DSC da liga de selênio-fósforo.....	44
Figura 18. Termogramas de DSC da membrana de etilcelulose contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m) (A) , 8% (m/m) (B) e 10% (m/m) (C)	44
Figura 19. Difrátogramas da liga de selênio-fósforo (A) , membrana de etilcelulose sem aditivos (B) e contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m) (C) , 8% (m/m) (D) e 10% (m/m) (E)	46

Figura 20. Espectro de infravermelho, na região de 4000 a 600 cm^{-1} , das membranas eletrofiadas.....	47
Figura 21. Espectro de infravermelho, na região de 4000 a 600 cm^{-1} , da liga de selênio-fósforo.	48
Figura 22. Sobreposição dos espectros de infravermelho das membranas sintetizadas.	50
Figura 23. Imagens de ângulo de contato das membranas de etilcelulose eletrofiadas sem aditivos (A, B e C) e contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m) (D, E e F) , 8% (m/m) (G, H e I) e 10% (m/m) (J, K, L)	51
Figura 24. Medidas de EFA para a liga de selênio-fósforo (A) e membranas de etilcelulose contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m) (B) , 8% (m/m) (C) e 10% (m/m) (D)	53
Figura 25. Espectro de absorção óptica da liga de selênio-fósforo e membrana de etilcelulose sem aditivos.....	54
Figura 26. Distribuição de energia do espectro solar (AM 1.5 Espectro Global).....	54
Figura 27. Avaliação da atividade fotocatalítica das membranas. A) Teste em branco. B) Membrana contendo 6% (m/m) da liga; C) Membrana contendo 8% (m/m) da liga; D) Membrana contendo 6% (m/m) da liga.....	55
Figura 28. Mecanismo proposto para a fotodegradação do azul de metileno.	56

1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista científico e tecnológico, o desenvolvimento de novos materiais semicondutores desempenha um papel crucial no avanço da sociedade, na busca de soluções sustentáveis para os desafios ambientais e energéticos enfrentados. Nesse cenário, as pesquisas com foco na obtenção de estruturas semicondutoras que possuam absorção na região do infravermelho têm ganhado destaque na comunidade científica, principalmente no que tange aos estudos de fotocatalise para degradação de poluentes emergentes, visando otimizar o aproveitamento da luz solar como fonte de energia (LIU et al. 2019).

Em vista disso, elementos calcogênicos, contendo essencialmente S, Se e Te, podem ser combinados com outros elementos desejáveis (Ge, Si, P, As, Sb e Bi, por exemplo) para obtenção de uma liga semicondutora com características singulares, contribuindo como estratégia promissora nos estudos de atividade catalítica. Suas propriedades estruturais, eletrônicas, térmicas e ópticas favorecem o seu uso em fotocatalise, em virtude da elevada eficiência na absorção de luz, promovendo a geração eficaz de pares elétron/buraco e minimizando as perdas por recombinação dessas cargas (HUANG et al., 2021; NIE & ZANG, 2017).

Somado a isso, a incorporação da liga semicondutora em uma matriz que a suporta sem modificar suas características pode simplificar o processo de fotodegradação, ao proporcionar uma maior estabilidade ao semicondutor durante a fotocatalise, evitando a dispersão indesejada de partículas e facilitando a recuperação eficiente do material após seu uso. Neste sentido, a técnica de eletrofiação se torna uma opção relativamente simples e econômica para obtenção de um suporte adequado para o semicondutor, ao propiciar a produção de filmes poliméricos em escala nanométrica com elevada resistência, flexibilidade e área superficial (GHOSAL et al., 2018; PARVULESCU et al., 2020).

Nesse contexto, a produção de membranas poliméricas incorporadas com elementos calcogênicos através da eletrofiação mostra-se como uma abordagem promissora na contribuição para a pesquisa acerca da degradação de poluentes orgânicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir membranas poliméricas de etilcelulose, incorporadas com a liga calcogênica de selênio-fósforo, por meio da técnica de eletrofiação para aplicação em ensaios de atividade fotocatalítica.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a produção de fibras, a partir do polímero etilcelulose, incorporadas com uma liga semicondutora de selênio e fósforo;
- Caracterizar e determinar as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos após eletrofiação (morfologia, grau de hidrofobicidade, entalpia de fusão, grau de cristalização e gap óptico);
- Avaliar o potencial fotocatalítico dos materiais produzidos relacionando com o efeito elétron-buraco para degradação do corante azul de metileno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos oxidativos avançados

Os resíduos produzidos pelas indústrias são bastante diversificados na sua composição química, que podem ser compostos variáveis desde materiais inorgânicos até produtos orgânicos, trazendo grandes desafios para o seu tratamento (ARAUJO et al., 2016). Por isso, o descarte correto e eficiente desses resíduos em efluentes têm sido tema de vários estudos, e motivo de preocupação em todo mundo (OLIVEIRA et al., 2020).

Objetivando atender a resoluções e necessidades ambientais, as indústrias químicas têm buscado tratamentos de efluentes mais assertivos (FERREIRA et al., 2018). Assim, diversos métodos de tratamentos de efluentes foram desenvolvidos na busca de remover esses contaminantes (COSTA; CANGERANA, 2016). Dentre esses, podemos citar: adsorção com carvão ativado; decomposição enzimática e processos microbiológicos (OLIVEIRA et al., 2020). No entanto, esses tratamentos podem ser pouco eficientes, além de apresentarem um alto custo operacional.

Assim, os investimentos em Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se apresentando como uma excelente alternativa (FERREIRA et al., 2018), já que essa técnica possibilita a decomposição dos resíduos químicos e não somente transfere-os de fase, como ocorre nos métodos convencionais (COSTA; CANGERANA, 2016).

De acordo com Martinez et al. (2015), a degradação de diversas moléculas orgânicas realizada por POAs é explicada por sua alta capacidade oxidativa, já que são baseados na produção *in situ* do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e alto potencial padrão de redução. Além disso, por iniciar reações em cadeia, o $\bullet\text{OH}$ é utilizado em tratamentos de águas contaminadas, uma vez que atua como iniciador dos processos de purificação (ARAUJO, 2016). O radical hidroxila reage rapidamente com diversos compostos orgânicos independente de suas formas, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos (catalisador encontra-se dissolvido em solução) e heterogêneos (catalisador presente no estado sólido, formando um sistema com mais de uma fase), conforme demonstrado na Tabela 1, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta (NOGUEIRA, 1998).

Tabela 1. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton	(TiO ₂ /O ₂ /UV)
Sem irradiação	O ₃ /OH• O ₃ /H ₂ O ₂ Reativo de Fenton	O ₃ /catalisador

Fonte: OLIVEIRA et al., 2020.

A Tabela 2 elucida as vantagens e as desvantagens da utilização de POAs conforme o estudo realizado por Dezotti (2008), onde é possível destacar a capacidade em mineralizar completamente os poluentes por meio de reações de oxidação e redução. No entanto, as principais desvantagens estão associadas a aspectos socioeconômicos e energéticos.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos POAs.

Vantagens	Desvantagens
Forte poder oxidante.	Limitação econômica relacionada ao alto custo da fonte de radiação UV.
Mineralização total dos poluentes.	Consumo de energia elétrica.
Oxidação total de espécies inorgânicas.	Custo de manutenção.
Versatilidade e eficiência.	Alto custo do agente oxidante.
Decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente.	Assim como qualquer outro tratamento, a Oxidação Avançada não pode ser utilizada a qualquer tipo de resíduo.

Fonte: Adaptado de Dezotti (2008).

No entanto, no que tange as desvantagens desse método, esses problemas podem ser superados por meio da aplicação de tecnologias inovadoras que, associadas ao uso da energia solar, podem constituir uma solução promissora, proporcionando uma fonte sustentável e limpa para impulsionar o processo. Além disso, o desenvolvimento de novos catalisadores de baixo custo é uma estratégia viável para aprimorar a eficiência e reduzir os custos operacionais. Com uma abordagem integrada, combinando POAs com outros processos de tratamento, pode-se alcançar resultados ainda mais eficazes. Assim, ao enfrentar esses desafios, torna-se possível obter um método de tratamento de qualidade, ecologicamente correto e economicamente viável (ARAUJO et al., 2016).

A Fotocatálise Heterogênea tem se destacado e ganhado relevância como um sistema importante no processo de geração do radical hidroxila, bem como os métodos que empregam ozônio, peróxido de hidrogênio, Reação de Fenton e Foto-Fenton (OLIVEIRA et al., 2020).

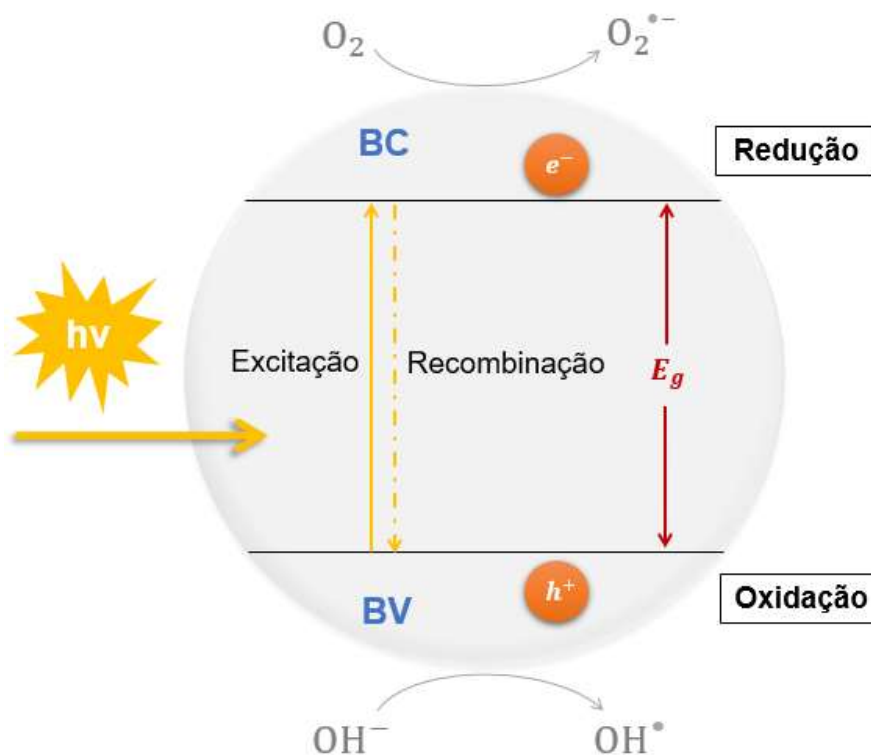
3.1.1 Princípios da fotocatalise

A fotocatalise é um processo no qual um semicondutor atua como catalisador, quando exposto à luz, acelerando reações químicas de degradação. Este processo envolve a adsorção da molécula alvo na superfície do semicondutor, que será ativado através da absorção da energia dos fótons irradiados. Como resultado, um elétron (e^-) da banda de valência (BV) é excitado para a banda de condução (BC), criando uma lacuna (h^+) na banda de valência. Em decorrência disso, têm-se a geração de pares elétron/lacuna, também denominados pares elétron/buraco, que apresentam capacidade de migrar para a superfície do fotocatalisador e participar de reações de oxidação e redução (AMETA et al., 2018; WANG et al., 2022).

Quando este processo ocorre em meio aquoso, as moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador são oxidadas a radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), enquanto moléculas de oxigênio, que encontram-se dissolvidos na água, são reduzidas à radicais superperóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$), que podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos. No entanto, os portadores de carga (elétron e lacuna) podem se recombinar, devido à tendência dos elétrons fotoinduzidos em retornar à banda de valência, resultando na dissipação de energia. Este efeito pode afetar a eficiência geral do processo de degradação, pois reduz a disponibilidade de elétrons para as reações redox. Por essa razão, a busca por semicondutores que minimizem os efeitos de recombinação é essencial para garantir uma degradação mais eficiente e completa dos contaminantes (WANG et al., 2022; ZARE et al., 2022).

A Figura 1 ilustra o processo de fotocatalise.

Figura 1. Funcionamento de um fotocatalisador. **BV**: Banda de valência; **BC**: Banda de condução; E_g : Band gap; $h\nu$: Energia do fóton.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Segundo Ameta et al. (2018), as reações fotocatalíticas podem ser classificadas em dois tipos de acordo com o estado físico dos reagentes. Quando o semicondutor e o reagente estão na mesma fase (gasosa, sólida ou líquida), têm-se uma fotocatalise homogênea. Por outro lado, se o semicondutor e o reagente estão em fases diferentes, têm-se uma fotocatalise heterogênea. A comunidade científica tem mostrado grande interesse e vem realizando um crescente número de estudos sobre o uso da fotocatalise para o tratamento de ar e efluentes líquidos (LACEY; SCHIRMER, 2008; RAFIQ et al., 2021; VAYA; SUROLIA, 2020). Os fotocatalisadores podem ser usados para a conservação e armazenamento de energia, desodorização, esterilização, autolimpeza, purificação do ar, tratamento de águas residuais, entre outros (AMETA et al., 2018).

Ainda, os semicondutores podem atuar como sensibilizadores em processos fotorredutivos devido à sua estrutura eletrônica, e alguns também fotocatalizam a mineralização completa de muitos poluentes orgânicos como compostos aromáticos, inseticidas, pesticidas, corantes e surfactantes (AMETA et al., 2018).

3.1.2 Fotocatálise heterogênea

Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas, sendo essa uma excelente alternativa para aplicação na degradação de compostos orgânicos com potencial contaminante (LACEY; SCHIRMER, 2008; KATAOKA, 2011; WANG et al., 2022).

A fotocatálise heterogênea teve suas bases estabelecidas na década de setenta, quando pesquisas pioneiras em células fotoeletroquímicas ganharam destaque. Essas pesquisas buscavam explorar a capacidade de materiais de baixo custo para transformar energia solar em energia química, com o objetivo de produzir combustíveis sustentáveis. Desde então, a fotocatálise heterogênea tem avançado significativamente, revelando-se uma abordagem promissora para aplicações ambientais, como a purificação de água, além de contribuir para a criação de sistemas mais eficientes e ecologicamente corretos para o aproveitamento da energia solar (MARQUES; ESTUMBO; CANELA, 2017; ZARE et al., 2021).

Na fotocatálise heterogênea o catalisador está em estado sólido. Semicondutores como CdS, ZnO, ZnS e TiO₂ agem como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz, em virtude de sua estabilidade físico-química e estrutura eletrônica (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; KATAOKA, 2011). Um dos critérios essenciais na escolha de um material semicondutor é o seu *band gap* (intervalo de energia entre as bandas de valência e condução). Semicondutores com *band gap* menores têm a capacidade de capturar uma maior quantidade de fótons de energia, tornando-os favoráveis para maior eficiência de conversão de energia solar. Já semicondutores com intervalos de banda mais amplos captam menos fótons, limitando o desempenho do processo (ZHANG et al., 2023).

De acordo com Kataoka (2011, p. 35), os mecanismos de fotocatálise dependem “tanto da estrutura morfológica e eletrônica do catalisador como do potencial de redução dos adsorbatos e do sistema de equilíbrio entre os compostos envolvidos no processo”. Além disso, para que essas reações ocorram, deve-se considerar que esses fenômenos acontecem na superfície do material, ou seja, só ocorrem se houver a difusão e adsorção das espécies sobre a superfície.

3.1.3 Aplicação de semicondutores na fotodegradação de poluentes

A Tabela 3 elucida alguns dos estudos utilizando semicondutores para a fotodegradação de poluentes realizados nos últimos 10 anos.

Tabela 3. Estudos sobre a aplicação de semicondutores na fotodegradação de poluentes.

Autores	Título do estudo	Objetivo/Aplicação
Isai & Shrivastava, 2019.	Degradação fotocatalítica do azul de metileno usando nanomateriais semicondutores de ZnO e 2%Fe-ZnO, sintetizados por método sol-gel: um estudo comparativo.	Preparar e caracterizar nanomateriais de ZnO e 2%Fe-ZnO usando um método sol-gel de baixo custo e avaliar sua eficiência na remoção do corante azul de metileno.
Dariani et al., 2016.	Reação fotocatalítica e degradação do azul de metileno em partículas nanoestruturadas de TiO ₂ .	Estudar as propriedades fotocatalíticas das nanopartículas de dióxido de titânio (TiO ₂) usando luz UV-A para otimização do processo de degradação do corante azul de metileno em águas residuais.
Mohammadyari & Nezamzadeh-Ejeh, 2015.	Semicondutores mistos ZnS-NiS suportados em nanopartículas de clinoptilolita para melhorar sua atividade na fotodegradação de 2-nitrotolueno.	Sintetizar um fotocatalisador de ZnS-NiS suportado em nanopartículas de clinoptilolita e avaliação das condições ideais de degradação do 2-nitrotolueno.
Kumar et al., 2023.	Aprimoramento da fotodegradação de poluentes orgânicos por ressonância de plásmom de superfície em heteroestruturas de Ag/ZnO suportadas sob luz visível.	Síntese do fotocatalisador ZnO/Ag eficiente para degradação do corante índigo-carmim sob luz visível.
Palma et al., 2020.	Fotodegradação de cloranfenicol e paracetamol utilizando nanocompósitos de PbS/TiO ₂ produzidos por síntese verde.	Síntese de nanocompósitos de PbS/TiO ₂ , através da utilização de sulfeto biológico produzido por bactérias redutoras de sulfato, com potencial fotocatalítico para a degradação de cloranfenicol e paracetamol.
XIE et al., 2018.	Atividade fotocatalítica aprimorada de TiO ₂ dopado com Se sob irradiação de luz visível.	A incorporação do Se aumentou em 13,63% a atividade fotocatalítica do TiO ₂ .
Guo et al., 2013.	Compostos fotocatalisadores de Ag ₃ PO ₄ /In(OH) ₃ com propriedade superficial elétrica ajustável para eficiente fotodegradação de corantes orgânicos sob irradiação de luz solar simulada.	Síntese de um composto de Ag ₃ PO ₄ /In(OH) ₃ para degradação do corante Rodamina B.

Os dados apresentados na Tabela 10 evidenciam a relevância dos estudos de fotodegradação dado o crescente aumento nas pesquisas a cerca do tema, na última década.

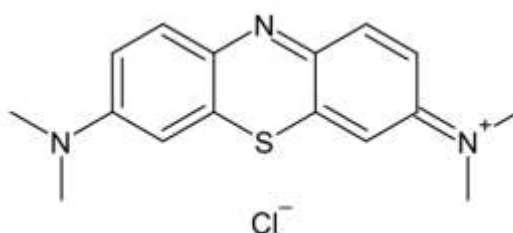
3.2 Corante azul de metileno

O azul de metileno é um corante largamente utilizado pelas indústrias de produtos químicos, médicos, farmacêuticos e têxtil. Trata-se de um composto orgânico aromático de

natureza tóxica, não biodegradável e com potencial cancerígeno, com capacidade de comprometer a saúde humana e a segurança do meio ambiente, principalmente se descartado sem o tratamento correto em rios e mares (DABHANE, H. et al. 2021.; KHAN, et al., 2022).

A Figura 2 ilustra a estrutura química do azul de metileno, também conhecido como cloreto de metiltionínio (nome IUPAC 3,7-bis(Dimethylamino)- phenothiazin-5-ium chloride).

Figura 2. Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

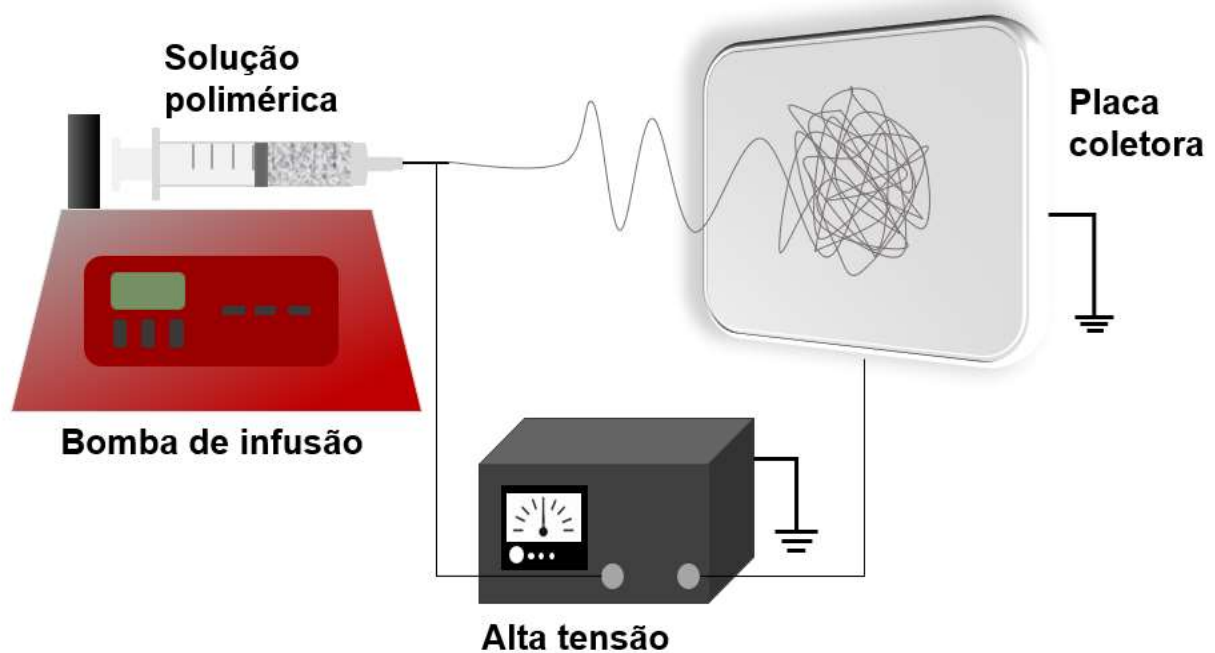
O azul de metileno é classificado como um corante de tiazina primário e catiônico, com comprimento de onda de absorção máximo (λ_{max}) em, aproximadamente, 664 nm. É altamente solúvel em água à temperatura ambiente, portanto, o efluente industrial que contém azul de metileno necessita de um tratamento especial, visando à degradação do corante, uma vez que o resultado do descarte inadequado leva à poluição dos corpos d'água (DABHANE, H. et al. 2021; KHAN et al., 2022).

3.3 Eletrofiação

A eletrofiação tem ganhado destaque no cenário industrial e econômico, devido à diversidade de aplicação das fibras formadas nos mais diversos setores, como a produção de filtros de ar, máscaras e embalagens alimentícias; emprego para imobilização enzimática, liberação controlada de fármacos e também como suporte para sensores e catalisadores (DING et al., 2018; GUGULOTHU et al., 2019; LURAGHI et al., 2021).

A técnica de eletrofiação permite a formação de fibras em escala nanométrica. Inicialmente, a solução polimérica é transferida para uma seringa contendo uma agulha metálica. A seringa é fixada sobre uma bomba de infusão programada para promover uma vazão constante durante o processo, conforme ilustra a Figura 3 (CORRADINI et al., 2017; ROSENBERGER et al., 2020).

Figura 3. Esquema ilustrando um sistema de eletrofiação.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Observa-se, na Figura 3, que é posicionada uma placa coletora à frente da seringa, aterrada e conectada a uma fonte de alta tensão, o que resultará na formação de um campo elétrico entre a ponta da agulha e a placa coletora. Ao passo que a bomba de infusão empurra a seringa, forma-se uma gota na ponta da agulha, que devido à ação do campo elétrico, gerado pela fonte de alta tensão adquire o formato de um cone, conhecido como Cone de Taylor. Quando a repulsão eletrostática produzida pela aplicação da diferença de potencial à agulha da seringa é capaz de superar a tensão superficial da solução polimérica, a solução é ejetada em direção ao coletor, ocorrendo a evaporação do solvente no trajeto entre a ponta da agulha e a placa coletora e deposição das fibras na superfície da placa coletora. Os parâmetros, como solventes, fluxo, concentração e a diferença de potencial a serem usados devem ser ajustados mediante testes experimentais (CORRADINI et al., 2017; LURAGHI et al., 2021; ROSENBERGER et al., 2020).

3.3.1 Parâmetros que influenciam na eletrofiação

A eletrofiação é diretamente influenciada por fatores externos intrínsecos ao ambiente em que é realizada e parâmetros internos, dependentes da natureza da solução e das condições do processo. O resultado do conjunto desses fatores irá propiciar a formação fibras de diâmetro e morfologia adequadas, levando em consideração as

propriedades físico-químicas do solvente, do polímero e as interações polímero-solvente (GUGULOTHU et al., 2019; MERCANTE et al., 2021).

Ao visar aplicação em fotocatalise, fibras uniformes e de diâmetros estreitos são almejadas, uma vez que quanto menor o diâmetro do material sintetizado, maior é a sua área de contato com a solução, propiciando um aumento na atividade fotocatalítica. Neste sentido, a solução polimérica deve apresentar viscosidade adequada no intuito de obter a formação de um jato contínuo durante o processo de eletrofiação, pois soluções de elevada viscosidade tendem a apresentar fibras espessas e podem ocasionar a ruptura do jato da ponta da seringa até o coletor, dificultando o processo de eletrofiação (GUGULOTHU et al., 2019; MERCANTE et al., 2021).

A massa molecular do polímero e sua concentração na solução são fatores que influenciam na viscosidade da solução. Em geral, é requerido uma solução de viscosidade mais baixa para formar fibras finas e homogêneas, porém soluções muito diluídas tendem à pulverização, ao invés da formação do jato, promovendo a síntese de fibras com descontinuidades de aglomerados poliméricos (do inglês, *beads*) (GUGULOTHU et al., 2019; MERCANTE et al., 2021).

Somado a isto, a escolha do solvente deve ser realizada considerando as interações polímero-solvente, pois é desejável um ajuste da condutividade da solução que favoreça a formação de fibras homogêneas. O solvente deve fornecer densidade de cargas adequada de forma a proporcionar o processo de alongamento do jato polimérico. No entanto, na hipótese de o polímero não ser solúvel em um solvente de condutividade elétrica apropriada, uma combinação de solventes pode ser utilizada, ao visar a solubilização do polímero (GUGULOTHU et al., 2019; MERCANTE et al., 2021).

Além disso, as condições em que o processo é realizado tem influência na geração do campo elétrico e, por consequência, nas propriedades das fibras sintetizadas. A diferença de potencial (ΔV) aplicada precisa superar o valor crítico da solução (valor do campo elétrico cuja força elétrica associada supera a tensão superficial da solução polimérica) para que o jato polimérico seja estabilizado, caso contrário, a eletrofiação pode não ocorrer ou, ainda, pode propiciar a formação de fibras com descontinuidades (*beads*) (GUGULOTHU et al., 2019; MERCANTE et al., 2021).

A vazão da solução é outro parâmetro que apresenta impacto direto nas características do material formado, uma vez que permite determinar o tamanho da gota e, sendo assim, a morfologia e diâmetro das fibras. Concomitantemente, a distância de trabalho deve ser avaliada, pois a taxa de evaporação do solvente depende do caminho percorrido entre a ponta da agulha e a placa coletora; distâncias muito pequenas podem

dificultar a evaporação completa do solvente, acarretando fibras achatadas e com diâmetros maiores (GUGULOTHU et al., 2019; MERCANTE et al., 2021).

Ademais, a temperatura e umidade relativa constituem parâmetros a serem monitorados durante o processo. Quanto maior a temperatura, maior é a taxa de evaporação do solvente e menor a viscosidade da solução polimérica. Já ambientes com umidade relativa elevada podem levar à formação de poros na membrana polimérica, prejudicando a sua homogeneidade, além de dificultar a evaporação do solvente (GUGULOTHU et al., 2019; MERCANTE et al., 2021).

3.3.2 Materiais produzidos por eletrofição para aplicação em fotocatalise

Mantilaka et al. (2018) realizaram estudos empregando a eletrofição para produzir uma membrana de MgO em álcool polivinílico (PVA). Neste trabalho, observou-se a degradação completa do corante amarelo reativo em solução após 100 minutos sob radiação UV, sendo que, ao realizar a fotodegradação utilizando as nanofibras de MgO como catalisador, obteve-se a degradação do corante em 40 minutos, demonstrando melhora na eficiência do processo, ao diminuir o tempo necessário para degradação.

Já Anerio et al. (2021), sintetizaram nanofibras eletrofiadas de ZnO em PVA, onde as fibras produzidas apresentaram valores de E_g (*band gap*) desejáveis, mantendo as propriedades do ZnO mesmo após a incorporação na matriz polimérica. Isto demonstra potencial para aplicação do material em fotocatalise, uma vez que possibilitará a remoção do catalisador ao final da reação com maior facilidade e, além disso, pode viabilizar a sua reutilização.

No estudo realizado por Lin et al. (2019), nanofibras de TiO₂ contendo nitreto de boro (NB), obtidas pela técnica de eletrofição, foram aplicadas para a oxidação fotocatalítica do fármaco ibuprofeno. Os resultados do trabalho demonstraram que o aumento do teor de nitreto de boro nas nanofibras de TiO₂ potencializou a quebra de composto intermediários da degradação do ibuprofeno, decorrente do aumento da área superficial no material, que permitiu melhor absorção de luz e maior eficiência na geração do par elétron-buraco.

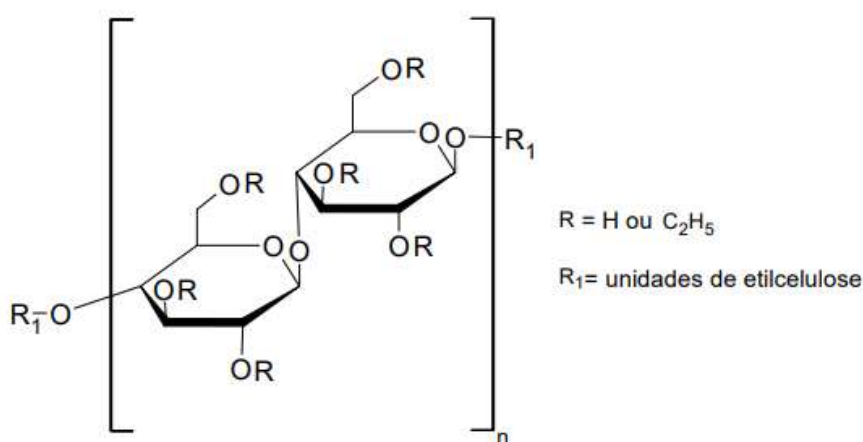
Em 2019, Gadisa et al. realizaram a produção de nanofibras de ZnO dopadas com carbono, onde a técnica de eletrofição associada a posterior calcinação, permitiu uma síntese “verde” deste material em apenas duas etapas, oposta ao procedimento tradicionalmente proposto, que envolve etapas mais complexas e prejudiciais ao meio ambiente. O material produzido apresentou elevada eficiência na fotodegradação do

corante azul de metileno, permitindo a degradação de 96% em 30 minutos, quando mediada pela luz solar.

3.4 Etilcelulose

A etilcelulose (EC) é um polissacarídeo derivado da celulose, que possui em sua estrutura unidades de glicose com ligações glicosídicas β (1,4), conforme ilustra a Figura 4 (AHMADI et al., 2022).

Figura 4. Estrutura química da etilcelulose.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Sua conformação é majoritariamente amorfa, com poucas unidades de domínio cristalino, que depende do processo de síntese e tratamento químico sofrido. A característica cristalina da EC deriva das ligações de hidrogênio que ocorre entre os três grupos hidroxila livres presentes na estrutura da celulose. No entanto, a substituição dos grupamentos OH pelo grupo etil (C_2H_5) reduz as ligações de hidrogênio na molécula e, por consequência, sua cristalinidade (AHMADI et al., 2022).

A EC é um polímero muito utilizado pela indústria ao redor do mundo para produção de embalagens, encapsulamento de fármacos, produção de tintas, filtros de ar, materiais cerâmicos, de revestimento, entre outros. Sua natureza é atóxica e possui boa estabilidade na presença de luz, calor, oxigênio e umidade. Apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos polares e apolares, dentre os quais pode-se citar tetrahydrofurano (THF), acetato de metila e clorofórmio (AHMADI et al., 2022; MURTAZA, 2012; SEDDIQI et al., 2021).

Pesquisadores da área relatam que os filmes produzidos com EC possuem boa flexibilidade e resistência mecânica. Todavia, a EC é um material higroscópico, ou seja,

possui a característica de absorver água do ambiente, portanto, ao visar a aplicação deste polímero em eletrofiação, as condições de armazenamento devem ser controladas, a fim de evitar a absorção de umidade pela EC, pois pode promover a formação de fibras não homogêneas (AHMADI et al., 2022; MURTAZA, 2012; SEDDIQI et al., 2021).

3.5 Liga de Selênio e Fósforo

Materiais semicondutores que possuem como base de sua estrutura elementos calcogênicos têm despertado interesse da comunidade científica, por suas propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e fototérmicas (AMINORROAYA YAMINI et al., 2017; BAFEKRY et al., 2021; LIANG et al., 2019; MISHRA et al., 2021; SINGH et al., 2019; SHPORTKO et al., 2017). Devido a essas propriedades, as ligas calcogênicas permitem sua aplicação em células solares, dispositivos optoeletrônicos, baterias, fibras ópticas e dispositivos ópticos não lineares, que realizam processamento de sinais muito rapidamente (KANG et al., 2022; RAO et al., 2013).

Dentre as ligas calcogênicas, as ligas de selênio e fósforo produzidas a partir dos elementos selênio e fósforo elementares, possuem propriedades físico-químicas que permitem a aplicação deste material como dispositivos ópticos e eletrônicos, bem como o efeito de fotogeração de elétron-buraco possibilita seu uso na fotodegradação de poluentes orgânicos (MAIA et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2012).

Corroborando com esta perspectiva, a liga semicondutora de selênio-fósforo, na proporção 80:20, é sensível à absorção de radiação eletromagnética, sendo que, de acordo com Maia et al. (2015), a forma amorfa deste material apresenta *band gap* de $E_g = (1,32 \pm 0,06)$ eV, se localizando na região do infravermelho próximo, correspondendo a $\lambda = 940$ nm, o que lhe confere capacidade em sofrer efeitos fotoinduzidos ao interagir com a luz. Além disso, a combinação de selênio e fósforo pode facilitar a rápida separação de elétrons e buracos gerados durante a fotocatalise, uma vez valores de *gap* ópticos menores requerem menor absorção de energia, diminuindo a taxa de recombinação e, por conseguinte, melhorando a eficiência dos elétrons gerados para promover reações de oxidação e redução na superfície do material (KOE et al., 2020; ZHANG et al., 2023).

Entretanto, ao visar a aplicação em catálise heterogênea, a utilização da liga de selênio-fósforo na forma de pó dificulta a remoção do catalisador ao final da reação (PARVULESCU et al., 2020; ZHU & ZHOU, 2019). Neste sentido, a incorporação deste semicondutor em uma matriz polimérica que o suporta sem modificar suas características propicia a aplicação deste material de maneira mais simples (AKERDI & BAHRAMI, 2019).

Estudos de fotodegradação empregando um sistema de Se-TiO₂ foram realizados por Rockafellow et al. (2011). A análise, por Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raio X (XPS), evidenciou a capacidade dos átomos de selênio em capturar elétrons foto gerados,. Ainda neste estudo, os resultados dos ensaios de fotocatalise apresentaram um aumento em, aproximadamente, 70% no potencial do Se-TiO₂ para degradação de moléculas orgânicas sob a luz UV, quando comparado ao TiO₂ não dopado.

Também foi relatado na literatura o uso de nanopartículas de selênio (Se-NPLS) para explorar a atividade fotocatalítica na degradação do azocorante amarelo pôr-do-sol, obtidas a partir de extratos de plantas. Os resultados de fotodegradação demonstraram uma redução de até 83,8% empregando luz solar e 76,6% com exposição à radiação ultravioleta, após 10 horas de exposição (HASSANIEN et al., 2019).

Recentemente, Nematollahi et al. (2023) realizaram a síntese do nitreto de carbono dopado com selênio e fósforo, visando aprimorar as limitações do nitreto de carbono, no intuito de aumentar a capacidade de absorção de luz na região do visível. Nanopartículas de prata foram carregadas com o material sintetizado, para aplicação na fotodegradação da Rodamina B, obtendo-se uma redução de aproximadamente 90% após 180 min. O resultado obtido apresentou uma eficiência 4 vezes maior quando comparado ao nitreto de carbono puro.

Além disso, uma pesquisa empregando a preparação de fibras de fósforo realizada por Shen et al. (2014) resultou na obtenção de diâmetros em escala nanométrica, com potencial de fotodegradação de até 41,9% do 2,3,6-triclorofenol, sob irradiação de luz visível durante 6 horas, e 86% para redução da Rodamina B, com exposição luminosa de 4 horas. Os autores sugerem que a estrutura cristalina do fósforo pode contribuir positivamente para a atividade fotocatalítica, ao possibilitar uma separação rápida de cargas.

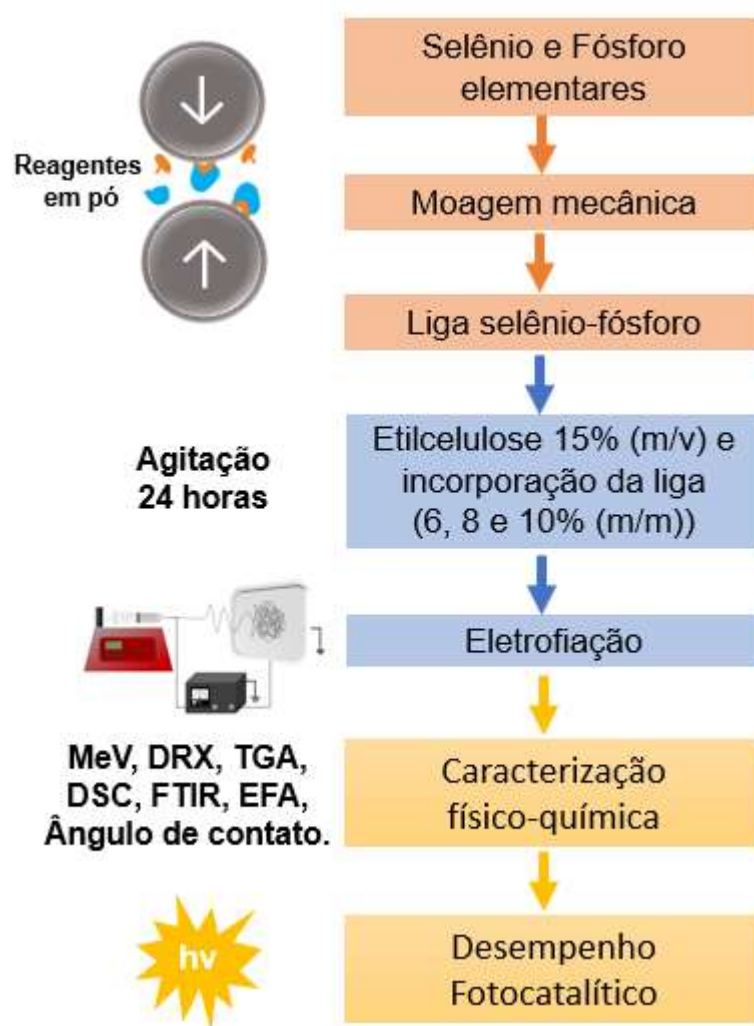
O fósforo elementar foi aplicado, ainda, na produção de nanopartículas de TiO₂, com a estratégia de modificar a capacidade de absorção de luz ultravioleta para a região do visível (ANSARI & CHO, 2016). Neste estudo, também foi avaliada a fotodegradação da Rodamina B, onde verificou-se um aumento na capacidade de degradação do poluente ao utilizar as nanopartículas P-TiO₂, quando comparado com o TiO₂ e fósforo elementar isolados.

Com base nisso, é notável que a associação dos elementos selênio e fósforo podem propiciar vantagens significativas quando utilizados em fotocatalise. Nessa perspectiva, a aplicação da liga de selênio-fósforo, na proporção de 80:20, representa uma abordagem inovadora nesse campo de estudo.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5 apresenta um fluxograma que exemplifica a metodologia utilizada no presente trabalho. O procedimento e suas etapas estão detalhados nos itens subsequentes.

Figura 5. Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.1 Síntese da liga Se_8P_2

Para o desenvolvimento do trabalho, a liga de selênio-fósforo foi sintetizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – *Campus* do Centro Politécnico.

A liga foi obtida pelo processo de moagem mecânica, que consiste em adicionar os elementos que formam a liga (selênio e fósforo) em um moinho, juntamente com esferas de aço. A mistura é submetida à rotação por tempo determinado e, por meio da colisão do material com as esferas de aço, obtém-se a liga na forma de um pó homogêneo. A técnica é realizada sob atmosfera de argônio, visando evitar a oxidação (SURYANARAYANA, 2019). Neste estudo, a proporção utilizada para a síntese da liga de selênio-fósforo foi 80:20 que passaram por um período de envelhecimento.

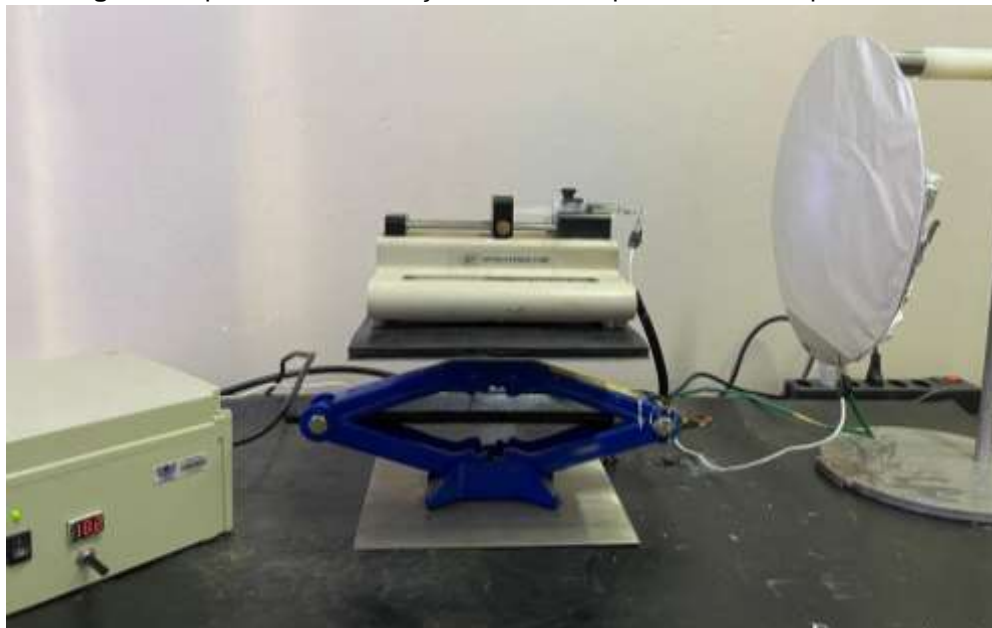
4.2 Obtenção das membranas

As membranas foram produzidas no Laboratório de Pesquisa do Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental (GIPeFEA) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* de Toledo.

Inicialmente, foram preparadas soluções de etilcelulose (EC, com teor de etóxi de 48,0 – 49,5%, fabricante Sigma Aldrich), a 15% (m/v), contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6, 8 e 10% (m/m, em relação à massa do polímero), dispersando os materiais de partida (polímero e liga semicondutora) em mistura binária dos solventes N,N-dimetilacetamida (DMA, grau PA, com $\geq 99,5\%$ de pureza, fabricante NEON) e tetraidrofurano (THF, grau PA, com $\geq 99,0\%$ de pureza, fabricante NEON) na proporção 80:20, tomando como referência o estudo realizado por Park et al. (2007). As soluções permaneceram em agitação durante 24 horas em agitador magnético seguidos de 20 minutos em ultrassom, ambos em temperatura ambiente, para posterior eletrofiação.

Para o processo de eletrofiação, empregou-se um sistema de coleta estático, com vazão da bomba infusora (World Precision Instrument - SP100i) de $1,0 \text{ mL h}^{-1}$, distância entre a ponta da agulha e coletor metálico mantida em 16 cm e diferença de potencial estabelecida entre a agulha e coletor de 18 kV. O coletor, produzido em aço inoxidável, é coberto com folha de alumínio para facilitar a remoção dos filmes produzidos. A Figura 6 apresenta o equipamento de eletrofiação utilizado no procedimento experimental.

Figura 6. Aparato de eletrofição utilizado no procedimento experimental.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.3 Caracterização físico-química

As membranas foram caracterizadas por meio dos métodos físico-químicos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Ângulo de contato e Espectroscopia Fotoacústica (EFA). Com exceção das medidas de Ângulo de contato e Espectroscopia Fotoacústica, as medidas foram realizadas na Central Analítica Multiusuário da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Toledo/PR.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das membranas eletrofiadas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um equipamento FEI da linha QUANTA 250. Para tornar as amostras eletricamente condutoras, as mesmas foram fixadas em fita adesiva de dupla face de carbono e metalizadas com ouro, até obter a espessura de 30 nm. As imagens foram obtidas com tensão de aceleração de elétrons de 12 a 20 kV. Após obtenção das imagens, o diâmetro médio das fibras foi determinado utilizando o *software* Imagej e o tratamento estatístico dos dados (50 medições) foi realizado através do *software* OriginLab®.

As análises foram executadas na Universidade Estadual de Maringá – Campus de Maringá/PR – Comcap UEM.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a estabilidade térmica das fibras produzidas, foi empregada a Análise Termogravimétrica (TGA). A técnica foi realizada em um Analisador Térmico Perkin Elmer STA 600, com, aproximadamente, 6 mg de cada amostra. Foram empregadas vazão de 50 mL/min de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, de 30°C até 500°C para as membranas eletrofiadas e de 30°C até 550°C para a liga de selênio-fósforo.

4.3.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A DSC visa determinar as propriedades térmicas das membranas (temperatura de transição vítrea, de cristalização, de fusão e as entalpias envolvidas nesses processos). As amostras foram submetidas a um analisador térmico Shimadzu DSC 60, com cadinho de alumínio fechado, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalos de temperatura de 30 a 300°C. A análise de dados foi realizada de acordo com Canevarolo (2017).

4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) é empregada para determinar as possíveis modificações na estrutura cristalina das fibras poliméricas causadas pelo processo de síntese (tratamento com solventes e incorporação da liga semicondutora). A análise foi realizada em um difratômetro Bruker® D2 Discover, com difração em ângulo 2θ , variando de 5° a 60°, com incremento de 0,02°, tensão de 30 kV e corrente de 10 mA, usando radiação Cu K α de $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, com monocromador de grafite.

4.3.5 Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada no intuito de verificar as possíveis alterações químicas decorrentes do processo de eletrofiação da liga juntamente com a solução polimérica, por meio da visualização das bandas de transmissão no espectro de infravermelho do polímero antes e após a adição da liga semicondutora.

As amostras foram submetidas a um Espectrômetro Perkin-Elmer Frontier, utilizando o módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflectance*), na região de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} em um total de 16 acumulações.

4.3.6 Ângulo de contato

As medições do ângulo de contato foram realizadas com uma alíquota de 5 μL de água destilada, aplicadas sobre as membranas eletrofiadas, utilizando um microscópio USB com ampliação de 10 vezes ligado a um computador. A evolução da gota sobre a membrana foi fotografada em intervalos de 0,60 e 120 segundos. O ângulo de contato foi determinado através da medida entre a interface do líquido e a superfície sólida das membranas, utilizando o *software* ImageJ.

As análises foram executadas nos laboratórios do GIPeFEA, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Toledo/PR.

4.3.7 Espectroscopia Fotoacústica (EFA)

A EFA foi realizada para determinar o *band gap* (E_g) da liga semicondutora e das membranas eletrofiadas, tomando como referência a análise de McLean (1960) para borda de absorção. A caracterização é feita por meio de medidas de absorbância, que permite estabelecer o comprimento de onda em que a extrapolação da linha de base cruza com a borda de absorção óptica.

A Equação 1 demonstra o cálculo para determinação experimental do *band gap*, onde A refere-se a uma constante, α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação incidente (MCLEAN, 1960).

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

Transição direta permitida possui $m = 2$, transição direta proibida tem $m = 2/3$, transição indireta permitida têm $m = 1/2$ e transição indireta proibida possui $m = 1/3$ (MCLEAN, 1960).

A Espectroscopia Fotoacústica foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (UFPR). Os espectros foram registrados na faixa de 400 a 2000 nm, em intervalos de 5 nm, e avaliados com o auxílio do *software* OriginPro®.

4.4 Determinação da atividade fotocatalítica

Os experimentos de fotodegradação foram conduzidos em um fotoreator com uma lâmpada Osram Ultra-Vitalux com potência de 300 W, que emite radiações semelhante ao espectro solar. O fotoreator possui revestimento interno em cor preta para evitar reflexos e impedir a entrada de luz externa, o que poderia afetar o processo de fotodegradação. Dado que a lâmpada gera um intenso aquecimento, foi utilizado banho termostático para manter o sistema a 20°C.

Foram medidos aproximadamente 0,20 g de cada membrana e fixados a um suporte metálico, que foi adicionado a um béquer de 100 mL, contendo a solução a ser degradada ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). As leituras foram realizadas nos tempos de 0, 15, 45, 75, 180, 320, 540 e 720 minutos e os espectros de absorção foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis, SHIMAZU – UV 1800, na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm.

A concentração do corante em solução foi determinada de acordo com a Lei de Lambert Beer, sendo o caminho óptico utilizado de 1 cm e a absorvidade molar do azul de metileno $6,8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (GARÇÃO et al., 2021). Após o cálculo da concentração, obteve-se o percentual de degradação, em função do tempo, por meio da Equação 2, em que C_0 e C_t correspondem, respectivamente, à concentração inicial de azul de metileno e concentração nos tempos de reação avaliados:

$$\text{Degradação (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

As análises foram executadas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Toledo/PR – GIPeFEA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MeV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 7 permitiram a realização do estudo morfológico das membranas eletrofiadas, onde foi possível visualizar a formação de fibras, em escala nanométrica, com diâmetro médio variando de 442 a 478 nm. Além disso, observa-se que tanto as soluções de etilcelulose sem aditivos, quanto as soluções onde foi incorporada a liga de selênio-fósforo, propiciaram a produção de membranas homogêneas, com poucas e/ou ausência de imperfeições (*beads*).

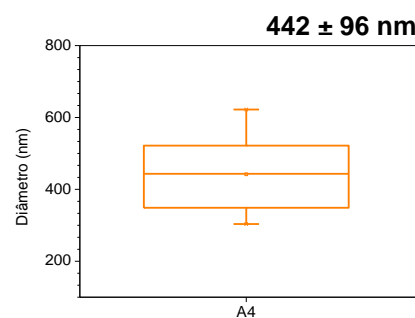
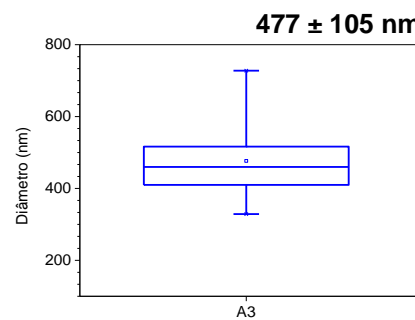
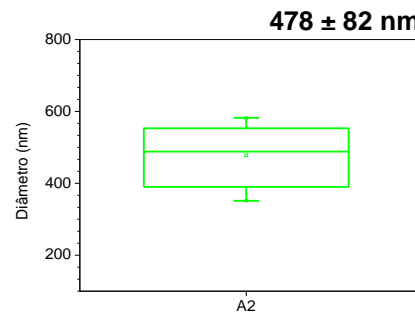
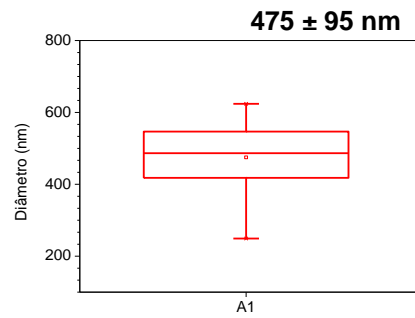
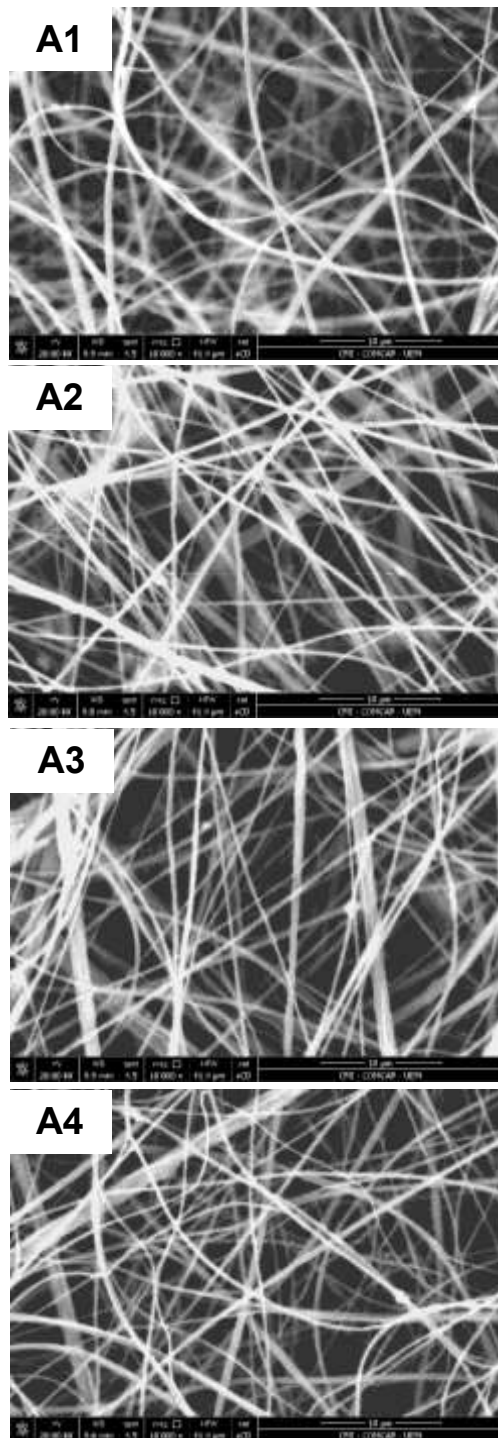
Somado a isso, é possível observar que a eletrofiação das membranas de etilcelulose em conjunto com a liga de selênio-fósforo não acarretou aumento do diâmetro médio das fibras, quando comparada à membrana de etilcelulose sem aditivos. Estatisticamente, aplicou-se o teste de Tukey para avaliar a correlação entre o conjunto de dados obtidos para determinação do diâmetro médio das fibras, onde este demonstrou que, ao nível de confiança de 95%, não houve diferença significativa entre as médias dos resultados ($P_{\text{Valor}} > 0,05$), indicando, assim, que a concentração de liga adicionada às membranas de etilcelulose não provocou alterações morfológicas significativas.

Resultados obtidos por Park et al. (2007), em um estudo da influência da composição do solvente na eletrofiação de membranas de etilcelulose, empregando uma mistura binária de DMA e THF, permitiu a obtenção de fibras com diâmetro que variaram de 1100 a 650 nm, a depender da composição da mistura de solventes utilizada.

Em um estudo mais recente, realizado Niu et al. (2020), foram produzidas membranas de etilcelulose e zeína, com foco na utilização da membrana para preservação de alimentos. Os resultados referentes à morfologia das fibras de etilcelulose sem adição de zeína obtiveram 326 ± 53 nm de diâmetro médio, ao empregar os solventes água e etanol como veículo.

Neste sentido, os resultados obtidos neste trabalho corroboram com os dados dispostos na literatura, no que diz respeito ao diâmetro médio de fibras de etilcelulose obtidas pela técnica de eletrofiação.

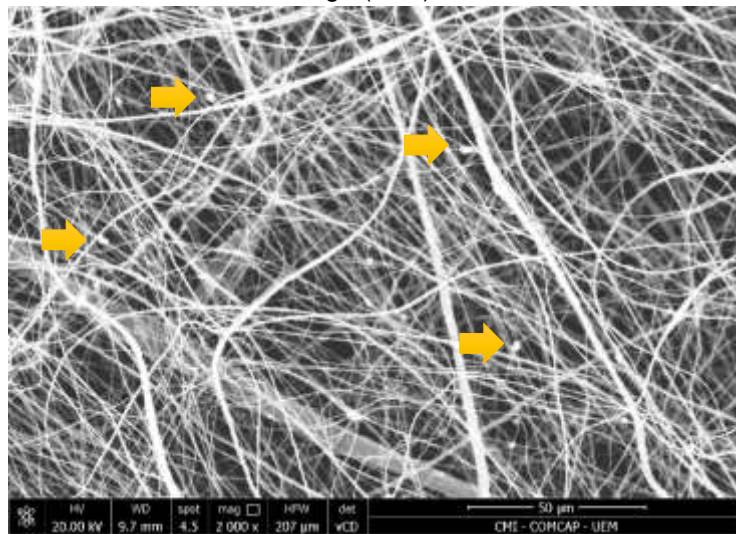
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura, diâmetro médio das fibras com ampliação de 10000x e diagrama de caixa com a distribuição de dados: **A)** Membrana de EC; **B)** Membrana de EC + 6% de liga (m/m); **C)** Membrana de EC + 8% de liga (m/m); **D)** Membrana de EC + 10% de liga (m/m).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

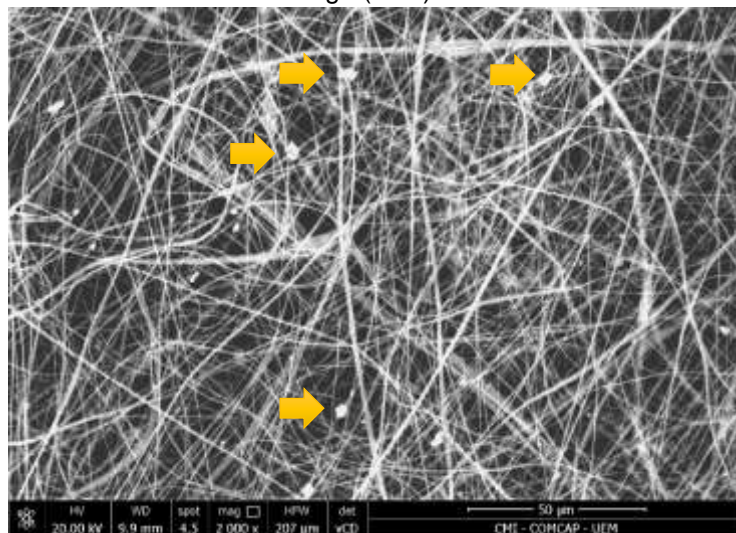
Ademais, apesar das micrografias apresentadas na Figura 7 não serem passíveis de distinguir a presença de partículas da liga, nas Figuras 8, 9 e 10 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000x, para as membranas de EC contendo a liga de semicondutora nas concentrações de 6% (m/m), 8% (m/m) e 10% (m/m), respectivamente, onde se observa quantidades de partículas provenientes da liga dispostas superficialmente sobre a fibra, o que indica que a eletrofiação ocorreu de maneira satisfatória para o processo de incorporação da liga de selênio-fósforo juntamente com a etilcelulose.

Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000x para a membrana de EC + 6% de liga (m/m).



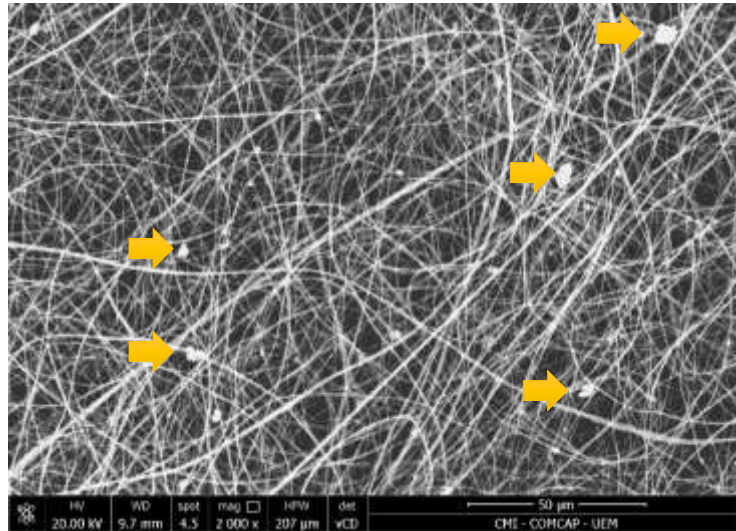
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000x para a membrana de EC + 8% de liga (m/m).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000x para a membrana de EC + 10% de liga (m/m).



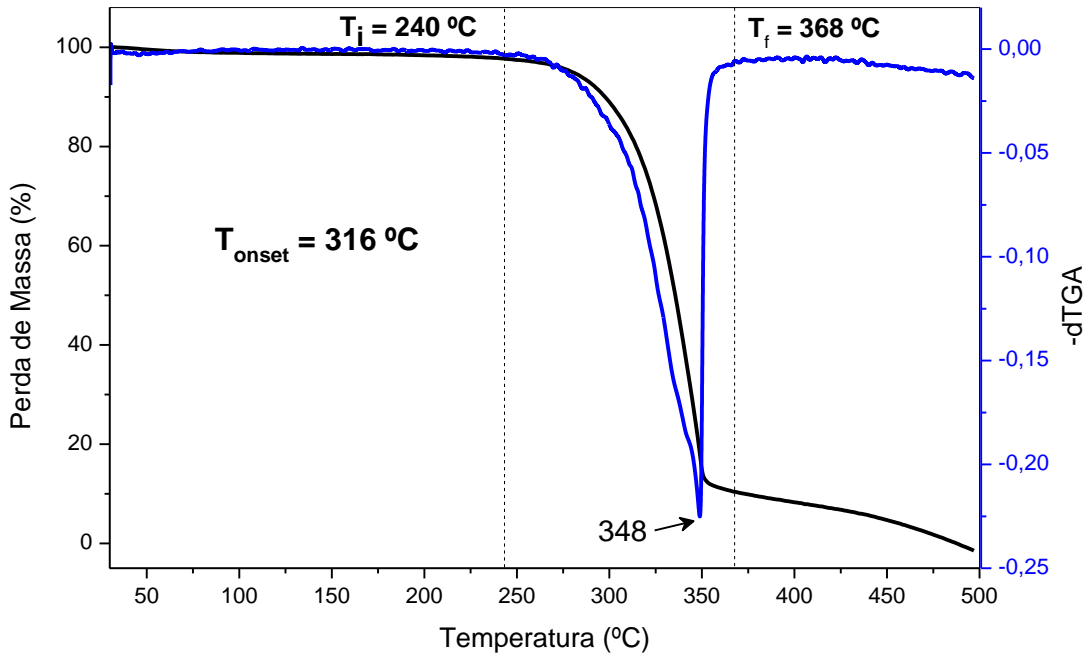
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permitiu a avaliação da perda de massa de cada membrana em função do aumento da temperatura, tendo em vista que a primeira derivada desta curva (-dTGA) permite visualizar a condição específica em que ocorre a degradação para cada amostra. A Figura 11 apresenta o gráfico de termogravimetria para a amostra de etilcelulose sem aditivos e as amostras contendo a liga semicondutora nas concentrações de 6% (m/m), 8% (m/m) e 10% (m/m) estão demonstradas nas Figuras 12, 13 e 14, respectivamente.

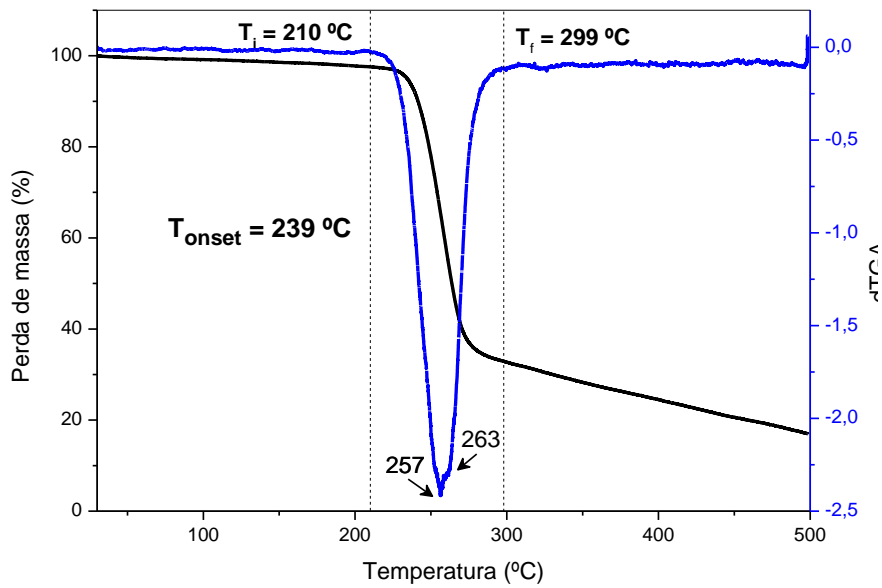
Os termogramas obtidos para as membranas mostram uma degradação aparentemente em duas etapas. No entanto, a distinção entre a temperatura do fim da primeira reação e início da segunda reação não está bem definida. Lai et al. (2010) sugerem que o mecanismo primário de reação de degradação da etilcelulose é a formação de peróxido, decorrente da oxidação dos grupamentos éteres. A reação secundária é seguida pela remoção de aldeídos, álcoois, alquil-hidroperóxidos e outros produtos resultantes da decomposição do peróxido (reações secundárias).

Figura 11. Termogravimetria da membrana de etilcelulose sem aditivos.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 12. Termogravimetria da membrana de EC + 6% de liga (m/m).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 13. Termogravimetria da membrana de EC + 8% de liga (m/m).

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

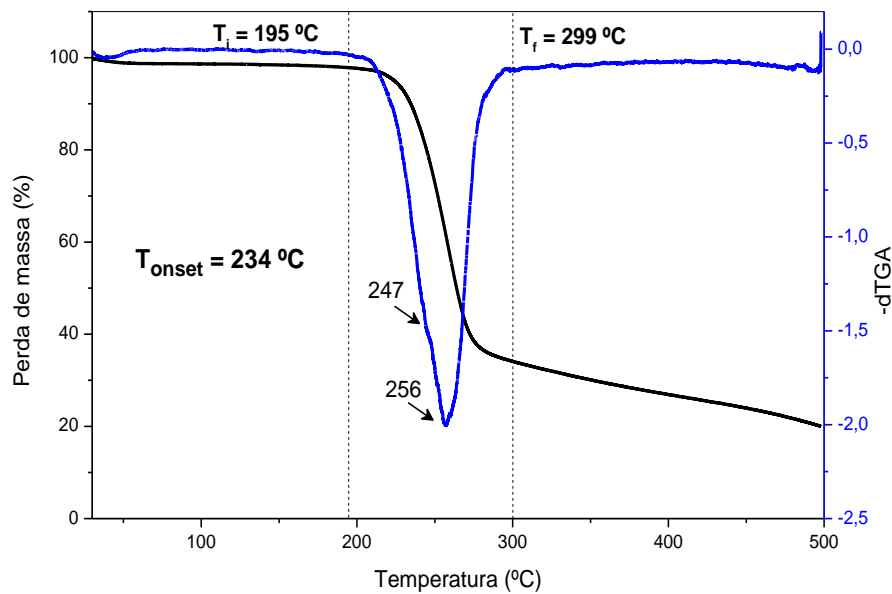
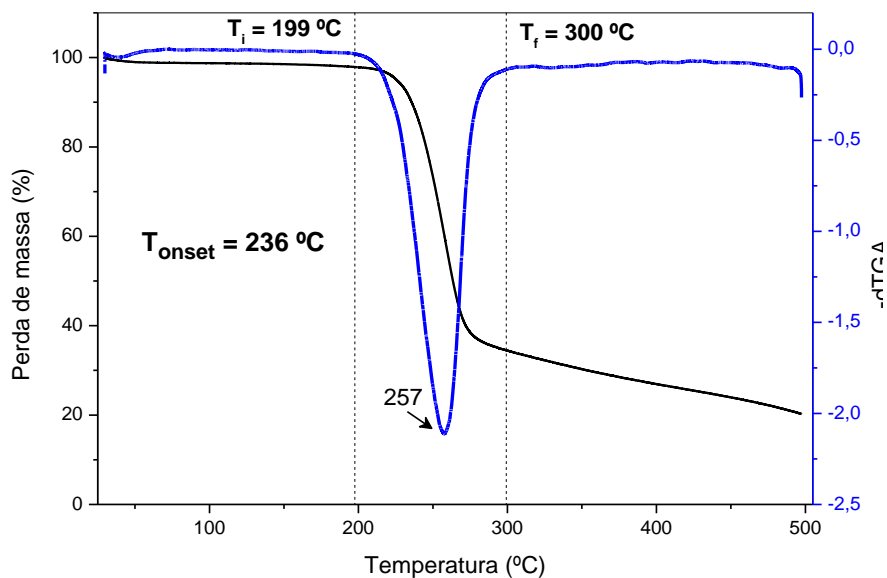


Figura 14. Termogravimetria da membrana de EC + 10% de liga (m/m).



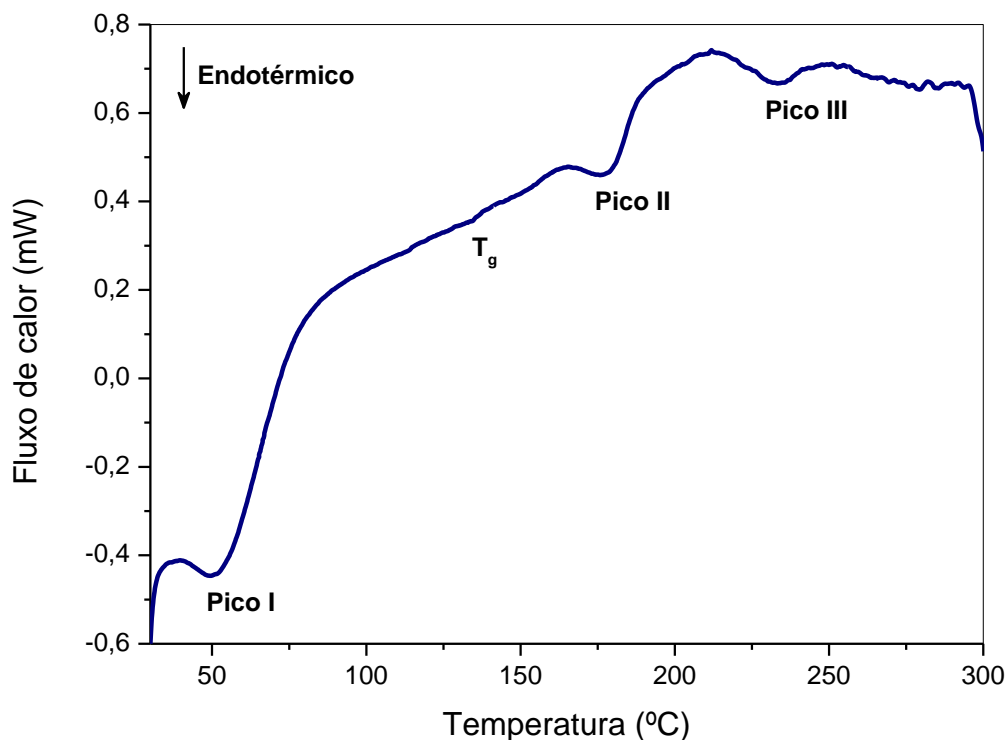
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Ao avaliar as curvas termogravimétricas das membranas de etilcelulose incorporadas com diferentes concentrações da liga semicondutora, nota-se uma diminuição da estabilidade térmica das mesmas, em comparação com a membrana de etilcelulose sem aditivos. Este efeito indica que a adição da liga de selênio-fósforo no processo de eletrofiliação das membranas resulta em um material com maior susceptibilidade à degradação térmica, sugerindo que a liga de selênio-fósforo é a variável que favorece a degradação térmica, possivelmente catalisando o processo de degradação.

5.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os resultados da análise de DSC para as fibras de etilcelulose eletrofiadas, sem adição da liga semicondutora, estão demonstrados na Figura 15, onde é possível observar a presença de três picos endotérmicos.

Figura 15. Termograma de DSC da membrana de etilcelulose sem aditivos.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

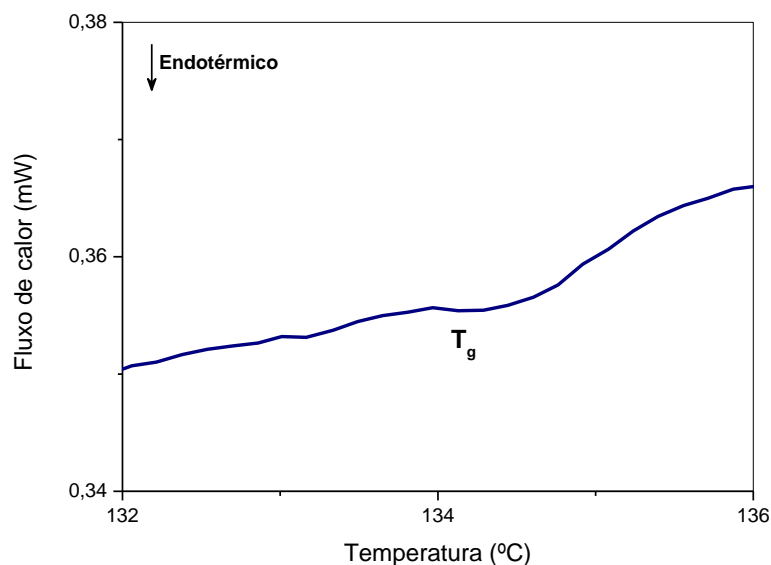
O primeiro pico (I) em 54 °C está associado a uma perda inicial de água adsorvida no material. Este evento térmico foi investigado por Davidovich-Pinhas et al. (2014), realizando repetições da análise de DSC com a etilcelulose, ao passo que, ao submeter o material a uma segunda rampa de aquecimento, o pico endotérmico nesta faixa de temperatura deixou de ser observado no termograma. ^g

O segundo pico (II) em 179 °C e o terceiro pico (III) em 232 °C podem estar associados à fusão da etilcelulose. No entanto, existe uma incerteza em relação à faixa de fusão e comportamento do material, uma vez que as propriedades físico-químicas da EC são altamente influenciadas pelo grau de substituição ao longo da cadeia polimérica. Autores mencionam a ocorrência de um processo altamente complexo em torno de 180 °C. Esse processo pode estar associado à temperatura de fusão, embora também tenha sido relacionado a um evento de oxidação, tornando a natureza exata dessa transição pouco compreendida (LAI et al., 2010).

Ademais, a etilcelulose é usualmente classificada como um material majoritariamente amorfo, contudo, é reconhecido que este polímero é passível de apresentar propriedades de cristais líquidos. De acordo com Basta et al. (2021), a EC possui a capacidade de formar fases liotrópicas e termotrópicas, o que corrobora com os dados de DSC que indicam a ocorrência de dois sinais endotérmicos, referentes aos picos II e III, podendo estes estar relacionados às mesofases da EC.

Em relação à temperatura de transição vítrea, a EC é considerada um material com elevada rigidez e, devido a isso, a mudança na linha de base do termograma é relativamente sutil, o que dificulta a detecção desta transição (LAI et al., 2010). De acordo com Davidovich-Pinhas et al. (2014), a T_g ocorre na faixa de 120 a 135 °C. Neste sentido, com base na literatura, a transição vítrea (T_g) das fibras de EC foi identificada em, aproximadamente, 134 °C (figura 16).

Figura 16. Termograma de DSC evidenciando a região de transição vítrea (T_g) da membrana de etilcelulose sem aditivos.

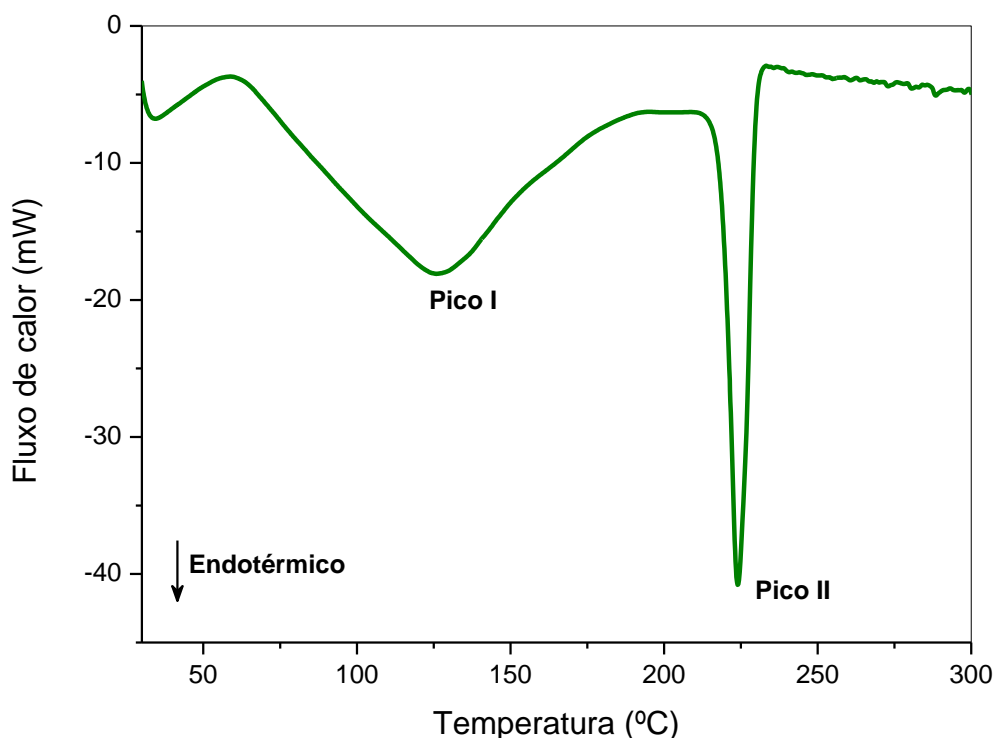


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Figura 17 ilustra o termograma de DSC obtido para a liga de selênio-fósforo, em que podemos observar a presença de um pico endotérmico (I) em, aproximadamente, 126 °C. Ao considerar a existência de diferentes formas alotrópicas do selênio na natureza, este evento está relacionado com uma possível mudança de conformação do selênio. Segundo Haynes et al. (2014), o selênio quando em sua forma alfa, pode se transformar em selênio cinza em temperaturas acima de 120 °C. Somado a isso, o segundo pico endotérmico (II), em 222 °C, pode ser associado à fusão do material, tendo em vista que a temperatura de fusão do selênio cinza é de aproximadamente 221 °C e, visto que a liga de selênio-fósforo

é formada predominantemente por selênio (Se: 80%; P: 20%), o resultado obtido está de acordo com o esperado.

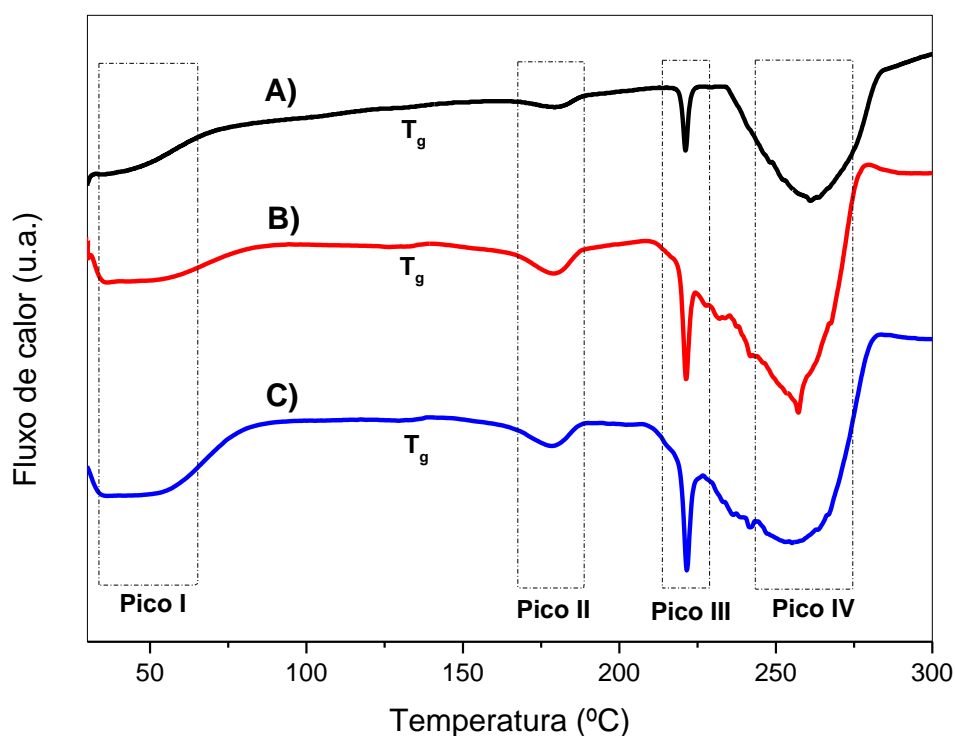
Figura 17. Termograma de DSC da liga de selênio-fósforo.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os resultados de DSC das membranas de etilcelulose eletrofiadas juntamente com a liga semicondutora em diferentes concentrações são mostrados na Figura 18, sendo que é possível observar a presença de quatro picos endotérmicos. O primeiro pico (I) em, aproximadamente, 54 °C. é referente à perda de água adsorvida, conforme mencionado anteriormente. Os picos II (179 °C) e III (222 °C) podem estar associados à temperatura de fusão do polímero e da liga semicondutora, respectivamente. Já o evento endotérmico em, aproximadamente, 257 °C, se refere ao início da degradação do material, uma vez que os resultados de TGA indicam que decomposição inicia nesta faixa de temperatura.

Figura 18. Termogramas de DSC da membrana de etilcelulose contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m) (A), 8% (m/m) (B) e 10% (m/m) (C).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Foram calculadas as energias envolvidas nos eventos principais que podem estar associados à fusão do polímero. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4, onde é possível visualizar um aumento na entalpia de fusão das membranas contendo a liga semicondutora, quando comparado à membrana de EC sem aditivos, sugerindo um aumento na cristalinidade do material, ao passo que a concentração da liga de selênio-fósforo é aumentada, tendo em vista que estruturas cristalinas apresentam um arranjo ordenado e regular, sendo necessário uma maior quantidade de energia para romper essas interações, enquanto um material amorfo, com sua estrutura desordenada, possui menores interações interatômicas a serem rompidas durante a fusão (CANEVAROLO, 2017).

Tabela 4. Entalpias de fusão obtidas com a técnica de DSC.

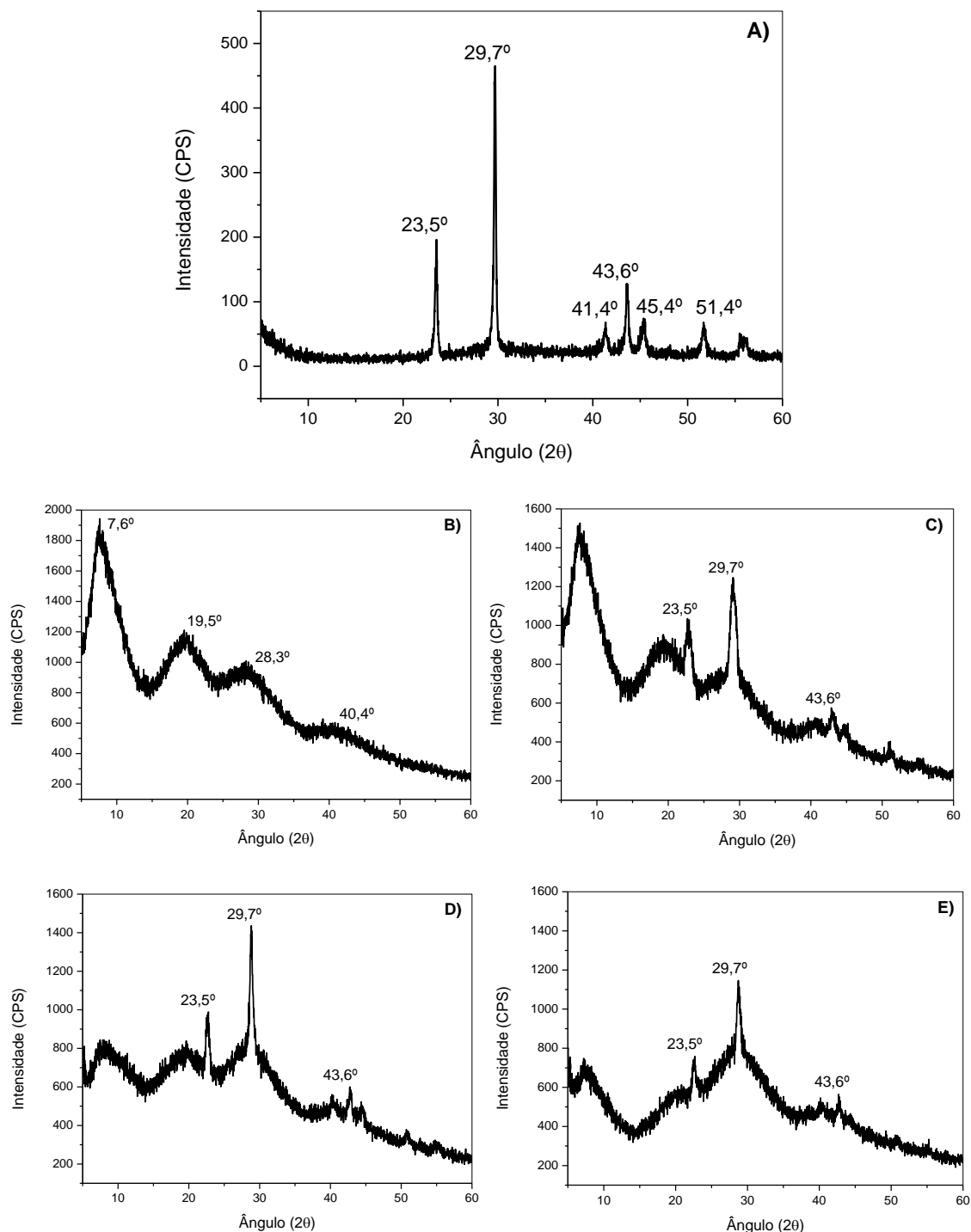
Amostra	T_m (°C)	$\Delta h_{Fusão}$ (J/g)
EC sem aditivos	178,80	-2,99
EC + 6% de liga	179,39	-4,00
EC + 8% de liga	179,22	-4,17
EC + 10% de liga	178,94	-4,25

T_m – temperatura de fusão; $\Delta h_{Fusão}$ – entalpia de fusão.

5.4 Difração de Raios X (DRX)

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi empregada no intuito de avaliar a influência da incorporação da liga na cristalinidade do compósito (etilcelulose contendo a liga semicondutora). A Figura 19 apresenta os difratogramas obtidos.

Figura 19. Difratogramas da liga de selênio-fósforo **(A)**, membrana de etilcelulose sem aditivos **(B)** e contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m) **(C)**, 8% (m/m) **(D)** e 10% (m/m) **(E)**.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Conforme pode ser visualizado na Figura 19.A, a liga de selênio-fósforo possui ângulos característicos em $2\theta = 23,5^\circ, 29,7^\circ, 41,4^\circ, 43,6^\circ, 45,4^\circ$ e $51,4^\circ$, que indicam a

presença de uma estrutura cristalina. Em contrapartida, a membrana de etilcelulose sem aditivos (figura 19.B) apresenta picos alargados e de baixa intensidade em $2\theta = 7,6^\circ$, $19,5^\circ$, $28,3^\circ$ e $40,4^\circ$ indicando a presença de um comportamento majoritariamente amorfo, com a presença de pequenos cristalitos.

Khandsuren & Prokisch (2021) relataram a presença de ângulos em $2\theta = 23.58^\circ$, 29.78° , 41.48° , 43.68° , 45.48° , 51.88° , que foram associados à forma hexagonal do selênio elementar. Devido a isto, é reconhecido que os ângulos identificados na liga semicondutora se referem ao selênio, sendo o pequeno desvio observado relacionado possivelmente às diferentes formas alotrópicas que o selênio pode assumir.

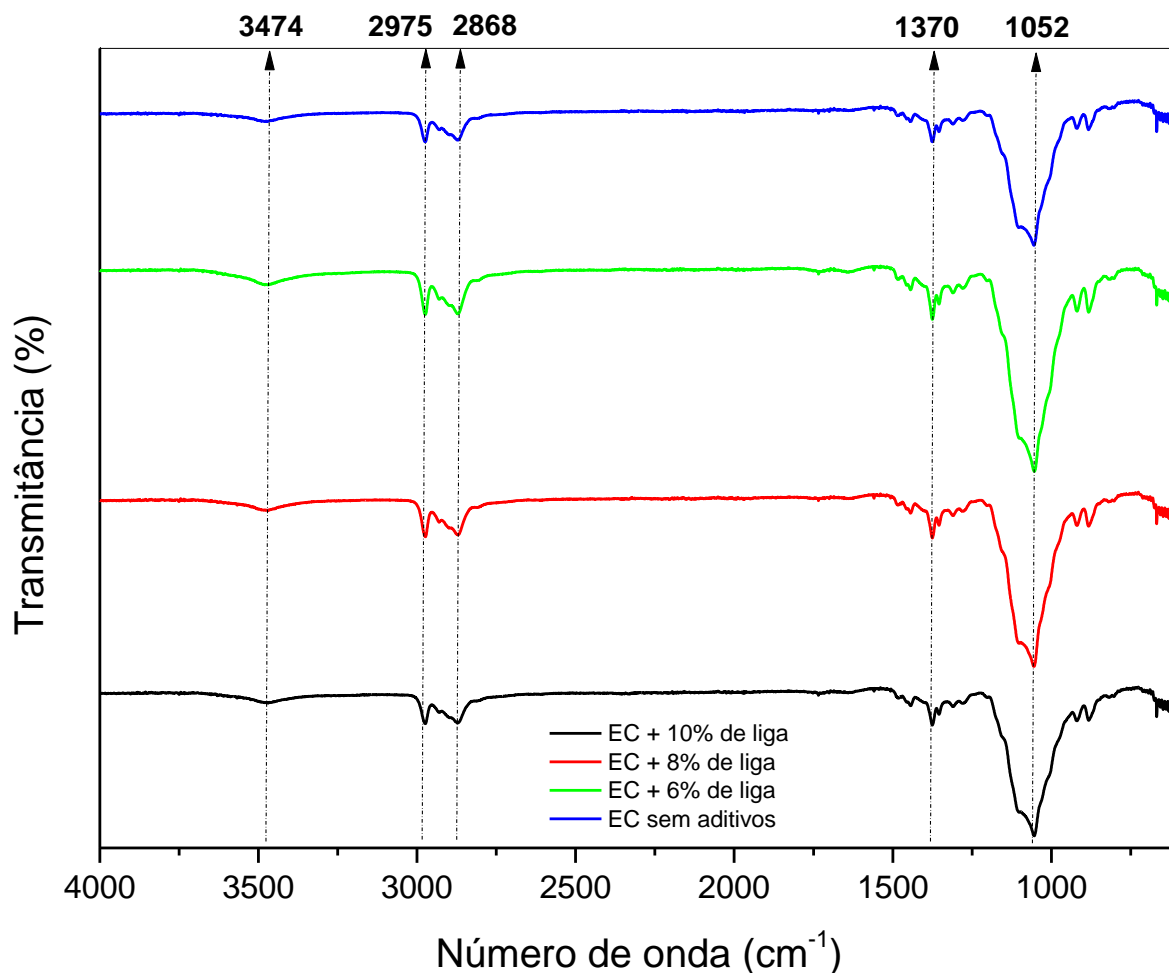
Neste sentido, ao avaliar as membranas de etilcelulose incorporadas com a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m), 8% (m/m) e 10% (m/m) (figuras 19.C, 19.D e 19.E respectivamente), verifica-se a presença dos ângulos de maior intensidade que foram identificados no difratograma da liga semicondutora, evidenciando que o processo utilizado para incorporação da liga na matriz polimérica foi efetivo nestas concentrações.

Além disso, a cristalinidade dos materiais foi calculada de acordo com Ioelovich & Veveris (1987), resultando em graus de cristalização de 61%, 35%, 32%, 31% e 58% para as seguintes amostras: liga de selênio-fósforo, membranas de EC sem aditivos e membranas contendo a liga semicondutora nas concentrações de 6%, 8% e 10% (m/m), respectivamente. Pode-se visualizar que o aumento da concentração em até 8% (m/m) não impactou de forma significativa a cristalinidade das amostras, no entanto, a adição de 10% (m/m) de liga de selênio-fósforo representou um grande salto no que diz respeito ao grau de cristalização. Este efeito pode ser correlacionado com o aumento da entalpia de fusão, verificado de acordo com os resultados de DSC, seção 5.3.

5.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram avaliados na faixa de número de onda de 4000 até 600 cm^{-1} . A Figura 20 apresenta os resultados obtidos para as amostras de etilcelulose + 6% de liga (m/m), etilcelulose + 8% de liga (m/m), etilcelulose + 10% de liga (m/m) e etilcelulose sem aditivos (pura).

Figura 20. Espectro de infravermelho, na região de 4000 a 600 cm^{-1} , das membranas eletrofiadas.

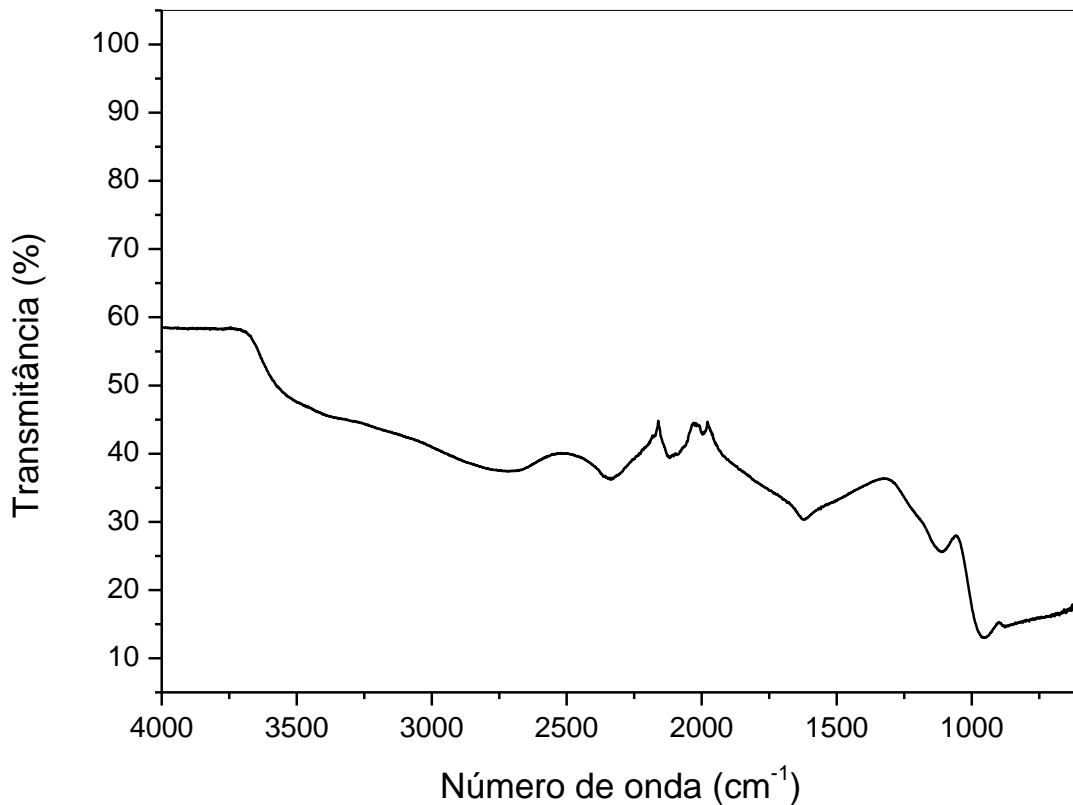


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A partir dos resultados obtidos na Figura 20, é possível identificar a presença das bandas características da etilcelulose. Uma banda em aproximadamente 3500 cm⁻¹, característica do grupamento hidroxila (OH) e, na região de 3000 a 2700 cm⁻¹, observa-se a presença da vibração de estiramento C-H. Além disso, são evidenciadas bandas relevantes em cerca de 1400 e 1100 cm⁻¹, correspondendo à flexão C-H e ao estiramento C-O-C, respectivamente (SILVERSTEIN et al., 2005).

A Figura 21 apresenta o espectro de infravermelho da liga de selênio-fósforo, onde é possível observar que a mesma apresenta baixa absorção óptica na região do infravermelho.

Figura 21. Espectro de infravermelho, na região de 4000 a 600 cm⁻¹, da liga de selênio-fósforo.

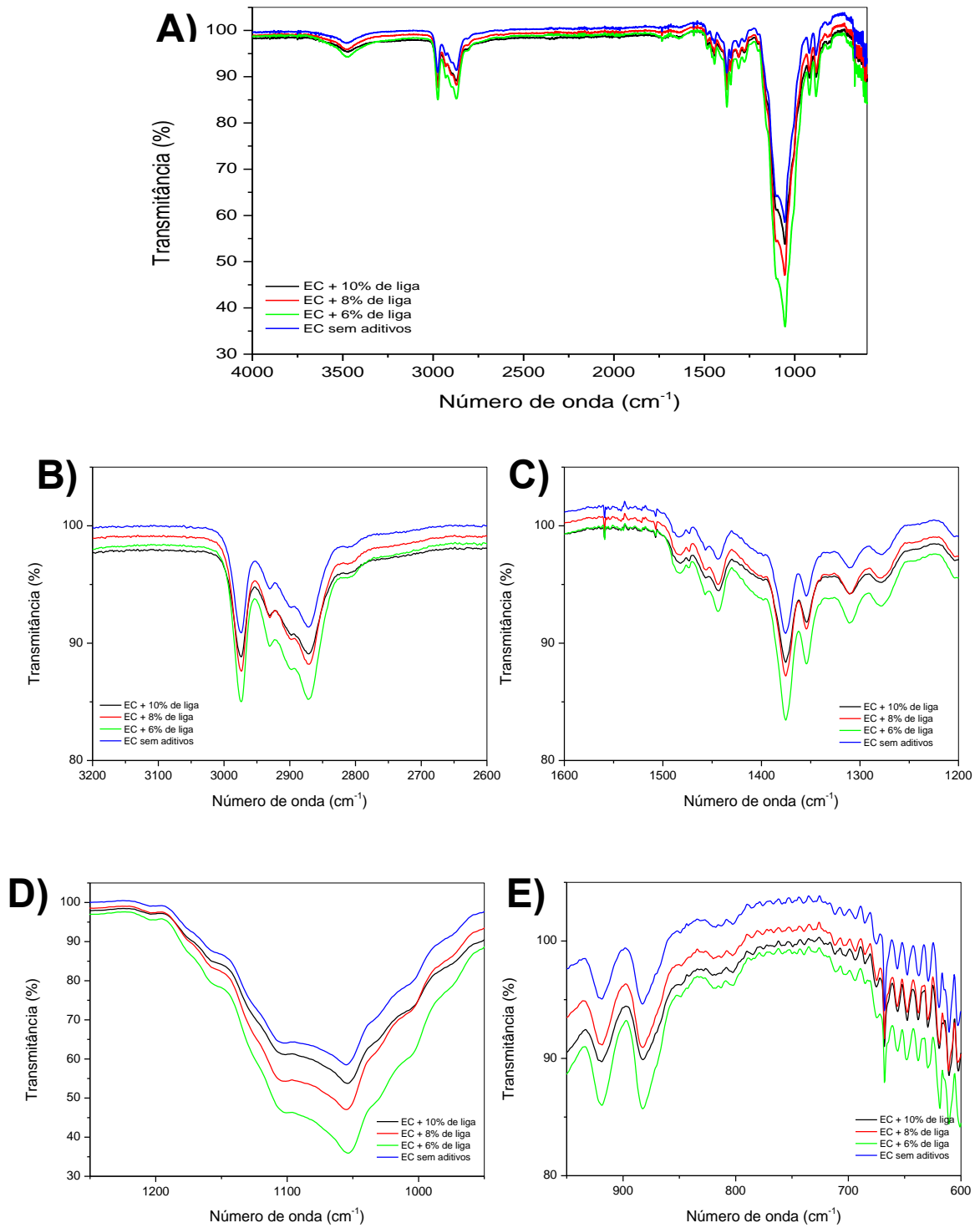


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Neste sentido, uma vez que a liga de selênio-fósforo apresenta baixa absorção óptica na região do infravermelho, a Figura 22 ilustra a sobreposição dos espectros de infravermelho das membranas sintetizadas, com aproximação nas regiões de interesse, no intuito de averiguar se o processo de eletrofiação da etilcelulose com a liga semicondutora acarretou deslocamento de bandas, podendo indicar a ocorrência de uma reação química, durante o processo.

Ao observar as interações que ocorrem entre as fibras obtidas com etilcelulose e diferentes concentrações da liga semicondutora, verifica-se que não houve deslocamento significativo de bandas para maiores ou menores energias, ou alargamento dessas bandas, nem outra modificação aparente, quando comparado com o espectro de infravermelho da etilcelulose sem aditivos. Neste sentido, pode-se inferir que durante o processo de produção das membranas pela técnica de eletrofiação, não ocorreram reações químicas e/ou interações específicas passíveis de modificar a estrutura química da etilcelulose.

Figura 22. Sobreposição dos espectros de infravermelho das membranas sintetizadas.



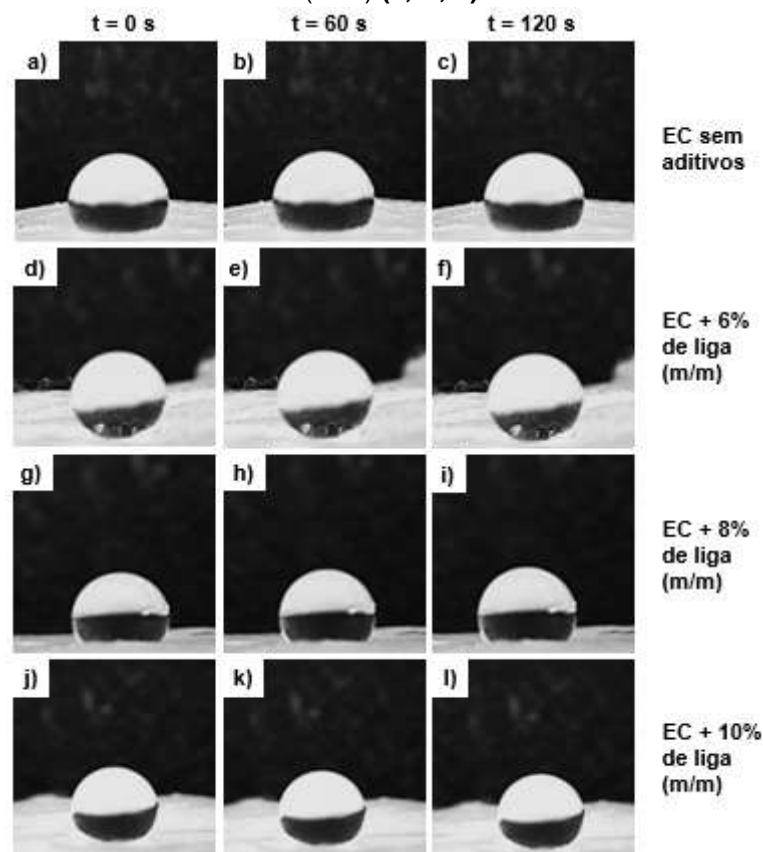
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

5.6 Ângulo de contato

A análise do ângulo de contato com a água permite determinar a natureza hidrofílica ou hidrofóbica de uma superfície. Ângulos menores que 90° indicam que a superfície é hidrofílica, enquanto ângulos maiores que 90° correspondem a uma superfície hidrofóbica. Superfícies com maior afinidade pela água tendem a fazer com que a gota se espalhe sobre elas, enquanto em superfícies com pouca afinidade com a água, a gota não se espalha, formando uma esfera (SONG & FAN, 2021).

A Figura 23 representa as imagens obtidas na avaliação do ângulo de contato para superfície das membranas de etilcelulose eletrofiadas sem aditivos e com incorporação da liga semicondutora nas concentrações de 6% (m/m), 8% (m/m) e 10% (m/m), nos tempos 0, 60 e 120 segundos.

Figura 23. Imagens de ângulo de contato das membranas de etilcelulose eletrofiadas sem aditivos (A, B e C) e contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m) (D, E e F), 8% (m/m) (G, H e I) e 10% (m/m) (J, K, L).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Tabela 5 mostra os valores de ângulo de contato correspondente às imagens da Figura 23. Os resultados permitem observar que todos os filmes exibiram ângulos maiores

que 90°, indicando que não houve molhabilidade da superfície, o que atribui aos materiais um caráter altamente hidrofóbico. Além disso, nota-se que a adição de liga às membranas aumenta o ângulo de contato e, portanto, a hidrofobicidade do material, que pode ser atribuído à baixa solubilidade em água do selênio e do fósforo elementares (TIESSEN, 2008; WHO, 2003).

Tabela 5. Ângulos de contato da gota de água e a interface da superfície das membranas.

Tempo (segundos)	Ângulo de contato			
	EC sem aditivos	EC + 6% (m/m) de liga	EC + 8% (m/m) de liga	EC + 10% (m/m) de liga
0	112°	130°	120°	120°
60	111°	129°	118°	120°
120	109°	130°	118°	119°

Li et al. (2018) relataram ângulos de contato com a água superiores a 120° para membranas contendo o polímero etilcelulose. Wang et al. (2013) obtiveram resultados semelhantes, identificando ângulos de contato entre 138° e 151°. Neste sentido, os resultados alcançados neste trabalho estão em consonância com as informações presentes na literatura.

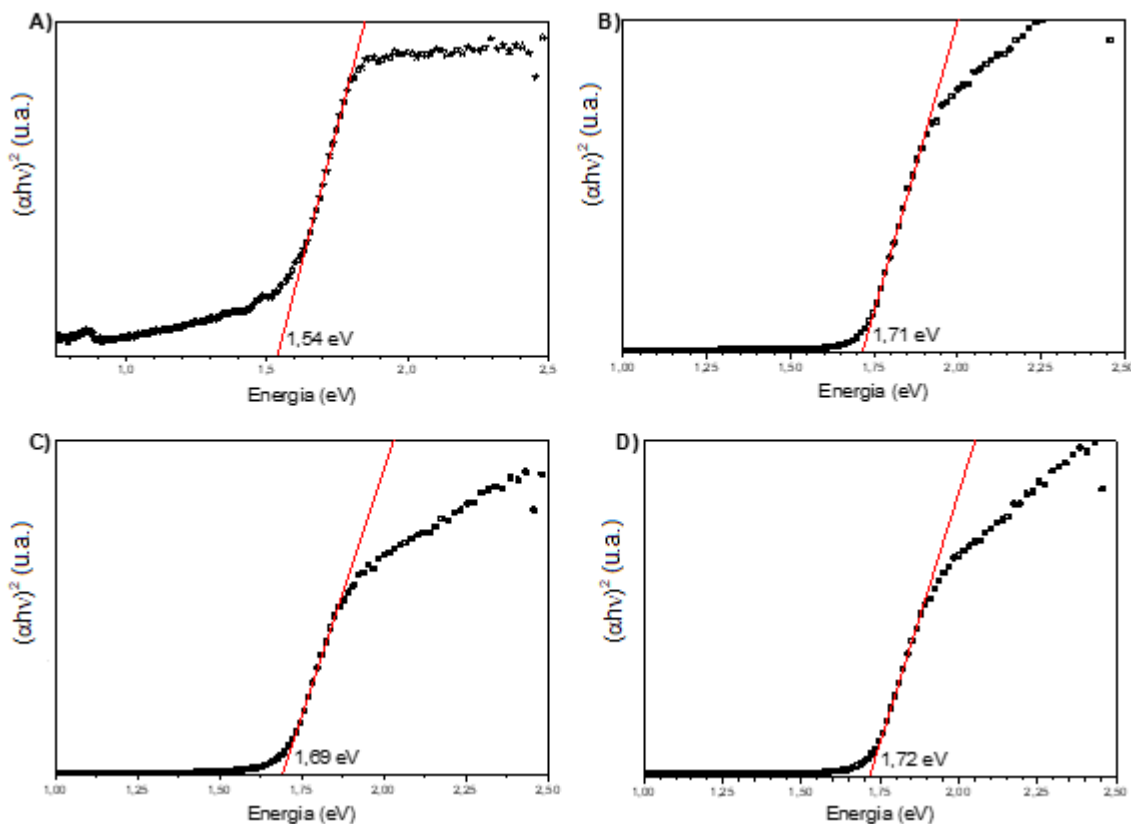
5.7 Espectroscopia Fotoacústica (EFA)

A Espectroscopia Fotoacústica (EFA) é uma técnica analítica que faz uso dos princípios da espectroscopia óptica e da detecção fotoacústica permitindo investigar as propriedades de absorção óptica dos materiais. Nessa abordagem, a amostra é exposta a um feixe de luz modulado em uma frequência específica e, ao absorver esta radiação, ocorrem variações de pressão e temperatura propiciando a formação de ondas acústicas, que serão detectadas por um sensor (MAIA et al., 2015).

Neste trabalho, foi realizada a determinação do gap óptico (E_g) através da EFA, empregando o método de McLean (1960) para análise da banda de absorção. Os resultados das medidas estão apresentados na Figura 24, onde é possível visualizar que a liga de selênio-fósforo possui um gap direto localizado em $E_g = 1,54$ eV, correspondendo a $\lambda = 805$ nm, situando-se na região do infravermelho próximo. As membranas de etilcelulose contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m), 8% (m/m) e 10% (m/m) apresentaram *gap* óptico de 1,71 eV ($\lambda = 725$ nm), 1,69 ($\lambda = 734$ nm) eV e 1,72 eV ($\lambda = 721$ nm), respectivamente, demonstrando que a incorporação da liga de selênio-fósforo em uma

matriz polimérica resulta na formação de um material que possui propriedades de um semicondutor, com potencial de aplicação em fotocatalise.

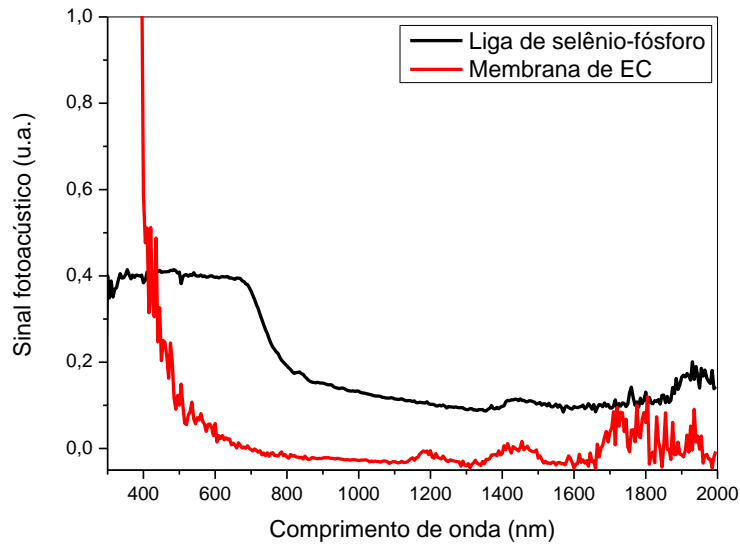
Figura 24. Medidas de EFA para a liga de selênio-fósforo (A) e membranas de etilcelulose contendo a liga de selênio-fósforo nas concentrações de 6% (m/m) (B), 8% (m/m) (C) e 10% (m/m) (D).



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Somado a isso, a Figura 25 apresenta o gráfico de absorção óptica da membrana de etilcelulose em comparação com a liga de selênio-fósforo, em função do comprimento de onda, onde é possível observar que a região máxima de absorção da liga semicondutora está situada na região do infravermelho próximo, enquanto a membrana etilcelulose não apresenta absorção significativa nesta região.

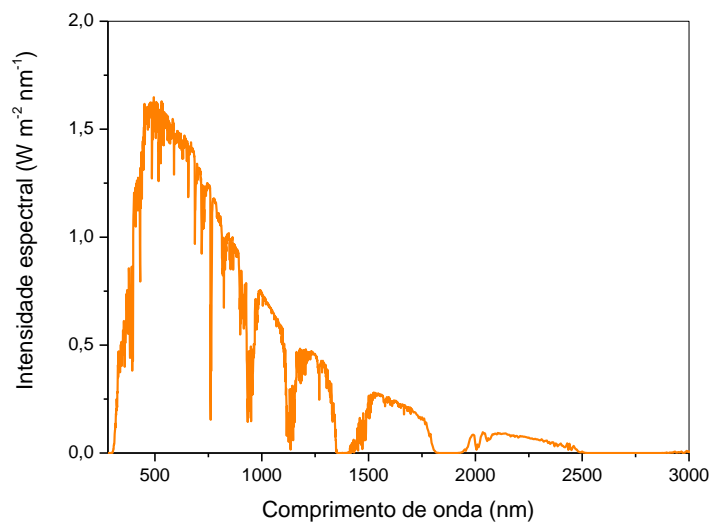
Figura 25. Espectro de absorção óptica da liga de selênio-fósforo e membrana de etilcelulose sem aditivos.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Com o objetivo de aplicação em fotocatalise, é de interesse obter semicondutores com capacidade de absorção na região do visível e infravermelho próximo. Essa abordagem é motivada pelo fato de que o espectro típico da luz solar é composto por aproximadamente 47% de luz visível, 2% de raios ultravioleta e, principalmente, 51% de radiação infravermelha, evidenciando um elevado potencial de fornecimento de energia nesta região do espectro eletromagnético (LIU et al., 2019). A Figura 26 apresenta a distribuição de energia do espectro solar.

Figura 26. Distribuição de energia do espectro solar (AM 1.5 Espectro Global).



Fonte: PV Education (2023).

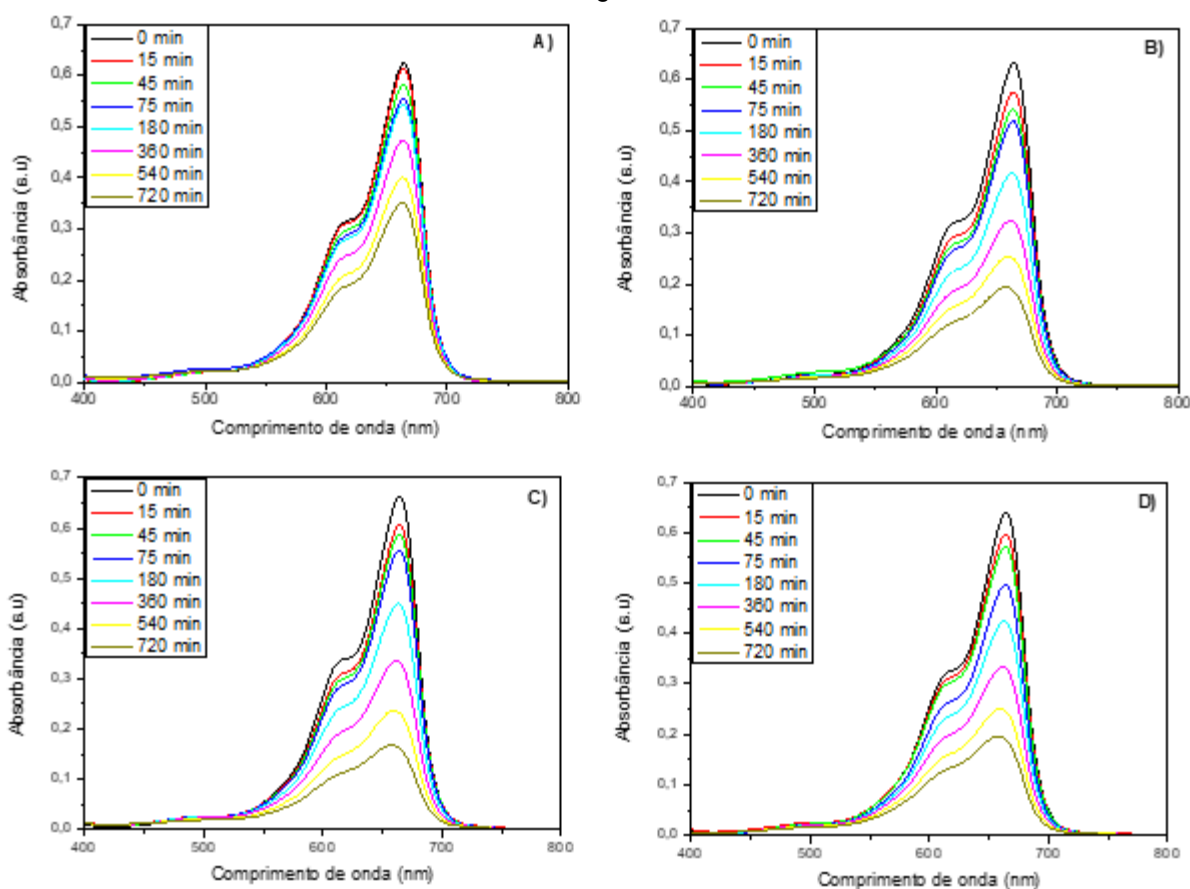
Além disso, um *gap* óptico elevado requer mais energia absorvida para propiciar a geração de elétrons, sendo assim, quanto menor o *band gap* (E_g), melhor é a capacidade

de absorção da luz solar, minimizando os efeitos de recombinação (KOE et al., 2020). Sendo assim, considera-se que o resultado obtido foi satisfatório, de acordo com os objetivos propostos para o estudo.

5.8 Atividade fotocatalítica

A atividade catalítica das membranas de etilcelulose eletrofiadas com diferentes concentrações da liga semicondutora foi avaliada frente ao corante azul de metileno. Foi realizado o acompanhamento da degradação do azul de metileno, monitorando a banda em 665 nm, nos intervalos de tempo de 0, 15, 45, 75, 180, 360, 540 e 720 minutos, conforme pode ser visualizado na Figura 27. Em contrapartida, foi realizado um teste em branco, empregando apenas o corante e o aparato de fotodegradação, para verificar a susceptibilidade de degradação natural do mesmo, na ausência do fotocatalisador.

Figura 27. Avaliação da atividade fotocatalítica das membranas. **A)** Teste em branco. **B)** Membrana contendo 6% (m/m) da liga; **C)** Membrana contendo 8% (m/m) da liga; **D)** Membrana contendo 6% (m/m) da liga.



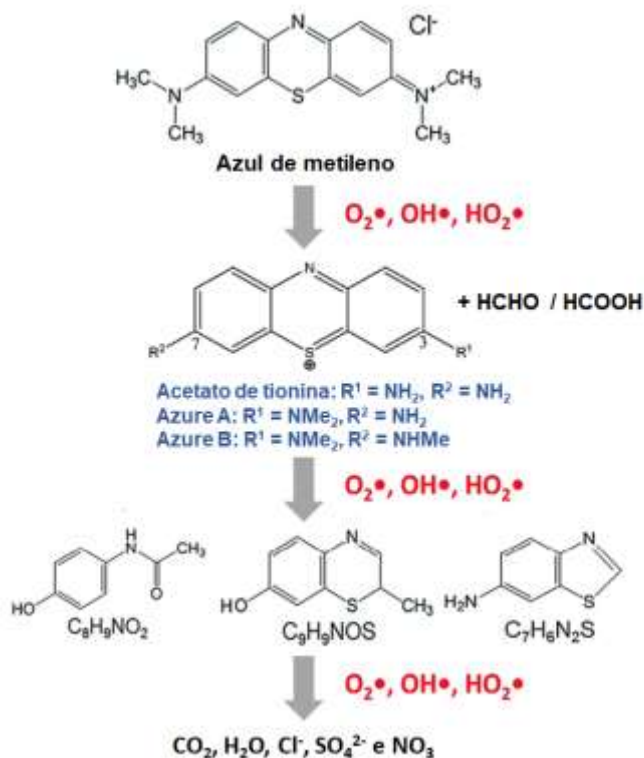
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os espectros de absorção no UV-Vis avaliados ao longo do tempo, de acordo com a Figura 27, indicam um aumento na degradação aparente do corante na presença do

fotocatalisador, quando comparado com o teste em branco, que pode ser visualizado pela diminuição da absorvância da solução no tempo final.

De forma geral, os principais subprodutos da fotodegradação do azul de metileno são H₂O e CO₂ e a conversão de heteroátomos N, Cl, S em íons nitratos, cloretos, amônio e sulfatos (KHAN et al., 2022). A Figura 28 ilustra o mecanismo proposto para a fotodegradação do azul de metileno.

Figura 28. Mecanismo proposto para a fotodegradação do azul de metileno.



Fonte: Adaptado de Khan et al. (2022).

Neste sentido, a diminuição da intensidade do pico máximo de absorvância ($\lambda_{m\acute{a}x}$) em 665 nm indica a remoção do grupo cromóforo em solução e, uma vez que não é observado o deslocamento do $\lambda_{m\acute{a}x}$, tampouco o surgimento de novos picos nos espectros de UV-Vis, sugere-se que a degradação ocorreu sem a formação de produtos intermediários.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para a cinética de degradação, onde verificou-se que a fotodegradação do azul de metileno segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood para um mecanismo de pseudo primeira ordem, que pode ser expresso pela Equação 3, no qual k corresponde à taxa de degradação.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

Equação 3

Onde C_0 e C correspondem às concentrações inicial e final do azul de metileno em solução, respectivamente; k à constante de velocidade de pseudo primeira ordem e t é o tempo, em minutos.

Tabela 6. Cinética de degradação do azul de metileno seguindo o mecanismo de pseudo primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood.

Condição	Equação da reta	Taxa de degradação (min^{-1})	Coefficiente de correlação de Pearson (R^2)
Teste em branco	$y = 0,0008x + 0,0222$	$k = 0,0008$	0,9900
EC + 6% (m/m) de liga	$y = 0,0016x + 0,0711$	$k = 0,0016$	0,9928
EC + 8% (m/m) de liga	$y = 0,0019x + 0,0325$	$k = 0,0019$	0,9981
EC + 10% (m/m) de liga	$y = 0,0017x + 0,0651$	$k = 0,0017$	0,9905

Conforme pode ser observado na Tabela 6, o coeficiente de correção de Pearson indica que há uma correlação satisfatória entre os dados demonstrando um comportamento linear. Portanto, pode-se concluir que o modelo de Langmuir-Hinshelwood é adequado para a reação de degradação do azul de metileno na presença da liga semicondutora de selênio-fósforo quando catalisada pela luz. Além disso, observa-se um aumento da taxa de degradação da solução na presença do fotocatalisador, em comparação com o teste em branco, sendo a membrana de etilcelulose contendo 8% (m/m) de liga a melhor condição de degradação obtida.

Os resultados quantitativos para o ensaio de atividade fotocatalítica estão demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7. Percentual de degradação do azul de metileno.

Tempo (minutos)	Percentual de degradação (%)			
	Teste em branco	EC + 6% (m/m) de liga	EC + 8% (m/m) de liga	EC + 10% (m/m) de liga
0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	1,9	9,2	8,6	6,9
45	6,9	14,5	11,6	10,9
75	11,4	18,2	16,4	22,7
180	14,6	34,6	32,7	34,1
360	24,3	49,4	49,9	48,8
540	36,2	60,8	65,3	62,0
720	44,2	70,8	76,0	70,8

Conforme pode ser observado na Tabela 7, no teste em branco, o azul de metileno foi susceptível a degradação de até 44,1%, enquanto as membranas eletrofiadas com a

liga semicondutora nas concentrações de 6% (m/m), 8% (m/m) e 10% (m/m) apresentaram degradação de até 70,8, 76,0 e 70,8%, respectivamente. O resultado permitiu uma melhoria na eficiência de degradação do azul de metileno em cerca de 30%. Contudo, não foram observadas diferenças nos resultados obtidos para as diferentes concentrações da liga semicondutora.

De acordo com Klaewkla et al. (2011), o processo de catálise heterogênea envolve diferentes etapas e reações, dentre os quais, a difusão e adsorção dos reagentes na superfície do catalisador são fundamentais para a eficiência catalítica. No entanto, as membranas de etilcelulose eletrofiadas com a liga semicondutora apresentaram caráter altamente hidrofóbico, conforme visualizado no teste de ângulo de contato, podendo estas apresentar dificuldade em dispersar uniformemente a água em sistemas aquosos, impactando na interação com os sítios ativos (liga semicondutora). Neste sentido, a eficiência catalítica do material possivelmente será aumentada com o emprego de aditivos que possam aumentar a hidrofiliabilidade das membranas formadas.

6. CONCLUSÃO

A obtenção de membranas poliméricas de etilcelulose incorporadas com a liga de selênio-fósforo por meio da técnica de eletrofiação mostrou-se eficaz, propiciando a formação de fibras uniformes, em escala nanométrica, com diâmetro médio entre 442 a 478 nm. Ademais, as análises de caracterização físico-química (TGA, DSC, FTIR, DRX, Ângulo de contato e EFA) permitem inferir que as membranas de etilcelulose apresentaram modificações de suas propriedades, ao adicionar a liga semicondutora, em comparação com a membrana sem aditivos (pura), conferindo a elas características desse material. Dentre essas características, pode-se citar o aumento no grau de cristalinidade, influência na temperatura de degradação e aumento da entalpia de fusão.

A utilização da etilcelulose como matriz polimérica permitiu o seu emprego como suporte para a liga semicondutora nas concentrações de 6% (m/m), 8% (m/m) e 10% (m/m), com *gap* óptico situado na região do infravermelho próximo, propiciando a degradação de até 76% do corante azul de metileno, sob exposição luminosa durante 720 minutos. Foi evidenciado que a cinética de degradação segue o mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood para pseudo primeira ordem. Posto isto, a atividade fotocatalítica das membranas demonstrou potencial para ser aplicada na fotodegradação de poluentes orgânicos.

Contudo, é importante observar que a pesquisa acerca da liga de selênio-fósforo (80:20) para fins de fotocatalise encontra-se em estágios iniciais. O efeito da atividade catalítica da liga semicondutora pode variar de acordo com as condições experimentais utilizadas e com o incremento de aditivos em sua produção. Portanto, é necessário continuar a investigação para aprofundar a compreensão das propriedades e do potencial dessas ligas em aplicações fotocatalíticas abrangentes.

REFERÊNCIAS

AHMADI, P. et al. Development of ethyl cellulose-based formulations: A perspective on the novel technical methods. **Food Reviews International**, v. 38, n. 4, p. 685-732, 2022.

AKERDI, A. G.; BAHRAMI, S. H. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103283, 2019.

AMETA, R. et al. Photocatalysis. In: **Advanced oxidation processes for waste water treatment**. Academic Press, 2018. p. 135-175.

AMINORROAYA YAMINI, S.; PATTERSON, V.; SANTOS, R. Band-gap nonlinearity in lead chalcogenide (PbQ, Q= Te, Se, S) alloys. **ACS omega**, v. 2, n. 7, p. 3417-3423, 2017.

ANERO, M. L. A.; MONTALLANA, A. D. S.; VASQUEZ, M. R. Fabrication of electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibers loaded with zinc oxide particles. **Results in Physics**, p. 104223, 2021.

ANSARI, S. A.; CHO, M. H. Highly visible light responsive, narrow band gap TiO₂ nanoparticles modified by elemental red phosphorus for photocatalysis and photoelectrochemical applications. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 25405, 2016.

ANTUNES, L. R. et al. Electrospun poly (lactic acid) (PLA)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) nanofibers for the controlled release of cilostazol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 333-342, 2021.

ARAÚJO, K. S. de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.

BAFEKRY, A. et al. Semiconducting chalcogenide alloys based on the (Ge, Sn, Pb)(S, Se, Te) formula with outstanding properties: a first-principles calculation study. **ACS omega**, v. 6, n. 14, p. 9433-9441, 2021.

BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M.; Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, 124, 2007, p. 133-148.

BASTA, A. H. et al. Liquid crystal behavior of cellulose nanoparticles-ethyl cellulose composites: Preparation, characterization, and rheology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 12, p. 50067, 2021.

BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, p. 661-675, 2019.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 3rd edn, Artliber, São Paulo, p. 448, 2017.

CORRADINI, E. et al. Preparation of polymeric mats through electrospinning for technological uses. In: **Recent Advances in Complex Functional Materials**. Springer, Cham, 2017. p. 83-128.

COSTA, G. CANGERANA, F. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, Jundiaí, p. 63-84, out. 2016.

DABHANE, H. et al. Phytogenic synthesis of gold nanoparticles and applications for removal of methylene blue dye: A review. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 3, p. 160-171, 2021.

DARIANI, R. S. et al. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. **Optik**, v. 127, n. 18, p. 7143-7154, 2016.

DAVIDOVICH-PINHAS, M.; BARBUT, S.; MARANGONI, A. G. Physical structure and thermal behavior of ethylcellulose. **Cellulose**, v. 21, p. 3243-3255, 2014.

DING, Bin; WANG, Xianfeng; YU, Jianyong (Ed.). **Electrospinning: nanofabrication and applications**. William Andrew, 2018.

FERREIRA W. M. et al. Corantes: Uma Abordagem com Enfoque Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) usando Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova na Escola**, 2018.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N.. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

GADISA, B. T.; APPIAH-NTIAMOAH, R.; KIM, H.. In-situ derived hierarchical ZnO/Zn-C nanofiber with high photocatalytic activity and recyclability under solar light. **Applied Surface Science**, v. 491, p. 350-359, 2019.

GARÇÃO, M. I. L.; TESSARO, A. L.; GRACETTO, A. C. Estudos de adsorção de azul de metileno em algodão. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 16499-16507, 2021.

GHOSAL, K. et al. Electrospinning over solvent casting: tuning of mechanical properties of membranes. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2018.

GOSWAMI, D. Y., 1997, A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes, **Journal of Solar Energy Engineerig**, vol. 119, pp. 101 -107.

GUGULOTHU, D. et al. Fabrication of nanofibers: electrospinning and non-electrospinning techniques. **Handbook of nanofibers**, p. 45-77, 2019.

GUO, J. et al. Ag₃PO₄/In(OH)₃ composite photocatalysts with adjustable surface-electric property for efficient photodegradation of organic dyes under simulated solar-light irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 34, p. 17716-17724, 2013.

HASSANIEN, R. et al. Eco-friendly approach to synthesize selenium nanoparticles: Photocatalytic degradation of sunset yellow azo dye and anticancer activity. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 31, p. 9018-9026, 2019.

HAYNES, W. M.; BRUNO, T. J.; LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 95th ed. Routledge: CRC Press/Taylor and Francis, 2014.

HUANG, H. et al. Two-dimensional alloyed transition metal dichalcogenide nanosheets: Synthesis and applications. **Chinese Chemical Letters**, 2021.

IOELOVICH, M. Ya; VEVERIS, G. P. Determination of cellulose crystallinity by X-ray diffraction method. **J. Wood Chemistry**, v. 5, p. 72-80, 1987.

ISAI, K. A.; SHRIVASTAVA, V. S. Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2% Fe-ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol-gel method: a comparative study. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1-11, 2019.

KANG, S. et al. Chalcogenide glass for thermoelectric application. **Journal of Non-Crystalline Solids: X**, p. 100111, 2022.

KATAOKA, F. P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

KHAN, I. et al. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.

KHANDSUREN, B.; PROKISCH, J. Preparation of red and grey elemental selenium for food fortification. **Acta Alimentaria**, v. 50, n. 2, p. 289-298, 2021.

KLAEWKLA, R.; AREND, M.; HOELDERICH, W. F. A review of mass transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic systems. **Rijeka: INTECH Open Access Publisher**, 2011.

KOE, W. S. et al. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 2522-2565, 2020.

KUMAR, R. et al. Enhanced visible-light photodegradation of organic pollutants by surface plasmon resonance supported Ag/ZnO heterostructures. **Journal of Materials Research**, v. 38, n. 2, p. 557-570, 2023.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, v. 4, n. 2, p. 309-325, 2008.

LAI, H. L.; PITT, K.; CRAIG, D. QM. Characterisation of the thermal properties of ethylcellulose using differential scanning and quasi-isothermal calorimetric approaches. **International journal of pharmaceuticals**, v. 386, n. 1-2, p. 178-184, 2010.

LI, Z. et al. Fabrication of a blood compatible composite membrane from chitosan nanoparticles, ethyl cellulose and bacterial cellulose sulfate. **RSC advances**, v. 8, n. 55, p. 31322-31330, 2018.

- LIANG, J. et al. Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 10, p. 2983-2990, 2019.
- LIN, L. et al. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO₂ nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. **Chemosphere**, v. 220, p. 921-929, 2019.
- LIU, Y. et al. Unraveling sunlight by transparent organic semiconductors toward photovoltaic and photosynthesis. **ACS nano**, v. 13, n. 2, p. 1071-1077, 2019.
- LURAGHI, A.; PERI, F.; MORONI, L. Electrospinning for drug delivery applications: A review. **Journal of Controlled release**, v. 334, p. 463-484, 2021.
- MAIA, R. N. A. et al. Determination of thermal diffusivity and optical gap of an amorphous P₂₀Se₈₀ alloy through photoacoustic measurements. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 426, p. 43-46, 2015.
- MANTILAKA, P. G. et al. Photocatalytic activity of electrospun MgO nanofibres: synthesis, characterization, and applications. **Materials Research Bulletin**, v. 99, p. 204-210, 2018.
- MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, p. 561-571, 2017.
- MCLEAN, T. P., Progress in Semiconductors, Second Edition, Vol. 5, **John Wiley**, New York, 1960.
- MERCANTE, L. A. et al. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. **Química Nova**, v. 44, p. 717-736, 2021.
- MISHRA, S. et al. Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on chalcogenide glassy alloy thin films. **Engineered Science**, v. 15, p. 138-147, 2021.
- MOHAMMADYARI, P.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Supporting of mixed ZnS–NiS semiconductors onto clinoptilolite nano-particles to improve its activity in photodegradation of 2-nitrotoluene. **Rsc Advances**, v. 5, n. 92, p. 75300-75310, 2015.
- MURTAZA, G. Ethylcellulose microparticles: A review. **Acta Pol Pharm**, v. 69, n. 1, p. 11-22, 2012.
- NEMATOLLAHI, R. et al. Experimental and theoretical studies on the synergistic effect of P and Se co-doped g-C₃N₄ loaded with Ag nanoparticles as an affective photocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 369, p. 120387, 2023.
- NIE, L.; ZHANG, Q. Recent progress in crystalline metal chalcogenides as efficient photocatalysts for organic pollutant degradation. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 12, p. 1953-1962, 2017.

NIU, B. et al. Electrospinning of zein-ethyl cellulose hybrid nanofibers with improved water resistance for food preservation. **International journal of biological macromolecules**, v. 142, p. 592-599, 2020.

OLIVEIRA, E. C. et al. Structural, vibrational and optical studies on an amorphous $\text{Se}_{90}\text{P}_{10}$ alloy produced by mechanical alloying. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 11, p. 115802, 2012.

OLIVEIRA, L. G. et al. (2020). Uma Revisão do Uso de Processos Oxidativos Avançados para Descoloração de Águas Residuais de Efluentes. **Revista Processos Químicos**, 13(26), 105-112.

PALMA, T. L. et al. Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS/TiO_2 nanocomposites produced by green synthesis. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 17, p. 2013-2031, 2020.

PARK, J. Y.; HAN, S. W.; LEE, I. H. Preparation of electrospun porous ethyl cellulose fiber by THF/DMAc binary solvent system. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 6, p. 1002-1008, 2007.

PARVULESCU, V. et al. Immobilization of semiconductor photocatalysts. In: **Handbook of smart photocatalytic materials**. Elsevier, 2020. p. 103-140. PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M.; Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, 48, 2002, p. 1047-1060.

PV Education. **Standard Solar Spectra**. Disponível em: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>. Acesso em: 29 de julho de 2023.

RAFIQ, A. et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 97, p. 111-128, 2021.

RAO, M. C. et al. Physical Properties and Applications of Chalcogenide Glasses-A Brief Study. **IJAPBC, ISSN**, v. 2, n. 2, p. 2277-4688, 2013.

ROCKAFELLOW, E. M. et al. Selenium-modified TiO_2 and its impact on photocatalysis. **Langmuir**, v. 26, n. 24, p. 19052-19059, 2010.

ROSENBERGER, A. G. et al. Use of experimental design to obtain polymeric microfibers with carbon nanotubes. **Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science**, v. 6, n. 3, p. 115-126, 2020.

SEDDIQLI, H. et al. Cellulose and its derivatives: Towards biomedical applications. **Cellulose**, v. 28, n. 4, p. 1893-1931, 2021.

SHEN, Z. et al. Crystalline phosphorus fibers: controllable synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity. **Nanoscale**, v. 6, n. 23, p. 14163-14167, 2014.

SHPORTKO, K. et al. Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous Ge-As-Se and Ge-Sb-Te chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy. **Optical Materials**, v. 73, p. 489-496, 2017.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7th ed. John Wiley & Sons, 2005.

SINGH, H. Effects of additives on structural and optical properties of selenium thin films. **Int. J. Comput. Sci. Eng**, v. 7, n. 2, p. 549-552, 2019.

SONG, J. W.; FAN, L. W. Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer. **Advances in colloid and interface science**, v. 288, p. 102339, 2021.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials. **Research: Oficial Journal of Cast**, v. 2019, 2019.

TEIXEIRA, S. et al. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly (vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497-504, 2016.

TIESSEN, H. Phosphorus in the global environment. In: **The ecophysiology of plant-phosphorus interactions**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008. P. 1-7.

VAYA, D.; SUROLIA, P. K. Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101128, 2020.

XIE, W.; LI, R.; XU, Q. Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO₂ under visible light irradiation. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 8752, 2018.

WANG, H. et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178-214, 2022.

WANG, X. et al. Fabrication and morphological control of electrospun ethyl cellulose nanofibers. In: **The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems**. IEEE, 2013. p. 324-327.

WHO et al. Selenium in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. **World Health Organization**, 2003.

ZARE, E. N. et al. An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants. **Chemosphere**, v. 280, p. 130907, 2021.

ZHANG, H. et al. Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials (≤ 2.1 eV) for Solar Water Splitting. **Catalysts**, v. 13, n. 4, p. 728, 2023.

ZHU, D.; ZHOU, Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, p. 100255, 2019.