



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

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM DIÓXIDO
DE TITÂNIO E ÓXIDO DE FERRO PARA FOTOCATÁLISE DE
CORANTE**

Fabiana da Silva Lima

Toledo – PR

2020

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

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM DIÓXIDO
DE TITÂNIO E ÓXIDO DE FERRO PARA FOTOCATÁLISE DE
CORANTE**

Fabiana da Silva Lima

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

Orientadora: Josiane Caetano Dragunski

**Toledo – PR
2020**

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

Lima, Fabiana da Silva

Membranas poliméricas incorporadas com dióxido de titânio e óxido de ferro para fotocatálise de corante / Fabiana da Silva Lima; orientador(a), Josiane Caetano Dragunski, 2020.

66 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

1. Eletrofiliação de polímero. 2. Semicondutores. 3. Fotocatálise Heterogênea. 4. Corante Reactive Red. I. Dragunski, Josiane Caetano. II. Título.


FABIANA DA SILVA LIMA

Membranas poliméricas incorporadas com dióxido de titânio e óxido de ferro para fotocatalise de corante

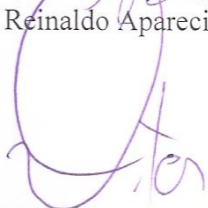
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química, área de concentração em Química, APROVADA pela seguinte banca examinadora:



Orientadora – Profa. Dra. Josiane Caetano Dragunski (Unioeste)



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti (Unioeste)



Prof. Dr. Vitor Cinque de Almeida (UEM)

Toledo, 06 de março de 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida, minha saúde e por todos os desafios que encontrei durante esses dois anos, pois foram fundamentais para aumentar o meu desejo de concluir essa etapa da vida acadêmica com alegria e orgulho.

Pela minha família, pais Donizete Aparecido de Lima e Josefa da Silva Lima e minha irmã Flavia da Silva Lima. Vocês sempre foram motivadores das minhas conquistas.

Pela família que formei. Meu esposo Antonio João Vanoni Cardoso e meu lindo filho João Mateus Lima Cardoso. Meu amor obrigada por querer caminhar comigo em direção ao meu objetivo. A sua parceria e generosidade foram fundamentais para minha persistência. Meu filho você é o meu pontinho de luz e minha esperança. Comecei a querer muito mais da vida depois que você nasceu.

Pela vida e saúde da minha linda orientadora Josiane Caetano. Professora obrigada por ser razão nos momentos de aflição e por todos os ensinamentos. Que felicidade ter podido realizar esse trabalho com você. Levarei-te para sempre no meu coração. Muita vida e sucesso para você.

Agradeço aos professores Douglas Dragunski, Reinaldo Baricatti e Guilherme Bessegato por todas as contribuições feitas durante todo o trabalho. É lindo ver o compromisso e o amor com que desempenham essa profissão.

As queridas Andressa Rosenberger e Alessandra Ruiz Medeiros pela parceria diária. Foi muito bom dividir todas as dúvidas e incertezas do trabalho e da vida com vocês, ficou tudo mais leve.

A todos que fazem parte do laboratório GIPeFEA em especial a Janice, a Gabriela e novamente a Andressa por me receberem no laboratório com tanta disponibilidade e carinho.

A todos os meus colegas de Mestrado por toda troca de experiências durante as nossas aulas. Que tenhamos todos nós muito sucesso na vida.

E a todos os professores do PPGQUI por serem tão disponíveis a ajudar e a compartilhar o conhecimento.

SUMÁRIO

1. Introdução geral.....	14
2. Obletivos.....	16
3. Revisão Bibliográfica.....	17
3.1. Corantes Têxteis	17
3.3. Tratamentos de Efluentes Têxteis	18
3.4. Fotocatálise Heterogênea.....	19
3.5. Semicondutores: Dióxido de Titânio e Óxido de Ferro	20
3.6. Eletrofiação de Polímeros.....	22
ARTIGO	25
Resumo.....	25
Abstract.....	27
1. Introdução.....	29
2. Experimental.....	31
2.1. Material.....	31
2.2. Preparo das membranas poliméricas:.....	31
2.3. Estudo da atividade fotocatalítica	31
2.4. Curva Analítica do corante Vermelho BF-4B	32
2.5. Planejamento Experimental	32
3. Caracterização da membrana polimérica	33
4. Resultados e Discussão.....	35
4.1. Obtenção da membrana	35
4.2. Caracterização da membrana polimérica.....	38
4.3. Caracterização da membrana após tratamento básico	47
4.4. Estudos de durabilidade da membrana.....	53
4.5. Comparação entre semicondutores	55
5. Conclusão.....	58
6. Referências.....	59
ANEXO	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais do planejamento experimental.....	32
Tabela 2 – Matriz do planejamento experimental 2^2	36
Tabela 3 - Tabela de efeitos para a resposta de porcentagem da concentração de corante	37
Tabela 4 - Temperaturas e calores envolvidos na fusão e na cristalização das membranas poliméricas.....	42
Tabela 5 - Porcentagens de cristalinidade calculadas para os picos de fusão das membranas poliméricas.....	42
Tabela 6 - Temperaturas e calores envolvidos na fusão e na cristalização das membranas poliméricas com e sem tratamento.....	51
Tabela 7 - Porcentagens de cristalinidade calculadas para os picos de fusão das membranas poliméricas com e sem tratamento.....	51
Tabela 8 - Valores cinéticos obtidos a partir da degradação fotocatalítica do corante Vermelho Reativo BF-4B	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Molecular do Corante Reactive Red 195. Fonte: (1).....	17
Figura 2: Esquema de um sistema fotocatalítico. Fonte: (2).....	20
Figura 3: Esquema de um eletrofiador. Fonte: (3).....	22
Figura 4: Estrutura do PLA. Fonte: (4).....	23
Figura 5: Estrutura do PBAT. Fonte: (4).....	23
Figura 6: Estudo de degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B (35 mg/L) para as membranas poliméricas de Ecovio®: pura; incorporada e a fotólise do corante em pH 7.....	35
Figura 7: Gráficos de superfície para relação de TiO ₂ -R e OFM.....	37
Figura 8: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas de Ecovio®(a)Ecovio® puro; (b) com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM; (c) com 10% TiO ₂ -R e (d) com 1% OFM. Todas apresentam ampliação de 20000x.....	38
Figura 9: Imagens das membranas: (a)Ecovio® com 1% de OFM (b)Ecovio® com 10% de TiO ₂ -R, (c)Ecovio® pura, (d)Ecovio® com 10% de TiO ₂ e 1% de OFM.....	39
Figura 10: Espectros vibracionais de FTIR das membranas de Ecovio® (a) com 1% de OFM; (b)com 10% de TiO ₂ -R; (c) com 10% de TiO ₂ -R + 1% de OFM e (d) pura.....	40
Figura 11: Termogramas de (a) aquecimento e (b) resfriamento para as membranas poliméricas de Ecovio® (a) pura; (b) com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM; (c) com 10% TiO ₂ -R e (d) com 1% OFM.....	41
Figura 12: Curva termogravimétrica (TGA) e derivada das curvas de degradação (DTGA) das membranas de Ecovio® (a) pura (b) com 10% de TiO ₂ -R, (c) com 1% de OFM e (d) com 10% de TiO ₂ -R+1% de OFM.....	43
Figura 13: Difrátogramas de Raios-X das amostras em pó de (a) TiO ₂ -R e (b)OFM e das membranas de Ecovio® (c) com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM; (d) com 10% TiO ₂ -R; (e) com 1% OFM e (f) pura.....	45
Figura 14: Imagens de ângulo de contato para a membrana de Ecovio®:(a)pura e (b)membrana de Ecovio® com 10% TiO ₂ -R e 1% OFM.....	46
Figura 15: Estudo da degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B (35 mg/L) para as membranas poliméricas de Ecovio® com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM seca e tratadas com NaOH 0,005 mol L ⁻¹ , 0,01 mol L ⁻¹ e 0,1 mol L ⁻¹	47

Figura 16: Espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a partir de reflectância atenuada (ATR) para as membranas poliméricas de Ecovio®, sendo (a) 10% TiO ₂ -R + 1% OFM com tratamento (b) 10% TiO ₂ -R + 1% OFM sem tratamento (c) pura com tratamento (d) pura sem tratamento.....	48
Figura 17: Curvas termogravimétricas (–) (TGA) e derivada das curvas de degradação (–) (DTGA) das membranas poliméricas de Ecovio® pura (a) sem tratamento; (b) com tratamento; e para as membranas poliméricas com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM (c) sem tratamento e (d) com tratamento.....	49
Figura 18: Termogramas de (a) aquecimento e (b) resfriamento para as membranas poliméricas de Ecovio® (–) pura com tratamento; (–) pura sem tratamento;(–) com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM com tratamento e(–) com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM sem tratamento.....	50
Figura 19: Difractogramas de Raios-X das amostras em pó de (a) TiO ₂ -R e (b) OFM; das membranas poliméricas de Ecovio® com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM (c) com tratamento; (d) sem tratamento; e das membranas poliméricas de Ecovio® pura (e) com tratamento e (f) sem tratamento.....	52
Figura 20: Imagens de ângulo de contato para a membrana de Ecovio®: (a) pura tratada e (b) membrana de Ecovio® com 10% TiO ₂ -R e 1% OFM tratada.....	53
Figura 21: Estudo da degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B (35 mg/L) para as membranas poliméricas de Ecovio® com 10% TiO ₂ -R + 1% OFM tratadas e reutilizadas.....	54
Figura 22: Estudo da degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B (35 mg/L) com a junção dos semicondutores imobilizados na membrana polimérica de Ecovio® tratada e não imobilizados sendo 1% OFM puro; 10% TiO ₂ -R puro e a mistura de 10% TiO ₂ -R + 1% OFM.....	56

MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE FERRO PARA FOTOCATALISE DE CORANTE

FABIANA DA SILVA LIMA

RESUMO

O aumento populacional e os novos hábitos da população resultaram em um acréscimo na quantidade de resíduos gerados e dispensados no meio ambiente, promovendo a poluição do ar, solo e água (5). Dentre os poluentes encontram-se os corantes têxteis, que apresentam características indesejáveis ao meio ambiente, mesmo em concentrações mínimas (6). Desta forma, este trabalho visa o emprego da fotocatalise heterogênea para a degradação do corante vermelho Reactive Red 195, comercialmente conhecido como Vermelho Reativo BF-4B, utilizando os semicondutores Dióxido de Titânio-rutilo (TiO_2 -R) e Óxido de ferro-magnetita (OFM) incorporados em uma membrana polimérica produzida com o polímero compostável e biodegradável comercialmente conhecido como Ecovio® (blenda polimérica composta por poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli (ácido lático) (PLA) obtida por eletrofiação. Os parâmetros para a eletrofiação das membranas poliméricas foram: distância entre a ponta da agulha capilar e o alvo coletor de 12 cm, taxa de vazão de 1 mL/h e diferença de potencial (ddp) de 14 kV. A temperatura para eletrofiação foi mantida em 22 °C e a umidade relativa do ar entre 35% e 45%. Para avaliar a melhor proporções de massas dos semicondutores TiO_2 -R/OFM, foi realizado um planejamento experimental 2^2 , usando como resposta a degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B. Os valores obtidos foram: 10% de TiO_2 -R, 1% de OFM e pH 7,0, com degradação de aproximadamente 64% em 24 horas. A membrana obtida foi caracterizada usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Difração de Raio-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ângulo de Contato. As análises mostraram que houve a incorporação dos semicondutores e que possivelmente os mesmos encontram-se no interior das membranas poliméricas. Além disso, as análises de MEV mostraram uma diminuição no diâmetro das fibras da membrana de Ecovio® puro de $0,9466 \pm 0,2490 \mu\text{m}$ para $0,6706 \pm 0,1447 \mu\text{m}$ nas fibras da membrana incorporada com os semicondutores TiO_2 -R/OFM. Com as medidas de ângulo de contato, obteve-se a informação de que a membrana incorporada apresentava superfície hidrófoba, com ângulo de aproximadamente $121,45 \pm 1,44^\circ$. Devido à hidrofobicidade da superfície da membrana polimérica e dos resultados anteriores, que mostraram que os semicondutores encontram-se possivelmente no interior das membranas, foi realizado um tratamento básico na mesma com uma solução de NaOH no intuito de tornar a membrana polimérica mais hidrofílica, melhorando o contato dos semicondutores com o meio reacional e conseqüentemente aumentando a eficiência catalítica do processo. Com o tratamento básico, a membrana passou a degradar 94,0% do corante em 24 horas. As membranas tratadas foram caracterizadas novamente pelas técnicas de MEV, FTIR, TGA, DSC e DRX. Os resultados obtidos foram semelhantes aos anteriores, entretanto, observou-se na técnica de DRX um aumento na intensidade dos picos da membrana polimérica indicando uma possível hidrólise básica nos polímeros deixando os semicondutores TiO_2 -R/OFM mais expostos e mudanças na molhabilidade da membrana, com ângulos de contato de aproximadamente $80,68 \pm 1,52^\circ$ após o tratamento com base. Foi avaliado também o potencial de reutilização da membrana polimérica incorporada e tratada, realizando um estudo com 4 ciclos de degradação. Como resultado obteve-se valores de degradação superiores a 80% após 24

horas em todos os experimentos de degradação. Após este estudo, realizou-se uma análise da cinética de degradação para o corante, que mostrou um modelo cinético de pseudo-primeira ordem o que mostra que o sistema depende da concentração da solução do corante Vermelho BF-4B. Desta forma, a membrana mostrou ser promissora para degradação do corante vermelho BF-4B, apresentado boa degradação, fácil remoção e reutilização da membrana.

Palavras chaves: Eletrofiliação, Semicondutores, Fotocatalise Heterogênea, Corante Reactive Red 195.

MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE FERRO PARA FOTOCATALISE DE CORANTE

FABIANA DA SILVA LIMA

ABSTRACT

The population growth and the new habits of the population result in an increase in the amount of waste generated and discharged in the environment, promoting air, soil and water pollution (6). Among the pollutants, textile dyes stand out, which have undesirable characteristics to the environment, even in minimal concentrations (7). Thus, this work aims to use heterogeneous photocatalysis for the degradation of Reactive 195 red dye, commercially known as Reactive Red BF-4B, using the semiconductors Titanium-rutile dioxide (TiO₂-R) and iron oxide-magnetite (OFM) incorporated in a polymeric membrane produced with the compostable and biodegradable polymer commercially known as Ecovio® (polymer blend composed of poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) and poly (lactic acid) (PLA) obtained by electrospinning. The parameters for the electrospinning of polymeric membranes were: distance between the tip of the capillary needle and the 12 cm collecting target, flow rate of 1 mL / h and potential difference (ddp) of 14 kV. The electrospinning temperature was maintained at 22 °C and the relative humidity between 35% and 45%. To evaluate the best mass proportions of the TiO₂-R / OFM semiconductors, an experimental design 2² was carried out, using as a response the degradation of the Reactive Red BF-4B dye. The values obtained were: 10% TiO₂-R, 1% OFM and pH 7.0, with degradation of approximately 64% in 24 hours. The obtained membrane was characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (DRX), Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared with Fourier Transform (FTIR) and Contact Angle. The analyzes showed that the semiconductors were incorporated and that they are possibly found inside the polymeric membranes. In addition, SEM analyzes showed a decrease in the fiber diameter of the pure Ecovio® membrane from 0.9466 ± 0.2490 μm to 0.6706 ± 0.1447 μm in the fibers of the membrane incorporated with the semiconductors TiO₂-R / OFM. With the contact angle measurements, the information was obtained that the incorporated membrane had a hydrophobic surface, with an angle of approximately 121.45 ± 1.44°. Due to the hydrophobicity of the polymeric membrane surface and the previous results, which showed that the semiconductors are possibly found inside the membranes, a basic treatment was carried out with a NaOH solution, in order to make the polymeric membrane more hydrophilic, improving the contact of semiconductors with the reaction medium and consequently increasing the catalytic efficiency of the process. With the basic treatment, the membrane started to degrade 94.0% of the dye in 24 hours. The treated membranes were characterized again by the techniques of SEM, FTIR, TGA, DSC and DRX. The results obtained were similar to the previous ones, however, it was observed in the XRD technique an increase in the intensity of the polymeric membrane peaks indicating a possible basic hydrolysis in the polymers leaving the TiO₂-R / OFM semiconductors more exposed and changes in the membrane wettability, with contact angles of approximately 80.68 ± 1.52° after treatment with base. The potential for reuse of

the incorporated and treated polymeric membrane was also evaluated, carrying out a study with 4 degradation cycles. As a result, degradation values greater than 80% were obtained after 24 hours in all degradation experiments. After this study, an analysis of the degradation kinetics for the dye was carried out, which showed a pseudo-first order kinetic model which shows that the system depends on the concentration of the BF-4B Red dye solution. Thus, the membrane showed promise for degradation of the red dye BF-4B, presenting good degradation, easy removal and reuse of the membrane.

Keywords: Electrospinning, Semiconductors, Heterogeneous Photocatalysis, Reactive Red 195 Dye.

1. INTRODUÇÃO GERAL

As limitações econômicas e ambientais do planeta e as mudanças tecnológicas de produtos e serviços são assuntos que impulsionam a ciência a encontrar formas de equilibrar o crescimento econômico e o bem estar humano. Porém a possibilidade de não haver água potável para o futuro se caracteriza como sendo uma das maiores ameaças ambientais vividas nos dias atuais (5).

O uso doméstico, agrícola e industrial são alguns exemplos de atividades humanas que resultam na poluição da água. De acordo com os dados do Ministério do Desenvolvimento Regional até 2018, no Brasil apenas 46,3% dos esgotos coletados são efetivamente tratados antes de serem dispensados nos rios e mares (7). Portanto os diferentes produtos para limpeza do lar com substâncias como os fosfatos são um grande problema, pois podem provocar a eutrofização dos corpos d'água. No uso agrícola, além de se ter um intenso consumo de água limpa para irrigação, os agrotóxicos utilizados são arrastados pelas chuvas contaminando águas subterrâneas e rios. Já na indústria, a utilização da água é bastante variada (refinação de petróleo, usinas de açúcar, laticínios, lavanderias, etc.) e geram efluentes que podem conter substâncias extremamente prejudiciais à saúde humana. Nesta perspectiva tem havido um grande interesse em pesquisar e desenvolver tecnologias que sejam capazes de remediar danos causados ao meio ambiente por hábitos contrários ao desenvolvimento sustentável (5,8,9).

Atualmente a indústria têxtil tem sido considerada um dos setores que mais contribuem para a poluição ambiental, isso ocorre, principalmente pela presença de corantes, que são responsáveis por formar efluentes complexos e com alta coloração. Estes por sua vez, não são passíveis de tratamento convencional como floculação, decantação e filtração. Para efluentes são necessários métodos mais avançados e efetivos para atingir um bom nível de qualidade ambiental (10). Os tratamentos biológicos são bastante utilizados, entretanto nem sempre os poluentes que compõem os efluentes são eliminados completamente e na maioria das vezes esse método depende de outras etapas com processos complementares. Portanto é necessário empregar métodos mais avançados e efetivos nesses casos para atingir um bom nível de qualidade ambiental (6,8,11).

Nesse sentido, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), pois possuem excelentes resultados na degradação de poluentes orgânicos. Além disso, esses processos possuem vantagens como a possibilidade de degradar poluentes de concentrações mínimas, inespecificidade, e não produzir resíduos secundários na maioria das suas aplicações. Um dos POAs mais utilizados é a fotocatalise heterogênea, que é um

sistema ambientalmente correto e envolve o uso de semicondutores para a produção de fortes agentes oxidantes e redutores a partir da incidência de luz ultra-violeta ou visível (12–14).

O semicondutor mais estudado na fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio (TiO_2) que possui características como ser quimicamente estável, de baixo custo, insolúvel em água e não tóxico. O TiO_2 é conhecido em três fases polimórficas, anatase, rutilo e broquita. O TiO_2 -anatase e o TiO_2 comercial (Degussa P-25) já foram amplamente estudados e confirmados como fotocatalíticos (15,16).

Entretanto dois fatores precisam ser melhorados na fotocatalise heterogênea. O primeiro é a recombinação de cargas na superfície do fotocatalisador, que pode inibir a eficiência desse sistema. Uma possível solução para esse problema é a combinação do TiO_2 com outro semicondutor de band gap diferente, como por exemplo os óxidos de ferro, para aumentar o tempo de vida do par e^-/h^+ . Estes são muito usados na fotocatalise heterogênea, pois apresenta um baixo custo, facilidade de sintetizar, boa biocompatibilidade e baixa citotoxicidade (17).

O segundo fator é a imobilização dos semicondutores para facilitar sua reutilização e remoção. Nesse sentido, se tornam interessantes estruturas de suporte com elevada área superficial, como membranas poliméricas obtidas por eletrofiliação, pois podem favorecer a fotocatalise, devido maior contato dos semicondutores com o meio reacional (13). Essa técnica é muito flexível, relativamente simples e apresenta grande potencial para ser aplicada no desenvolvimento de novas tecnologias pelo fato de produzir nanoestruturas com variadas geometrias de diferentes propriedades físicas e químicas. Para tanto é necessário na síntese dessas estruturas o controle de parâmetros ambientais como temperatura e umidade, parâmetros relacionados à solução polimérica como a porcentagem de polímero e o tipo de solvente e parâmetros de técnica como vazão, voltagem e distância da agulha ao coletor da solução (18,19).

Portanto, esse trabalho objetiva produzir uma membrana polimérica incorporada dos semicondutores dióxido de titânio- rutilo e óxido de ferro – magnetita para a fotocatalise do corante Reactive Red 195, que seja de fácil remoção do meio reacional e de possível reutilização.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Produzir membranas poliméricas eletrofiadas incorporadas com dióxido de titânio e óxido de ferro para fotocatalise do corante Reactive Red 195.

Objetivos Específicos

- Produzir membrana com incorporação do TiO_2 (rutilo) e Fe_3O_4 (magnetita), utilizando a técnica de eletrofiação;
- Caracterizar a membrana produzida por técnicas de MEV, FTIR, TGA, DSC, difratometria de raio X (DRX) e ângulo de contato;
- Avaliar a atividade catalítica da membrana para aplicação na fotocatalise do corante Reactive Red 195;
- Realizar estudos de reutilização da membrana.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corantes Têxteis

Os corantes utilizados até o século XIX eram todos de origem natural, derivados de moluscos, insetos, vegetais e outros tipos de matéria orgânica. Esses corantes tinham grande limitação na variedade de cores e na quantidade disponível (20).

Em 1856 o químico inglês William H. Perkin descobriu o primeiro corante sintético (malveína). Esse fator revolucionou a formulação e fabricação desse produto. A partir daí foi possível a síntese de uma grande quantidade de corantes, com maior variedade de cores, em escala industrial e com custo menor que os corantes naturais (8).

Dentre estes, destaca-se os corantes têxteis, que são compostos orgânicos usados com a finalidade de se colorir uma fibra têxtil. A eficiência na coloração depende de interações entre o corante e a fibra, portanto é necessário observar algumas especificidades como: características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação, custo e outras. Em uma indústria têxtil, a etapa de tingimento é uma das mais importantes no sucesso comercial dos produtos. Isso por que o consumidor final deseja um produto durável que resista a todas as situações cotidianas de usos sem nenhum prejuízo na cor. Desta forma, novos corantes surgem a cada ano (6,8,11,21). Um dos corantes utilizados na indústria têxtil é o Reactive Red 195 – RR195. A Figura 1 mostra a Estrutura do corante Reactive Red 195.

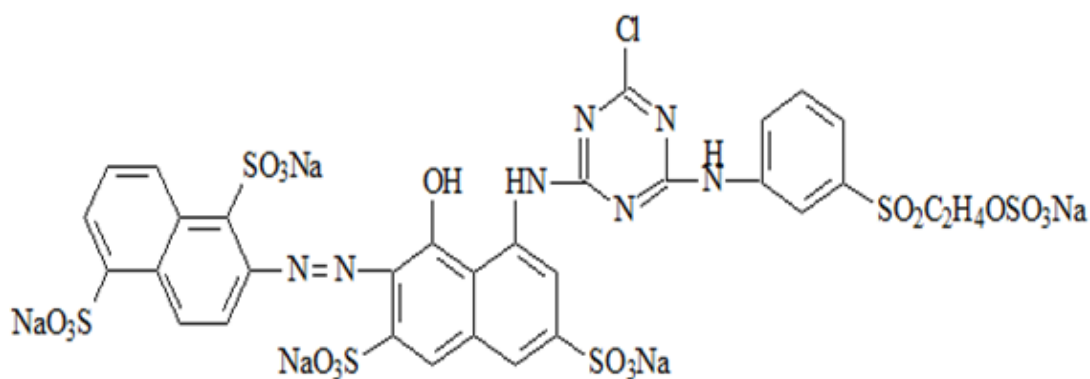


Figura 1: Estrutura Molecular do Corante Reactive Red 195. Fonte: (1)

O corante RR195, chamado comercialmente de Vermelho BF-4B possui massa molecular 1136,31 g.mol⁻¹, fórmula molecular C₃₁H₁₉N₇Na₅O₁₉S₆Cl, e faz parte de um grande grupo de corantes chamado azo. O nome “azo” vem de azote, termo francês para nitrogênio, que se derivou do grego “a” (não) e “zoe” (viver)(22).

O Grupo funcional que determina ser um corante azo é o $R-N=N-R'$. Essa função é chamada de grupo cromóforo e é a parte da estrutura da molécula responsável pela cor. O grupo cromóforo do corante Vermelho BF-4B se apresenta como um sistema conjugado o que facilita e expande a faixa de absorção de energia. Quando um grupo cromóforo recebe ou absorve energia, os elétrons se excitam a um nível de energia maior. Quando esses elétrons voltam ao nível fundamental a energia é emitida numa determinada cor. Essas substâncias são classificadas monoazo quando há uma ligação azo, diazo quando há duas ligações azo ou triazo quando há três ligações azo (6,23).

Apesar da vantagem em relação à ampla variedade de cores possíveis de se sintetizar, os corantes azo apresentam a desvantagem de originar por azorredução subprodutos bastante perigosos para os seres humanos e seres vivos em geral. São subprodutos com potencial mutagênico, carcinogênico, alergênicos e tóxicos como as duas aminas aromáticas que são formadas a partir da quebra da ligação $-N=N-$ (24). Vale ressaltar também que os problemas e a gravidade dos danos decorrentes de corantes estão necessariamente ligados ao tempo de exposição e contato com essas substâncias (21,25,26).

Para o meio ambiente o descarte inadequado dessas substâncias coloridas resulta em problemas estéticos causados pela mudança de cor das águas, dificuldade de penetração de luz solar o que pode acarretar em morte da vida aquática e contaminação de águas subterrâneas (25,27). Outro inconveniente dos corantes azo para o meio ambiente é a grande dificuldade de ocorrer uma mineralização natural, pois estes corantes são bastante resistentes a variações de pH e temperatura (28).

Devido os corantes azo apresentarem tamanho risco a saúde e ao meio ambiente eles estão deixando de serem produzidos por alguns fabricantes e apenas países menos desenvolvidos ainda não diminuíram ou cessaram completamente sua produção por causa do valor econômico desse produto (22). Sendo assim o grande desafio é aperfeiçoar as técnicas de tratamento dos efluentes com corantes que já são utilizadas ou ainda encontrar técnicas de tratamento melhores para essa categoria de poluente.

3.3. Tratamentos de Efluentes Têxteis

Nenhum método é globalmente utilizado para o tratamento de efluentes têxteis e isso certamente por causa das diferentes estruturas químicas desses compostos. Entretanto, podem-se dividir os métodos comumente utilizados como tratamentos físico-químicos e biológicos (6,10,29).

Tratamentos biológicos podem ser aeróbios e anaeróbios, ou seja, na presença ou ausência de oxigênio ou como uma terceira opção a combinação de ambos, isso dependerá do tipo de microrganismos que será empregado. A degradação biológica com fungos ou bactérias pode levar a descoloração ou mineralização do corante presente em um efluente têxtil. Porém essa degradação pode demandar de um longo tempo e a grande maioria dos corantes têxteis é resistente a esse tipo de tratamento. Por isso, algumas vezes é necessário a combinação de mais de um tratamento para um melhor resultado, entretanto essa situação pode gerar um alto custo final inviabilizando o processo (6,21,30).

Nos tratamentos físico-químicos, destacam-se os processos de adsorção e os processos oxidativos avançados. Os processos de adsorção são muito utilizados para remoção de poluentes químicos de águas residuais. É um processo de custo relativamente baixo e de simplicidade na operação. Essas características variam dependendo do adsorvente utilizado. As pesquisas atuais se baseiam em encontrar adsorventes baratos e de alta eficiência. Este processo pode ser compreendido como um processo de troca de fases, portanto haverá inevitavelmente à formação de resíduos secundários que necessitarão de posterior tratamento (10,31–33).

Os processos oxidativos avançados (POAs) destacam-se, pela possibilidade de transformar compostos complexos em substâncias mais simples e menos tóxicas ou até mineralizar o poluente em um só processo. São classificados em homogêneos, quando na reação não são utilizados catalisadores na forma sólida e heterogêneos quando são utilizados. A característica desses processos é a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). A produção desse radical pode ocorrer pela utilização de fortes agentes oxidantes, de metais semicondutores ou radiação (2,13). Na fotocatalise heterogênea, um dos vários métodos que se enquadram como POAs, são utilizados semicondutores e radiação

3.4. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo simples e eficiente. Baseia-se na utilização de um semicondutor, sendo um dos mais utilizados o dióxido de titânio (TiO_2) e irradiação ultra-violeta ou visível dependendo do semicondutor empregado como pode ser observado na Figura 2 (2,34).

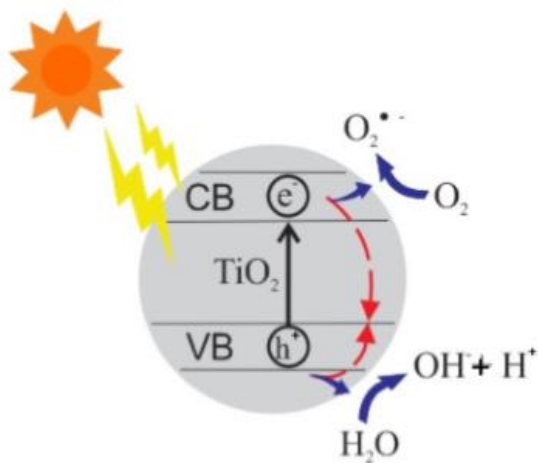


Figura 2: Esquema de um sistema fotocatalítico. Fonte: (2)

O semicondutor possui uma estrutura de bandas eletrônicas formada pela banda de valência e a banda de condução. Em temperatura de 0 K a banda de valência encontra-se completamente preenchida de elétrons e é definida como região de energia mais baixa e a banda de condução estará vazia e definida como a região de energia mais alta. A diferença de energia entre essas bandas é chamada de band gap. Cada semicondutor possui um valor de band gap. Quando um semicondutor recebe energia ultravioleta num comprimento de onda no mesmo valor ou valor maior que o seu band gap, um elétron da banda de valência é excitado e projetado para a banda de condução. Nesse momento, na banda de valência fica um buraco (h^+) que reage com a água adsorvida na superfície do semicondutor e produz o radical hidroxila. O elétron que se projetou para a banda de condução pode reagir com o oxigênio e produzir o superóxido (2,13,35,36). Além disso, o elétron pode retornar a banda de valência, liberando calor ao reagir com um h^+ cujo processo é denominado de recombinação de cargas.

3.5. Semicondutores: Dióxido de Titânio e Óxido de Ferro

O dióxido de titânio (TiO_2) é utilizado em muitos estudos de fotocatalise por algumas características como sua eficiência em temperatura ambiente, ser insolúvel em água, quimicamente estável em uma ampla faixa de pH e não toxicidade. O dióxido de titânio possui três formas polimórficas: anatase, rutilo e broquita. A mistura de anatase e rutilo comercialmente conhecida como Degussa P-25 é a mais utilizada na fotocatalise. A fase anatase é retratada na literatura como sendo a fase com maior atividade fotocatalítica, porém sendo instável a temperaturas maiores de 400 °C. Acima dessa temperatura a fase anatase tende a se transformar na fase rutilo (37–39). A fase rutilo é considerada menos

fotoativa, entretanto há algumas exceções quando alguns autores a descrevem como tendo essa característica dependente do tamanho do cristalito e portanto podendo apresentar capacidade de degradar algumas substâncias (40,41). Outra característica interessante da fase rutilo é o valor de band gap de 3,0 eV (385 nm) menor que a fase anatase de 3,2 eV (410 nm) o que estende a faixa de absorção para mais próxima do visível. A fase rutilo é normalmente citada como mais estável quimicamente e termodinamicamente, porém a estabilidade dessas fases está relacionada com o tamanho da partícula. Materiais nanoparticulados podem apresentar características diferentes das já conhecidas no mesmo material em tamanho natural (13,15,38,42,43).

Ainda que o valor de band gap da fase rutilo seja menor e de se apresentar como bom fotocatalítico para algumas substâncias, um problema a ser enfrentado é a recombinação de cargas que é mais facilitada nessa fase e inibe o processo de fotocatalise. Uma alternativa estudada para solucionar tal situação é a junção de dois semicondutores com valores de band gap diferentes, com o objetivo de dificultar a recombinação de cargas e aumentar a eficiência do processo (34,44).

Uma opção para essa junção com o TiO_2 são os óxidos de ferro que já são utilizados nos processos de fotocatalise em razão de apresentarem algumas características muito favoráveis como, custo relativamente baixo, síntese fácil, alta seletividade e o valor de band gap que pode variar de 2,2 eV a 3,0 eV dependendo de qual tipo de óxido de ferro se refere. Além disso, há ainda a possibilidade de ser recuperado e reutilizado em vários ciclos catalíticos sem perda considerável de atividade (31,45,46).

Na literatura há diversos trabalhos em que foram utilizados os semicondutores TiO_2 e óxido de ferro separados ou misturados, sob luz solar natural e/ou luz artificial, com e sem a adição de agentes oxidantes para fotodegradação de poluentes como herbicidas e corantes diversos e que apresentam resultados entre 60% e 100% de degradação dos poluentes evidenciando a capacidade fotocatalítica desses semicondutores (47–53)

Porém alguns pontos desfavoráveis da fotocatalise vêm sendo estudados com objetivo de aprimoramento do processo. Usualmente os semicondutores são utilizados em finas suspensões, que apesar de se mostrarem eficientes, são bastante trabalhosas na separação. Para separar os catalisadores da solução por vezes podem ser necessárias várias etapas de filtração podendo aumentar o custo dos tratamentos, sendo que quando são utilizados semicondutores nanoparticulados essa questão fica ainda mais evidente. Outra questão é que a quantidade de massa utilizada dos catalisadores em finas

suspensões é muito relevante e até limitante, pois em grandes quantidades pode dificultar a passagem da luz atrapalhando a medida espectroscópica. Portanto é de grande importância os estudos sobre sistemas que atuem com fotocatalisadores imobilizados, facilitando a separação e a reutilização (54,55). Para tanto, novas técnicas como a eletrofição de polímeros são bastante favoráveis.

3.6. Eletrofição de Polímeros

A eletrofição de polímeros é uma técnica simples, relativamente barata e versátil que vem sendo muito utilizada para a produção de novas estruturas em nano e micro escala com possibilidade de diversas aplicações (18). Dentre as vantagens na aplicação desta técnica, encontra-se a possibilidade de incorporar nanomateriais na solução polimérica e obter membranas com os materiais imobilizados (18,19,56). A Figura 3 mostra um esquema de eletrofiador.

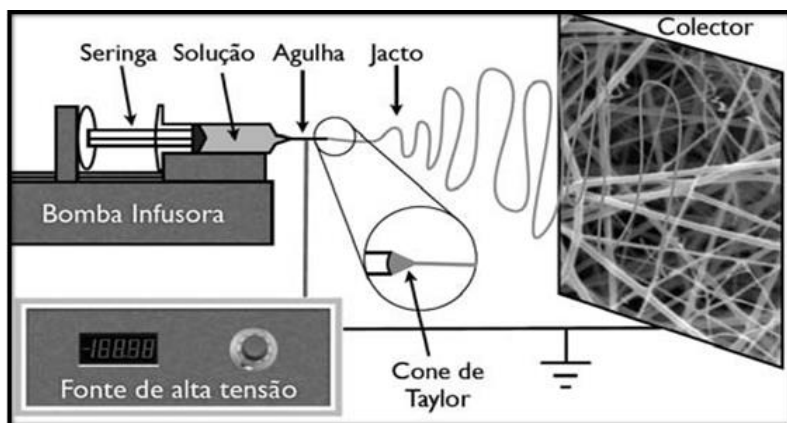


Figura 3: Esquema de um eletrofiador. Fonte: (3)

Um eletrofiador é composto por uma fonte de alta tensão, uma bomba infusora onde é colocada a seringa com a solução polimérica e um alvo coletor aterrado.

Para que o processo de eletrofição ocorra, um potencial elétrico é aplicado à solução polimérica disposta dentro da seringa. Na saída capilar dessa seringa é conectada um eletrodo negativo da fonte alta tensão. No alvo coletor aterrado é conectada um eletrodo positivo. Quando a tensão superficial da solução polimérica é superada pelo potencial elétrico aplicado, um jato de carga negativa da solução polimérica é ejetado em direção ao alvo coletor tendendo a um formato de cone, chamado de cone de Taylor. Durante o estiramento do jato, o solvente contido na solução evapora e o jato se deposita sobre o alvo coletor, formando assim as membranas eletrofiadas. Na bomba infusora se ajusta a vazão na qual a solução polimérica será ejetada (57,58).

As membranas poliméricas produzidas a partir da técnica de eletrofição são estudadas atualmente para uma ampla gama de aplicações como para engenharia de tecido, cicatrização de feridas, controle de liberação de fármacos, sensores e outras(59–62). Neste trabalho, foi utilizado o polímero comercialmente conhecido como Ecovio® produzido pela Basf e que consiste numa blenda de poli (butileno adipato co-tereftalato) PBAT e poli (ácido láctico) PLA. Essa blenda possui a característica de ser biodegradável e compostável, fator de relevância quando se tem como objetivo produzir o menor impacto ambiental possível e têm sido utilizada na produção de diversos tipos de embalagens como sacos e copos plásticos (4,63)

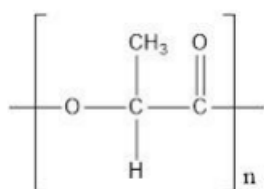


Figura 4: Estrutura do PLA. Fonte: (4)

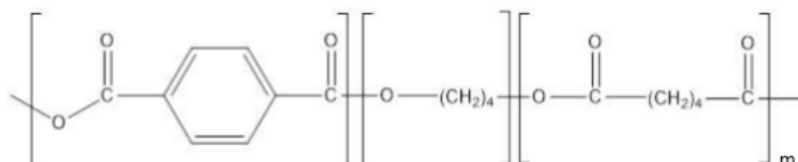


Figura 5: Estrutura do PBAT. Fonte: (4)

Recentemente membranas poliméricas obtidas por eletrofição tem sido empregadas em processos que envolvem contaminantes ambientais juntamente com materiais como TiO₂ para remediação de danos causados ao meio ambiente (58).

Dentre os trabalhos realizados com materiais eletrofiados, encontra-se o de Pahasup-anan et al. que produziram membranas poliméricas de Nylon-6 e TiO₂ (anatase) por eletrofição simultanea e aplicaram para degradação do corante Azul de Metileno (5 mg/L) obtendo 98% de degradação em 120 minutos (64). E o trabalho de Sheikh et al. que eletrofiaram membranas de Polivinilpirrolidona incorporando TiO₂ (rutilo). Após a eletrofição as membranas foram dopadas com Fe³⁺. O estudo de degradação foi realizado utilizando o azo corante Vermelho Congo. Os pesquisadores compararam a eficiência de

degradação da membrana somente com TiO_2 , com a mistura vendida comercialmente Degussa P-25 e com a membrana de TiO_2 dopada com Fe^{3+} e obtiveram como conclusão que a maior eficiência foi alcançada pela membrana dopada chegando a mais de 75% de degradação do corante em 100 minutos (65).

Partindo então da necessidade de se obter semicondutores imobilizados em superfícies, este trabalho objetiva desenvolver uma membrana polimérica com a incorporação dos semicondutores de dióxido de titânio-rutilo e óxido de ferro-magnetita para fotocatalise do corante modelo Reactive Red 195 do grupo dos azo corante.

ARTIGO

MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE FERRO PARA FOTOCATALISE DE CORANTE

FABIANA DA SILVA LIMA

RESUMO

Os novos hábitos da população têm aumentado a quantidade de resíduos gerados e dispensados no meio ambiente, promovendo a poluição do ar, solo e água (5). Dentre os poluentes encontram-se os corantes têxteis, que apresentam características indesejáveis ao meio ambiente, ainda que em concentrações mínimas (6). Desta forma, este trabalho visa à utilização da técnica de eletrofiliação para produção de uma membrana polimérica utilizando o polímero comercialmente conhecido como Ecovio® (blenda polimérica composta por poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli (ácido láctico) (PLA), com a incorporação dos semicondutores Dióxido de Titânio-rutilo (TiO_2-R) e Óxido de ferro-magnetita (OFM), para a degradação fotocatalítica do corante vermelho Reactive Red 195, comercialmente conhecido como Vermelho Reativo BF-4B. Os parâmetros da eletrofiliação foram: distância entre a ponta da agulha capilar e o alvo coletor de 12 cm, taxa de vazão de 1 mL/h e diferença de potencial (ddp) de 14 kV. A temperatura para eletrofiliação foi mantida em 22 °C e a umidade relativa do ar entre 35% e 45%. Para avaliar as proporções de massas dos semicondutores, foi realizado um planejamento experimental 2^2 , usando como resposta a degradação do corante. Os valores encontrados foram: 10% de TiO_2-R , 1% de OFM e pH 7,0, com degradação de aproximadamente 64% em 24 horas. A membrana obtida foi caracterizada usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ângulo de Contato. As análises mostraram que houve a incorporação dos semicondutores e que possivelmente os mesmos encontram-se no interior das membranas, sendo que com a análise de ângulo de contato obteve-se a informação que a membrana incorporada apresentava superfície hidrofóbica, com ângulo de contato de aproximadamente $121,45 \pm 1,44^\circ$. Devido à hidrofobicidade da superfície da membrana polimérica e dos resultados anteriores que mostraram que os semicondutores encontram-se possivelmente no interior das membranas, foi realizado um tratamento básico na mesma com uma solução de NaOH no intuito de tornar a membrana mais hidrofílica, melhorando o contato dos semicondutores com o meio reacional e conseqüentemente a eficiência catalítica do processo. Os resultados obtidos após o tratamento foram de um aumento na degradação para 94,0% em 24 horas. As membranas poliméricas foram caracterizadas novamente pelas técnicas de MEV, FTIR, TGA, DSC e DRX. Os resultados obtidos foram semelhantes aos anteriores, entretanto, observaram-se indícios de uma hidrólise nos polímeros deixando os semicondutores mais expostos na membrana e mudanças na molhabilidade da membrana, com ângulos de contato de aproximadamente $80,68 \pm 1,52^\circ$ após o tratamento com base. Foi avaliado também o potencial de reutilização da membrana, realizando um estudo com 4 ciclos de degradação. Como resultado obteve-se valores de degradação superiores a 80% após 24 horas em todos os ciclos de reutilização. Após este estudo, realizou-se uma análise da cinética de degradação para o corante, que mostrou um modelo cinético de

pseudo-primeira ordem. Desta forma, a membrana mostrou ser promissora para degradação do corante vermelho BF-4B, apresentado boa degradação, fácil remoção e reutilização da membrana.

Palavras chaves: Eletrofiação, Semicondutores, Fotocatalise Heterogênea, Corante Reactive Red 195

MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE FERRO PARA FOTOCATALISE DE CORANTE

FABIANA DA SILVA LIMA

ABSTRACT

The new habits of the population have increased the amount of waste generated and disposed of in the environment, promoting air, soil and water pollution (6). Among the pollutants are textile dyes, which have characteristics that are undesirable to the environment, even if in minimal concentrations (7). Thus, this work aims to use the electrospinning technique to produce a polymeric membrane using the polymer commercially known as Ecovio® (polymer blend composed of poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) and poly (lactic acid) (PLA), with the incorporation of the titanium-rutile dioxide (TiO₂) and iron-magnetite oxide (OFM) semiconductors, for the photocatalytic degradation of the Reactive Red 195 red dye, commercially known as Reactive Red BF-4B. The parameters for the electrospinning of polymeric membranes were : distance between the tip of the capillary needle and the 12 cm collection target, flow rate of 1 mL / h and potential difference (ddp) of 14 kV The temperature for electrospinning was maintained at 22 °C and the relative humidity of the air between 35% and 45%. In order to evaluate the mass proportions of the semiconductors, an experimental design 2² was carried out, using the dye degradation as a response. The values found were: 10% of TiO₂-R, 1% OFM and pH 7.0, with approximately 64% degradation in 24 hours. The obtained membrane was characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (DRX), Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared with Fourier Transform (FTIR) and Contact Angle. The analyzes showed that there was the incorporation of semiconductors and that possibly they are found inside the membranes, and with the contact angle analysis it was obtained the information that the embedded membrane had a hydrophobic surface, with a contact angle of approximately 121.45 ± 1.44°. Due to the hydrophobicity of the polymeric membrane surface and the previous results that showed that the semiconductors are possibly inside the membranes, a basic treatment was carried out with a NaOH solution, in order to make the membrane more hydrophilic, improving the contact of semiconductors with the reaction medium and consequently the catalytic efficiency of the process. The results obtained after treatment were an increase in degradation to 94.0% in 24 hours. The polymeric membranes were characterized again by the techniques of SEM, FTIR, TGA, DSC and DRX. The results obtained were similar to the previous ones, however, signs of hydrolysis in the polymers were observed, leaving the semiconductors more exposed in the membrane and changes in the membrane's wettability, with contact angles of approximately 80.68 ° ± 1.52 after the treatment. based. The potential for reusing the membrane was also evaluated, carrying out a study with 4 degradation cycles. As a result, degradation values greater than 80% were obtained after 24 hours in all

reuse cycles. After this study, an analysis of the degradation kinetics for the dye was performed, which showed a pseudo-first order kinetic model. Thus, the membrane showed promise for degradation of the red dye BF-4B, presenting good degradation, easy removal and reuse of the membrane.

Keywords: Electrospinning, Semiconductors, Heterogeneous Photocatalysis, Reactive Red 195 Dye.

1. INTRODUÇÃO

Os novos padrões de consumo da população exigem das indústrias, dos mais diversos segmentos, um novo ritmo na produção. Esse aumento na produção industrial é conhecidamente sinônimo de crescimento econômico e de desenvolvimento tecnológico. Entretanto, esse aumento também é motivo de preocupação em relação aos danos ambientais que podem acarretar no acréscimo de resíduos e efluentes gerados durante os processos de produção, bem como o pós-consumo e o quanto se exige dos recursos naturais como água, ar e solo (5).

Um dos segmentos que tem grande impacto econômico no Brasil é o da indústria têxtil, que é numericamente expressiva na área de empregos, inovação, investimentos e marketing industrial. Contudo esse setor tem também um importante impacto ambiental, pois os corantes têxteis utilizados no tingimento dos tecidos são substâncias de estruturas complexas que necessitam de diferentes técnicas de tratamentos e de uma legislação específica sobre seu uso. Ambientalmente a maior problemática dos corantes está relacionada à coloração dos corpos d'água por dificultar a penetração da luz e afetar os seres vivos que dependem dela de forma direta ou indiretamente. Dentre os corantes dispensados nos efluentes das indústrias têxteis, os corantes azo destacam-se pelo seu tempo de permanência nos corpos d'água e por seus produtos de degradação (8,30).

Ao menos duas questões relevantes sobre os corantes azo já foram citadas em trabalhos científicos, sendo uma delas os possíveis perigos toxicológicos e ecotoxicológicos dos compostos decorrentes da sua redução, como por exemplo, as aminas aromáticas (66–69) e outra a dificuldade de degradação biológica completa sob condições ambientais normais devido à presença das ligações azo e dos grupos sulfonados que podem demandar um longo tempo de tratamento biológico ou ainda de tratamentos combinados com processos químicos e físicos (6,70).

Desta forma, uma alternativa de tratamento são os processos oxidativos avançados (POAs). Estes processos fundamentados na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e do radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), se mostram bastante eficientes por serem capazes de obter a mineralização de um poluente em um único tratamento. O radical hidroxila produzido tem como principal característica o elevado poder oxidante, podendo promover a degradação de vários compostos poluentes (13,71). A geração desses radicais hidroxila pode acontecer pela utilização de fortes agentes oxidantes (H_2O_2), semicondutores ou ainda radiação. Os POAs são classificados como homogêneo quando o meio reacional e o catalisador estão

numa mesma fase ou heterogêneo quando no meio reacional é utilizado um catalisador na forma sólida. A fotocatalise heterogênea destaca-se entre os POAs no tratamento de efluentes por ser simples, utilizar materiais baratos e apresentar resultados satisfatórios na degradação de poluentes (13).

Dentre os catalisadores mais comuns nos POAs, o dióxido de titânio e o óxido de ferro são alguns dos possíveis semicondutores utilizados na fotocatalise heterogênea (45,72). Porém alguns estudos vêm apresentando melhores resultados catalíticos com a utilização de formas combinadas desses semicondutores já que o óxido de ferro pode estender a faixa espectral do TiO_2 para a região do visível, melhorando sua atividade fotocatalítica (73). Além disso, fatores como tamanho, morfologia e porosidade de suas nanopartículas também influenciam a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Além disso, por serem sólidos, são de fácil imobilização, facilitando sua remoção e reutilização em um processo de degradação (31,45).

Sendo assim, um método versátil para obter materiais imobilizados de grande área superficial, com morfologias e porosidades distintas é a eletrofiação (74). Essa técnica utiliza a força eletrostática para produzir fibras em micro/nano escalas a partir de uma solução polimérica (18,19). As membranas poliméricas produzidas a partir dessa técnica são estudadas para diversas aplicações como filtração, liberação controlada de fármacos, curativos, sensores e outras(60,62,75,76).

Desta forma, para solucionar o problema de separação, remoção e reutilização dos catalisadores, neste trabalho a eletrofiação será utilizada para produção de membranas poliméricas com a incorporação dos semicondutores dióxido de titânio–rutilo ($\text{TiO}_2\text{-R}$) e oxido de ferro magnetita (OFM), para degradação do corante Vermelho BF-4B usando a fotocatalise heterogênea.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material

O polímero utilizado consiste em uma blenda de poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli (ácido lático) (PLA) produzido pela Basf (Alemanha), de nome comercial Ecovio®. Este foi solubilizado em clorofórmio (CHCl_3), 99%; N,N-dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$);

Os semicondutores foram adquiridos da Sigma-Aldrich sendo o dióxido de titânio-rutilo ($\text{TiO}_2\text{-R}$) com 99,9% de pureza (tamanho de partícula menor que $5\ \mu\text{m}$) e o óxido de ferro magnetita (OFM) com 98% de pureza (tamanho de partícula menor que 50nm).

O corante usado foi o Reactive Red 195 - Vermelho BF-4B ($1136,31\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{Na}_5\text{O}_{19}\text{S}_6\text{Cl}$).

2.2. Preparo das membranas poliméricas:

A solução polimérica foi preparada na concentração de 15% m/v, utilizou-se os solventes clorofórmio e dimetilformamida (DMF) na proporção de 85:15% (v/v). Os semicondutores foram adicionados variando a concentração de 10% a 25% m/v de $\text{TiO}_2\text{-R}$ e de 1% a 10% m/m de OFM. A solução polimérica ficou sob agitação magnética por 24 horas para posterior eletrofiação. A solução precursora foi depositada em uma seringa de vidro de 10 mL, contendo uma agulha capilar de diâmetro interno de 1,5 mm. Os parâmetros usados na técnica foram: distância entre a ponta da agulha capilar e o alvo coletor de 12 cm, taxa de vazão de 1 mL/h controlada por uma bomba SP100I Syringe Pump com e diferença de potencial (ddp) aplicada na fonte de alta tensão (marca Bertan e modelo 30-R) de 14 kV. Os experimentos foram realizados com temperatura de $22,0\ ^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar entre 35% e 45%.

2.3. Estudo da atividade fotocatalítica

O estudo foi realizado em um fotoreator composto por uma lâmpada de Xenônio Osram Ultra-Vitalux 300W 3% UV-A/ 1% UV-B com intensidade medida de $46\ \text{Wm}^{-2}$ durante 24 horas, sendo a distância entre a lâmpada e a solução de 28,5 cm e a temperatura do sistema controlada em $21,0\ ^\circ\text{C}$ por um banho termostatizado.

A absorvância da solução de corante foi medida utilizando um espectrofotômetro UV/vis Shimadzu-1800 na região espectral de 200-800 nm

As membranas poliméricas eletrofiadas utilizadas nos estudos fotocatalíticos possuíam todas diâmetro de 3 cm e ficavam completamente submersas no meio reacional durante todo o período de estudo. O volume de solução de corante foi de 30 mL na concentração de 35 mg/L.

2.4. Curva Analítica do corante Vermelho BF-4B

Para realizar os cálculos de porcentagem de degradação após a fotocatalise do corante, foi construída uma curva analítica em que a solução de corante Vermelho BF-4B foi preparada utilizando água purificada em um sistema de resina de troca iônica (marca ADAMO), nas concentrações 2, 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 mg L⁻¹ em pH 6, 7 e 8 para realizar os cálculos de porcentagem de degradação. A equação da reta obtida para a curva em pH 6 foi $y = 0,0206x - 0,0053$, em pH 7 foi $y = 0,0213x + 0,0060$ e em pH 8 foi $y = 0,0207x - 0,0019$.

2.5. Planejamento Experimental

As proporções de massas dos semicondutores para a síntese da membrana polimérica foram definidas usando um planejamento experimental 2² com triplicata no ponto central. Foram considerados três níveis (-1, 0, +1) e duas variáveis: massa do TiO₂-rutilo (10 e 25%), massa do OFM (1 e 10%). A partir dos experimentos foi possível analisar a interação e a significância dos fatores utilizados. Os fatores e os níveis avaliados estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais do planejamento experimental.

Fatores	(-1)	(0)	(+1)
TiO ₂ -R (%)	10,0	17,5	25,0
OFM (%)	1,0	5,5	10,0

Os valores de porcentagens utilizadas no planejamento foram escolhidos a partir de estudos de degradação anteriores realizados nas seguintes condições: concentração do corante de 35 mg/L, pH da solução variada em 6 e 8, massa do TiO₂-R variada em 25 e 40% e de OFM em 1 e 5%. Todos os estudos foram realizados com o tempo de 24 horas.

3. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA POLIMÉRICA

As características morfológicas da membrana eletrofiadas com e sem a incorporação dos semicondutores foram observadas pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizada com o equipamento da marca FEI da linha Quanta série 250. As amostras foram depositadas em fita adesiva de dupla face de carbono e metalizadas com ouro até a espessura de 30 nm. As imagens foram obtidas aplicando uma tensão de aceleração de elétrons variando de 12 a 20 Kv em diferentes ampliações. Posteriormente o diâmetro de 10 membranas escolhidas aleatoriamente com ampliação de 20 kx a partir das imagens foram medidos com o software Quantikov Image Analyzer 10.1.

As modificações estruturais da membrana após a incorporação dos semicondutores foram avaliadas por espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR). As análises foram realizadas em temperatura de 25 °C, na região de 650 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 1 cm⁻¹ em um Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR.

A estabilidade térmica das membranas com e sem a incorporação dos semicondutores foi avaliada por uma análise termogravimétrica (TGA), utilizando um analisador térmico Perkin Elmer STA 6000, sob as seguintes condições experimentais: atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min⁻¹ com taxa de aquecimento de 10 °C/min⁻¹ e temperatura variada de 25 a 545 °C.

As propriedades térmicas das membranas foram verificadas pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em analisador térmico Shimadzu DSC 60, sob as seguintes condições: atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min⁻¹ e taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min⁻¹, primeiramente foi realizado o aquecimento em um intervalo de temperatura de 25 °C até 200 °C, logo em seguida realizou-se o resfriamento de 200 °C até 25 °C. A partir dos termogramas, os valores dos pontos de fusão, cristalização e os calores envolvidos nos processos foram calculados com o auxílio do software TA60WS. Além disso, foi calculado a cristalinidade do polímero a partir da Equação 1 proposta por Goeset al., (2012) e Pereira et al., (2014).

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo X_c o grau de cristalinidade do polímero, ΔH_{cc} entalpia de cristalização da amostra a frio, ΔH_m a entalpia de fusão da amostra, ΔH_m° a entalpia de fusão teórica da amostra 100% cristalina, no caso do PBAT $\Delta H_m^\circ = 114 \text{ J.g}^{-1}$ e para o PLA $\Delta H_m^\circ = 93,7 \text{ J.g}^{-1}$.

Para determinar a estrutura cristalina das amostras foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), utilizando difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ , variando de 7° a 80° , com incremento de $0,01^\circ$, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, como monocromador de grafite.

Com o estudo de ângulo de contato analisou-se a molhabilidade das membranas com e sem os semicondutores para verificar possíveis modificações em suas superfícies. Para isso, utilizou-se uma micropipeta de 1-50 μL , sendo depositada na superfície das membranas 5 μL de água destilada. Após a deposição da gota, foram realizadas imagens da mesma utilizando um microscópio USB com ampliação de 10x, conectado a um computador, a partir do software AmScope, no qual foi possível medir o ângulo entre a gota e a superfície da membrana.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Obtenção da membrana

Para realizar os cálculos de porcentagem de degradação obtidas durante os experimentos, inicialmente foram construídas curvas analíticas do corante Vermelho BF-4B nas concentrações 2, 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 mg L⁻¹ em pH 6, 7 e 8. A curva em pH 6 foi $y = 0,0206x - 0,0053$, em pH 7 foi $y = 0,0213x + 0,0060$ e em pH 8 foi $y = 0,0207x - 0,0019$.

Para o desenvolvimento da membrana polimérica, foram realizados alguns estudos no intuito de avaliar funcionamento da mesma na fotocatalise do corante Vermelho BF-4B, bem como influência do pH do meio e das quantidades de TiO₂-R/OFM na membrana. A Figura 7 mostra os estudos preliminares de degradação, juntamente com a fotólise do corante e o estudo com a membrana apenas com o polímero Ecovio®.

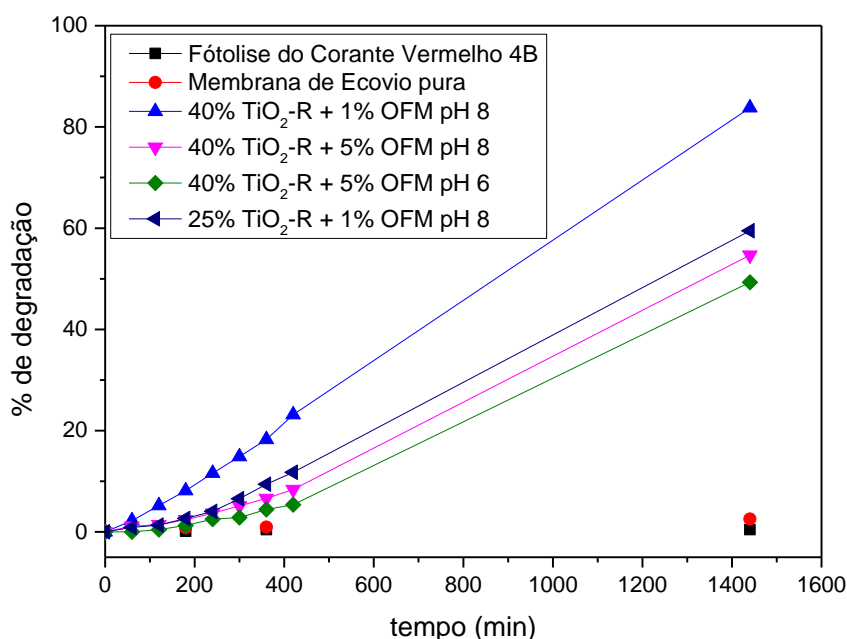


Figura 6: Estudo de degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B (35 mg/L) para as membranas poliméricas de Ecovio®:pura; incorporada e a fotólise do corante em pH 7.

Nesses estudos, pode-se observar que em 1440 minutos de exposição à luz o corante não se degradou na presença da luz e que a membrana polimérica de Ecovio® pura não apresentou atividade fotocatalítica.

Ao comparar as membranas de 40% TiO₂-R / 5% OFM em diferentes pH (6 e 8), observa-se que houve pouca influência na degradação (≈ 50%), apresentando melhor resposta para o pH 8. Foi avaliado também a variação de massas do OFM (1 e 5%) em relação a massa de TiO₂-R (40%). Esta comparação ocorreu em pH 8 e foi possível observar um aumento de aproximadamente 30% para a membrana contendo 1% OFM, mostrando que a variação da porcentagem de OFM em relação a de TiO₂-R exercem grande influência na resposta.

Outro estudo realizado, foi a variação de TiO₂-R (40 e 25%), fixando o OFM em 1% e pH em 8,0. Esta diminuição na porcentagem de TiO₂-R foi realizada, pois apesar da membrana contendo 40% TiO₂-R / 1% OFM apresentar degradação de aproximadamente 80% do corante, visualmente a mesma se apresentou frágil, isso ocorre possivelmente, devido à elevada quantidade de TiO₂ nas fibras, que pode diminuir a interação entre os polímeros.

Assim, optou-se por reduzir o mesmo para 25%, no intuito de avaliar a perda na eficiência. Apesar da perda de cerca de 20% na eficiência, a membrana se apresentou mais resistente, desta forma, optou-se por fazer um planejamento experimental 2² para definir as quantidades de TiO₂-R / OFM, partindo de 25 % de TiO₂-R. Ainda que duas respostas tenham sido melhores em pH 8, para o planejamento experimental optou-se por manter o pH em 7 afim de evitar pH muito ácido ou alcalino devido a possível hidrólise da fibra polimérica, além disso, em pH ácido pode ocorrer a solubilização do ferro.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória e irradiados durante 24 horas. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz do planejamento experimental 2².

Ordem dos experimentos	Massa de TiO ₂ -R (%)	Massa de OFM (%)	Porcentagem de degradação do corante em 24 h (%)
3	10	10	20,7
5	17,5	5,5	28,7
6	17,5	5,5	32,3
2	25	1	39,6
1	10	1	63,9
7	17,5	5,5	26,1
4	25	10	33,9

Nesta tabela, fica evidente que apenas o experimento 1 resultou em uma degradação superior a 60%. Para avaliar qual parâmetro apresenta maior influência na variável resposta, foi possível analisar a tabela de efeitos, Tabela 3.

Tabela 3- Tabela de efeitos para a resposta de porcentagem da concentração de corante.

Nomenclatura	Efeitos	Erro Padrão	t-valor	p-valor
Intercepto	35,0	1,1	29,7	0,001
(1) Massa do TiO ₂ -R	-5,5	3,1	-1,7	0,216
(2) Massa do OFM	-24,4	3,1	-7,8	0,015
1 by 2	18,7	3,1	6,0	0,026

*Os valores em negrito evidenciam as variáveis significativas no intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05%).

A Tabela de efeitos (Tabela 3) mostra que ocorre efeito de interação relacionados à proporção de TiO₂-R/OFM, bem como o efeito principal da massa do OFM. Neste estudo, os resultados podem ser interpretados de acordo com os sinais algébricos dos efeitos. Para os efeitos principais com valores negativos, há o indicativo de que a resposta aumenta quando o fator segue em direção ao seu nível mínimo. Para as interações, os valores positivos mostram que os dois fatores devem ir em direção ao mesmo nível, sendo este inferior ou superior, para a resposta aumentar. Diante disto, foi construído o gráfico de superfície, como mostra a Figura 7.

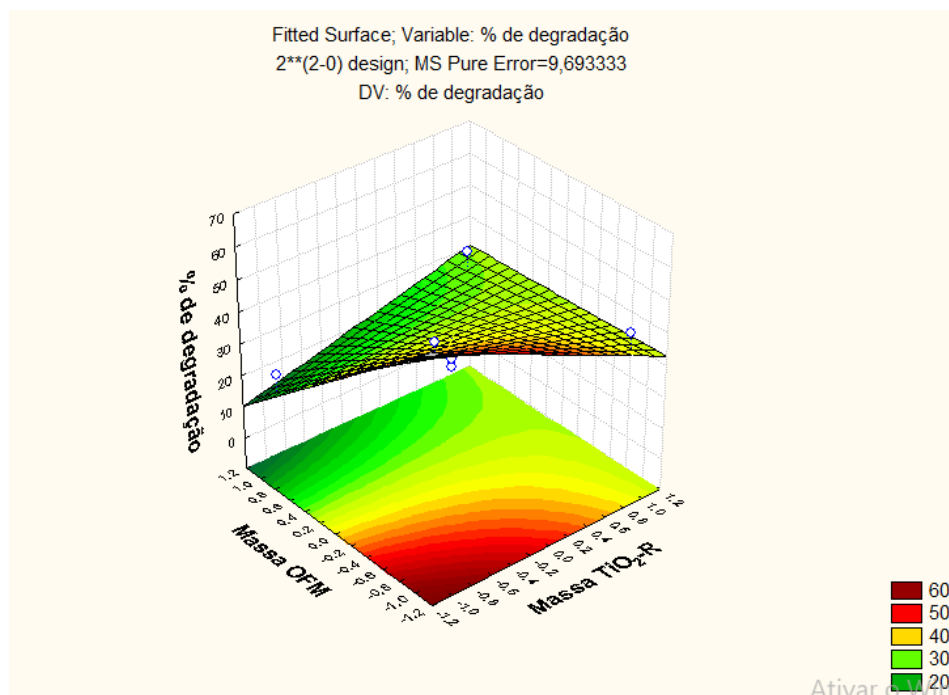


Figura 7: Gráficos de superfície para relação de OFM e TiO₂-R

Pode-se observar na Figura 7, que o aumento na degradação ocorre com a diminuição de OFM e de $\text{TiO}_2\text{-R}$, desta forma, os valores usados na obtenção da membrana foram de 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$ e 1% OFM, corroborando com os estudos demonstrados na Tabela 2. Após definida a membrana de trabalho, realizou-se sua caracterização utilizando as técnicas de MEV, FTIR, TGA, DSC, difratometria de raio X (DRX) e ângulo de contato.

De acordo com o regime catalítico, a velocidade de degradação geralmente é proporcional à massa de catalisador. Porém, existe um limite de quantidade de massa a ser utilizado, e após atingi-lo, o processo torna-se independente da massa. Essa quantidade máxima depende de alguns fatores, tais como, as condições experimentais, a irradiação da luz e também a quantidade de dopante, qual se for excessiva, causa um maior número de defeitos na estrutura do dopado e com isso a resposta de degradação diminui (71,79).

4.2. Caracterização da membrana polimérica

Inicialmente foi avaliada a morfologia do material usando a MEV (Figura 8). Essas medidas foram realizadas para as membranas de Ecovio®: **(a)** puro; **(b)** com 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$ + 1% OFM; **(c)** com 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$ e **(d)** com 1% OFM.

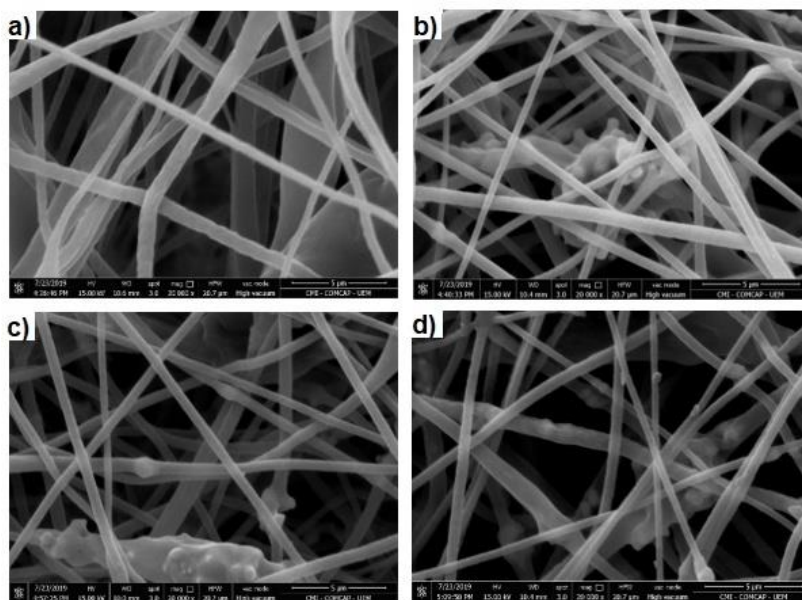


Figura 8: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas de Ecovio® **(a)** Ecovio® puro; **(b)** com 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$ + 1% OFM; **(c)** com 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$ e **(d)** com 1% OFM. Todas apresentam ampliação de 20000x.

As imagens da Figura 8 mostram que as membranas poliméricas produzidas somente de Ecovio® (Figura 8a) e as membranas Ecovio® com os semicondutores (Figura 8b), apresentaram fibras com aspecto uniformes e contínuas e que provavelmente o TiO₂-R e o OFM encontram-se no interior das mesmas. Além disso, na presença dos semicondutores houve uma diminuição no diâmetro das fibras, sendo que o diâmetro médio das fibras na membrana de Ecovio® puro foi de $0,9466 \pm 0,2490 \mu\text{m}$, na membrana de Ecovio® com OFM, foi de $0,7102 \pm 0,2479 \mu\text{m}$, na membrana de Ecovio® com o TiO₂ foi de $0,5890 \pm 0,1707 \mu\text{m}$ e na membrana de Ecovio® com os semicondutores juntos foi de $0,6706 \pm 0,1447 \mu\text{m}$. Observando o desvio padrão da membrana de Ecovio® ($\pm 0,2490 \mu\text{m}$) e da membrana incorporada com os dois semicondutores ($\pm 0,1447 \mu\text{m}$), pode-se perceber que houve um aumento na homogeneidade na presença dos mesmos, portanto a incorporação tende a diminuir o diâmetro e a aumentar a uniformidade da membrana. Possivelmente isso ocorre pelo aumento da condutividade elétrica da solução (18,19).

Além das imagens de MEV, foram feitas imagens fotográficas (Figura 9) das membranas com e sem a adição dos semicondutores.



Figura 9: Imagens das membranas: (a)Ecovio® com 1% de OFM (b)Ecovio® com 10% de TiO₂-R, (c)Ecovio® pura, (d)Ecovio® com 10% de TiO₂ e 1% de OFM.

Pode-se observar que visualmente as membranas 9(b) e 9(c), apresentam pouca diferença na coloração, sendo que ambas apresentam coloração branca devido as características do polímero Ecovio® e do TiO₂-R, entretanto as membranas na presença de OFM 9(a) e 9(d), mostram uma coloração mais acinzentada, sendo que a membrana 9(a) contendo apenas OFM, possui uma coloração cinza mais escuro. Esses resultados juntamente com as imagens de MEV, indicam a incorporação dos semicondutores na membrana polimérica.

Com os espectros vibracionais de FTIR analisou-se a incorporação dos semicondutores (Figura 10).

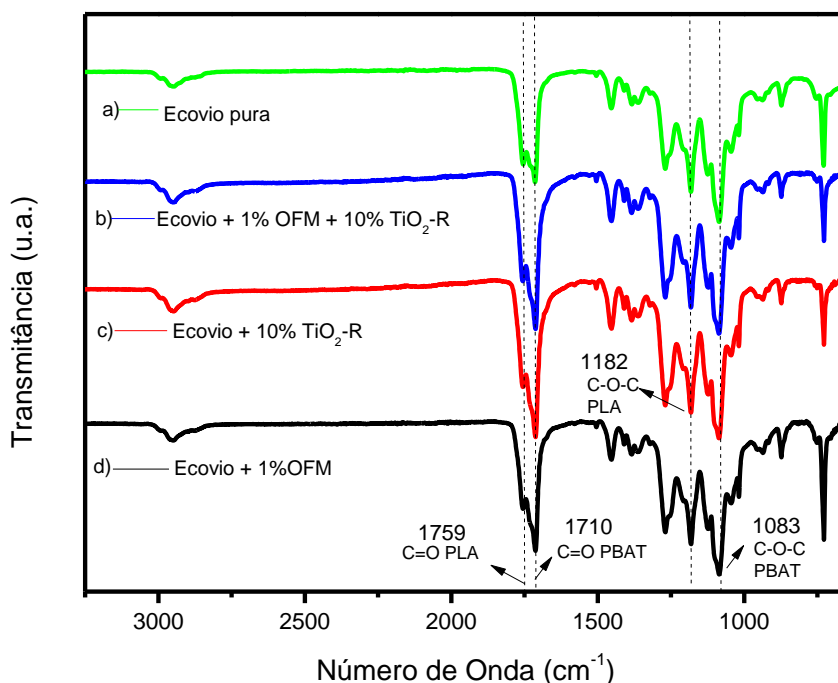


Figura 10: Espectros vibracionais de FTIR das membranas de Ecovio® **(a)** com 1% de OFM; **(b)** com 10% de TiO₂-R; **(c)** com 10% de TiO₂-R + 1% de OFM e **(d)** pura

Na Figura 10 são visualizados os espectros de FTIR onde foi possível observar as bandas características aos grupamentos funcionais dos polímeros PBAT e PLA. Sendo 1083 cm⁻¹ as bandas referentes ao grupamento éster para o PBAT e 1182 cm⁻¹ para o PLA. Em 1710 cm⁻¹ as bandas referentes à carbonila para o PBAT e 1759 cm⁻¹ para o PLA (80).

Após a incorporação dos semicondutores, não se observou bandas características dos mesmos. Entretanto, nota-se que houve um aumento da intensidade da banda da carbonila de ambos os polímeros, principalmente da banda de C=O do PBAT, quando comparada com a membrana polimérica pura, podendo evidenciar que os semicondutores se encontram no interior das membranas.

Foram realizadas também análises de DSC, para avaliar a estabilidade térmica da membrana após a adição dos semicondutores OFM e TiO₂-R. Como pode ser visto na Figura 11.

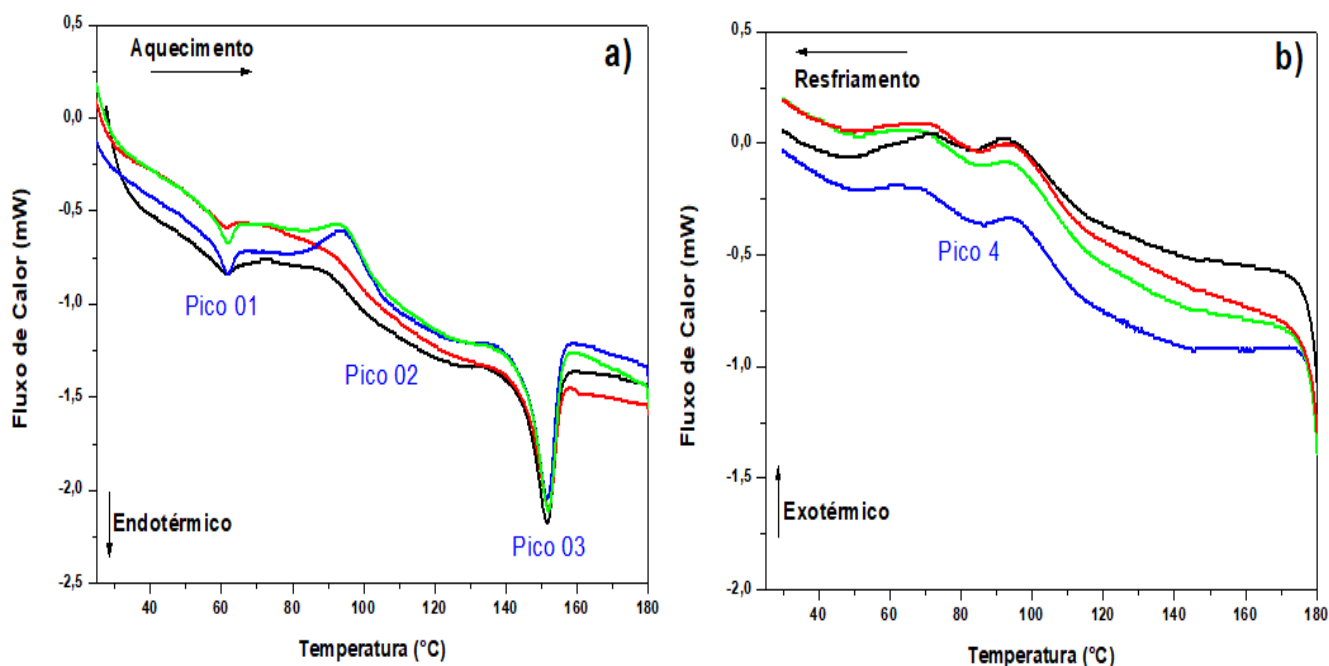


Figura 11: Termogramas de (a) aquecimento e (b) resfriamento para as membranas poliméricas de Ecovio® (◻) pura; (◼) com 10% TiO₂-R + 1% OFM; (◂) com 10% TiO₂-R e (◃) com 1% OFM

Pode-se observar que a temperatura de fusão (T_f) do PBAT (pico 2) possui um pico mais largo e de menor intensidade em relação a T_f do PLA (pico 1) que possui um comportamento mais intenso, isso pode indicar que o PBAT possui menor cristalinidade, ou seja, apresenta menor rigidez. Estudos relatam que o PBAT possui duas temperaturas de fusão, sendo uma referente à fusão da parte alifática (próxima a temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA (pico 1)), e a outra temperatura referente a parte aromática, qual é referente ao pico 2 representado no termograma. Diante disto, devido a possível interação entre o PBAT/PLA, a T_f do PBAT referente à parte alifática pode ter sido sobreposta pela T_g do PLA. O pico 3 referente a fusão do PLA, não demonstrou grande variação (81–83).

Além dos picos endotérmicos, foi possível observar (Figura 11 b) a presença de 1 pico exotérmico em aproximadamente 95 °C. Este pico é referente à temperatura de cristalização (T_{cc}) do PLA (81). As temperaturas de fusão e cristalização e os calores envolvidos nos processos estão descritos da Tabela 4.

Tabela 4 - Temperaturas e calores envolvidos na fusão e na cristalização das membranas poliméricas.

Amostras	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	T _{fusão} (°C)	Calor (J g ⁻¹)	T _{fusão} (°C)	Calor (J g ⁻¹)	T _{fusão} (°C)	Calor (J g ⁻¹)	T _{cristalização} (°C)	Calor (J g ⁻¹)
Ecovio®	61,92	1,46	94,95	11,07	151,55	11,40	94,07	-0,08
Ecovio® com 10% TiO ₂ -R	61,64	0,76	87,93	5,48	151,63	7,43	93,41	-0,09
Ecovio® com 1% OFM	61,84	1,00	94,01	9,74	151,51	11,23	93,04	-0,09
Ecovio® com Semicondutores	61,86	0,90	90,45	5,90	151,54	10,36	92,67	-0,09

Pode-se notar que com a incorporação dos semicondutores, tanto para a mistura quanto para os mesmos puros, houve diminuição nas temperaturas de fusão e de cristalização para o PBAT e para o PLA, porém não foram muito expressivas. Já os calores envolvidos no processo de fusão diminuíram de forma mais acentuada, o que pode indicar a interação do TiO₂-R e do OFM com ambos os polímeros. Para melhor avaliar essa possível interação, calculou-se o grau de cristalinidade referentes ao processo de fusão do PBAT e do PLA. Os resultados estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5 - Porcentagens de cristalinidade calculadas para os picos de fusão das membranas poliméricas.

Amostras	Cristalinidade Pico 2 (%)	Cristalinidade Pico 3 (%)
Ecovio®	9,78	10,40
Ecovio® com 10% de TiO ₂ – R	5,15	6,60
Ecovio® com 1% de OFM	8,62	9,92
Ecovio® com semicondutores	5,25	9,42

Após a incorporação dos semicondutores constatou-se uma diminuição da cristalinidade tanto do PBAT quanto do PLA, o que pode indicar que os semicondutores

interagem com ambos os polímeros. Observa-se que a membrana polimérica contendo apenas TiO_2 possui o menor valor de cristalinidade dos polímeros, ou seja, a incorporação deste semicondutor deixa as fibras menos organizadas, o que pode indicar que o mesmo age como um plastificante. Além disso, nota-se que para o PBAT houve diminuição da cristalinidade para ambas as membranas poliméricas, isso pode ocorrer devido ao PBAT possuir cadeias aromáticas e possivelmente as mesmas enovelarem o TiO_2 , ao contrário do PLA que possui cadeias alifáticas e com isso pode formar aglomerados com o semicondutor (84).

Para verificar se a temperatura de degradação da membrana polimérica sofreu modificação na presença dos semicondutores, foi realizada medida de TGA, como pode ser visto na Figura 12.

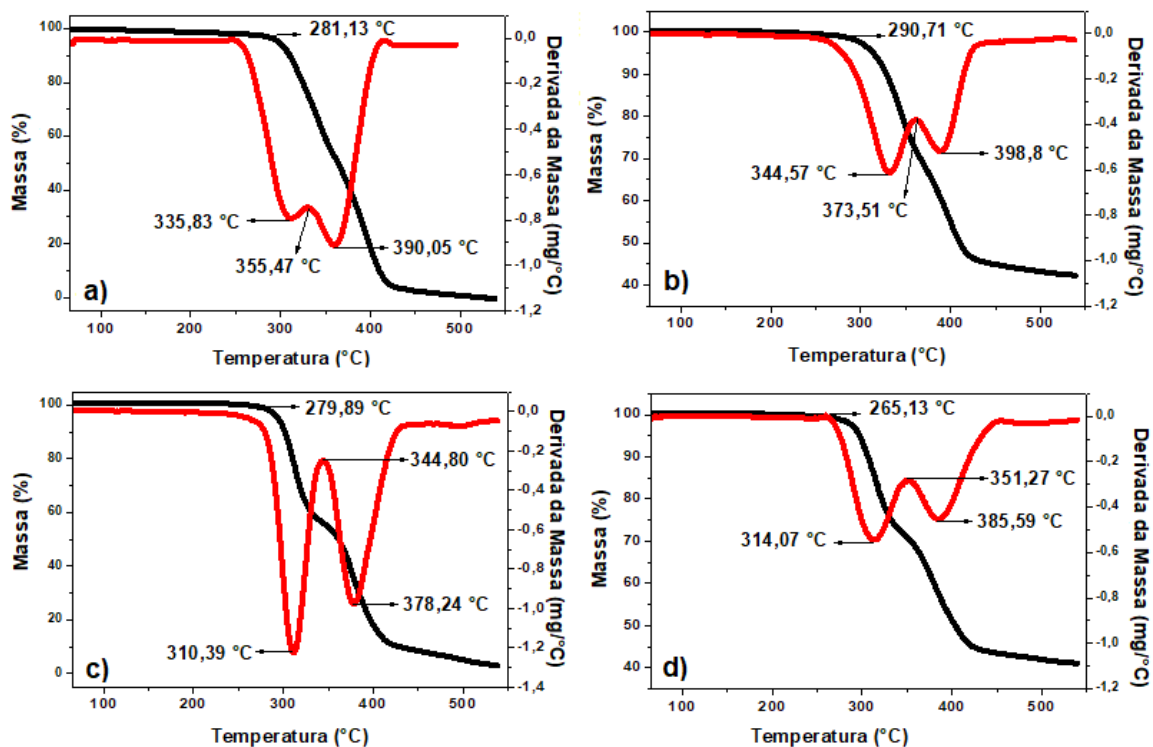


Figura 12: Curvas termogravimétricas \uparrow (TGA) e derivada das curvas de degradação \uparrow (DTGA) das membranas de Ecovio® (a) pura (b) com 10% de $\text{TiO}_2\text{-R}$, (c) com 1% de OFM e (d) com 10% de $\text{TiO}_2\text{-R}$ +1% de OFM.

Podem-se notar dois eventos térmicos, sendo o primeiro relacionado à degradação do PLA e o segundo do PBAT (85) em relação à membrana polimérica apenas com Ecovio®.

Para a membrana contendo apenas 10% TiO₂-R houve aumento na temperatura de degradação inicial para ambos os polímeros, sendo de $\approx 9,0^{\circ}\text{C}$ para o PLA e $\approx 20^{\circ}\text{C}$ para o PBAT, logo há um aumento na estabilidade térmica dos mesmos. Entretanto, para as membranas poliméricas contendo OFM, tanto puro quanto junto com TiO₂, houve diminuição nas temperaturas de degradação iniciais, sendo que para a membrana de OFM pura essa diminuição foi de $\approx 2^{\circ}\text{C}$ para o PLA e $\approx 10^{\circ}\text{C}$ para o PBAT, o que mostra uma diminuição de estabilidade térmica mais evidente para o PBAT. Também, nota-se um aumento na taxa de degradação a partir da mudança do perfil do DTGA na presença dos semicondutores, o que pode indicar que o OFM também interage com os polímeros. Com a adição dos semicondutores, foi possível observar uma diminuição na temperatura de degradação em aproximadamente 15°C para o PLA e para o PBAT uma mudança de aproximadamente $4,5^{\circ}\text{C}$ indicando uma menor instabilidade para o PLA. Esses resultados podem evidenciar que há um efeito mais sinérgico para o PLA quando os dois semicondutores se encontram juntos, o que pode indicar que mesmo em pequenas quantidades, o OFM também influencia nas características da membrana polimérica, o que corrobora com os testes de degradação. Por fim, esses resultados podem indicar a interação entre os semicondutores e os polímeros, corroborando com os resultados do DSC.

Foram realizadas também análises de DRX (Figura 13), para avaliar a cristalinidade do material antes e após da adição dos semicondutores.

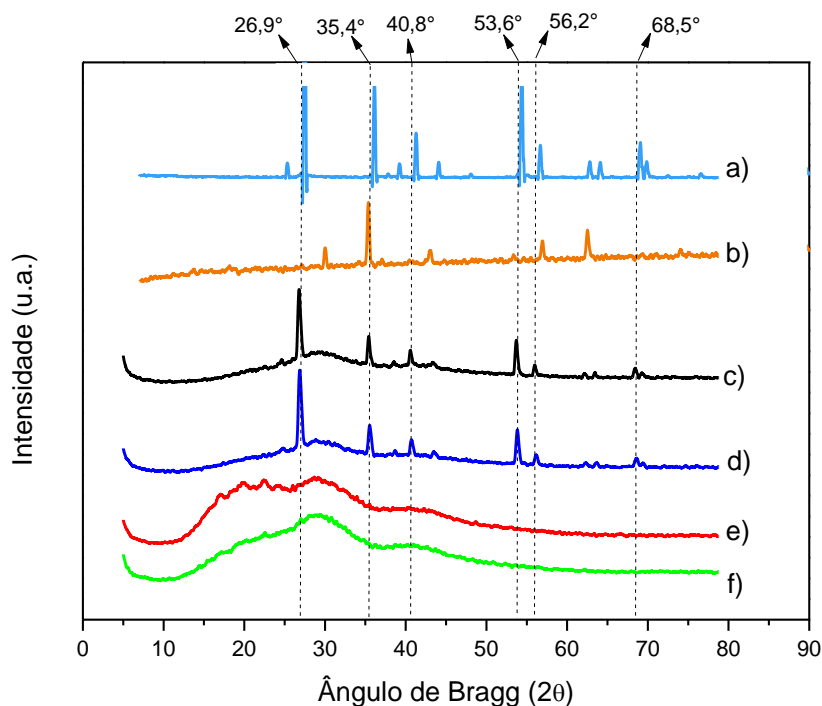


Figura 13: Difratoogramas de Raios-X das amostras em pó de **(a)** $\text{TiO}_2\text{-R}$ e **(b)** OFM e das membranas de Ecovio® **(c)** com 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$ + 1% OFM; **(d)** com 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$; **(e)** com 1% OFM e **(f)** pura.

Na Figura 13 pode-se notar uma modificação nas características da membrana após a incorporação dos semicondutores (86). Entre os ângulos de 25° e 70° há um aumento na cristalinidade, que ocorre provavelmente devido às características cristalinas dos semicondutores, como pode ser visto nos difratogramas (Figura 13(a) e Figura 13(b)) das amostras em pó. Entretanto, ao comparar as Figuras 13(d) e 13(e), pode-se notar que o $\text{TiO}_2\text{-R}$ fica mais evidente quando incorporado na membrana polimérica, indicando que o $\text{TiO}_2\text{-R}$ pode ser o responsável pelo aumento da cristalinidade das membranas, visto que a membrana incorporada somente com óxido de ferro não apresentou alterações significativas. Estes resultados, juntamente com as análises de TGA, DSC e FTIR, indicam incorporação dos semicondutores nas membranas poliméricas.

Para definir a molhabilidade da membrana polimérica foram realizadas medidas de ângulo de contato (Figura 14), onde se pode classificar a superfície da membrana de acordo com o ângulo formado entre a gota. Sendo que para $\theta \approx 0^\circ$ a superfície pode ser classificada como superhidrofílica, para $\theta < 90^\circ$ hidrofílica e para $\theta > 90^\circ$ hidrofóbica (87).

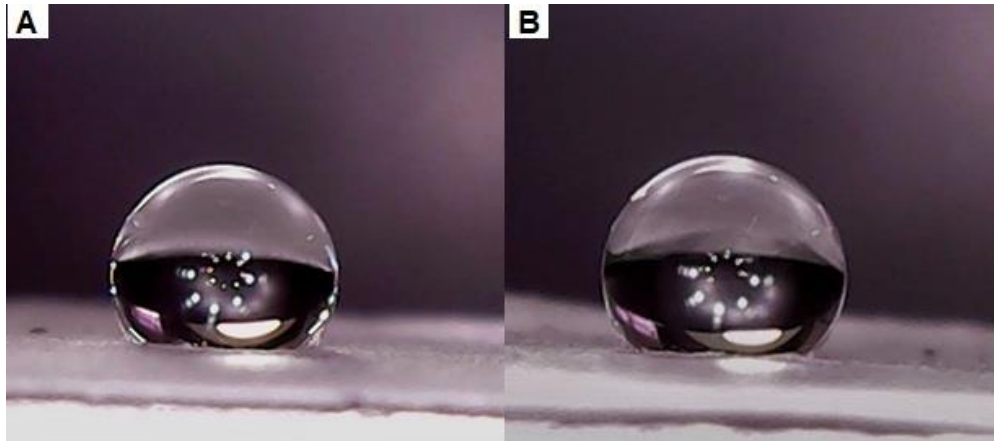


Figura 14: Imagens de ângulo de contato para a membrana de Ecovio®: **(a)** pura e **(b)** membrana de Ecovio® com 10% TiO₂-R e 1% OFM

Pode-se observar que as membranas apresentaram características hidrofóbica, com ângulos de aproximadamente $120,2 \pm 2,93^\circ$ para a membrana pura de Ecovio® Figura 14(a) e $121,45 \pm 1,44^\circ$ para membrana de Ecovio® + 10% TiO₂ + 1% OFM Figura 14(b).

Devido à hidrofobicidade da superfície da membrana polimérica e dos resultados anteriores que mostraram que os semicondutores se encontram possivelmente no interior das membranas, optou-se por realizar um tratamento básico na mesma no intuito de promover sua hidrólise, o que deixaria os semicondutores mais expostos e a membrana mais hidrofílica. O tratamento foi realizado em concentrações de base diferentes para analisar a eficiência e a durabilidade/resistência da membrana polimérica. As análises de degradação após o tratamento podem ser vistas na Figura 15.

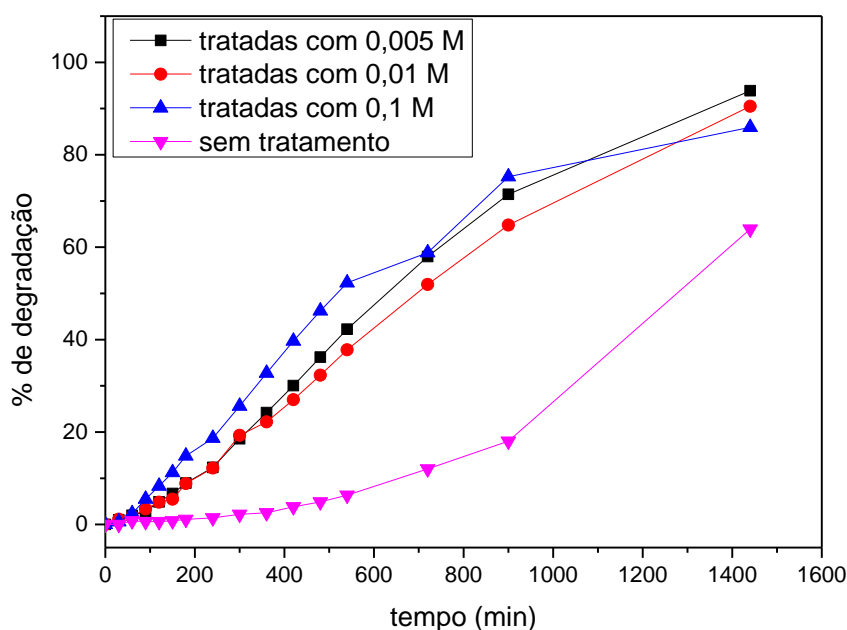


Figura 15: Estudo da degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B (35 mg/L) para as membranas poliméricas de Ecovio® com 10% TiO₂-R + 1% OFM sem tratamento e tratadas com NaOH 0,005 mol L⁻¹, 0,01 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Nesse estudo nota-se que o tratamento básico resultou em um aumento na eficiência fotocatalítica das membranas nas três diferentes concentrações em relação à membrana sem tratamento. A membrana tratada na maior concentração (0,1 mol L⁻¹) apresentou o melhor resultado de degradação até 900 minutos, entretanto após esse tempo a membrana começou a se desfazer, inviabilizando sua reutilização, além disso, após 400 min., o desempenho foi semelhante ao das membranas tratadas em concentrações menores. Desta forma, optou-se por trabalhar com a membrana tratada com a concentração de 0,005 mol L⁻¹, que além de apresentar um maior percentual de degradação em relação a concentração de 0,01 mol L⁻¹, ainda apresentou maior resistência após 1440 minutos de experimento. Assim, esta membrana foi escolhida para os experimentos posteriores.

4.3. Caracterização da membrana após tratamento básico

Para avaliar possíveis modificações físico-químicas ou morfológicas nas membranas após o tratamento básico, realizou-se novamente a caracterização utilizando as técnicas de FTIR, TGA, DSC, DRX e ângulo de contato.

Para avaliar as possíveis modificações dos grupos funcionais dos polímeros, realizou-se análises de FTIR, como pode ser visto na Figura 16.

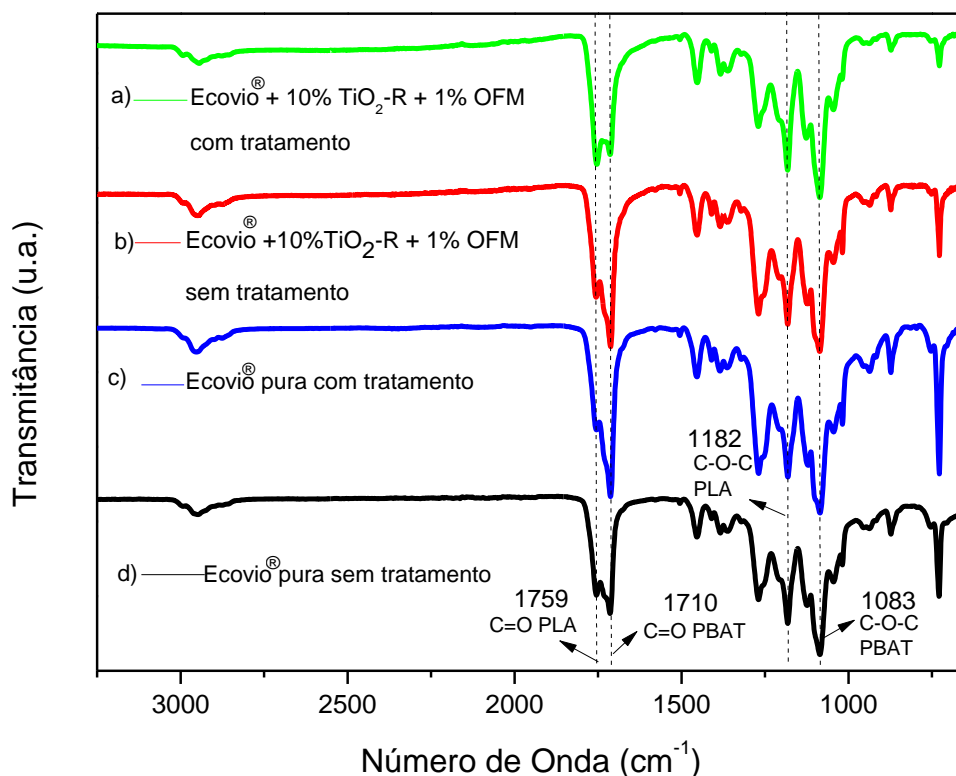


Figura 16: Espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a partir de reflectância atenuada (ATR) para as membranas poliméricas de Ecovio®, sendo **(a)** 10% TiO₂-R + 1% OFM com tratamento **(b)** 10% TiO₂-R + 1% OFM sem tratamento **(c)** pura com tratamento **(d)** pura sem tratamento.

Nos espectros de infravermelho foi possível observar que não houve o aparecimento de novas bandas com o tratamento básico. Entretanto houve um aumento de intensidade na banda referente ao grupamento C=O do PBAT na região de 1710 cm⁻¹ para a membrana polimérica pura tratada em relação à membrana polimérica sem tratamento, o que pode indicar que o tratamento deixou a carbonila do PBAT mais disponível. Além disso, possivelmente a base interagiu mais com o polímero PLA, hidrolisando-o mais facilmente, visto que cadeias alifáticas são mais suscetíveis a hidrólise do que cadeias aromáticas, desta forma, a banda de C=O na região de 1759 cm⁻¹ não foi tão pronunciada (88).

Também se observa que para a membrana tratada contendo TiO₂-R e OFM, houve diminuição na intensidade da banda referente ao C=O do PBAT em comparação a membrana incorporada sem tratamento, o que pode indicar que a base deixou os semicondutores mais expostos. Diante disto, visto que o TiO₂-R é um forte absorvedor de radiação UV, a presença do mesmo na membrana polimérica auxiliou na degradação da carbonila dos polímeros, principalmente do PBAT pelo fato de possuir mais insaturações devido ao grupamento aromático, o que pode explicar a diminuição da banda de C=O do mesmo (89).

Para avaliar a decomposição térmica das membranas poliméricas, foram realizadas análises de TGA após o tratamento básico (Figura 17).

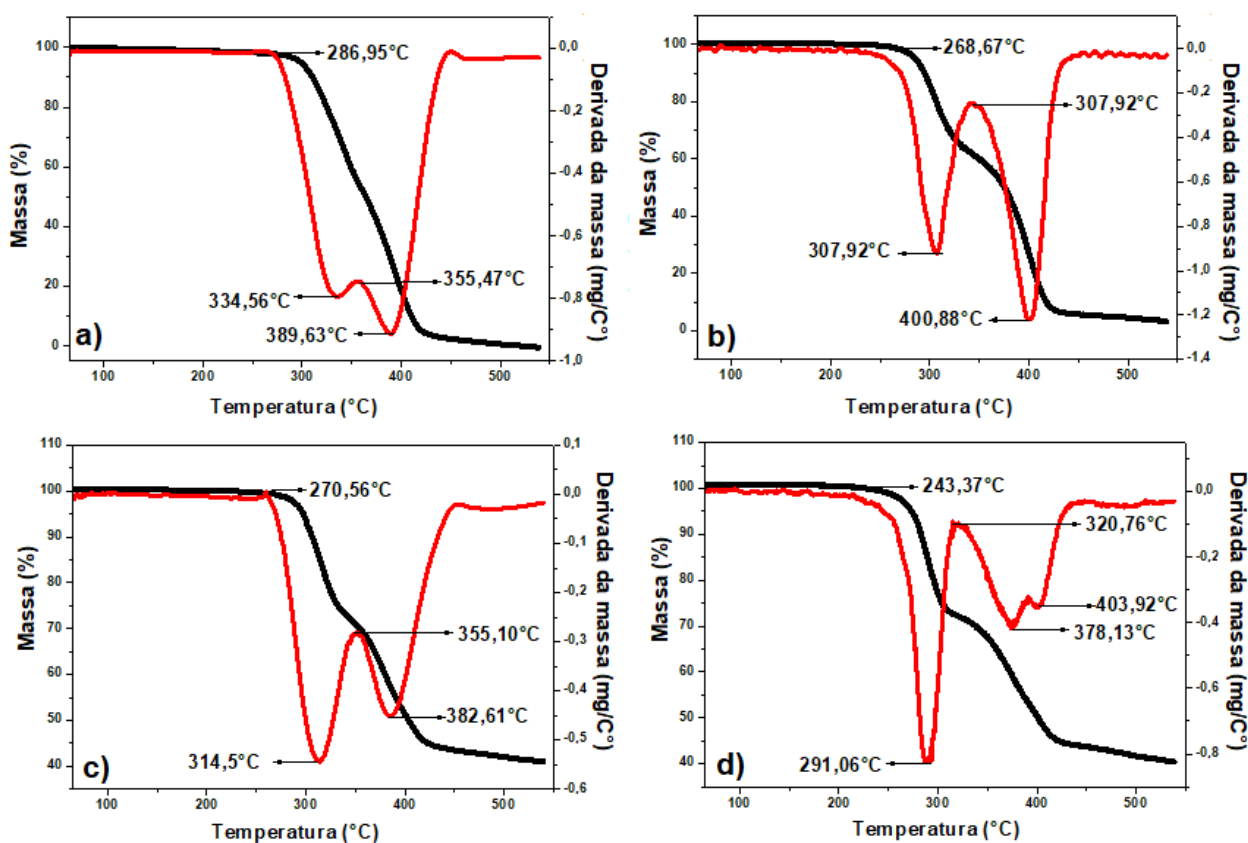


Figura 17: Curvas termogravimétricas (—) (TGA) e derivada das curvas de degradação (—) (DTGA) das membranas poliméricas de Ecovio® pura (a) sem tratamento; (b) com tratamento; e para as membranas poliméricas com 10% TiO₂-R + 1% OFM (c) sem tratamento e (d) com tratamento.

A partir das curvas termogravimétricas, pode-se observar nas Figuras 17(b) e 17(d), que com o tratamento básico, houve uma diminuição na estabilidade térmica tanto

do PBAT quanto do PLA em ambas as membranas poliméricas, o que pode indicar a hidrólise dos polímeros. Sendo que para a membrana de Ecovio® pura tratada houve diminuição da temperatura de degradação inicial de ≈ 20 °C para o PLA (primeiro evento) e de ≈ 50 °C para o PBAT (segundo evento) em relação à membrana sem tratamento.

Já para a membrana contendo os semicondutores, nota-se que após o tratamento também houve a diminuição da temperatura de degradação inicial dos polímeros, sendo este um decaimento de ≈ 27 °C para o PLA, e ≈ 35 °C para o PBAT. Além disso, pode-se notar que a incorporação dos semicondutores mudou o comportamento de degradação do PBAT, que passa a ocorrer em dois eventos. Isso pode ocorrer pelo fato de que a base também pode agir como um agente plastificante e juntamente com os semicondutores alterar a estabilidade térmica do polímero.

Foram realizadas também análises de DSC (Figura 18), bem como o cálculo do grau de cristalinidade das membranas poliméricas com e sem o tratamento básico.

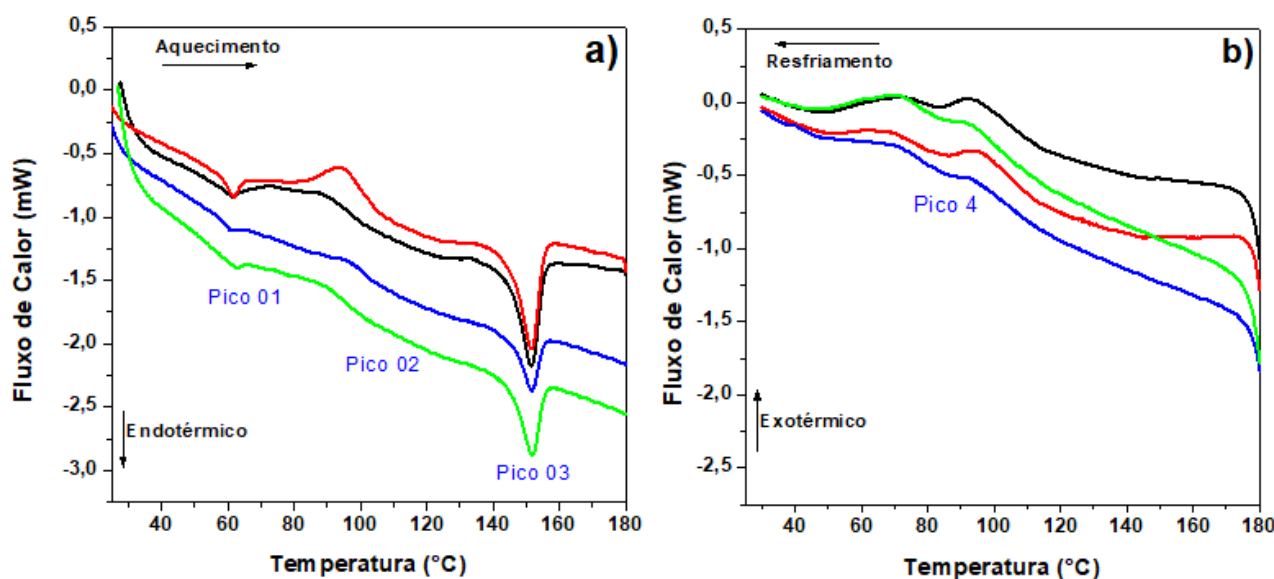


Figura 18: Termogramas de (a) aquecimento e (b) resfriamento para as membranas poliméricas de Ecovio® (↺) pura com tratamento; (↻) pura sem tratamento; (↷) com 10% TiO₂-R + 1% OFM com tratamento e (↸) com 10% TiO₂-R + 1% OFM sem tratamento.

As temperaturas de fusão e cristalização juntamente com calores envolvidos nos processos estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Temperaturas e calores envolvidos na fusão e na cristalização das membranas poliméricas com e sem tratamento.

Amostras	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	T _{fusão} (°C)	Calor (J g ⁻¹)	T _{fusão} (°C)	Calor (J g ⁻¹)	T _{fusão} (°C)	Calor (J g ⁻¹)	T _{cristalização} (°C)	Calor (J g ⁻¹)
Ecovio®	61,92	1,46	94,95	11,07	151,55	11,40	94,07	-0,08
Ecovio® Tratada 0,005 mol L ⁻¹	62,08	0,36	98,61	4,20	151,76	5,24	94,35	-0,09
Ecovio® com Semicondutores	61,86	0,90	90,45	5,90	151,54	10,36	92,67	-0,09
Ecovio® com Semicondutores Tratada 0,005 mol L ⁻¹	62,80	0,57	92,21	5,26	151,92	7,36	92,71	-0,08

Pode-se observar, que após o tratamento das membranas poliméricas não houve diferença significativa nas temperaturas de fusão e cristalização dos polímeros. Entretanto, as membranas tratadas apresentaram menores calores de fusão em comparação com as membranas sem tratamento, o que pode indicar que o tratamento básico possivelmente modificou a estrutura dos polímeros. A fim de verificar se o tratamento deixou o polímero com caráter mais cristalino, calculou-se o grau de cristalinidade, mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Porcentagens de cristalinidade calculadas para os picos de fusão das membranas poliméricas com e sem tratamento.

Amostras	Cristalinidade Pico 2 (%)	Cristalinidade Pico 3 (%)
Ecovio®	9,78	10,40
Ecovio® Tratada 0,005 mol L ⁻¹	3,76	4,67
Ecovio® semicondutores	8,62	9,92
Ecovio® com semicondutores Tratada 0,005 mol L ⁻¹	4,68	6,52

Pode-se notar que houve uma diminuição na cristalinidade das membranas após o tratamento básico, isso pode indicar que possivelmente a hidrólise dos polímeros

forma produtos menores com cadeias menos organizadas, principalmente para o PBAT. (os possíveis produtos formados estão representados na seção de anexos). Esses resultados corroboram com o TGA, que mostra maior interação e modificação do polímero PBAT. Além disso, pode indicar que os semicondutores interagem com ambos os polímeros.

Para avaliar melhor a mudança na cristalinidade, foram realizadas medidas de DRX, como pode ser visto na Figura 19.

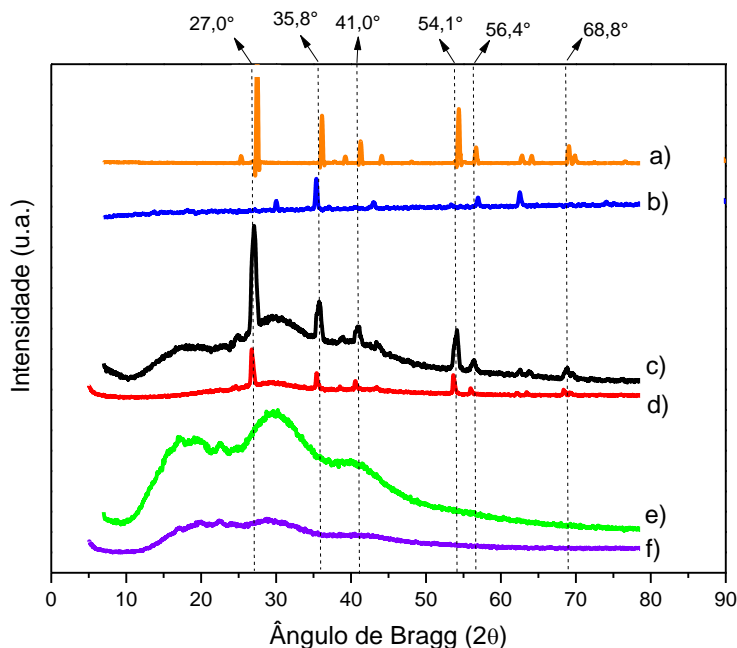


Figura 19: Difratogramas de Raios-X das amostras em pó de **(a)** $\text{TiO}_2\text{-R}$ e **(b)** OFM; das membranas poliméricas de Ecovio[®] com 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$ + 1% OFM **(c)** com tratamento; **(d)** sem tratamento; e das membranas poliméricas de Ecovio[®] pura **(e)** com tratamento e **(f)** sem tratamento

A partir dos difratogramas, verificou-se um aumento na intensidade dos picos da membrana polimérica com 10% $\text{TiO}_2\text{-R}$ + 1% OFM tratada (Figura 19(c)), o que pode indicar que a hidrólise básica do polímero deixou o $\text{TiO}_2\text{-R}$ e o OFM mais expostos a superfície da membrana, fazendo com que haja o aumento na cristalinidade da mesma. Além disso, podem-se observar picos mais definidos para a membrana polimérica de Ecovio[®] pura, entretanto o polímero ainda manteve sua estrutura predominantemente amorfa.

Para finalizar a caracterização, realizaram-se as análises de ângulo de contato, para avaliar as modificações na superfície da membrana após o tratamento (Figura 20).

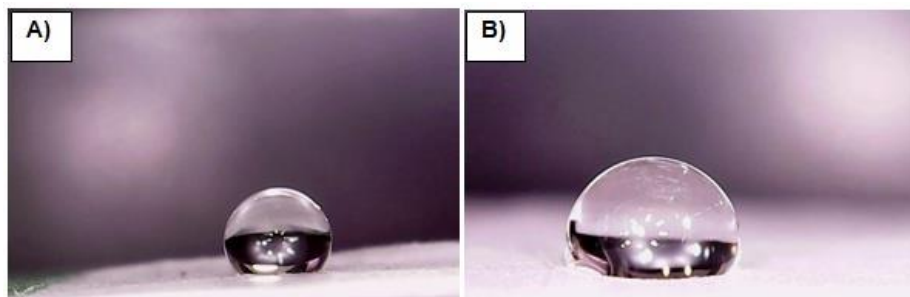


Figura 20: Imagens de ângulo de contato para a membrana de Ecovio®: **(a)** membrana de Ecovio® com 10%TiO₂-R e 1% OFM sem tratamento e **(b)** membrana de Ecovio® com 10%TiO₂-R e 1% OFM tratada

A Figura 20(a) é referente à membrana incorporada com os semicondutores tendo ângulo de contato de $121,45 \pm 1,44^\circ$. Com o tratamento básico, notou-se uma mudança na superfície da membrana polimérica. Esta agora se apresentou hidrofílica com ângulo de $80,68 \pm 1,52^\circ$ para a membrana incorporada com os semicondutores e tratada Figura 20(b). Esses resultados corroboram com os estudos de degradação (Figura 15), já que o tratamento básico da membrana polimérica aumentou a eficiência catalítica devido ao maior contato dos semicondutores com meio reacional.

4.4. Estudos de durabilidade da membrana

O estudo de degradação fotocatalítica foi realizado utilizando a mesma membrana em quatro ciclos de degradação. Os resultados estão apresentados na Figura 21.

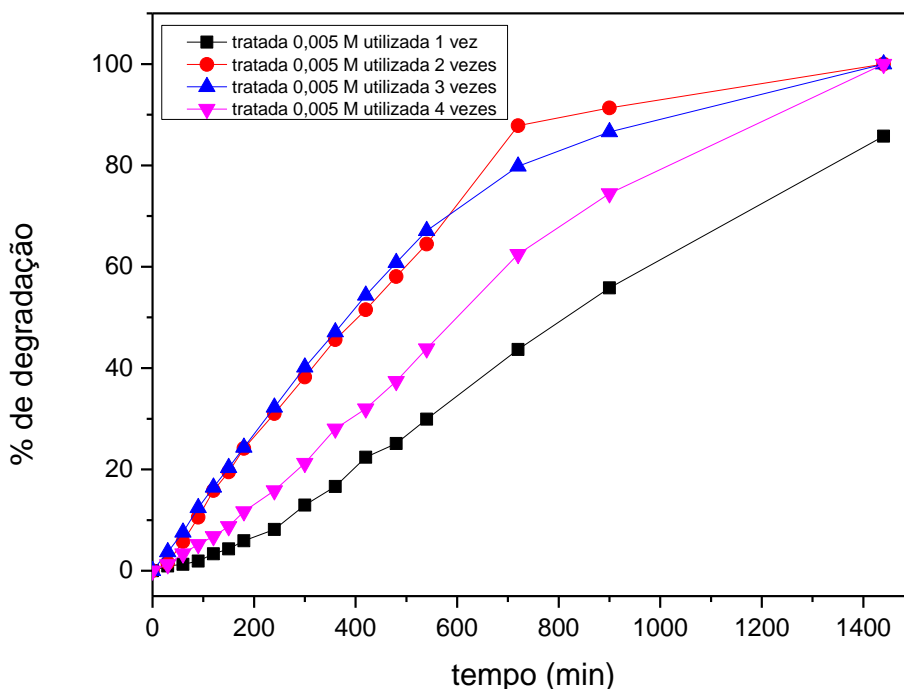


Figura 21: Estudo da degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B (35 mg/L) para as membranas poliméricas de Ecovio® com 10% TiO₂-R + 1% OFM tratadas e reutilizadas.

Pode-se observar que após a primeira utilização da membrana, a degradação do corante ocorreu mais rapidamente e degradou tudo, isto pode ter ocorrido, pois após cada ciclo de degradação os semicondutores encontram-se mais expostos, favorecendo o contato com o corante. Entretanto, ao utilizá-la pela terceira vez houve um decaimento de aproximadamente 8% em 700 minutos em relação à 2ª utilização. Já na quarta utilização, observam-se valores de degradação mais baixos durante todo o período de estudo, mas ainda assim atingindo 100% de degradação ao fim dos 1440 minutos. Portanto, essa diminuição na atividade fotocatalítica da membrana, pode indicar uma possível saturação das vacâncias de oxigênio dos semicondutores (36).

Para elucidar o mecanismo de degradação, aplicou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os valores da constante de degradação (k_{obs}) para cada experimento, foram determinados a partir do coeficiente angular da equação da reta obtida para cada modelo cinético. A Tabela 8 demonstra os valores de R^2 e de k_{obs} obtidos.

Tabela 8 - Valores cinéticos obtidos a partir da degradação fotocatalítica do corante Vermelho Reativo BF-4B

Reutilização da Membrana Polimérica	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	R ²	K _{obs} (min ⁻¹)	R ²	K _{obs} (mg.min ⁻¹)
1 vez	0,93121	0,00090	0,85994	0,00004
2 vezes	0,97457	0,00242	0,81862	0,00023
3 vezes	0,98704	0,00237	0,86837	0,00022
4 vezes	0,96644	0,00041	0,82739	0,00009

Analisando os valores do coeficiente de determinação (R²), pode-se observar que o sistema segue o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, ou seja, a velocidade da reação depende da concentração do reagente (90), sendo que os valores de R² são mais próximos de 1. Além disso, a partir da constante de degradação, nota-se que as maiores taxa de degradação foi para a membrana polimérica reutilizada pela segunda e terceira vez, o que corrobora com os dados mostrados na Figura 21.

4.5. Comparação entre semicondutores

Além disso, foram realizados estudos de degradação para os semicondutores (sem imobilização) na mesma quantidade contida na membrana, no intuito de comparar com a eficiência após a imobilização. Este estudo pode ser visto na Figura 22.

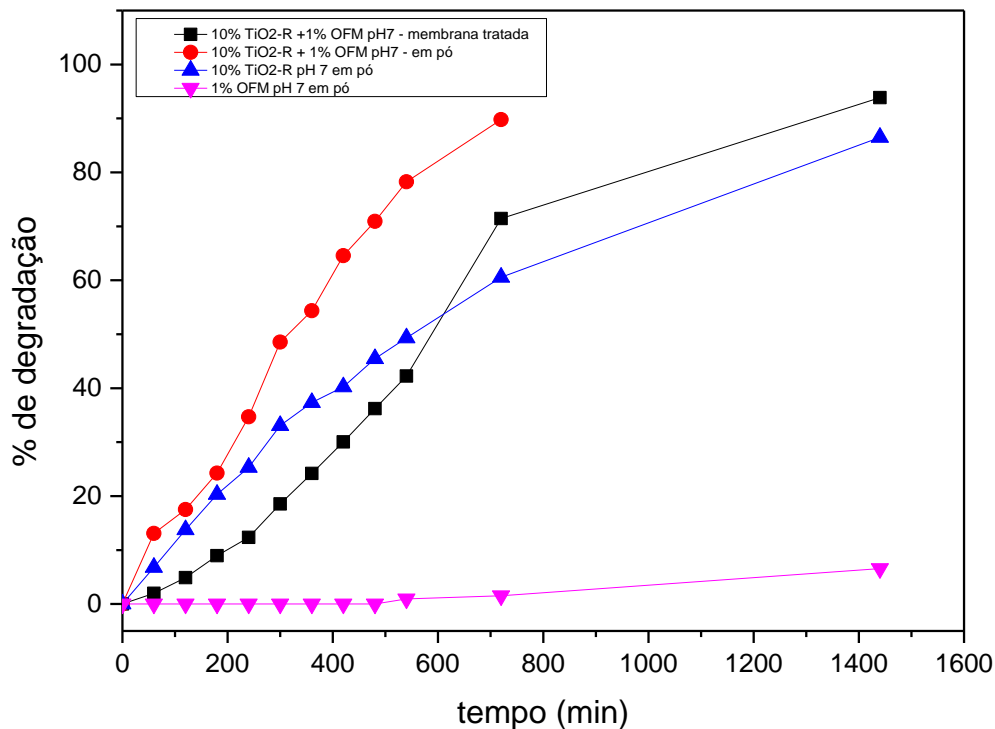


Figura 22: Estudo da degradação do corante Vermelho Reativo BF-4B (35 mg/L) com a junção dos semicondutores imobilizados na membrana polimérica de Ecovio® tratada e não imobilizados sendo 1% OFM puro; 10% TiO₂-R puro e a junção de 10% TiO₂-R + 1% OFM.

Pode-se observar que o OFM puro em 1440 minutos de estudo praticamente não apresentou atividade fotocatalítica, enquanto o TiO₂-R puro apresentou em 1440 minutos uma degradação de 85% do corante Vermelho BF-4B. Entretanto o estudo com a junção dos semicondutores foi o que mostrou a melhor atividade fotocatalítica com uma degradação de 90% do corante em 720 minutos, no entanto o ponto em 1440 minutos não foi apresentado no gráfico, pois este ponto apresentou 100% de degradação. Estes resultados mostram, que possivelmente a presença do OFM esteja aumentando o tempo de vida do par e-/h⁺ e diminuindo a taxa de recombinação, sendo essas, duas características que favorecem a fotocatalise.

O estudo realizado com a membrana polimérica incorporada com os semicondutores resultou em uma eficiência catalítica da membrana de aproximadamente 94% do corante em 1440 minutos, enquanto a mistura dispersa no meio reacional degradou 90% em 720 minutos. Porém cabe salientar que com os semicondutores imobilizados na membrana polimérica tem-se uma notável facilidade de reutilização e como demonstrado

no estudo Figura 21, a reutilização do material apresentou valores eficientes de degradação até o 4º ciclo. Além disso, este material na forma de pó é de difícil remoção, possuindo uma grande dispersão em meio líquido, o que dificulta sua reutilização e remoção do meio. Desta forma, a membrana desenvolvida se mostrou promissor para degradação do corante, pois além de possuir poder catalítico, é de fácil reutilização e remoção.

5. CONCLUSÃO

A membrana polimérica de Ecovio® incorporada com os semicondutores $\text{TiO}_2\text{-R}$ e OFM produzida a partir da técnica da eletrofiliação, apresentou capacidade fotocatalítica para degradar o corante Vermelho Reativo BF-4B. A caracterização do material evidenciou a incorporação dos semicondutores e demonstrou que após o tratamento básico houve uma melhora na molhabilidade da membrana e conseqüentemente um aumento na capacidade de degradação do corante, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. Além disso, os estudos realizados para avaliar a reutilização da membrana, demonstraram que a membrana polimérica pode ser reutilizada mais de 4 vezes, desta forma, a mesma apresenta-se promissora para degradação do corante, sendo de fácil manuseio e possibilidade de reutilização.

6. REFERÊNCIAS

1. Crespão LP, Rosenberger AG, Lima F da S, Delgado Bertéli MB, Dragunski DC, Colauto NB, et al. Sugarcane biomass colonized by *Pleurotus ostreatus* for red 4B dye removal: a sustainable alternative . *Environ Technol.* 2020;3330:1–13.
2. Maroneze MM, Zepka LQ, Vieira JG, Queiroz MI, Jacob-Lopes E. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. *Rev Ambient e Agua.* 2014;9(3):445–58.
3. Lisboa UNDE. Produção de Fibras de Hidroxiapatite por Electrofiação - Tese de Mestrado. 2009;22:57–64.
4. Meira ACR. Estudo da adição de sais e variação da umidade na obtenção de fibras de Ecovio® por eletrofiação. 2019.
5. Niello JV. Consumo Sustentável: Manual de educação. Brasília: Consumers International. 2005.
6. Peixoto FP, Marinho G, Rodrigues K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. *Holos.* 2013;5:98.
7. Regional M do D, Saneamento SN de. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto. 2018. 186 p.
8. Almeida ÉJR de, Dilari G, Corso CR. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. Projeto Qualidade da Água - Conexão Água. 2016.
9. Cunha BP da, Sérgio Augustin (Orgs). Sustentabilidade Ambiental: Estudos Jurídicos e Sociais. 2014. 0–485 p.
10. Kunz A, Peralta-Zamora P, De Moraes SG, Durán N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim Nova.* 2002;25(1):78–82.
11. Veloso L de A. Corantes e Pigmentos. Serviço Bras Resposta Técnica [Internet]. 2012;38. Available from: http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos
12. Araújo KS de, Antonelli R, Gaydeczka B, Granato AC, Malpass GRP. Processos oxidativos avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente e Agua.* 2016.
13. Fioreze M, Santos EP dos, Schmachtenberg N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. *Rev Eletrônica em Gestão, Educ e Tecnol Ambient.* 2014;18(1):79–91.
14. Zhu D, Zhou Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environ Nanotechnology, Monit Manag* [Internet]. 2019;12(July):100255. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>
15. Santos LM dos. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. 2017;136.

16. Costa ACFM, Vilar MA, Lira HL, Kiminami RHGA, Gama L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Ceramica*. 2006;52(324):255–9.
17. Oliveira LCA, Fabris JD, Pereira MC. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. *Quimica Nova*. 2013.
18. Costa RGF, Oliveira JE De, Paula GF De, Picciani PHDS, Medeiros ES De, Ribeiro C, et al. Parte I: Fundamentação Teórica. *Polímeros Ciência e Tecnol*. 2012;22(2):170–7.
19. Costa RGF, Oliveira JE De, Paula GF De, Medeiros ES De, Ribeiro C, Mattoso LHC, et al. Eletrofição de polímeros em solução II. Aplicação e perspectiva. 2012;22:178–85.
20. Araújo ME. Corantes naturais para têxteis: da Antiguidade aos tempos modernos. *Conserv patrimônio*. 2006;(3–4):39–51.
21. MFA. Political Action Plan of the A.F.M - Approved by the council of the revolution at this meeting of 21 June 1975. 1975;23(1):71–8.
22. Câmara AM. Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte Departamento De Nutrição Corantes Azo : Características Gerais , Aplicações E Toxicidade Arthur Medeiros Câmara Corantes Azo : Características Gerais , Aplicações E Toxicidade. 2017;
23. Martins GBC, Sucupira RR, Suarez PAZ. Chemistry and colors. *Rev Virtual Quim*. 2015;7(4):1508–34.
24. Chung KT. Azo dyes and human health: A review. *J Environ Sci Heal - Part C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*. 2016;34(4):233–61.
25. Honorio JF. Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná: Toledo/PR; 2013. 114 p.
26. Dellamatrice PM, Silva-Stenico ME, Moraes LAB de, Fiore MF, Monteiro RTR. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. *Brazilian J Microbiol [Internet]*. 2017;48(1):25–31. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjm.2016.09.012>
27. Verma AK, Dash RR, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J Environ Manage [Internet]*. 2012;93(1):154–68. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>
28. Amorim CC de, Leão MMD, Moreira R de FPM. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Eng Sanit e Ambient*. 2009;14(4):543–50.
29. Peralta-Zamora P, Kunz A, Gomes de Moraes S, Pelegrini R, De Campos Moleiro P, Reyes J, et al. Degradation of reactive dyes - I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere*. 1999;38(4):835–52.

30. Banat IM, Nigam P, Singh D, Marchant R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresour Technol.* 1996;58(3):217–27.
31. Silva MF, Pineda EAG, Bergamasco R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Quim Nova.* 2015;38(3):393–8.
32. Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. [Internet]. Vol. 177, *Journal of hazardous materials.* 2010. p. 70–80. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20044207>
33. Santos SCR, Vilar VJP, Boaventura RAR. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *J Hazard Mater.* 2008;153(3):999–1008.
34. Marques FC, Stumbo AM, Canela MC. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. *Quim Nova.* 2017;40(5):561–71.
35. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2000;1(1):1–21.
36. Ziolli RL, Jardim WF. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Quim Nova.* 1998;21(3):319–25.
37. Imanishi A, Okamura T, Ohashi N, Nakamura R, Nakato Y. Mechanism of water photooxidation reaction at atomically flat TiO₂ (rutile) (110) and (100) surfaces: Dependence on solution pH. *J Am Chem Soc.* 2007;129(37):11569–78.
38. Feltrin J, Sartor MN, Bernardin AM, Hotza D, Labrincha JA, Santa UF De, et al. 2013 - Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. 2013;59:620–32.
39. Saleiro GT, Cardoso SL, Toledo R, Holanda JNF. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica.* 2010;56(338):162–7.
40. Zhao W, Zhang J, Pan J, Qiu J, Niu J, Li C. One-step electrospinning route of SrTiO₃-modified Rutile TiO₂nanofibers and its photocatalytic properties. *Nanoscale Res Lett.* 2017;12.
41. Yan M, Chen F, Zhang J, Anpo M. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties. *J Phys Chem B.* 2005;109(18):8673–8.
42. Bonancêa CE. Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas. 2005;94.
43. Feltrin J, Sartor MN, De Noni A, Bernardin AM, Hotza D, Labrincha JA. Parte II : substratos , processos de deposição e tratamento térmico. *Cerâmica.* 2014;60:1–9.
44. Mourão HAJL, De Mendonça VR, Malagutti AR, Ribeiro C. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim Nova.* 2009;32(8):2181–90.
45. Oliveira LCA. Revisão. *Quim Nova.* 2013;36(1):123–30.
46. Carriazo Baños JG, Noval Lara VE, Ochoa Puentes C. Magnetita (Fe₃O₄): Una

estrutura inorgânica com múltiplas aplicações em catálise heterogênea. Rev Colomb Química [Internet]. 2017 Jan 1;46(1):42. Available from: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/62831>

47. Govindhan P, Pragathiswaran C, Chinnadurai M. A magnetic Fe₃O₄ decorated TiO₂ nanoparticles application for photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under direct sunlight irradiation. J Mater Sci Mater Electron [Internet]. 2018;29(8):6458–69. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-8627-x>
48. Mercyrani B, Hernandez-Maya R, Solís-López M, Th-Th C, Velumani S. Photocatalytic degradation of Orange G using TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposites. J Mater Sci Mater Electron [Internet]. 2018;29(18):15436–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-9069-1>
49. Tanaka, K.; Padermpole, K.; Hisanaga, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. Water Research, v. 34, n. 1, p. 327–333, 1 jan. 2000. Tanaka K, Padermpole K, Hisanaga T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. Water Res. 2000 Jan 1;34(1):327–33.
50. Schneider MV, Rosa MF, Lobo V da S, Bariccatti RA. Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂. Eng Sanit e Ambient. 2015;19(1):61–6.
51. Ramalho MLRA, Madeira VS, Abreu REL, Alves J, Silva ES, Tecnologia C De. Fotocatálise solar com o uso de óxidos de ferro. 2011;
52. Sathishkumar P, Anandan S, Maruthamuthu P, Swaminathan T, Zhou M, Ashokkumar M. Synthesis of Fe³⁺ doped TiO₂ photocatalysts for the visible assisted degradation of an azo dye. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp [Internet]. 2011;375(1–3):231–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.022>
53. Braga CS. Síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio para aplicação em fotodegradação de Basagran® - Universidade do Oeste do Paraná - Toledo. 2019;
54. Abdel-Wahab AM, Al-Shirbini AS, Mohamed O, Nasr O. Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures. J Photochem Photobiol A Chem [Internet]. 2017;347:186–98. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.030>
55. Borges SS, Xavier LPS, Silva AC da, Aquino SF de. Immobilized Titanium Dioxide (TiO₂) in Different Support Materials To Use in Heterogeneous Photocatalysis. Quim Nova. 2016;39(7):836–44.
56. Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. Polymer. 2008.
57. Kim GT, Lee JS, Shin JH, Ahn YC, Hwang YJ, Shin HS, et al. Investigation of pore formation for polystyrene electrospun fiber: Effect of relative humidity. Korean J Chem Eng. 2005;22(5):783–8.
58. Wang C, Wang J, Zeng L, Qiao Z, Liu X, Liu H, et al. Fabrication of electrospun polymer nanofibers with diverse morphologies. Molecules. 2019;
59. Scheidt DT. Eletrofiação da quitosana e sua aplicação como curativo para

feridas. Dissertação de Mestrado. Unioeste - Toledo 2018.

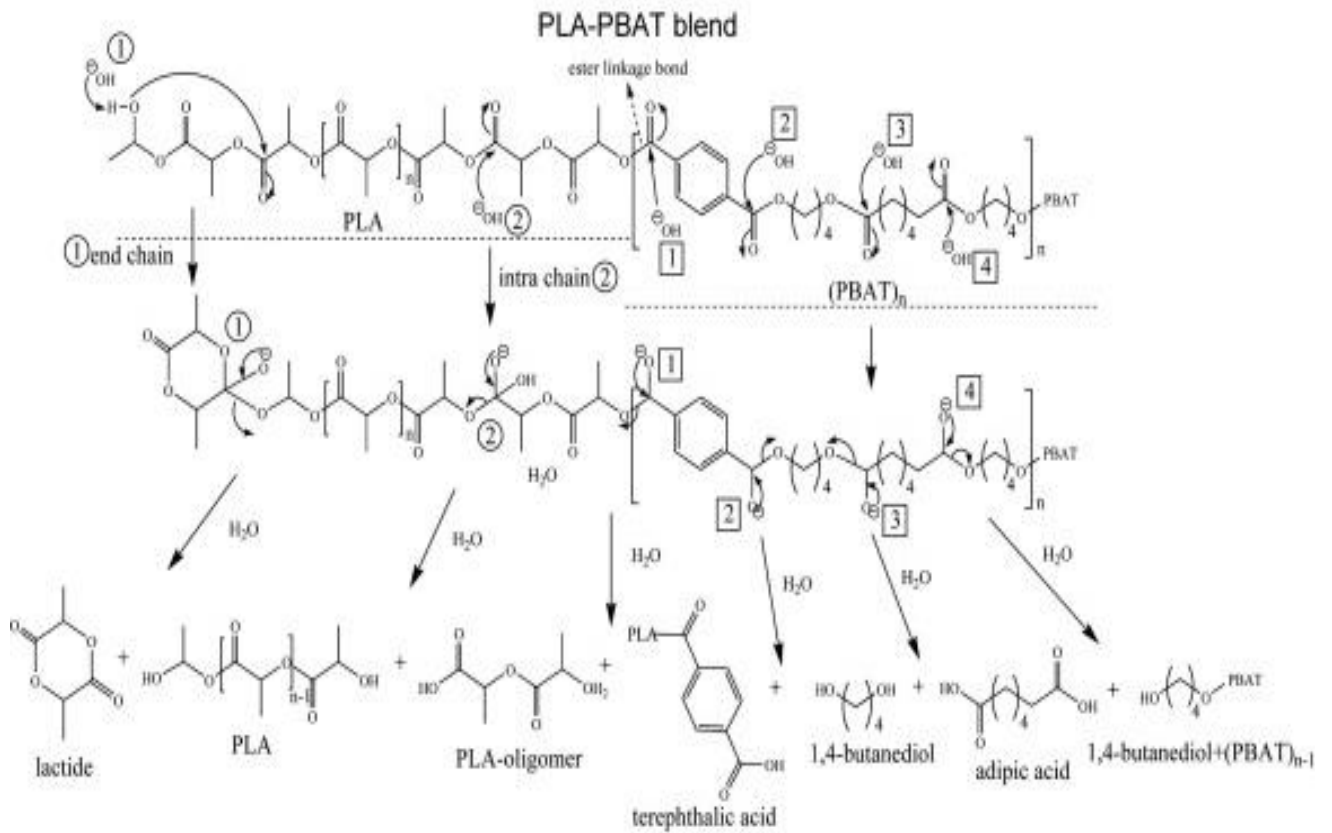
60. Santos ER, Tavares FA, Paris EC. Avaliação e imobilização de diferentes fontes de SiO₂ nanoparticulada para adsorção de fármacos. IX Work Nanotecnologia Apl ao Agronegócio [Internet]. 2017;641–4. Available from: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/168327/1/P-Avaliacao-e-Imobilizacao-de-Diferentes-Fontes-de-SiO2-....pdf>
61. Khatsee S, Daranarong D, Punyodom W, Worajittiphon P. Electrospinning polymer blend of PLA and PBAT: Electrospinnability–solubility map and effect of polymer solution parameters toward application as antibiotic-carrier mats. *J Appl Polym Sci*. 2018;135(28):1–19.
62. Rosenberger AG, Dragunski DC, Muniz EC, Módenes AN, Alves HJ, Tarley CRT, et al. Electrospinning in the preparation of an electrochemical sensor based on carbon nanotubes. *J Mol Liq* [Internet]. 2019;(xxxx):112068. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112068>
63. Silva MC, De Oliveira S V, Araújo EM. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. *Rev Eletrônica Mater e Process* [Internet]. 2014;9(2):112–7. Available from: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/430/316>
64. Pahasup-anan T, Suwannahong K, Dechapanya W, Rangkupan R. Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂ composite membranes via simultaneous electrospinning and electrospraying process. *J Environ Sci (China)*. 2018 Oct 1;72:13–24.
65. Sheikh FA, Appiah-Ntiamoah R, Zargar MA, Chandradass J, Chung WJ, Kim H. Photocatalytic properties of Fe₂O₃-modified rutile TiO₂ nanofibers formed by electrospinning technique. *Mater Chem Phys*. 2016;172:62–8.
66. Pinheiro HM, Touraud E, Thomas O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dye Pigment* [Internet]. 2004 May;61(2):121–39. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720803002092>
67. Chung K-T, Cerniglia CE. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutat Res Genet Toxicol* [Internet]. 1992 Sep;277(3):201–20. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016511109290044A>
68. Bafana A, Devi SS, Chakrabarti T. Azo dyes: past, present and the future. *Environ Rev*. 2011 Dec;19(NA):350–71.
69. Alves de Lima RO, Bazo AP, Salvadori DMF, Rech CM, de Palma Oliveira D, de Aragão Umbuzeiro G. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat Res - Genet Toxicol Environ Mutagen*. 2007;626(1–2):53–60.
70. Rieger PG, Meier HM, Gerle M, Vogt U, Groth T, Knackmuss HJ. Xenobiotics in the environment: Present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *J Biotechnol*. 2002;94(1):101–23.

71. Ferreira IVL, Daniel LA. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ no tratamento de esgoto. *Eng Sanitária e Ambient.* 2004;9(4):335–42.
72. de Araújo KS, Malpass GRP, Urias PM, Rodrigues PC. Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. V Congr Bras Gestão Ambient. 2014;
73. Soares GB. Estudos sobre a fotodegradação de poluentes catalisada por semicondutores: avaliação do papel do dopante nitrogênio na atividade de TiO₂. 2013.
74. Memarian F, Tehran MA, Latifi M. TiO₂ nanofiber yarns: A prospective candidate as a photocatalyst. *J Ind Eng Chem.* 2015;23:182–7.
75. Carvalho BM. Produção de nanofibras a base de Ecovio® associadas ao fármaco aceclofenaco e seu estudo de liberação in vitro. 2019;
76. Dragunski D.C, JCH, JCD. Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná Centro De Engenharias E Ciências Exatas Programa De Pós-Graduação Em Recursos. 2019;(li).
77. Goes AM, Carvalho S, Oréface RL, Avérous L, Custódio TA, Pimenta JG, et al. Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita. *Polímeros.* 2012 Feb;22(1):34–41.
78. Pereira RB, Morales AR. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. *Polímeros Ciência e Technol.* 2014;24(2):198–202.
79. Química IDE. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação de Mestrado. 2007.
80. Amorin NSQS, Rosa G, Alves JF, Gonçalves SPC, Franchetti SMM, Fachine GJM. Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles. *J Appl Polym Sci.* 2014 Mar;131(6):n/a-n/a.
81. Giita Silverajah VS, Ibrahim NA, Zainuddin N, Wan Yunus WMZ, Hassan HA. Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend. *Molecules.* 2012;17(10):11729–47.
82. Shahlari M, Lee S. Mechanical and Morphological Properties of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Poly(lactic acid) Blended With Organically Modified Silicate Layers. *Polym Eng Sci.* 2012;52(7):1420–8.
83. kuchnier, C.N. Estudo do efeito de aditivo extensor de cadeia multifuncional em blendas de pla/pbat. Dissertação de Mestrado. 2014.
84. Rahmat M, Hubert P. Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review. *Compos Sci Technol.* 2011;72(1):72–84.
85. Weng YX, Jin YJ, Meng QY, Wang L, Zhang M, Wang YZ. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their

blend under soil conditions. *Polym Test* [Internet]. 2013;32(5):918–26. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>

86. Liu H, Shon HK, Sun X, Vigneswaran S, Nan H. Preparation and characterization of visible light responsive Fe₂O₃-TiO₂ composites. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2011;257(13):5813–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.110>
87. Kota AK, Kwon G, Tuteja A. The design and applications of superomniphobic surfaces. *NPG Asia Mater.* 2014;6(6):1–16.
88. Palsikowski PA, Kuchnier CN, Pinheiro IF, Morales AR. Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender. *J Polym Environ.* 2018;26(1).
89. Mohr LC, Capelezzo AP, Baretta CRDM, Martins MAPM, Fiori MA, Mello JMM. Titanium dioxide nanoparticles applied as ultraviolet radiation blocker in the polylactic acid biodegradable polymer. *Polym Test.* 2019;77(March):105867.
90. Atkins P. *Atkins_ -_Princípios_de_Química_(Português_Brasil).pdf.*
91. Girdthep S, Worajittiphon P, Leejarkpai T, Molloy R, Punyodom W. Effect of silver-loaded kaolinite on real ageing, hydrolytic degradation, and biodegradation of composite blown films based on poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Eur Polym J* [Internet]. 2016;82:244–59. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.07.020>

ANEXO A – Representação da possível reação de hidrólise da blenda de PBAT/PLA e seus produtos



Fonte: (91)