



Carolina Ferreira Torres

**IMOBILIZAÇÃO DE TiO₂ P-25 EM ESFERAS DE QUITOSANA
PARA USO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CAROLINA FERREIRA TORRES

**IMOBILIZAÇÃO DE TiO₂ P-25 EM ESFERAS DE QUITOSANA PARA USO EM
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

ORIENTADOR: PROF. DR. WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA
NA ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR
CAROLINA FERREIRA TORRES, E ORIENTADA PELO PROF.DR. WILSON DE FIGUEIREDO
JARDIM.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA -
CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

T636i	<p>Torres, Carolina Ferreira (1984-). Imobilização de TiO₂ P-25 em esferas de quitosana para uso em fotocatalise heterogênea / Carolina Ferreira Torres. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.</p> <p>Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. TiO₂. 2. Imobilização. 3. Quitosana. 4. Processos oxidativos avançados (POA). 5. Fotocatálise heterogênea. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.</p>
-------	--

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Immobilization of TiO₂ P-25 in chitosan beads for use in heterogeneous photocatalysis

Palavras-chave em inglês:

TiO₂

Immobilization

Chitosan

Advanced oxidation processes

Heterogeneous photocatalysis

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Wilson de Figueiredo Jardim [Orientador]

Márcia Matiko Kondo

Ivo Milton Raimundo Junior

Data de defesa: 02/09/2013

Programa de pós-graduação: Química

*“A ciência nunca resolve um problema sem
criar pelo menos outros dez”
(George Bernard Shaw)*

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, às minhas irmãs, à minha família
e a todos meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Wilson pela orientação.

Aos meus pais Luiza e Leonidas, e irmãs Cibele e Amanda pelo apoio constante e incondicional.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental e do GIA pela força e companheirismo.

A Fábria Castro Cassanjes, Marcelo Nalin e Younès Messaddeq pela orientação durante a iniciação científica e despertarem meu interesse pela área de pesquisa em química.

Aos meus amigos que sempre torceram por mim e sempre me darem forças quando necessário, especialmente à Cissa, Ceci e Quequel que sempre que quis desistir me ajudaram de todas as formas para eu continuar.

Ao Instituto de Química, pela disponibilização de toda infraestrutura e equipamentos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

A todos, que de qualquer forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE RESUMIDO

1. Dados pessoais

Nome: **Carolina Ferreira Torres**

Nascimento: 12/01/1984, São Paulo - SP, Brasil.

Filiação: Leonidas Torres e Maria Luiza Santos Ferreira Torres.

Endereço: Rua Américo Vespucci, 884 – São Paulo -SP

Telefones: (011) 958543272;

E-mail: carol_laren@yahoo.com.br

2. Formação Acadêmica

Pós Graduação:

03/2009 a 09/2013 - Mestrado em Química (Área de Química Analítica)

Instituição: Instituto de Química – UNICAMP

Título da Dissertação: Imobilização de TiO_2 P-25 em Esferas de Quitosana para Uso em Fotocatálise Heterogênea.

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Instituição Financiadora: CAPES (02/03/2009 a 03/02/2011)

Graduação:

08/2003 a 12/2008 – Química (Licenciatura Plena)

Instituição: Universidade Estadual Paulista – UNESP

3. Produção científica

3.1. Iniciação científica

Projeto: Estudos de vidros especiais e obtenção e caracterização de fibras óticas especiais.

Instituição Financiadora: Fundação de Apoio a Ciência, Tecnologia e Educação (FACTE)

Orientadora: Prof. Dr. Younès Messaddeq

Instituição do orientador: UNESP Araraquara

Período: 06/2006 a 06/2008

3.2. Mestrado

Projeto: Imobilização de TiO_2 P-25 em Esferas de Quitosana para Uso em Fotocatálise Heterogênea.

Instituição Financiadora: CAPES.
Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim
Instituição do orientador: IQ-UNICAMP
Período: 03/2009 a 09/2013

3.3. Resumo de trabalhos científicos apresentados em congressos

TORRES, C. F.; Jardim, W. F. Imobilização de TiO₂ P-25 em Esferas de Quitosana para Uso em Fotocatálise Heterogênea, 2011, 35º Reunião SBQ – Florianópolis – SC.

TORRES, C. F.; Cassanjes, F. C.; Messadeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. As propriedades dos vidros teluritos em função de seus modificadores, 2007, 31ª Reunião SBQ – Águas de Lindóia – SP

CASSANJES, F. C.; Torres, C. F.; Poirier, G. Y.; Skripachev, I.; Messadeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. Tellurite glasses of TeO₂-GeO₂-Nb₂O₅-K₂O-Li₂O system as a potential material for fiber optics, 2007, "8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials" e o "4th International Symposium on Non-Crystalline Solids - Aracaju/Se.

ANDRADE, Y. A. P.; Torres, C. F.; Nalin, M.; Messadeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. Preparation of optical fiber base germanium doped Tm +3 for use in optical amplifiers 2007, "8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials" e o "4th International Symposium on Non-Crystalline Solids - Aracaju/Se

4. Outros

Nanocore Biotecnologia S/A – (Campinas –SP)

Função: Analista de laboratório
Período: 22/agosto de 2011 – 20/12/2012.

Secretaria da Educação do Estado de São Paulo (Campinas – SP)

Função: Professora da Área de Exatas.
Período: 1º semestre letivo de 2012

RESUMO

IMOBILIZAÇÃO DE TiO₂ P-25 EM ESFERAS DE QUITOSANA PARA USO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O uso de fotocatalisadores suportados tem sido a estratégia preferencial em fotocatalise heterogênea, uma vez que a separação do material fotoativo do meio reacional é difícil e dispendiosa. A quitosana é um biopolímero de disponibilidade ilimitada, fonte renovável, é biodegradável e possui alto poder de adsorção. Esferas de quitosana impregnadas com TiO₂ P-25 foram obtidas pela técnica de coagulação, onde uma mistura de quitosana e TiO₂ P-25 é dissolvida em meio ácido e gotejada sobre um banho alcalino formando as esferas. Depois de lavadas e secas estas foram caracterizadas quanto à sua morfologia, resistência à solução ácida e à fotodegradação, área superficial, DRX, refletância de radiação UV/Vis e absorção de radiação IV. A atividade fotocatalítica das esferas foi avaliada utilizando solução de ácido salicílico 50 mg L⁻¹. Placas de Petri contendo 0,5 g de esferas com relação quitosana: TiO₂ P-25 na proporção de 1:10 (m/m) e 25 mL de solução de AS foram iluminadas por radiação UV e em intervalos de 8 horas alcançou-se mineralização de 40%, determinado por medidas de COT e emissão de fluorescência. As esferas foram reutilizadas em mais dois ciclos de ensaios de fotodegradação sem que passassem por qualquer processo de limpeza e sem perderem sua atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: TiO₂ P-25, imobilização, esferas de quitosana, POA, fotocatalise heterogênea, ácido salicílico.

ABSTRACT

IMMOBILIZATION OF TiO₂ P-25 IN CHITOSAN BEADS FOR USE IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

The use of supported photocatalysts has been the preferred strategy for heterogeneous photocatalysis, since the separation of photoactive material from the reactional mean is difficult and expensive. Chitosan is a biopolymer of unlimited availability; it is a renewable source, biodegradable and has a high adsorption power. Chitosan beads impregnated with TiO₂ P-25 were obtained by the coagulation technique, where a mixture of chitosan and TiO₂ P-25 is dissolved in an acidic mean and dripped onto an alkaline bath, forming the spheres. Once washed and dried, they were characterized as to their morphology and resistance to acid solutions and photodegradation, as well as to their surface area, XRD, UV/Vis radiation reflectance and IR radiation absorption. The photocatalytic activity of the spheres was evaluated using salicylic acid solution 50 mg L⁻¹. Petri dishes containing 0.5 g of beads with chitosan proportion: TiO₂ P-25 at a ratio of 1:10 (w/w) and 25 mL of SA solution were illuminated by UV radiation and within 8-hour intervals a mineralization of 40% was reached, as determined by TOC measures and fluorescence emission. The beads were reused in two other test cycles of photodegradation without undergoing any cleaning process and without losing its photocatalytic activity.

Keywords: TiO₂ P-25, immobilization, chitosan beads, OAP, heterogeneous photocatalysis, salicylic acid.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	XXIII
LISTA DE TABELAS	XXVII
LISTA DE FIGURAS	XXIX
1) INTRODUÇÃO.....	3
1.1) Importância dos recursos hídricos.....	3
1.2) Processos oxidativos avançados.....	8
1.3) Fotocatálise heterogênea	10
1.3.1) Mecanismo fotocatalítico e TiO ₂	11
1.4) Imobilização do TiO ₂	14
1.4.1) Quitosana	15
1.4.2) Imobilização de TiO ₂ em esferas de quitosana	16
1.5) Ácido Salicílico	17
2) OBJETIVO	21
3) MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1) Reagentes e soluções	25
3.2) Limpeza da quitosana em pó	25
3.3) Caracterização da quitosana	25
3.3.1) Grau de desacetilação (GD).....	25
3.3.1.2) Espectroscopia de IV	27
3.4) Síntese das microesferas de quitosana.....	27
3.4.1) Solução para síntese de microesferas de quitosana e quitosana/TiO ₂ P-25	28
3.4.2) Obtenção das microesferas de quitosana.....	28
3.4.3) Reticulação das esferas de quitosana.....	30
3.4.4) Secagem das esferas	30
3.5) Caracterização das esferas	31
3.6) Aplicação das Esferas	32

3.6.1) Estudos de sorção	32
3.6.2) Avaliação da atividade fotocatalítica das esferas	33
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1) Caracterização da quitosana	39
4.1.1) Determinação do grau de desacetilação	39
a) Método da Titulometria	39
b) Espectroscopia de Infravermelho	40
4.2) Síntese das esferas de quitosana e quitosana/TiO ₂ P-25	42
4.3) Caracterização das esferas	44
4.3.1) Solubilidade e Tumescência	44
4.3.2) Espectroscopia de Infravermelho	46
4.3.3) Espectroscopia de refletância difusa UV/Vis	47
4.3.4) Análise de área e poros	51
4.3.5) Microscopia eletrônica de varredura e EDS	52
4.3.6) Difração de Raios-X	56
4.3.7) Determinação da estabilidade das esferas frente a atividade fotocatalítica do TiO ₂ P-25	58
4.4) Ensaio de sorção e degradação de AS.....	63
4.4.1) Escolha das esferas	63
4.4.2) Estudo de sorção nas esferas	63
4.4.3) Estudo de fotodegradação.....	67
4.4.4) Ensaio de degradação em TiO ₂ P-25	70
4.4.5) Ensaio de degradação utilizando as esferas QT1:10.....	74
4.4.6) Ensaio de degradação utilizando esferas QT1:10R	81
4.4.7) Ensaio na ausência de fotocatalisador e esferas.....	86
4.5) Comparação entre as esferas QT1:10 e QT1:10R	87
4.6) Comparação da degradação fotocatalítica obtida com as esferas com outros métodos encontrados na literatura.....	90

5) CONCLUSÃO	95
6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS

POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
L-H	Languimir- Hinshelwood
MO	Matéria Orgânica
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	Espectrometria de Raios-X por Fluorescência Dispersiva
COT	Carbono Orgânico Total
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
IV	Infravermelho
GD	Grau de desacetilação
AS	Ácido salicílico
GTA	Glutaraldeído
QT1:0	Esferas de quitosana

-
- QT1:0R** Esferas de quitosana modificada com glutaraldeído
- QT1:1** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:1 (m/m)
- QT1:1R** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:1 (m/m) modificada com glutaraldeído
- QT1:2** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:2 (m/m)
- QT1:2R** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:2 (m/m) modificada com glutaraldeído
- QT1:3** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:3 (m/m)
- QT1:3R** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:3 (m/m) modificada com glutaraldeído
- QT1:4** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:4 (m/m)
- QT1:4R** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:4 (m/m) modificada com glutaraldeído
- QT1:5** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:5 (m/m)
- QT1:5R** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:5 (m/m) modificada com glutaraldeído
- QT1:8** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:8 (m/m)
- QT1:8R** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:8 (m/m) modificada com glutaraldeído
- QT1:10** Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:10 (m/m)

QT1:10R Esferas de quitosana:TiO₂ P-25 na proporção de 1:10 (m/m)
modificada com glutaraldeído

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Os doze poluentes orgânicos persistentes (POP) eleitos pela convenção de Estocolmo e seus principais efeitos	5
Tabela 2. Volume de ácido clorídrico consumido na titulação para determinação do grau de desacetilação da quitosana utilizada.....	39
Tabela 3. Principais bandas no IV e grupos químicos associados à quitosana	40
Tabela 4. Composição das soluções utilizadas no preparo e formação das esferas.....	43
Tabela 5. Avaliação da solubilidade e tumefação das esferas obtidas em função do pH.....	45
Tabela 6. Comprimento de onda de absorção da radiação e respectivo <i>band-gap</i>	51
Tabela 7. Análise BET das esferas e do TiO ₂ P-25	52
Tabela 8. Resultados obtidos na análise de EDS da superfície das esferas sintetizadas	56
Tabela 9. Resultados de redução de AS em solução nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10.	78
Tabela 10. Resultados da mineralização de AS nas esferas QT1:10 nos três ciclos de utilização destas esferas	80
Tabela 11. Resultados de redução de AS em solução nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10R.	84
Tabela 12. Resultados da mineralização de AS nas esferas QT1:10R nos três ciclos de utilização destas esferas	86

Tabela 13. Comparação entre a porcentagem de mineralização das esferas QT1:10 e QT1:10R	87
Tabela 14. Diferenças na caracterização das esferas QT1:10 e QT1:10R.....	88
Tabela 15. Resumo de métodos de remoção de AS em solução por transferência de fase.....	91
Tabela 16. Resumo de métodos de degradação de AS em solução	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formas alotrópicas do TiO_2 : a) anatase, b) rutilo.....	11
Figura 2. Mecanismo de fotoativação do catalisador TiO_2	13
Figura 3. Estrutura da quitina (A) e quitosana (B), em destaque os grupos amina e acetila.....	26
Figura 4. Sistema de gotejamento e coagulação de esferas de quitosana.....	29
Figura 5. Agitação de esferas em solução de AS para determinar o intervalo de tempo necessário para atingir o equilíbrio de sorção-dessorção. ...	33
Figura 6. Fotos do ensaio de degradação fotocatalítica utilizando esferas de quitosana: TiO_2 P-25.....	34
Figura 7. Espectro de transmitância de IV para quitosana pura em pó.	41
Figura 8. Diferenças na coloração das esferas sintetizadas. A e B esferas de quitosana pura, sem tratamento com GTA (A) e tratadas com GTA (B). C e D esferas de quitosana e TiO_2 P25, sem tratamento com GTA (C), e tratadas com GTA (D).	44
Figura 9. Espectros de IV. A: TiO_2 P-25 e Quitosana pó. B: Esferas QT1:0 e QT1:0R. C: Esferas QT1:4 e QT1:4R. D: Esferas QT1:8 e QT1:8R. E: Esferas QT1:10 e QT1:10R.....	47
Figura 10. Espectros de refletância difusa no UV/Vis, comparação entre o branco (BaSO_4), TiO_2 P-25 e A: QT1:0 e QT1:0R; B: QT1:4 e QT1:4R; C: QT1:8 e QT1:8R; D: QT1:10 e QT1:10R.	49
Figura 11. Espectros de (A) refletância difusa na região UV/Vis para o TiO_2 P-25 e esferas QT 1:10 e QT 1:10R com as respectivas retas tangentes e de (B) emissão das lâmpadas fluorescentes de luz negra.....	50

Figura 12. Imagens da análise de MEV das esferas, A e A1: QT1:0; B e B1: QT1:0R; C e C1: QT1:10; D e D1: QT1:10R.....	54
Figura 13. EDS esferas QT1:0 (A), QT1:0R (B), QT1:10 (C), QT1:10R(D). 55	
Figura 14. Difratoograma quitosana em pó (a), esferas de quitosana pura QT1:0 (b) e quitosana reticulada QT1:0R (c), TiO ₂ P-25 (d), esferas de quitosana impregnada com TiO ₂ P-25 sem modificação química QT1:10 (e) e com modificação QT1:10R (f).....	57
Figura 15. Proposta de mecanismo de oxidação da quitosana por TiO ₂ +hν....	59
Figura 16. Esferas QT1:10 (A) e QT1:10R (B) após irradiação por lâmpada de luz negra em água (1), por lâmpada germicida em água (2) e em peróxido de hidrogênio 10% (v/v) (3)	60
Figura 17. Espectros de IV das esferas QT1:10 (A) e QT1:10R (B) antes e após a irradiação por 48h.	61
Figura 18. Espectros de refletância das esferas QT1:10 (A) e QT1:10R (B) antes e após a irradiação 24h em água.....	62
Figura 19. Curva analítica de Intensidade de Emissão de fluorescência em função da concentração de AS (mg L ⁻¹).	64
Figura 20. Sorção de AS em esferas de quitosana (QT1:0 e QT1:0R) e quitosana:TiO ₂ P-25 (QT1:10 e QT1:10R) em função do tempo..	65
Figura 22. Mecanismo proposto para oxidação de AS via radical [•] OH em processo de oxidação avançada	69
Figura 23. TiO ₂ P-25 depositado em placa de Petri, antes do ensaio com AS (A) após 2 horas (B), 4 horas (C) e 8 horas (D) de irradiação com lâmpada UV.	70
Figura 24. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação em TiO ₂ P-25	71

Figura 25. Medidas de teor de COT para as soluções de AS na presença de TiO ₂ P-25.	72
Figura 26. Esquema simplificado para a reação da fotocatalise de AS na superfície de TiO ₂ P-25.....	73
Figura 27. Esferas QT1:10, antes da irradiação(A), após 2h (B), após 4h (C) e após 8h (D) de irradiação.....	74
Figura 28. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no primeiro ciclo de utilização das esferas QT1:10.....	75
Figura 29. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no segundo ciclo de utilização das esferas QT1:10.....	76
Figura 30. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no terceiro ciclo de utilização das esferas QT1:10.....	77
Figura 31. Concentração de COT da solução inicial de AS (C ₀) e das soluções submetidas a ensaio de degradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10.	79
Figura 32. Esferas QT1:10 utilizadas no como referência no escuro por 2h, após 3 ciclos de utilização (A), esferas utilizadas no escuro durante os ensaios de 2h, 4h e 8h iluminadas posteriormente por 3,5h em água, respectivamente (B), (C) e (D).	81

Figura 33. Esferas QT1:10R, antes da irradiação (A), após 2h (B), após 4h (C) e após 8h (D) de irradiação e após 8h na ausência de irradiação (E).....	82
Figura 34. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no primeiro ciclo de utilização das esferas QT1:10R.....	82
Figura 35. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no segundo (A) e terceiro (B) ciclos de utilização das esferas QT1:10R.	83
Figura 36. Concentração de COT da solução inicial de AS (C_0) e das soluções submetidas a ensaio de degradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10R.....	85
Figura 37. Espectros de emissão de emissão de fluorescência para ensaios de fotólise.....	87

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1) Introdução

1.1) Importância dos recursos hídricos

A água é um dos recursos naturais mais essenciais para a vida no nosso planeta. O controle da água permitiu que o homem começasse a plantar e criar animais para seu sustento, a gerar energia, e viver em maior conforto e melhor qualidade de vida. A humanidade tem seu desenvolvimento associado ao uso da água; uma evidência disto é o fato de que o homem sempre procurou morar próximo aos recursos hídricos.

Habitando as margens dos rios, regiões costeiras e insulares, as civilizações construíram seus impérios, lançaram seus dejetos, construíram portos, pontes, aquedutos, navegaram, lavaram os corpos, beberam suas águas, pescaram, contraíram doenças e acompanharam o fluxo de novos valores e conceitos, que assim como as correntes dos rios, foram modificando o próprio curso da história.¹

Sem água, a vida como conhecemos seria impossível. Toda evolução dos seres vivos está associada e depende desse precioso líquido. A água é, sem dúvida, um dos recursos naturais mais importantes, apresentando usos intensivos e diversificados. Dentre eles, destacam-se a dessedentação humana e de animais, irrigação, criação de espécies aquáticas, geração de energia, consumo industrial, higiene pessoal e ambiental, transporte, lazer, composição de paisagens e diluição de efluentes industriais e domésticos. Tais usos e suas respectivas demandas hídricas dependem dos padrões necessários de qualidade da água, os quais são estabelecidos por normas federais, estaduais¹ e municipais.

Quando observada à luz do seu ciclo biogeoquímico, ou seja, a partir das várias fases que circula de forma complexa e dinâmica através da atmosfera, litosfera e hidrosfera, tendo o sol como fonte energética, a água é considerada

um recurso natural renovável, inesgotável e reciclável. Apesar de ser abundante na natureza, a água pode tornar-se escassa ou inapropriada para vários fins. Isto decorre devido ao seu uso múltiplo e intensivo (recepção de efluentes, captação para abastecimento, irrigação, produção de energia, navegação, pesca, lazer e outros). Atualmente, a poluição hídrica é um dos problemas mais relevantes a ser enfrentado por todos os países.¹

Com o desenvolvimento industrial, a poluição da água e do ar tem se tornado mais severas,² a composição da água residual das indústrias tem se tornado cada vez mais complexa com o aumento da diversidade dos produtos manufaturados, e estes são, frequentemente, poluentes bio-recalcitrantes, substâncias sintéticas³, poluentes orgânicos, metais⁴ e corantes textéis⁵ cujo a concentração e o tipo variam em grande extensão em função da demanda de consumo.⁶ A maioria destes produtos tem sido encontrados como contaminantes da água ao longo dos anos.³ Tais poluentes são uma ameaça para a saúde humana e o ambiente circundante, devido à sua toxicidade e persistência após ser liberado no ambiente.⁴ A existências de poluentes pode causar alterações das propriedades físicas, químicas e biológicas da água.³ Os problemas ambientais relacionados com contaminantes presentes nos recursos hídricos têm merecido muita atenção,⁷ já que estes podem causar problemas para vida aquática e humana.³ Na Tabela 1 são apresentados os doze primeiros poluentes orgânicos persistentes, POP, eleitos pela Convenção Estocolmo e seus principais efeitos. Na sua quarta reunião realizada em maio de 2009 outros nove poluentes, entre eles agrotóxicos e seus subprodutos e outros produtos químicos industriais, foram inseridos a esta lista.⁸

Tabela 1. Os doze poluentes orgânicos persistentes (POP) eleitos pela convenção de Estocolmo e seus principais efeitos⁹

Substância	Efeitos conhecidos ou potencialmente relacionados
DDT	IE* Cancerígeno (mama) Alterações no SNC*
Aldrina, dieldrina e endrina	Supressão do sistema imunológico Convulsões (exposição aguda) e dano hepático (exposição crônica) Efeitos sobre comportamento IE*
Cordano e heptacloro	Cancerígeno potencial (mama) Danos ao SNC* e ao fígado (animais)
Hexaclorobenzeno (HCB)	Cancerígeno potencial (roedores) Efeito sobre o DNA de hepatócitos humanos Alteração na função leucocitária (exposição ocupacional) IE* Baixas doses levam à alterações na produção de esteróides pelas células adrenocorticais (em ratos) Porfiria cutânea tardia (exposição aguda) Bócio
Mirex	Carcinogênico (em ratos) Associado a supressão do sistema imunológico Catarata nos fetos Hipertrofia do fígado após exposição prolongada a doses reduzidas
Toxafeno	Cancerígeno IE* Distúrbio no desenvolvimento (mamíferos)
Dioxinas e furanos	IE* Alteração no sistema imunológico e no desenvolvimento Cancerígeno (dioxina)
PCB	IE* Alterações neurológicas e comportamentais Baixos resultados psicomotores em humanos (exposição na vida fetal)

*DDT: dicloro-difenil-tricloroetano; IE: interferentes endócrinos; PCB: bifenilas policlorinadas. SNC: sistema nervoso central

O desenvolvimento desordenado das cidades, aliado à ocupação de áreas de mananciais e ao crescimento populacional, provoca o esgotamento das reservas naturais de água e obriga a população a buscar fontes de captação cada vez mais distantes. A escassez é resultado do consumo cada vez maior, do mau uso dos recursos naturais, do desmatamento, da poluição, do desperdício, da falta de políticas públicas que estimulem o uso sustentável, a participação da sociedade e a educação ambiental.¹⁰

O uso excessivo de água para a grande diversidade de atividades que conhecemos, torna o problema ambiental ainda mais grave. Deve-se lembrar que a disponibilidade de água doce na natureza é limitada pelo alto custo da sua obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso da água do mar e das águas subterrâneas. Portanto, deve ser da maior prioridade a preservação, o controle e a utilização racional das águas doces superficiais.¹¹

Com o aumento da população, da urbanização descontrolada e da utilização da água, sobretudo para agricultura irrigada e nos processos industriais, a demanda por água tem aumentado de forma assustadora. Somam-se a isso as mais diversas formas de contaminação de mananciais e lençóis freáticos, diminuindo o volume de águas potencialmente utilizáveis.¹² Entretanto, amplia-se a percepção de que a água é um recurso finito, de que há limites em seu uso e de que os custos do tratamento estão cada vez mais elevados. Ferramentas de gestão ambiental, como o uso de tecnologias limpas, que minimizem a geração de subprodutos, obtendo o máximo de eficiência tendem a se estabelecer. Isto gera a crescente necessidade do desenvolvimento de pesquisas que visem alcançar tais objetivos. Por isso, o desenvolvimento de novas tecnologias que visem uma aplicação em campo levando em consideração as características peculiares do local e permitindo a recuperação

da boa qualidade do recurso hídrico serão de grande relevância no tocante ao suprimento do déficit hídrico que ameaça o planeta.¹³

O desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos, devido principalmente ao aumento da rigidez das leis ambientais. A descarga de um determinado efluente em um receptor hídrico deve estar dentro de parâmetros adotados pela legislação vigente, tendo como objetivo principal diminuir o impacto das atividades humanas sobre o meio aquático.¹⁴

Entre os métodos utilizados atualmente estão os destrutivos e não destrutivos. Entre os não destrutivos destacam-se a adsorção em carvão ativado, extração por vapor, *air stripping*, entre outros. Estas tecnologias são bastante difundidas e aplicadas, pois o custo inicial de tratamento a partir destes processos pode ser bastante atrativo. No entanto, o fato de promoverem apenas a transferência de fase do contaminante, levou ao desenvolvimento de tecnologias de tratamento capazes de destruir tais compostos. A grande vantagem dos processos destrutivos é que eles podem chegar até a mineralização das moléculas de contaminante em substâncias inócuas, como a água e o gás carbônico, além de íons inorgânicos.¹¹

Existem diversos tipos de tratamentos destrutivos; entre eles, a incineração (que utiliza o calor como fonte para destruição), as tecnologias que envolvem a degradação mediada por microorganismos (bioremediação) e até mesmo o uso de insumos químicos (oxidação química, desalogenação).¹¹ Entretanto, esses métodos de tratamento podem gerar subprodutos indesejáveis como por exemplo no caso da incineração, onde os subprodutos são formados na combustão incompleta, o que torna o processo pouco viável, pois o controle dessa operação deve ser extremamente rigoroso no que diz respeito às emissões gasosas, tornando o custo relativamente alto. Os

processos biológicos ou bioremediação são considerados de baixo impacto para o ambiente. No entanto, podem ser limitados pela cinética de reação, que pode ser extremamente lenta e também pela concentração dos contaminantes, podendo provocar a morte da população de microorganismos devido à toxicidade do resíduo. Os processos químicos, por sua vez, podem servir de etapa preliminar para a bioremediação.¹¹

Baseado em todos esses pontos, a procura de alternativas eficientes para o destino dos compostos poluentes tem aumentado. Parâmetros de emissão cada vez mais restritivos exigem esforços voltados para o reuso e também inovações tecnológicas que permitam a descontaminação, tanto de sítios contaminados, quanto de resíduos que ainda vêm sendo gerados.¹¹

Dentro desse quadro de inovação encontram-se os POA (Processos Oxidativos Avançados), por se tratarem de tecnologias destrutivas que geram substâncias inócuas tais como a água, gás carbônico e íons inorgânicos e ainda por apresentarem custo e operação acessíveis.¹¹

1.2) Processos oxidativos avançados

Nos últimos anos os processos oxidativos avançados, POA, tem merecido destaque devido a sua eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo.¹⁵

POA são processos químicos, fotoquímicos, fotocatalíticos (catálise que utiliza fótons) e eletroquímicos caracterizados pela geração de radicais $\cdot\text{OH}$ *in situ*.¹⁶ O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é conhecido por ser uma forte espécie oxidante¹⁷, sendo considerado o oxidante mais forte após o fluor, possui um potencial padrão ($E^0 = 2,73 \text{ V}$)¹⁸ muito superior ao dos oxidantes convencionais, o que o torna capaz de reagir não-seletivamente com poluentes

orgânicos muitas vezes até a mineralização total, ou seja, conversão total em $\text{CO}_{2(g)}$ e íons inorgânicos.¹⁶

As principais vantagens do processo fotocatalítico é a sua natureza destrutiva inerente: não envolvendo limitações de transferência de massa, pode ser conduzida sob condições ambiente (pois o oxigênio atmosférico atua de maneira suficiente como agente oxidante) e pode levar à completa mineralização de carbono orgânico em CO_2 .¹⁹

Outra vantagem dos POA é o fato de não produzirem resíduos que necessitem de disposição futura, como é o caso da adsorção em carvão ativado, tratamento biológico sobre lodo ativado ou ainda, precipitação química. Apenas o reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) exige a retirada dos sais de ferro formados após o processo oxidativo.¹¹

Os radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser formados por vários processos, sendo classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida e/ou radiação.¹⁵

Dessa forma, os POA podem ser classificados em dois grandes grupos:

1) Aqueles que envolvem reações em fase homogênea, como por exemplo, permanganato (MnO_4^-), H_2O_2 , Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), O_3 (ozônio) e/ou radiação UV sozinha ou combinada ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$; UV/O_3). Além destes incluem-se: radiólise usando radiação de alta energia, como por exemplo, os raios gama, sonólise usando-se ultrassom, entre outros.¹¹

2) Aqueles que empregam reações em meio heterogêneo usando semicondutores, como fotocatalisadores, com ou sem radiação – UV/TiO_2 , por exemplo.

Recentemente a fotocatalise vem ganhando espaço e reconhecimento na comunidade científica, sendo considerado um processo de “química-verde”, para degradar poluentes orgânicos utilizando energia solar.^{20,21} Catalisadores

sólidos oferecem inúmeras oportunidades para recuperação e reciclagem de catalisadores a partir do meio reacional, estas características são fundamentais para melhorar as etapas de processamento, tornando-os mais econômicos e mais ambientalmente corretos.²² Por essas razões que, entre os POA, a fotocatalise heterogênea (FH), reação de fotocatalise na interface de duas fases, tem sido amplamente estudada nas últimas três décadas.^{23,24}

1.3) Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Desde então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.²³

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez, através da demonstração da mineralização total de clorofórmio e tricloroetileno em íons inorgânicos durante irradiação de suspensão de TiO_2 , em 1983 por Pruden e Ollis.²³ Desde então, a fotocatalise heterogênea tem despertado o interesse da grande parte da comunidade científica mundial devido à sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes.²³

A fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores tem se mostrado uma tecnologia promissora e muito eficiente para a remediação da poluição.²⁵ Muitos fotocatalisadores vem sendo empregados para degradação de poluente, como o ZnO ,^{5,25} Nb_2O_5 ,⁵ SnO_2 ,⁴ ZnS , Fe_2O_3 , CdS , WO_3 , ZrO_2 ,

SrO₂, CeO₂, etc²⁵ e o TiO₂ que é bem conhecido pelas suas vantagens fotocatalíticas.²⁶

1.3.1) Mecanismo fotocatalítico e TiO₂

Desde 1972, o TiO₂ é considerado um dos melhores fotocatalisadores no intervalo espectral do UV próximo²⁷ e o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em água e efluentes.¹⁵ O TiO₂ pode apresentar diferentes formas cristalinas como anatase, rutilo e brucita, sendo brucita a forma menos utilizada, enquanto a anatase é a mais ativa¹⁵. Na Figura 1 são apresentadas as formas alotrópicas da anatase e rutilo.²⁸

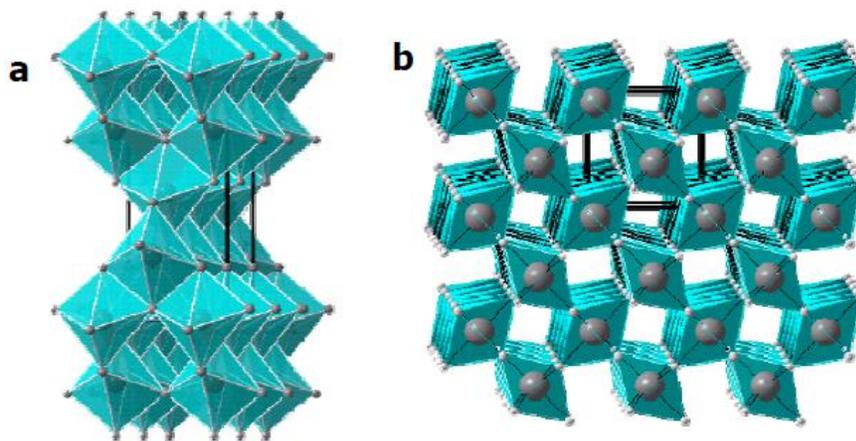
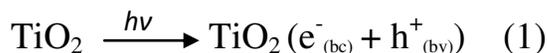


Figura 1. Formas alotrópicas do TiO₂: a) anatase, b) rutilo.²⁸

O TiO₂ se destaca devido a algumas propriedades, tais como: (a) alta fotosensibilidade, (b) natureza não-tóxica, (c) valor de *band-gap* adequado para utilização com radiação UV-VIS, (d) elevada estabilidade química, (e) poder ser empregado à temperatura e pressão ambiente, (f) custo relativamente baixo e (g) dispensa o uso de reagentes coadjuvantes.²⁹

Partículas de TiO₂ podem absorver a radiação UV ($\lambda < 387$ nm) para criar elétrons móveis ($e^-_{(bc)}$) e lacunas ($h^+_{(bv)}$) na banda de condução (BC) e banda de valência (BV), respectivamente (Eq. 1).³⁰



As lacunas fotogeradas na banda de valência migram para a superfície do TiO₂ e reagem com moléculas de água adsorvidas ou íons hidroxilas formando radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (Eq. 2 e 3), que desempenham papel importante nas reações fotocatalíticas.^{30,31} As lacunas fotogeradas e os radicais hidroxila oxidam moléculas orgânicas próximas a superfície do TiO₂.³¹



Enquanto isso, elétrons na banca de condução participam nos processos de redução³¹, moléculas de oxigênio adsorvidas podem capturar elétrons, produzindo espécies O_2^- , O , e O^- (Eq. 4-6).³⁰



Propor um mecanismo na fotocatalise é uma tarefa difícil devido à quantidade de possibilidade de reações entre o par elétron/lacuna gerado e as

espécies adsorvidas (água molecular, água dissociada, moléculas orgânicas, oxigênio, radicais e etc).

As espécies portadoras de cargas geradas ($e^-_{(bc)}$ e $h^+_{(bv)}$) formam sítios oxidantes e redutores que podem reagir com espécies doadoras ou receptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semiconductor ou presentes na interface sólido-líquido. Se os elétrons e as lacunas não forem capturados em tempo, irão se recombinar com os outros dentro de nanossegundos, o que reduzirá a eficiência fotocatalítica do TiO_2 .^{32,33}

A Figura 2 exibe um esquema do mecanismo de fotoativação que ocorre no catalisador TiO_2 .

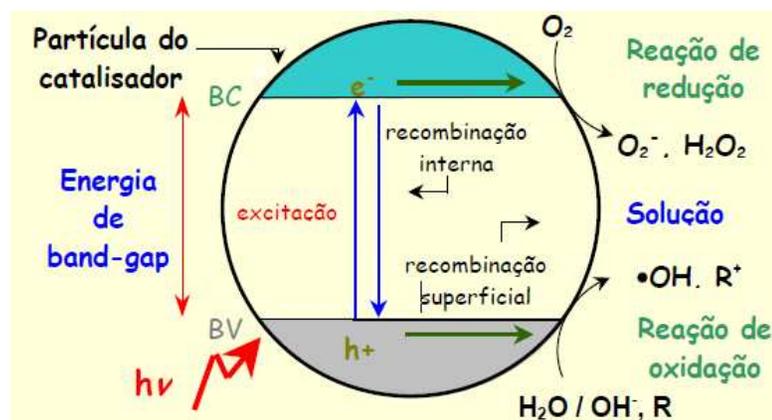
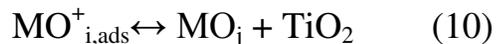
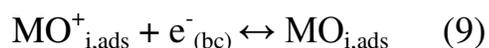
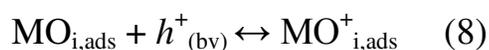


Figura 2. Mecanismo de fotoativação do catalisador TiO_2 .²⁸

A cinética de degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos que ocorre na superfície do catalisador é geralmente descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Esse modelo é uma forma simplificada de descrever as várias reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítica.^{34,35} O modelo assume que, para o equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo; apenas um substrato pode ser ligado em cada sítio superficial por vez; o calor de adsorção é idêntico para cada sítio e é independente da abertura superficial; não há interação entre as moléculas

adjacentes adsorvidas.³⁴ Nas equações de 7 a 10 são apresentados o possível equilíbrio de adsorção e dessorção da molécula orgânica (MO) na superfície do catalisador, a captura da lacuna pela matéria orgânica adsorvida passando ao estado excitado. No estado excitado a molécula pode decair caso recombinem-se com um elétron da banda de condução ou sofrer reação química formando produtos mais simples e regenerando a superfície do catalisador.³⁴



1.4) Imobilização do TiO₂

A exigência de separação das partículas ultrafinas do catalisador do líquido tratado impede a ampla aplicação fotocatalítica em sistemas reacionais na forma de suspensão. Para uso prático deste processo, as nanopartículas de TiO₂ devem ser imobilizadas em um substrato adequado, uma vez que a separação de nanopartículas a partir do meio reacional é difícil e dispendioso.³⁶ Por isso é promissor o uso do TiO₂ imobilizado em reatores fotocatalíticos.^{27,37} O uso do fotocatalisador suportado, por sua vez, apresenta algumas vantagens, como não precisar ser recuperado no final do processo, além de um manuseio mais fácil, uma vez que sua forma comercial se assemelha a um talco branco e fino.¹⁵ Assim, muitas técnicas para imobilizar as partículas de TiO₂ foram desenvolvidas, principalmente a imobilização por substâncias inorgânicas, substratos como vidro, alumina, argila, aço e aço inoxidável.³⁶

A seleção dos melhores suportes não é uma tarefa trivial, já que ele deve apresentar característica como: resistência a ambientes oxidantes, ser transparente à radiação UV e facilitar o contato entre o poluente e o fotocatalisador, que deve estar fortemente aderido no suporte selecionado.³⁰

Pesquisas sobre o uso de macromoléculas de polissacarídeos na área de química de materiais, tem apontado recentemente para o uso de microesferas como suporte poroso para materiais híbridos com uma especial ênfase na área de catálise e nanotecnologias.³⁸ A quitosana, um polímero de origem natural, tem se apresentado com diversas vantagens para o uso como suporte em lugar de polímeros sintéticos.³⁸

1.4.1) Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo obtido da desacetilação alcalina da quitina, que depois da celulose é o polissacarídeo mais abundante na Terra.³⁹ A quitina pode ser encontrada em diversos organismos como em insetos e crustáceos, sendo o principal constituinte das cascas de camarão e carapaça de caranguejo.⁴⁰ A quitosana também pode ocorrer naturalmente em alguns fungos, entretanto a desacetilação via altas temperaturas e soluções concentradas de NaOH é o método mais usual de obtenção da quitosana.⁴⁰ A biodegradabilidade, a abundância natural, e a disponibilidade ilimitada de quitina como uma fonte renovável fazem da quitosana um material “verde”.²²

A quitosana apresenta também outras vantagens como ser biocompatível, hidrofílica e não-tóxica, desfavorecendo o crescimento de fungos^{41,42} e bactérias^{39,42} e, portanto, tem sido amplamente usada em tratamento de água, agricultura, nas áreas têxtil e cosmética, reforço nutricional, processamento de alimentos,³⁹ nas áreas de medicina e biotecnologia⁴⁰ e farmacêutica^{42,43} e no desenvolvimento de biomateriais.⁴⁴

1.4.2) Imobilização de TiO₂ em esferas de quitosana

Na imobilização do TiO₂, inúmeros tipos de nanocompósitos de polímero/TiO₂ têm sido preparados pela simples mistura das nanopartículas de TiO₂ na matriz polimérica.⁴⁵ A quitosana tem sido usada para imobilização de TiO₂ em monolitos 3D⁴⁶, em membranas⁴⁵ e filmes suportados por vidro,⁷ mas essas técnicas são demoradas e dispendiosas, necessitando de rigoroso controle no processo. Estruturas 3D de quitosana também têm sido usadas na imobilização de hidroxiapatita em membranas de troca iônica,⁴⁷ na síntese de nanocápsulas com TiO₂ para uso em proteção solar,⁴⁸ além da imobilização de TiO₂. A quitosana também tem sido utilizada no suporte de diversos materiais, como ZnO, Au, CeO₂, para biosensoriamento e adesão de biomoléculas,⁴⁹ mas pouco tem se estudado sobre a imobilização de TiO₂ em esferas para uso em fotocatalise.

A quitosana no formato de esferas e microesferas têm sido produzida e amplamente empregada em diversas áreas de biotecnologia, principalmente em veículos de transporte e liberação controlada de fármacos ou substâncias no organismo^{40,41,50} e também para suportar paládio, o qual age como catalisador em reações orgânicas.⁵¹

O formato esférico é preferencialmente desejado por apresentar a vantagem de uma melhor caracterização superficial, permitindo o estabelecimento de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo e para comparações, além de aspectos como otimização de empacotamento em reatores e dispositivos de filtração.⁴⁰

Devido a todas as propriedades atrativas de adsorção da quitosana e as eficientes propriedades fotocatalíticas do TiO₂ P-25, a junção desses dois materiais na forma esférica se torna promissor para uso em fotocatalise heterogênea em meio aquoso. Dessa forma, este material se demonstra com

potencial elevado na degradação de resíduos orgânicos poluentes, entre eles pode-se destacar o seu uso na degradação fotocatalítica do ácido salicílico.

1.5) Ácido Salicílico

O ácido salicílico (AS) foi selecionado para atuar como um composto modelo, uma vez que, juntamente com muitos outros compostos fenólicos, é amplamente utilizado (por exemplo, emulsões e conservantes de alimentos) e encontrado em águas residuais com possíveis efeitos sobre a saúde e o meio ambiente com tempo de exposição longo.

O ácido salicílico (AS), também conhecido como ácido 2-hidroxibenzóico é um cristal incolor ou um pó branco cristalino. É encontrado sob a forma de ésteres em várias plantas e na casca de batata doce, produzido sinteticamente por fenolato de sódio e aquecimento com dióxido de carbono sob pressão, pela oxidação microbiana de naftaleno⁵² e pela desacetilação catalítica de ácido acetilsalicílico, que é uma droga bastante comum.¹⁶

O AS é usado em diversas formulações farmacêuticas¹⁶ e é um aditivo fundamental em muitos cosméticos de cuidados com a pele como pomadas, cremes, géis e sistemas transdérmicos.⁵² O AS também é um aditivo comum em corantes, onde salicilatos são utilizados para obtenção de cores do amarelo ao laranja.⁵²

Os efeitos tóxicos do AS e salicilatos são complexos, variando de irritação gastrointestinal, quando ingerido por via oral, a salicismo, se utilizado excessivamente por via tópica.⁵²

Águas residuais contendo ácido salicílico têm sido identificadas como oriundas principalmente das atividades de moagem na fabricação de papel, indústrias de cosméticos e como lixiviados de aterros. Uma grande variedade de fontes de contaminação de ácido salicílico requer tecnologias inovadoras de

purificação de água. Assim, há um interesse crescente em alternativas eficazes para remover o ácido salicílico e seus metabólitos de águas residuais para evitar seus potenciais efeitos adversos à saúde em animais e seres humanos.⁵³

O uso de POA em tratamento de água contendo AS até agora está limitado principalmente a fotocatalise com TiO_2/UV . No que diz respeito a processos de tratamento que utilizam de ozônio, por exemplo, a aplicação de alguns catalisadores heterogêneos de metal-suportado foram encontrados para acelerar a eficácia da ozonização de AS mas resultou em consumo de ozônio consideravelmente alto.⁵²

A aplicação de tecnologia de oxidação Fenton para purificação de água contaminada com AS pode enfrentar um grande obstáculo: formação de complexos estáveis entre o AS e íons Fe^{3+} , que são intensamente coloridos e que podem influenciar na degradação do AS por oxidação Fenton.⁵²

Desse modo, o desenvolvimento de novos materiais e processos de imobilização do TiO_2 e o seu uso em POA eficientes e de baixo custo demonstra-se de extrema importância.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2) Objetivo

O presente trabalho visa a síntese e caracterização de um suporte para imobilização de TiO_2 P-25 e a sua aplicação em fotocatalise heterogênea, que seja de fácil manipulação, estável quimicamente, não interfira negativamente na reação de fotocatalise, apresente baixo custo, não seja tóxico e que apresente facilidade para recuperação do catalisador.

Através da degradação fotocatalítica de ácido salicílico em solução aquosa, avaliar a eficiência e eficácia da imobilização do TiO_2 P-25 em esferas de quitosana.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3) Materiais e Métodos

3.1) Reagentes e soluções

A quitosana em pó foi adquirida da Polymar Ciência e Nutrição S/A. O Aeroxide TiO₂ P-25 da DEGUSSA. O Glutaraldeído da Nuclear. Ácido acético, ácido salicílico (grau P.A.) e hidróxido de sódio da Synth. O ácido clorídrico concentrado e a acetona (grau P.A.) foram adquiridos da J.T. Baker, Etanol anidro (99,3 ° INPM) da CHEMCO.

Em todas as soluções preparadas utilizou-se água desionizada (Milli-Q MILLIPORE). Os recipientes de armazenagem do ácido salicílico (AS) e glutaraldeído (GTA) sempre foram protegidos da luz por uma camada de papel alumínio ou armazenadas em frasco âmbar.

3.2) Limpeza da quitosana em pó

Com o objetivo de remover resíduos do processo de fabricação, a quitosana em pó foi lavada primeiramente com água desionizada, posteriormente com uma mistura de álcool e acetona 50% (v/v) e levadas ao banho de ultrassom⁵⁴ (Branson, modelo 2210) por 15 minutos. Posteriormente, foram filtradas e lavadas com água novamente, após esse processo foi seca em estufa a 70°C por 24 horas.⁵⁵

3.3) Caracterização da quitosana

3.3.1) Grau de desacetilação (GD)

A quitosana e a quitina são biopolímeros distintos, diferenciados pelo parâmetro grau de desacetilação, que indica a quantidade de monômeros desacetilados na cadeia. A estrutura é exibida na Figura 3. O grau de desacetilação (GD) é utilizado para definir a fórmula do biopolímero predominante. O biopolímero é considerado quitosana quando o GD é superior a 60%.⁵⁶

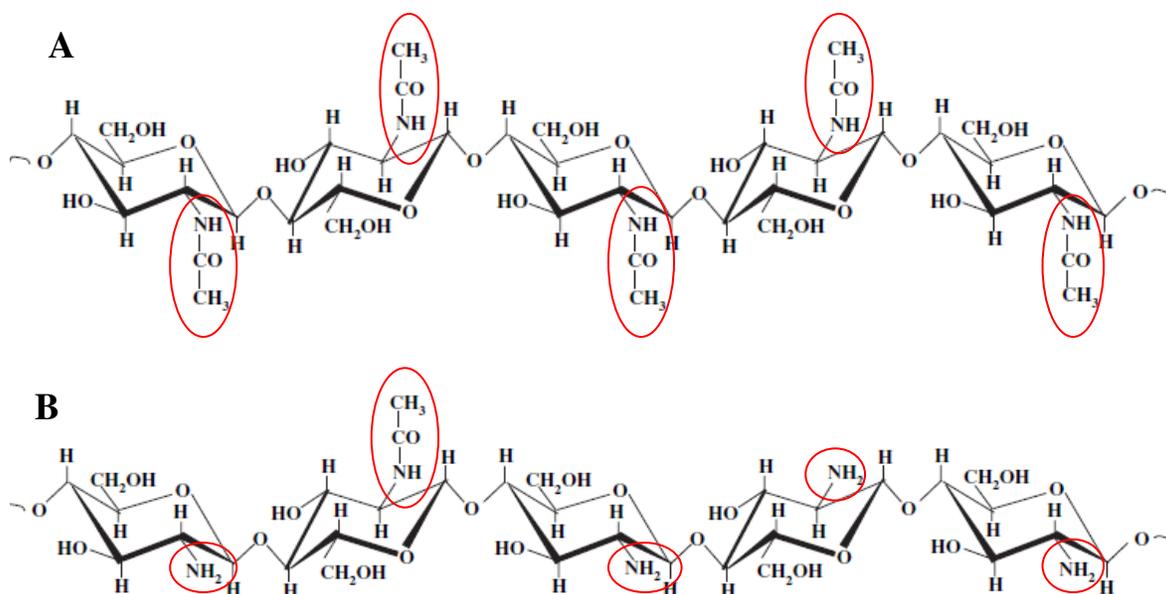


Figura 3. Estrutura da quitina (A) e quitosana (B), em destaque os grupos amina e acetila.⁵⁷

Dentre os diversos métodos utilizados para determinação de GD da quitosana, optou-se pela titulação volumétrica⁴² e a espectroscopia na região do infravermelho (IV).^{45,58}

3.3.1.1) Titulação volumétrica

Foram adicionados em um erlenmeyer 1g de quitosana em pó, 50 mL de etanol (75% v/v) e 40 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹. O frasco foi vedado e mantido a temperatura ambiente por 5 dias, com agitações ocasionais. Após esse período, a quantidade de NaOH não consumida foi titulada com HCl 0,4 mol L⁻¹ usando fenolftaleína como indicador. O ensaio foi realizado em triplicata. A solução de HCl foi previamente padronizada com solução de carbonato de sódio 0,4 mol L⁻¹.

3.3.1.2) Espectroscopia no IV

Para esta análise, preparou-se uma pastilha de brometo de potássio com 1,0 mg de pó de quitosana, previamente seca em estufa a 120° C por 12 horas. O espectro foi analisado na região de 4000 a 400 cm^{-1} em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR Perkin-Elmer 1600.

3.4) Método de obtenção de microesferas de quitosana

Três métodos podem ser empregados para a obtenção de esferas de quitosana com dimensões controladas⁴⁰:

a) Por coagulação, na qual a quitosana é dissolvida em meio ácido e gotejada sobre um banho alcalino coagulante para formação de esferas.

b) Por inversão de fases, sendo as microesferas obtidas *in situ* pela dissolução da quitosana em meio ácido, contendo o agente de entrecruzamento, e dispersão da fase aquosa em uma fase oleosa, de modo a obter materiais insolúveis.

c) Pela técnica de *spray-drying*, na qual a quitosana purificada é dissolvida em meio ácido e a esta é adicionado o agente entrecruzante. A solução é então aspirada por uma bomba peristáltica e as microesferas são formadas pela ação de ar comprimido que “interrompe” o fluxo e promove a formação das esferas.

A técnica mais simples é, sem dúvida, a de coagulação em meio alcalino pelo gotejamento do polissacarídeo dissolvido em ácido, e que foi adotada neste trabalho.

3.4.1) Solução para o preparo das microesferas de quitosana e quitosana/TiO₂ P-25

A dissolução da quitosana foi realizada adicionando-a em solução de ácido acético 5% (v/v) em constante agitação. Foram preparadas duas soluções de quitosana, uma de 2,5% (m/v) e outra de 5% (m/v) de quitosana, através da solubilização de 2,5 g e 5 g de quitosana para cada 100 mL da solução do ácido, respectivamente. A partir destas soluções foram sintetizadas esferas de quitosana pura e incorporado TiO₂ P-25 para imobilização.

Para imobilização do fotocatalisador nas esferas de quitosana, foi misturado TiO₂ P-25 em diferentes proporções nas soluções de 2,5% (m/v) e 5% (m/v) de quitosana. Estas soluções foram tratadas em banho ultrassom por 1h para que ocorresse a homogeneização da mistura.⁵¹

As esferas foram intituladas de acordo com a proporção de TiO₂ P-25 incorporado na solução de quitosana, por exemplo QT1:0 esferas contendo apenas quitosana, e QT1:1 esferas compostas de quitosana e TiO₂ P-25 em proporções iguais de massa, QT1:10 esferas compostas por uma parte de quitosana e 10 partes de TiO₂ P-25 em massa.

3.4.2) Preparo das microesferas de quitosana

Para obtenção das esferas foi montado um sistema (Figura 4) onde a solução de quitosana ou quitosana/TiO₂ P-25 foi gotejada em solução de NaOH 12% (m/v), coagulando-se e gerando assim as esferas.



Figura 4. Sistema de gotejamento e coagulação de esferas de quitosana. (1) Solução de quitosana ou quitosana/TiO₂ P-25; (2) bomba peristáltica; (3) tubos de tygon; (4) agulha sustentada pela ponteira plástica; (5) solução de NaOH 12%; (6) esferas geleificadas; (7) agitador magnético.

Primeiramente, uma agulha hipodérmica descartável (40x12 mm) foi encaixada em uma extremidade de um tubo de tygon (Ismatec, modelo R3607, 2,79 mm de diâmetro interno), a agulha foi inserida em uma ponteira de plástico e sustentada em suporte universal. Com o auxílio de uma bomba peristáltica (Ismatec/modelo: CP 78017-10), a solução de quitosana foi bombeada em fluxo ajustável através do tubo tygon e ao passar pela agulha formaram-se pequenas gotas que em contato com a solução coagulante resultavam nas microesferas de quitosana e quitosana/TiO₂ P-25.

A vazão da bomba e a altura do gotejador foram parâmetros que foram controlados e alterados durante cada procedimento, de acordo com a formação das esferas.

As esferas obtidas foram mantidas em agitação suave na solução coagulante alcalina durante 12 horas para sua completa neutralização e, em seguida, lavadas com água destilada até que o pH do meio ficasse em torno de 7.

3.4.3) Reticulação das esferas de quitosana

A reticulação é um processo que pode mudar a natureza cristalina da quitosana e aumentar a sua resistência a ácidos, álcalis e a sua capacidade de sorção.³⁹ Alguns dos agentes de ligação cruzada freqüentes utilizados são epícloridrina, glutaraldeído (GTA), etileno glicol e éter diglicídico.^{39,59} Na reação com o GTA, há possibilidade de vários modos de reticulação⁴³, portanto este foi o agente reticulante escolhido para os procedimentos deste trabalho.

Para realização desta etapa, após a lavagem com água, metade das esferas obtidas foram adicionadas em solução de glutaraldeído 2,5% (m/v) para a reticulação, na relação de 1,5 mL desta solução de glutaraldeído/g de esferas úmidas e a mistura foi mantida em repouso por 24 horas à temperatura ambiente.³

As esferas que passaram por esse processo de reticulação foram identificadas adicionando-se a letra R depois do nome anteriormente citado, por exemplo, as esferas de composição QT1:8 após o processo de reticulação passaram a ser identificadas como QT1:8R.

3.4.4) Secagem das esferas

Após serem exaustivamente lavadas com água destilada para remoção de solução coagulante ou solução modificadora, as esferas foram lavadas com etanol e posteriormente imersas em acetona por um período de 24 horas para

auxiliar na remoção de água.³ Após esse período foram levadas à estufa 70°C por mais 24 horas.

3.5) Caracterização das esferas

O ensaio de resistência química a HCl foi realizado deixando as esferas em repouso durante 48 horas em soluções de HCl de pH 2, 4 e 6 respectivamente. A solubilidade e intumescimento foram avaliados visualmente nesse período. Os ensaios foram realizados em duplicata.

A área superficial *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) das esferas foi determinada por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂) a -196°C em um equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2010. As amostras foram degaseificadas previamente por 15 horas a 120°C até uma pressão de 10⁻⁴ Pa.

A caracterização morfológica das esferas foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-660 LV acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) NORAN System SIX.

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para avaliar os grupos químicos das esferas, bem como a reticulação das esferas com GTA. Para obtenção dos espectros de IV foram preparadas pastilhas de KBr contendo as esferas previamente trituradas em almofariz de porcelana. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR Perkin-Elmer 1600.

As propriedades de absorção de radiação UV/Vis foram avaliadas através de espectroscopia de refletância realizada no espectrofotômetro Cary 5G UV-Vis-NIR (Varian), na faixa espectral de 250 a 800 nm, usando BaSO₄ como referência de 100% de refletância.

A cristalinidade da quitosana e das esferas foi avaliada utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD-7000 utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda \sim 0,154$ nm) a 40 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

A estabilidade das esferas de quitosana/ TiO_2 P-25 frente à atividade fotocatalítica sob a radiação UV foi avaliada. Cerca de 0,5 g de esferas foram colocadas em placas de Petri de 5,6 cm e 1,5 cm de altura juntamente com 25 mL de água desionizada. Estas placas foram então irradiadas utilizando lâmpada de luz negra SANKYO de 30 W, com pico de intensidade em 365 nm por 48 horas. Ensaio de degradação em condições mais severas, utilizando solução de peróxido de hidrogênio 10% (v/v) e irradiação com lâmpada fluorescente germicida (Huan Ning ZW de 8W) também foram realizados. Posteriormente, as esferas foram analisadas por espectroscopia de IV, conforme descrito anteriormente, e análise de refletância utilizando um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR (Varian).

3.6) Aplicação das Esferas

As esferas mais promissoras foram escolhidas após a caracterização e foram selecionadas para estudos detalhados de sorção e fotocatalise de ácido salicílico em solução aquosa.

3.6.1) Estudos de sorção

O processo de sorção do AS na quitosana e no próprio TiO_2 P-25, embora seja fundamental para que ocorra a fotocatalise, dificulta a interpretação dos dados que apontam para diminuição da concentração de AS em solução, já que esta diminuição pode se dar por processos de sorção, degradação e mineralização. Para contornar essa dificuldade, foram realizados ensaios para

determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio de sorção entre a solução do AS nas esferas.

Uma série de frascos de vidro contendo alíquotas de 25 mL de solução de AS 50 mg L^{-1} ficaram em contato com 0,5 g de esferas. Os frascos foram então agitados a uma velocidade aproximada de 200 rpm e temperatura ambiente até alcançar o equilíbrio de sorção (Figura 5).^{60,61} A concentração residual de AS na solução foi monitorada em intervalos de 15 minutos⁶² e determinado por espectroscopia de emissão de fluorescência com excitação em 296 nm e emissão em 408 nm (Cary Eclipse – Fluorescence Spectrophotometer – VARIAN).



Figura 5. Agitação de esferas em solução de AS para determinar o intervalo de tempo necessário para atingir o equilíbrio de sorção-dessorção.

3.6.2) Avaliação da atividade fotocatalítica das esferas

A atividade fotocatalítica das esferas foi avaliada utilizando uma solução de ácido salicílico AS 50 mg L^{-1} . Os ensaios de fotodegradação foram realizados utilizando 0,5 g das esferas com e sem modificação com GTA. As esferas escolhidas para o ensaio foram adicionadas em frascos de vidro contendo 25 mL da solução de AS. Esses frascos permaneceram em agitação nas condições determinadas pelo ensaio de sorção. Posteriormente, a solução e

as esferas foram transferidas para placas de Petri com diâmetro de 5,6 cm e 1,5 cm de altura. Estas placas foram então irradiadas utilizando lâmpada de luz negra SANKYO de 30 W, com pico de intensidade em 365 nm. Os intervalos de irradiação foram de 2, 4 e 8 horas para cada conjunto de placas contendo as esferas. Experimentos de controle na ausência de luz e ausência de esferas, também foram realizados. Em todos os experimentos eram utilizadas placas com apenas água desionizada e esferas para controle (Figura 6). As esferas foram reutilizadas por mais duas vezes sem a realização de qualquer processo de limpeza.

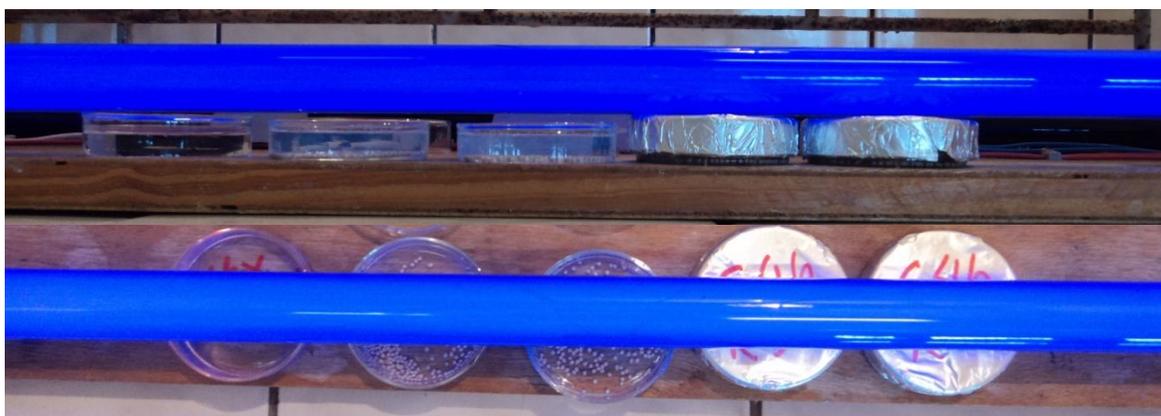


Figura 6. Fotos do ensaio de degradação fotocatalítica utilizando esferas de quitosana:TiO₂ P-25. Da esquerda para direita: placa contendo água desionizada, esferas em água desionizada, esferas em solução de AS, esferas em água desionizada e solução de AS protegidas da luz.

Para efeito de comparação, foram realizados ensaios de degradação da solução de AS utilizando apenas TiO₂ P-25 nas placas de Petri, adicionando-se 0,5 g deste fotocatalisador nas placas e posteriormente 5 mL de água desionizada e 5 mL de etanol, sendo que as placas foram levadas a estufa 120°C para secarem. O objetivo desta etapa foi o de suportar o fotocatalisador na placa para diminuir sua lixiviação e possibilitar a separação da solução. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições descritas anteriormente para as esferas.

Para corrigir a evaporação da água da solução ao final de cada experimento o volume da solução foi corrigido para 25 mL com água desionizada.

Antes e após os experimentos, a solução a ser degradada foi analisada quanto a seu teor de carbono orgânico total em um aparelho TOC-V CPN (SHIMADZU), foi feita espectroscopia de emissão de fluorescência com excitação em 296 nm e emissão em 408 nm (Cary Eclipse – Fluorescence Spectrophotometer – VARIAN).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4) Resultados e Discussão

4.1) Caracterização da quitosana

4.1.1) Determinação do grau de desacetilação

A determinação do grau de acetilação da quitosana utilizada foi realizada por dois métodos distintos: a titulação volumétrica e a espectroscopia no infravermelho. A concordância entre os valores de desacetilação do biopolímero encontrados por estas duas técnicas tornam o resultado mais confiável.

a) Método da Titulometria

O volume de ácido clorídrico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ consumido para neutralização de hidróxido de sódio que não reagiu com a quitosana é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Volume de ácido clorídrico consumido na titulação para determinação do grau de desacetilação da quitosana utilizada

Amostra	Volume consumido de HCl $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (mL)			Media dos volumes (mL)
	1ª triplicata	2ª triplicata	3ª triplicata	
Quitosana	50,80	50,90	50,80	50,80
Branco	62,50	62,40	62,50	62,50

O grau de desacetilação foi calculado segundo a Equação 11:

$$\%Acetato = \frac{[(V_{branco} - V_{amostra}) \cdot MHCl \cdot 0,043]}{m_{quitosana}} \cdot 100 \quad (11)$$

onde V_{branco} é o valor de HCl consumido para neutralização da solução de NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $V_{amostra}$ é o valor de HCl consumido para neutralizar a quantidade de NaOH não consumida pela quitosana, $MHCl$ é a molaridade do

ácido clorídrico utilizado na titulação e *mquitosana* é a massa de quitosana utilizada em cada ensaio.⁴²

Substituindo-se os valores encontrados na Equação 11, obtem-se um valor de porcentagem de grupos acetil igual a 20,0%, o que significa que o GD da quitosana é de 80,0% ± 0,1.

b) Espectroscopia no Infravermelho

O espectro no IV da quitosana (Figura 7) apresentou bandas características deste polissacarídeo. A literatura apresenta métodos utilizados para avaliar o grau de desacetilação de quitina e quitosana onde se verifica o GD utilizando-se as bandas de referência 1665 e 3450, e 1320 e 1420 cm^{-1} respectivamente.^{58,63,64} A Tabela 3 apresenta as principais bandas de IV e grupos químicos associados à quitosana.⁶³

Tabela 3. Principais bandas de IV e grupos químicos associados à quitosana⁶³

Bandas (cm^{-1})	Grupos	Bandas (cm^{-1})	Grupos
3570-3200 3450	vOH ligado vNH ₂	1321	vC-N (primário)
2955-2845 2922	vC-H (assimétrico)	1260	vC-N (secundário)
2878	vC-H (simétrico)	1154 e 896	vCOC (glicose- β -1-4)
1900-1500 1658	Amida I vC=O	1160 1154	Hidrogênio ligado
1650-1550 1658-1630	δ N-H (I)	1300 - 1000	vC-O (cíclico)
1570-1515 1560	δ N-H (II)	897	vC-O (cíclico)
1465 1423	δ OH e CH ₂ (tesoura)	1640-1690	vC=NO (fraca) (Base Schiff)
1340 – 1250 1379	δ C-N (terciária)		

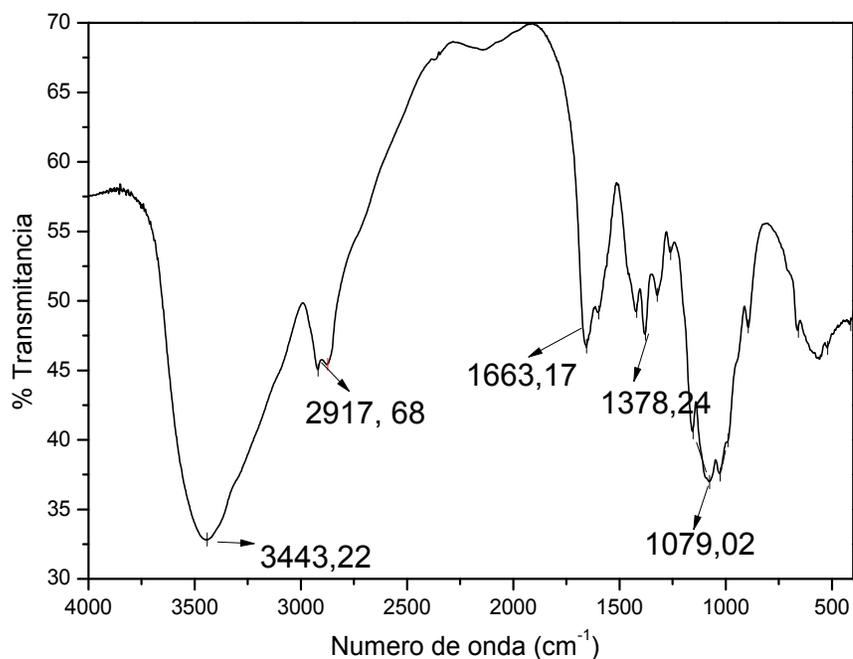


Figura 7. Espectro de transmitância de IV para quitosana pura em pó.

As intensidades de absorção das bandas selecionadas foram inseridas nas equações 12 e 13⁵⁸, gerando valores de 82,7 e 80,3 % de grau de desacetilação do biopolímero.

$$\overline{GD} = 100 - \left(\frac{\frac{A_{1655}}{A_{3450}}}{1,33} 100 \right) \quad (12)$$

$$\overline{GD} = 100 - \left(\frac{\left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} \right) - 0,3822}{0,03133} 100 \right) \quad (13)$$

Os valores de desacetilação encontrados, analisando diferentes bandas características, resultaram em valores próximos entre si e em acordo com o valor encontrado pelo método da titulação volumétrica, confirmando que o biopolímero utilizado na síntese das esferas foi realmente a quitosana.

4.2) Preparo das esferas de quitosana e quitosana/TiO₂ P-25

Foram obtidas esferas de quitosana pura apenas quando se utilizou a solução de 5% em massa de quitosana. A solução de 2,5% não formou esferas de quitosana pura, independente da altura ou velocidade de gotejamento.

Na solução de 5% em quitosana foi possível incorporar TiO₂ P-25 em diversas proporções para formar esferas QT1:1 (solução 5% quitosana:TiO₂ P-25 1:1 m/m), QT1:2 (solução 5% quitosana:TiO₂ P-25 1:2 m/m), QT1:3 (quitosana:TiO₂ P-25 1:3 m/m), QT1:4 (solução 5% quitosana:TiO₂ P-25 1:4 m/m). A mistura QT1:5 (solução 5% quitosana:TiO₂ P-25 1:5 m/m), não resultou em esferas, mas sim em fios, já que a solução ficou muito viscosa e, portanto, não se formavam gotas. As esferas de composição QT1:1 a 1:3, sofreram ruptura durante a agitação com a solução coagulante, destruindo quantidades superiores a 50% das esferas. Portanto, estas esferas foram excluídas dos ensaios e caracterização posteriores. As esferas QT1:4 apresentaram boa resistência, sem rupturas. Entretanto, algumas delas não se apresentaram na forma esférica, devido à viscosidade elevada dessa mistura.

Com a solução de quitosana 2,5% foi possível formar esferas QT1:8 e QT1:10, (uma parte de solução 2,5% quitosana para 8 e 10 partes de TiO₂ P-25, respectivamente). Não foi possível a obtenção de esferas contendo proporções mais elevadas do fotocatalisador.

A Tabela 4 apresenta um resumo das misturas de quitosana:TiO₂ P-25 utilizadas para o preparo das esferas e quais resultaram na formação das esferas.

Tabela 4. Composição das soluções utilizadas no preparo e formação das esferas.

Esfera	Relação(m:m)		Formação
	Quitosana	TiO ₂ P-25	
QT1:0 (solução quitosana 5% m/v)	1	0	+
QT1:0 (solução quitosana 2,5% m/v)	1	0	-
QT1:1	1	1	-
QT1:2	1	2	-
QT1:3	1	3	-
QT1:4	1	4	+
QT1:5	1	5	-
QT1:8	1	8	+
QT1:10	1	10	+

As esferas de quitosana pura apresentaram coloração amarelo-escuro e as esferas de quitosana que passaram pelo processo de modificação química apresentaram coloração marrom escuro. As esferas de quitosana/TiO₂ P-25 reticuladas com GTA apresentaram coloração em tons de bege enquanto as esferas sem modificação química apresentaram-se brancas, conforme exibido na Figura 8. A coloração intensificada das esferas QT1:0R e a coloração exibida pelas esferas QT1:10R podem ser atribuídas ao entrecruzamento das cadeias da quitosana pelo GTA.

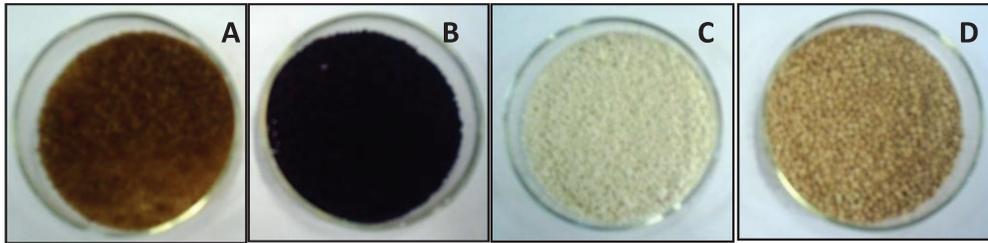


Figura 8. Diferenças na coloração das esferas sintetizadas. A e B esferas de quitosana pura, sem tratamento com GTA (A) e tratadas com GTA (B). C e D esferas de quitosana e TiO₂ P25, sem tratamento com GTA (C), e tratadas com GTA (D).

4.3) Caracterização das esferas

4.3.1) Solubilidade e Intumescimento

Avaliou-se neste ensaio a ocorrência de solubilidade e/ou intumescimento das esferas em ácido clorídrico. A Tabela 5 exibe a avaliação de solubilidade, bem como os valores de percentual de intumescimento das esferas em função do pH do meio. Para a determinação do percentual de intumescimento foi empregada a Equação 14:

$$T = \left(\frac{h_2 - h_1}{h_1} \right) 100 \quad (14)$$

Onde, T é o percentual de intumescimento, h₂ é a altura da coluna de esferas dentro do tubo de ensaio após o tempo de reação com o meio e h₁ é a altura inicial em mm.^{3,39,41}

Tabela 5. Avaliação da solubilidade e tumefação das esferas obtidas em função do pH

Esferas	pH = 2				pH = 4				pH = 6			
	*S	*h ₁ (mm)	*h ₂ (mm)	*%T	*S	*h ₁ (mm)	*h ₂ (mm)	*%T	*S	*h ₁ (mm)	*h ₂ (mm)	*%T
QT1:0	+	17	-	-	-	12	15	25	-	11	15	36
QT1:0R	-	12	18	50	-	10	10	0	-	11	11	0
QT1:4	+	20	-	-	-	10	10	0	-	10	10	0
QT1:4R	-	13	13	0	-	10	10	0	-	10	10	0
QT1:8	+	9	-	-	-	10	10	0	-	10	10	0
QT1:8R	-	10	10	0	-	10	10	0	-	10	10	0
QT1:10	+	13	-	-	-	10	10	0	-	10	10	0
QT1:10R	-	11	11	0	-	10	10	0	-	10	10	0

*S: Solubilidade, *T: Tumescencia.

O intumescimento das esferas se dá em baixos valores de pH. Em meio mais ácido, as cadeias do polímero se expandem devido à protonação dos grupos amina, criando sítios de hidratação que forçam o intumescimento do material.⁴¹ Após o tratamento de modificação química com GTA, a estabilidade química das esferas aumenta em relação à solução do ácido, pois a reação de reticulação cria pontes covalentes entre as cadeias de quitosana e dá origem a uma estrutura tridimensional de rede, mais fechada e rígida.^{3,39,41,43} Como resultado, as esferas tratadas com GTA apenas turgem em meio ácido, ao invés de solubilizarem.^{3,39,41,43}

A porcentagem de instumescimento das esferas dá informações sobre o estado cristalino da quitosana. Esferas de quitosana com um maior percentual de expansão são muito frágeis.³

4.3.2) Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho fornecem informações sobre a natureza dos materiais utilizados e das esferas de quitosana e quitosana/TiO₂ P-25 sintetizadas⁷, conforme pode ser observado na Figura 9.

A banda de 400 a 650 cm⁻¹ é atribuída ao TiO₂, que como pode ser observado na Figura 9A não se apresenta na quitosana em pó e nem nas esferas de quitosana sem adição do óxido de titânio, Figura 9B. Como pode ser observado nas Figuras 9C, 9D e 9E há presença dessa banda nas esferas de quitosana/TiO₂ P-25 indicando a imobilização do óxido na matriz utilizada.^{7,49,54}

É possível observar nos espectros que os picos 1632 e 1371 cm⁻¹ são mais pronunciados nas esferas de quitosana pura e sem reticulação, sendo este um indicativo de amins livres, o que justifica a solubilidade e tumescência desse tipo de esfera em meio ácido.

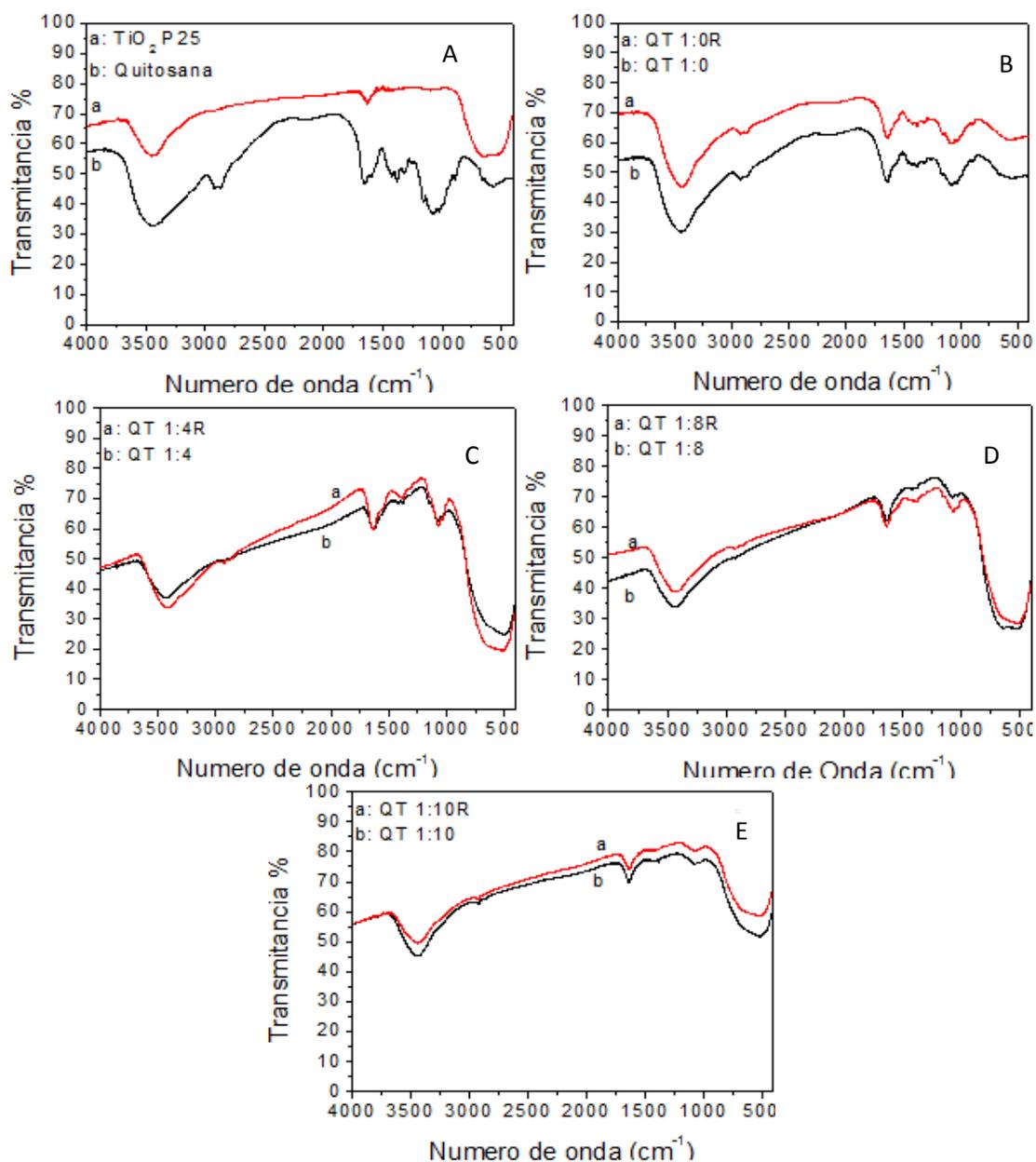


Figura 9. Espectros de IV. A: TiO₂ P-25 e Quitosana pó. B: Esferas QT1:0 e QT1:0R. C: Esferas QT1:4 e QT1:4R. D: Esferas QT1:8 e QT1:8R. E: Esferas QT1:10 e QT1:10R.

4.3.3) Espectroscopia de refletância difusa UV/Vis

Na Figura 10 são apresentados os espectros de refletância difusa no UV/Vis para o TiO₂ P-25, quitosana em pó pura e esferas sintetizadas.

Na Figura 10A onde são apresentados os espectros da quitosana em pó e das esferas de quitosana QT1:0 e QT1:0R (ambas sem adição de TiO_2) não se observam bandas de variações na reflexão da radiação que possam indicar interação dessas esferas com a radiação UV/Vis.

Os espectros apresentados nas Figuras 10B, 10C e 10D são caracterizados por uma larga banda centrada em 300 nm, atribuída à transferência de elétrons do O_{2p} para Ti_{3d}^{20} , associado com o *band-gap* de absorção do TiO_2 .⁶⁵ De acordo com estes espectros, a absorção na região do visível é alterada com a variação da relação quitosana: TiO_2 P-25 nas esferas. Entretanto não há variação na absorção de radiação UV nas esferas de quitosana/ TiO_2 em relação ao TiO_2 P-25 puro, tanto as esferas quanto o óxido são ativados por radiações com comprimento de onda próximos a 350 nm o que possibilita o uso de lâmpadas de luz negra, que apresenta um pico de emissão em 365 nm, para o processo fotocatalítico.

Através da espectroscopia UV/Vis é possível estimar o valor de *band-gap* (E_g), ou seja, a energia necessária para que elétrons da banda de valência (BV) sejam promovidos para a banda de condução (BC) gerando uma superfície reativa, pela formação de sítios redutivos e oxidantes na superfície do catalisador.

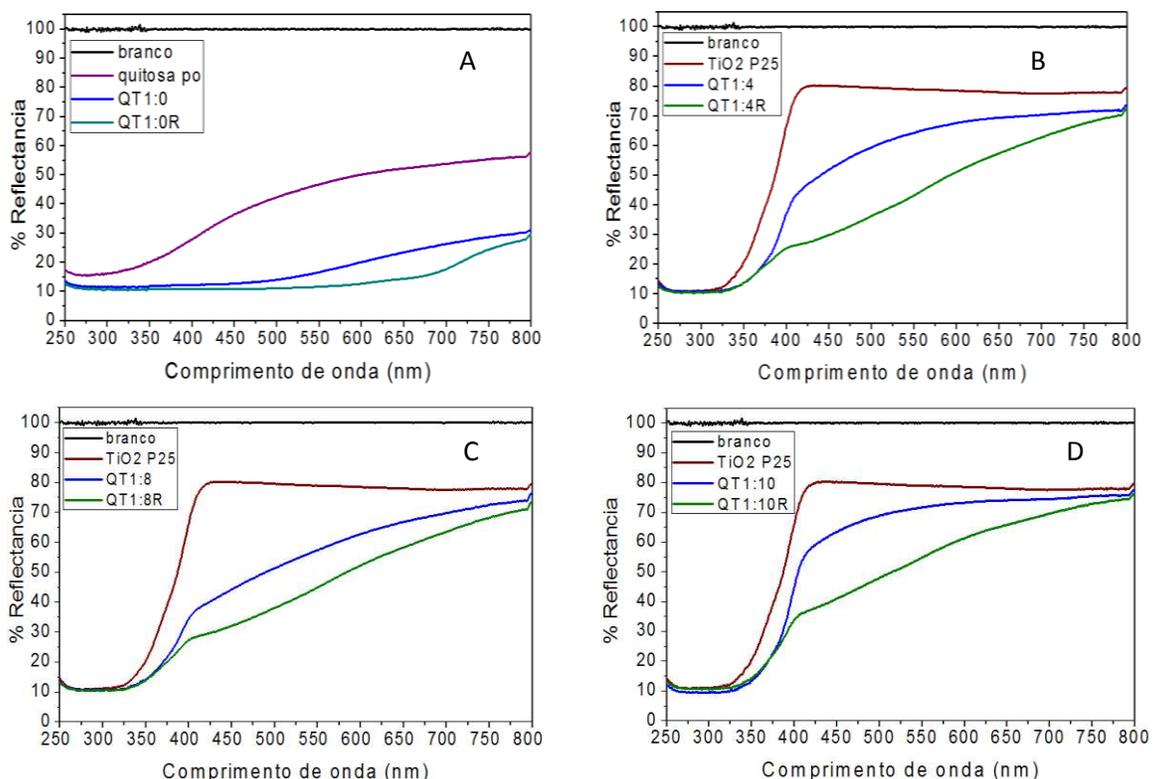


Figura 10. Espectros de refletância difusa no UV/Vis, comparação entre o branco (BaSO_4), TiO_2 P-25 e A: QT1:0 e QT1:0R; B: QT1:4 e QT1:4R; C: QT1:8 e QT1:8R; D: QT1:10 e QT1:10R.

Na Figura 11A são apresentados em destaque os espectros de refletância difusa das esferas QT1:10, QT1:10R e do TiO_2 P-25. Os valores do comprimento de onda no qual há a ativação destes materiais foram obtidos traçando-se retas tangentes à curva do espectro onde ocorre a absorção da radiação e extrapolando estas retas até o eixo x (comprimento de onda). Foram encontrados em comprimentos de onda no intervalo próximo de 340 a 365 nm para ativação dos materiais estudados, o que possibilita o uso de lâmpadas fluorescentes de luz negra no processo fotocatalítico, já que estas apresentam emissão em torno de 360 nm (Figura 11B).⁶⁶

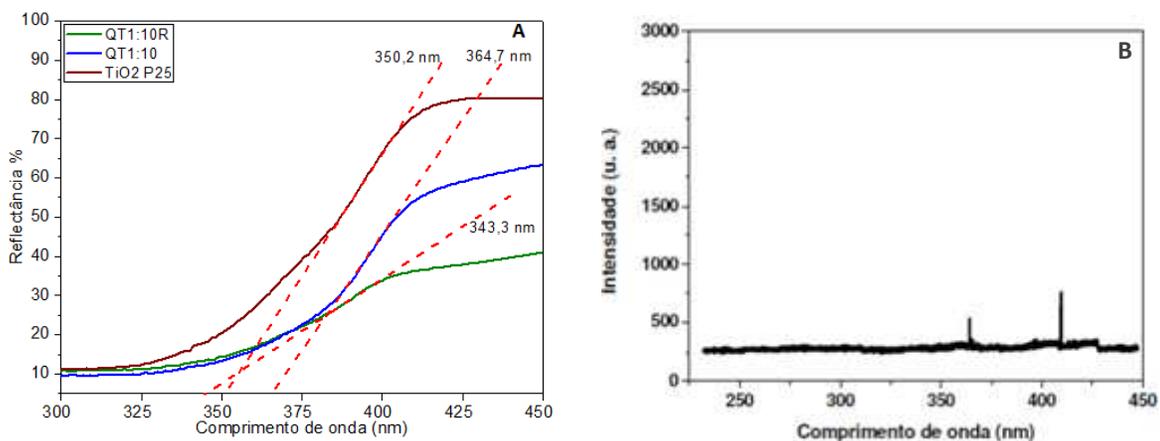


Figura 11. Espectros de (A) refletância difusa na região UV/Vis para o TiO_2 P-25 e esferas QT 1:10 e QT 1:10R com as respectivas retas tangentes e de (B) emissão das lâmpadas fluorescentes de luz negra.⁶⁶

Utilizando as equações 15 e 16 obtemos os valores de *band-gap* das esferas e do fotocatalisador:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (15)$$

$$E_g = h \cdot \nu \quad (16)$$

Onde:

c : velocidade da luz ($\sim 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$),

λ : comprimentos de onda obtidos (nm)

ν : frequência da radiação em Hertz (Hz)

h : constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$)

E_g : energia em Joules (J)

$1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.⁶⁴

Os valores de comprimento de onda onde ocorre a absorção da radiação e o valor de *band-gap* encontrados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Comprimento de onda de absorção da radiação e respectivo *band-gap*

Material	λ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
TiO₂ P-25	350,2	3,5
QT1:10	364,7	3,4
QT1:10R	343,3	3,6

Os valores de *band-gap* obtidos estão condizentes com a literatura que reporta 3,2 eV para o TiO₂⁶⁶. Os valores de *band-gap* calculados para as esferas não apontam variações significativas na associação de quitosana com o TiO₂ P-25, permitindo a absorção da radiação sem interferência da quitosana. De modo que é possível concluir que no referente à absorção da radiação a quitosana mostra-se adequada à imobilização do fotocatalisador.

4.3.4) Análise de área e poros

Através da área superficial e do tamanho de poros é possível obter uma previsão sobre a forma com que o adsorvato e o adsorvente interagem. Quanto maior a área superficial, melhor será a interação das esferas com o meio e consequentemente, melhor a capacidade de adsorção.⁴⁰ A Tabela 7 exhibe os valores encontrados para área superficial, volume e tamanho de poros das esferas sintetizadas e do TiO₂ P-25.

Tabela 7. Análise BET das esferas e do TiO₂ P-25

Esfera	Área superficial (m²/g)	Volume dos poros (cm³/g)	Tamanho dos poros (Å)
<i>QT 1:0</i>	3,34	3,50	1,60
<i>QT 1:0R</i>	7,46	0,02	20,50
<i>QT 1:4</i>	49,05	0,13	51,19
<i>QT 1:4R</i>	57,38	0,17	57,88
<i>QT 1:8</i>	45,64	0,14	59,89
<i>QT 1:8R</i>	55,72	0,17	60,23
<i>QT 1:10</i>	53,50	0,15	55,97
<i>QT 1:10R</i>	62,18	0,15	49,33
<i>TiO₂ P-25</i>	47,20	0,11	88,00

Os resultados destas medidas mostram um aumento significativo na área superficial das esferas com o aumento da proporção de TiO₂ P-25 em relação as esferas de quitosana pura. As esferas de quitosana/TiO₂ apresentam maior área superficial que o TiO₂ P-25 puro. O aumento da área superficial pode ser explicado pelo fato das fibras de quitosana envolverem o TiO₂ em uma forma de espiral, o que leva a uma rugosidade da superfície e, por consequência, ao seu aumento.³⁸ O processo de reticulação das esferas também proporcionou aumento da área superficial para todas as esferas, o que foi atribuído também ao aumento da rugosidade devido ao entrecruzamento das moléculas da quitosana.

4.3.5) Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Análises de MEV/EDS fornecem uma clara imagem da morfologia e da composição dos átomos superficiais nas esferas. Como apresentado na Figura 12, as amostras apresentaram formato esférico e uniforme. Todas as esferas de quitosana apresentaram micrografias semelhantes, portanto é mostrado aqui apenas as esferas QT1:0 e QT1:0R, esferas sem adição de TiO₂ P-25 e esferas QT1:10, QT1:10R, com proporção de 1:10 de quitosana para TiO₂ P-25 .

Pelas micrografias pode ser observado que, no caso da esfera QT1:0, Figuras 12A e 12A-1, não há ocorrência significativa de poros, o que é confirmado pela sua baixa área superficial. Após o tratamento com GTA, as esferas QT1:0R apresentam-se com baixa rugosidade, Figura 12B, e pode-se observar formação de pequenas estruturas granulares uniformemente distribuídas na superfície, Figura 12B-1. As micrografias, Figuras 12C, 12C-1, 12D e 12D-1) mostram que as esferas QT1:10 e QT1:10R apresentam superfície rugosa e estruturas granulares uniformemente distribuídas na superfície das esferas. É possível observar também que o entrecruzamento não altera as dimensões das esferas.

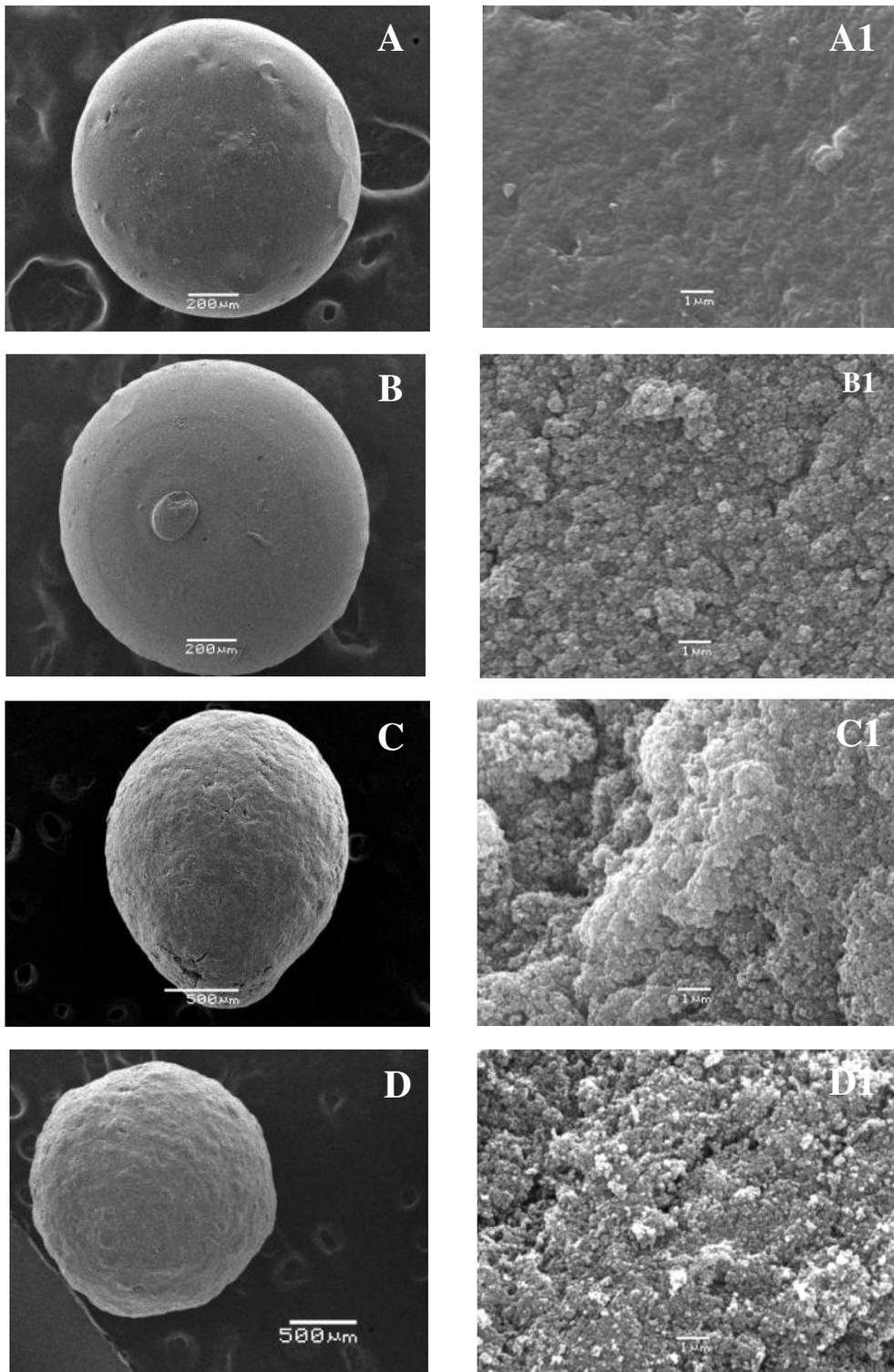


Figura 12. Imagens da análise de MEV das esferas, A e A1: QT1:0; B e B1: QT1:0R; C e C1: QT1:10; D e D1: QT1:10R.

A análise de espectrometria de raios-X por fluorescência dispersiva (EDS), têm seus resultados exibidos na Figura 13.

Para as esferas QT1:0 e QT1:0R, Figura 13A e 13B, observam-se picos característicos de carbono, oxigênio que compõem em maioria a estrutura da quitosana, há também picos de ouro e paládio que foram utilizados para recobrir as amostras para a análise de MEV/EDS

Para as esferas QT1:10 e QT1:10R, Figura 13C e 13D, há intenso pico de Ti, indicando que o TiO_2 P-25 está presente na superfície das esferas.

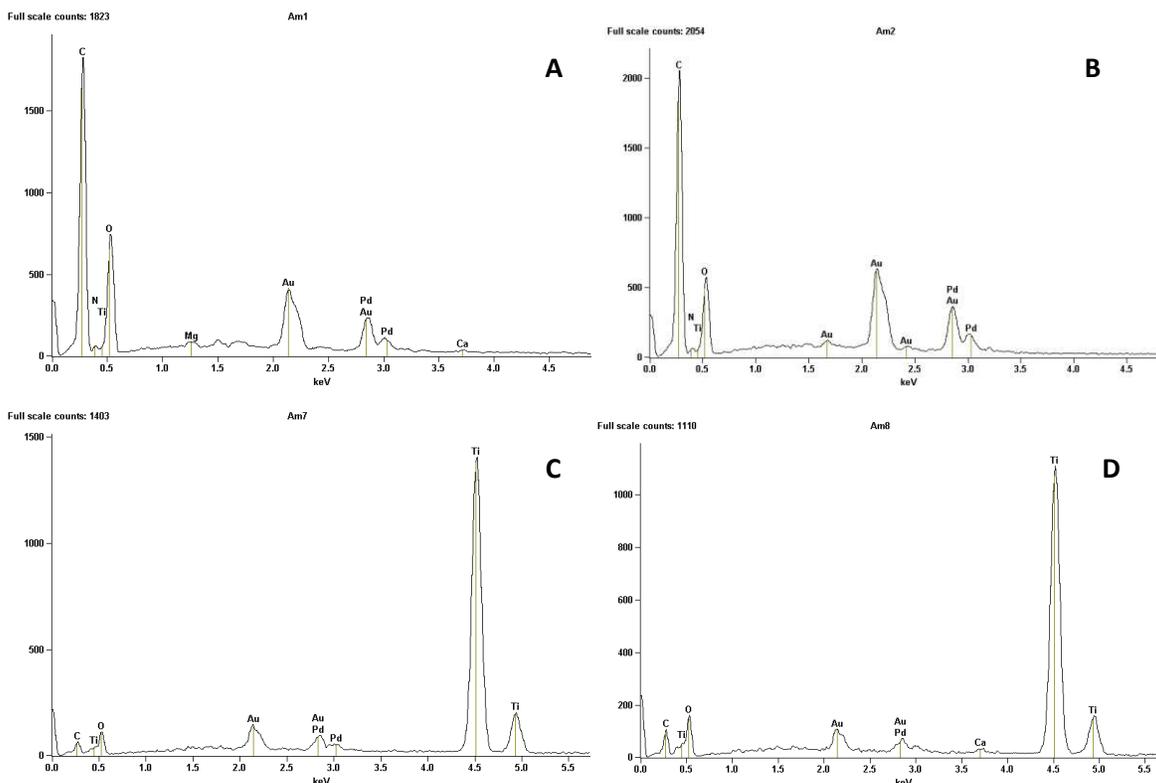


Figura 13. EDS das esferas QT1:0 (A), QT1:0R (B), QT1:10 (C), QT1:10R(D).

Como apresentado na Tabela 8, as amostras QT1:10 e QT1:10R foram as esferas que apresentaram maior quantidade de TiO_2 na superfície se comparada às outras esferas sintetizadas, e as esferas QT1:10 apresentaram

maior quantidade do óxido do que as esferas com mesma relação quitosana:TiO₂ P-25 modificada com GTA, como a esfera QT1:10R.

Tabela 8. Resultados obtidos na análise de EDS da superfície das esferas sintetizadas

Esferas	Elemento	Contagens líquidas	% Atômica	Esferas	Elemento	Contagens líquidas	% Atômica
QT 1:0	C	11220	61.90	QT 1:0R	C	11876	59.63
	N	1213	14.37		N	1169	18.12
	O	6140	20.03		O	4607	20.67
	Mg	360	0.12		Ti	0	0.00
	Ca	197	0.12		Pd	5604	1.59
	Ti	24	0.02		Au	0	0.00
	Pd	3660	0.88		Total	----	100.00
	Au	3	2.56				
	Total	----	100.00				
QT 1:4	C	819	39.36	QT 1:4R	C	678	43.20
	O	1164	41.44		O	650	33.28
	Ti	18572	18.38		Ti	17409	22.33
	Pd	997	0.41		Pd	1003	0.54
	Au	208	0.40		Au	264	0.65
	Total	----	100.00		Total	----	100.00
QT 1:8	C	364	27.73	QT 1:8R	C	1456	49.86
	N	93	6.75		O	1390	36.20
	O	631	37.57		Ti	17657	13.08
	Ti	18017	26.63		Pd	1131	0.35
	Pd	956	0.60		Au	354	0.51
	Au	253	0.72		Total	----	100.00
	Total	----	100.00				
QT1:10	C	496	32.64	QT1:10R	C	643	36.69
	O	853	38.07		O	1110	44.75
	Ti	19182	27.66		Ca	193	0.19
	Pd	1436	0.79		Ti	15101	17.51
	Au	345	0.84		Pd	898	0.43
	Total	----	100.00		Au	190	0.42
			Total	----	100.00		

4.3.6) Difração de Raios-X

Na Figura 14 são apresentados os difratogramas da quitosana em pó (a), esferas de quitosana pura QT1:0 (b) e quitosana reticulada QT1:0R (c), TiO₂ P-25 (d), esferas de quitosana impregnada com TiO₂ P-25 sem modificação química QT1:10 (e) e com modificação QT1:10R (f).

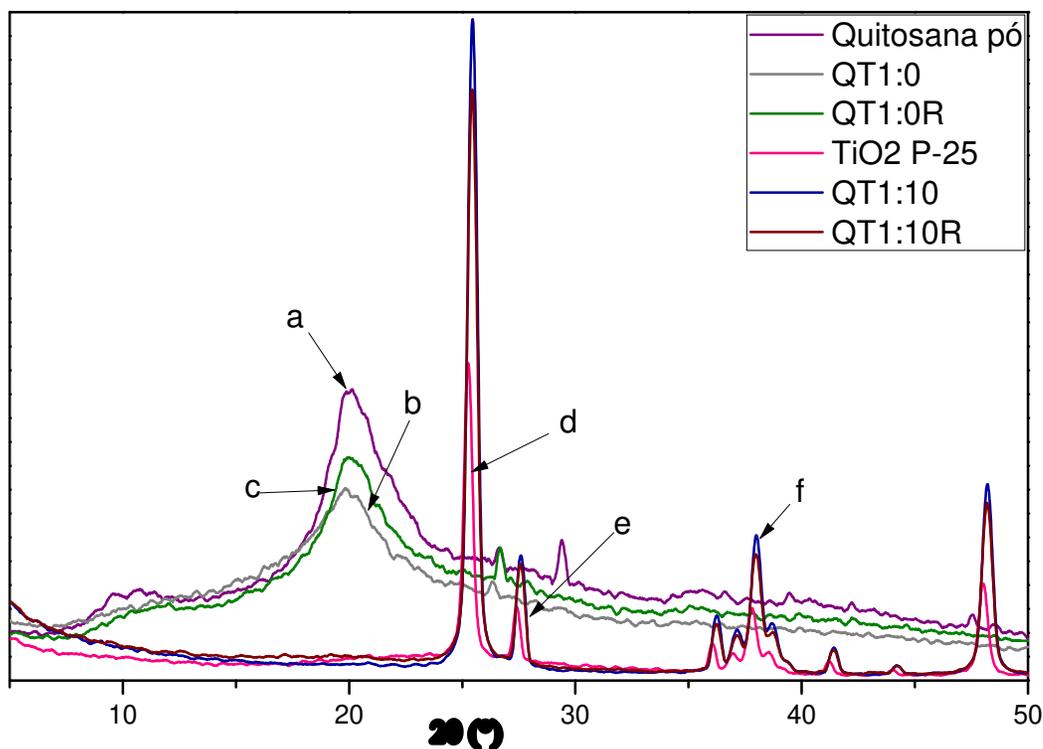


Figura 14. Difratoograma quitosana em pó (a), esferas de quitosana pura QT1:0 (b) e quitosana reticulada QT1:0R (c), TiO₂ P-25 (d), esferas de quitosana impregnada com TiO₂ P-25 sem modificação química QT1:10 (e) e com modificação QT1:10R (f).

Nos difratogramas (a), (b) e (c) da Figura 14 observa-se que há um pico característico em $2\theta \sim 20^\circ$.⁶⁷ Os picos em $2\theta \sim 20^\circ$ e $2\theta \sim 12^\circ$ são referente as regiões cristalina e amorfa da quitosana, respectivamente.⁶⁸ Não são observadas mudanças significativas no estado cristalino da quitosana em pó e das esferas de quitosana QT1:0 e QT1:0R. A relação entre o grau de desacetilação e a cristalinidade relativa é inversa, ou seja, quanto maior a cristalinidade menor será o grau de desacetilação, já que é característica das quitinas possuírem elevado grau de cristalinidade.⁶⁸ A quitosana utilizada neste trabalho apresentou grau de desacetilação de cerca 80%, portanto o difratograma obtido está em acordo com a literatura.

Nos difratogramas (e), (f) e (g) da Figura 14 observa-se o perfil da difração do catalisador TiO₂ P-25 e das esferas QT1:10 e QT1:10R.

Observamos que os três picos de maior intensidade estão presentes em $2\theta = 25, 37$ e 48° , que são picos característicos de anatase na amostra. O pico de angulação aproximada de $2\theta = 26^\circ$ indica a presença da titânia na forma rutilo. De fato, a literatura descreve o TiO_2 P-25 como sendo composto por 75% de anatase e 25% de rutilo.⁶⁹

Os difratogramas (e) e (f) da Figura 14 apresentam o perfil de difração das esferas de quitosana impregnadas com o óxido de titânio podemos verificar que esses difratogramas apresentam equivalência ao do TiO_2 P-25, não são observados os picos alargados presentes nas esferas de quitosana pura, devido a total transformação do material cristalino para amorfo, indicando o TiO_2 P-25 ficou disperso nos sítios ativos da quitosana.⁶⁹

Os difratogramas confirmam que o TiO_2 P-25 esta imobilizado na quitosana sem qualquer prejuízo a estrutura cristalina deste óxido.

4.3.7) Determinação da estabilidade das esferas frente a atividade fotocatalítica do TiO_2 P-25

Os radicais $\cdot\text{OH}$ fotogerados da irradiação do TiO_2 P-25 podem atacar prontamente qualquer carbono do anel piro-sínico da quitosana e dos grupos de álcool primário ligados ao anel. Na Figura 15 é apresentado uma proposta de mecanismo de reação de oxidação de quitosana no estado sólido via TiO_2 sob radiação UV.⁷⁰ Conforme por ser visto na Figura 15, há a subtração de um grupo de álcool primário ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) do carbono C-5 do anel, resultando na formação de um grupo carbonila no mesmo. Radicais $\cdot\text{H}$, que podem ser gerados na reação de íons H^+ ^{19,35,71} com o elétron promovido à banda de condução no TiO_2 ⁷¹ podem atacar o grupo amina ligado ao anel substituindo-o por um grupo hidroxila. Reações subsequentes envolvendo o ataque radicalar a outros carbonos da cadeia bem como dos oxigênios presentes no anel podem

ocorrer, causando a ruptura do anel e avançando a degradação da estrutura da quitosana.⁷²

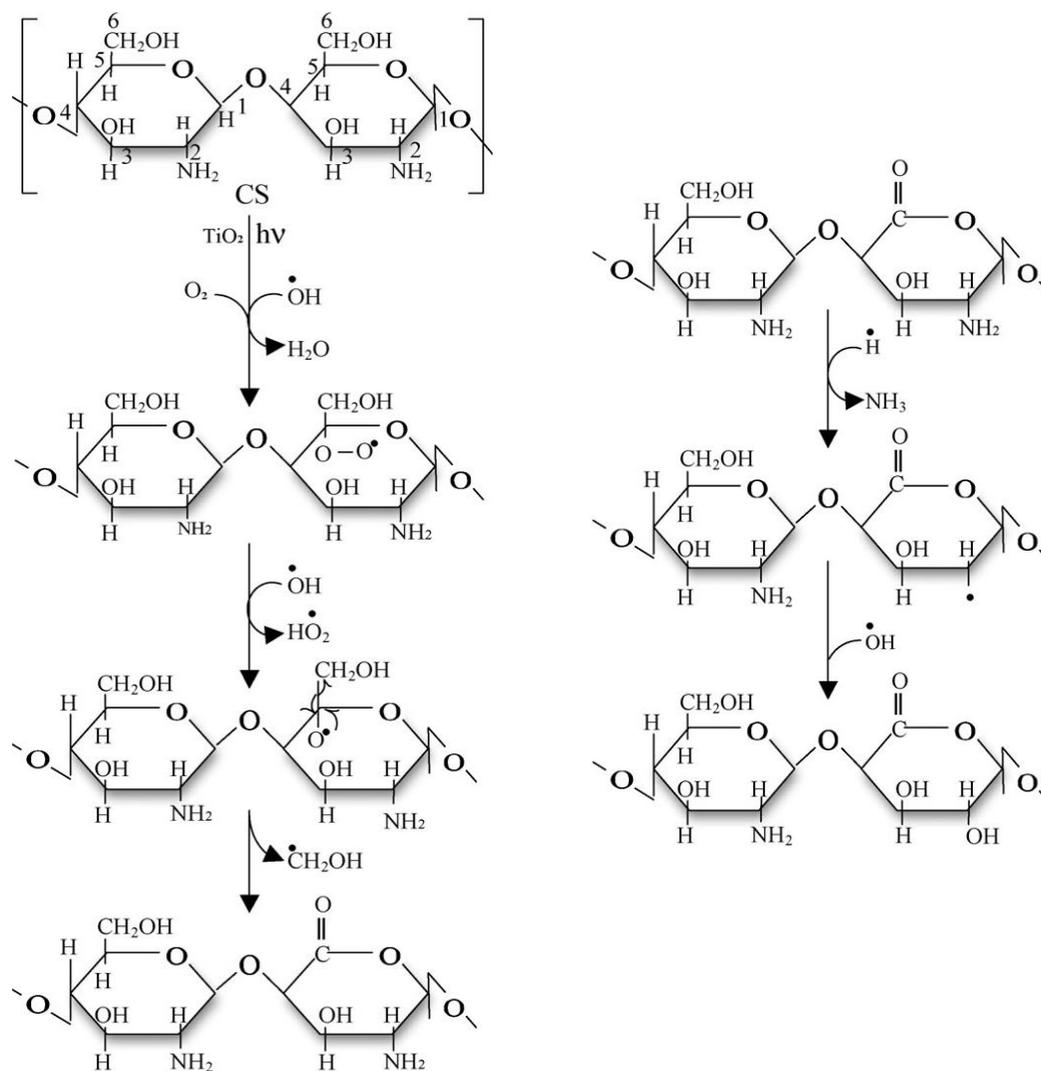


Figura 15. Proposta de mecanismo de oxidação da quitosana por $\text{TiO}_2+h\nu$.⁷⁰

Na Figura 16 são apresentadas as imagens das esferas após 48 horas de irradiação de luz negra em água pura, irradiadas com luz germicida em água pura e de solução de peróxido de hidrogênio 10% (v/v).

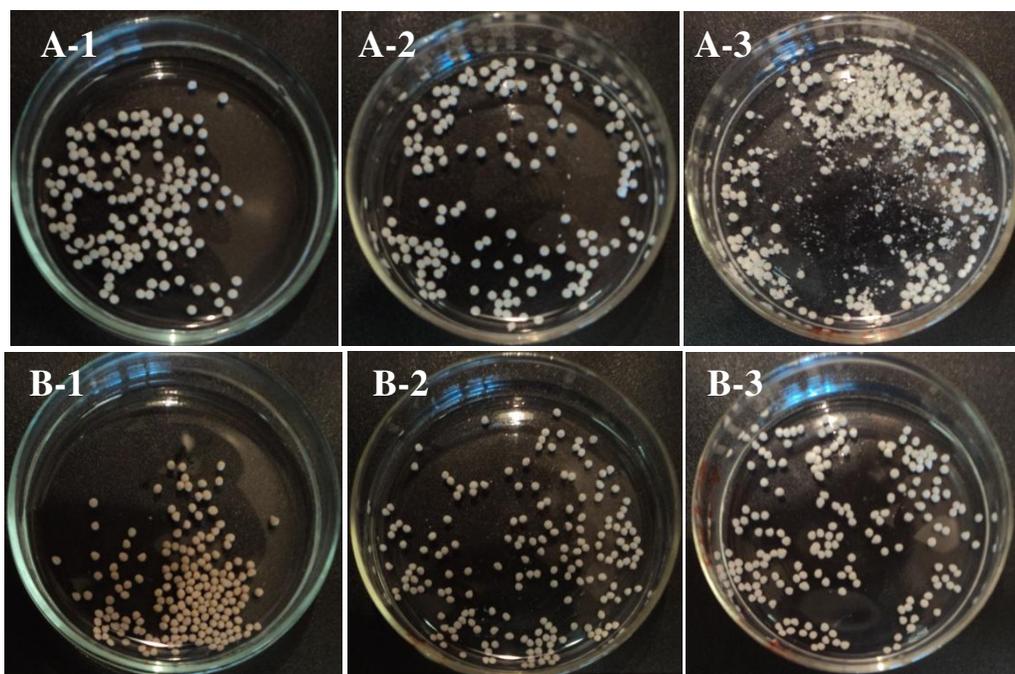


Figura 16. Esferas QT1:10 (A) e QT1:10R (B) após irradiação por lâmpada de luz negra em água (1), por lâmpada germicida em água (2) e em peróxido de hidrogênio 10% (v/v) (3).

Pode-se observar que as esferas QT1:10 são destruídas quando irradiadas por lâmpada germicida na presença de peróxido de hidrogênio (Fig. 16 A-3), enquanto as mesmas não apresentam alterações visuais quando irradiadas apenas em água, independentemente do comprimento de onda da radiação utilizada. As esferas QT1:10R apresentaram variação de coloração quando iluminadas por lâmpada germicida, as esferas irradiadas por lâmpada germicida em meio de peróxido de hidrogênio apresentam-se mais claras, indicando a degradação parcial de grupos cromóforos gerados na reticulação das esferas.

Na Figura 17 são apresentados os espectros no IV das esferas QT1:10 e QT1:10R submetidas ao ensaio de estabilidade, onde estão destacados os picos nas regiões de $1713\text{-}1663\text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas à formação de grupamentos carbonila (C=O), de $1439\text{-}1373\text{ cm}^{-1}$ relacionadas com alterações nas ligações com os grupamentos amina (C-N, -NH_2) e nas esferas QT1:10

observa-se uma ligeira alteração na região de 1155-978 cm^{-1} que pode ser atribuído à quebra das ligações C–O–C do anel piro-sínico.^{68,70,71} As mudanças observadas nos espectros no IV das esferas foram mais pronunciadas sob condições mais severas, ou seja, em meio de H_2O_2 irradiadas por luz germicida. Para os dois tipos de esferas os espectros no IV das amostras iniciais e os iluminados apenas por luz negra são bastante semelhantes, o que sugere que não há diferença significativa entre as estruturas da quitosana inicial e submetida à degradação em água pura e irradiação por luz negra.

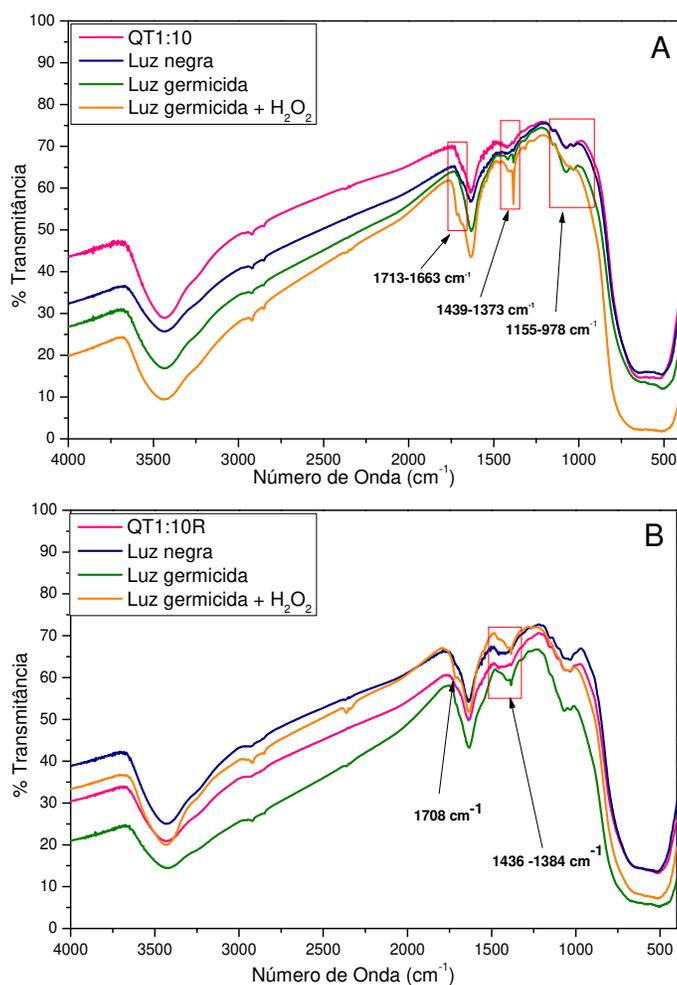


Figura 17. Espectros de IV das esferas QT1:10 (A) e QT1:10R (B) antes e após a irradiação por 48h.

Para avaliar a ocorrência de mudanças óticas na quitosana durante o processo de oxidação fotocatalítica, foram realizadas também análises de refletância de radiação difusa nas amostras. Na Figura 18 são apresentados os espectros de refletância das amostras antes e após os ensaios de degradação das esferas.

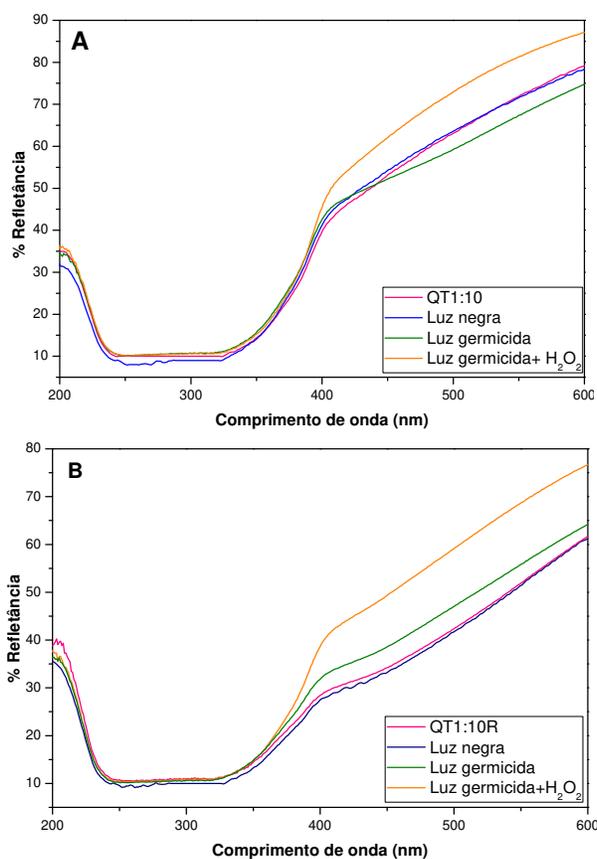


Figura 18. Espectros de refletancia das esferas QT1:10 (A) e QT1:10R (B) antes e após a irradiação 24h em água.

Na Figura 18A e 18B podemos observar bandas em torno de 200 nm que são causadas pela transição $n \rightarrow \sigma^*$ do grupamento amina.^{70,73} Não são observadas em nenhum dos espectros apresentados na Figura 18 quaisquer alterações nos espectros de refletância na região entre 250 e 350 nm das esferas irradiadas em relação às esferas iniciais; alterações são observadas apenas na região do visível.

Pode-se inferir através dos resultados obtidos que nas condições de irradiação com luz negra em água pura as esferas apresentaram-se estáveis, não apresentando variações significativas na estrutura da quitosana no intervalo estudado.

4.4) Ensaios de sorção e degradação de AS

4.4.1) Escolha das esferas

Para os ensaios de degradação, foram utilizadas apenas as esferas QT1:10 e QT1:10R, já que estas foram caracterizadas como menos solúveis e não intumescentes, podendo ser utilizadas em diferentes faixas de pH. Os espectros no IV e de refletância difusa dessas esferas foram os que mais se aproximaram do espectro do TiO₂ P-25, indicando maior potencial de aproveitamento da radiação e portanto, esperada uma maior eficiência nos ensaios fotocatalíticos. Estas esferas foram as que apresentaram maior área superficial e também as que apresentaram maior quantidade do TiO₂ P-25 na superfície, de acordo com as medidas de EDS, que são fatores promissores em termos da sorção e oxidação do composto a ser degradado.

4.4.2) Estudo de sorção nas esferas

Os testes de sorção foram realizados para determinar o tempo mínimo de contato entre o soluto e o substrato para que fosse atingido o equilíbrio de sorção-dessorção no catalisador. Esta é uma etapa importante para garantir que ao ser iniciada a irradiação o desaparecimento do AS da solução se de por degradação fotocatalítica sem influência de sorção.

O AS apresenta um pico de emissão de fluorescência característico em cerca de 410 nm quando excitado em comprimentos de onda de aproximadamente 300 nm, permitindo que a espectroscopia de emissão de fluorescência fosse selecionada para determinar a concentração do AS em

solução. Foi desenvolvida uma curva analítica a intensidade de emissão em função da concentração de AS. A regressão linear da curva gerada forneceu a equação da reta, $IE = 24,192C + 32,466$, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9917$ (IE = Intensidade de emissão de fluorescência e C = concentração de AS em mg L^{-1}), conforme apresentado na Figura 19.

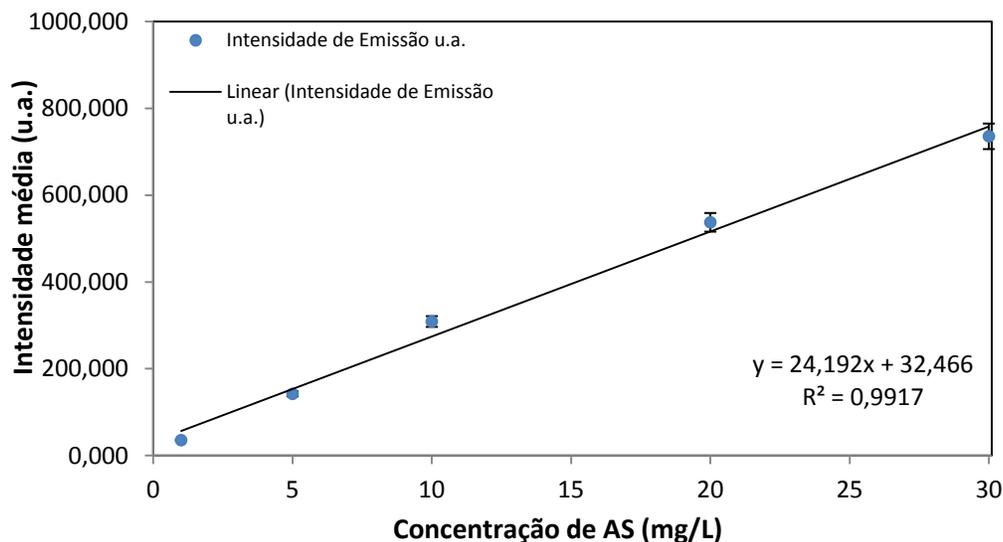


Figura 19. Curva analítica de Intensidade de Emissão de fluorescência em função da concentração de AS (mg L^{-1}).

A concentração de AS remanescente em solução após os ensaios de sorção foram analisadas nas mesmas condições. A concentração experimental (CE) foi calculada de acordo com a equação da regressão linear da curva e corrigida pela equação 17:

$$CE = \left(Ceq \cdot \frac{ME_t}{ME_r} \right) \cdot \left(\frac{[AS]_t}{[AS]_r} \right) \quad (17)$$

onde Ceq é a concentração do AS no tempo de coleta, ME_t é a massa teórica das esferas, ME_r é a massa real pesada das esferas, $[AS]_t$ e $[AS]_r$ são as

concentrações de AS teórica e a real, respectivamente, na solução estoque de 50 mg L^{-1} .

A concentração residual de AS foi investigada com monitoramento realizado em intervalos de 15 minutos. As amostras obtidas foram diluídas na proporção de 1:1 em água desionizada, pois alguns valores de concentração encontrados estariam fora da região linear da curva de calibração. Os resultados são apresentados na Figura 20.

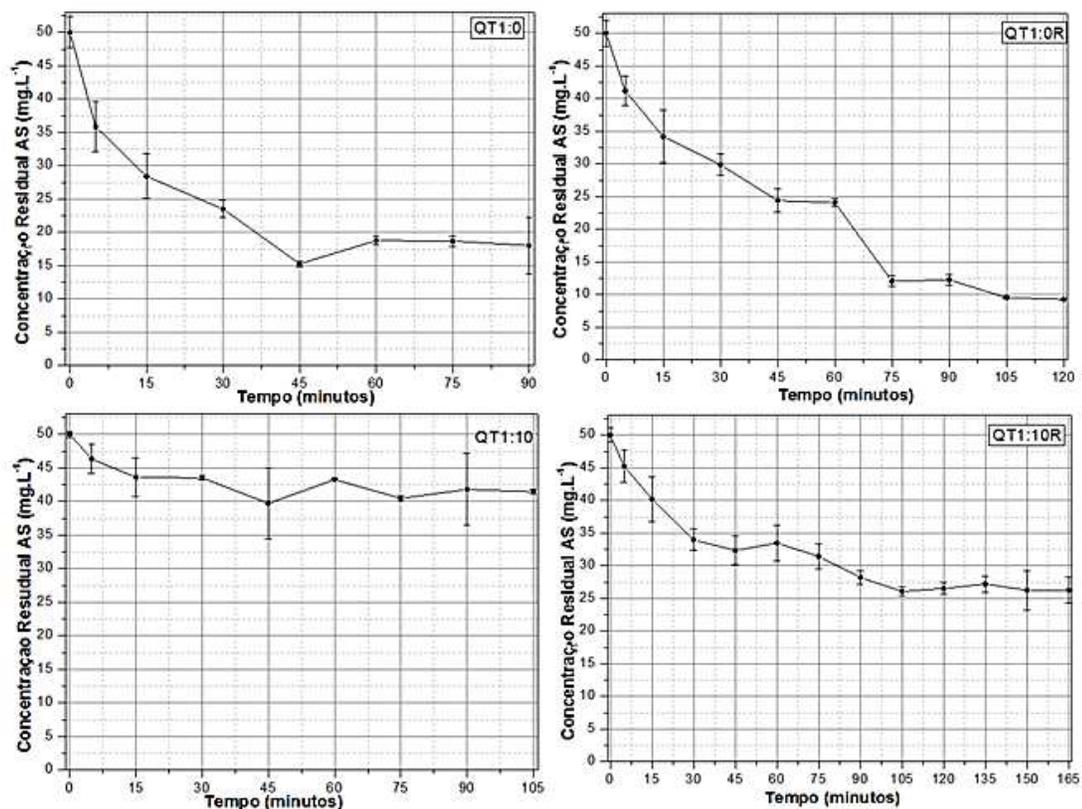


Figura 20. Sorção de AS em esferas de quitosana (QT1:0 e QT1:0R) e quitosana:TiO₂ P-25 (QT1:10 e QT1:10R) em função do tempo.

Os resultados mostram um rápido decréscimo na concentração de AS, exceto para as esferas QT1:10, seguido da aproximação da condição de equilíbrio.

As esferas QT1:10 apresentam uma pequena capacidade de sorção do AS da solução, estabilizando-se em torno de 60 minutos de agitação, mantendo-se

relativamente constante até os 90 minutos do ensaio. As esferas QT1:10R mostram uma rápida remoção inicial durante os primeiros 30 minutos de sorção, atingindo a condição de equilíbrio em 120 minutos.

As esferas formadas somente por quitosana, QT1:0 e QT1:0R, apresentaram alta capacidade de sorção, aproximando-se do equilíbrio aos 75 e 105 minutos, respectivamente.

A capacidade de sorção de AS de cada esfera utilizada neste ensaio foi calculada de acordo com a equação 18:

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (18)$$

onde, Q_e é a quantidade de AS adsorvida por unidade de massa de esfera ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_i e C_e são a concentração inicial e concentração no equilíbrio de AS (mg L^{-1}), respectivamente, m é a massa das esferas pesada (mg) e V é o volume da solução de AS utilizada no ensaio (L).^{60,61}

Os valores encontrados foram calculados e a ordem de capacidade de sorção foi QT1:0R ($1,970 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > QT1:0 ($1,600 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > QT1:10R ($1,174 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > QT1:10 ($0,412 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Embora a área superficial das esferas de quitosana pura seja significativamente menor que a área superficial das esferas com o TiO_2 P-25, a maior capacidade de sorção de AS destas esferas pode ser atribuída à interação dos entre os grupos amina da quitosana e os grupos hidroxila e carbonila do AS.⁶⁰ A presença de grupos amina^{60,61} na superfície das esferas, conforme caracterização das esferas por EDS (Tabela 8), indicou uma porcentagem atômica de nitrogênio igual a 14,37 e 18,12% para as esferas QT1:0 e QT1:0R, respectivamente, enquanto as esferas QT1:10 e QT1:10R não apresentaram porcentagem significativa de nitrogênio na superfície,

determinado pela mesma técnica. Inclusive, observando os espectros no infravermelho para essas esferas na Figura 21 pode-se observar que há bandas características de grupamentos amina nas esferas QT1:0 e QT1:0R, as quais não se apresentam nas esferas QT1:10 e QT1:10R.

Os resultados mostram que a sorção é mais significativa nas esferas QT1:10R em relação as esferas QT1:10, o que é esperado visto a maior área superficial das esferas reticuladas (62,18 e 53,60 m²/g, respectivamente) e conforme será melhor discutido na seção 4.4.7 deste capítulo.

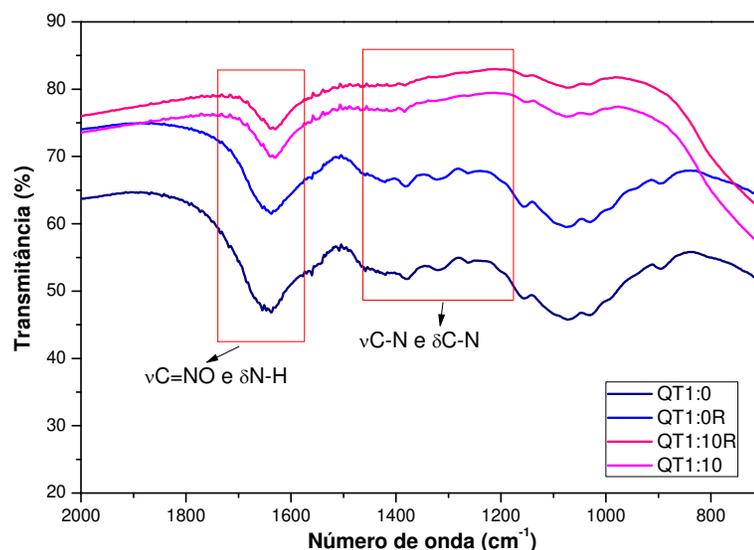


Figura 21. Espectro no IV das esferas QT1:0, QT1:0R, QT1:10 e QT1:10R.

4.4.3) Estudo de fotodegradação

A atividade fotocatalítica do TiO₂ P-25 e das esferas foram avaliadas pela degradação e mineralização da solução de AS 50 mg L⁻¹.

Os critérios adotados para avaliar a degradação e mineralização da solução teste foram:

- Redução da concentração de ácido salicílico, determinado via espectroscopia molecular por emissão de fluorescência;

-
- b) Redução do teor de carbono orgânico total (COT);
 - c) Alteração da coloração das esferas para tons de amarelo a marrom, utilizado apenas como avaliação qualitativa.

Como citado anteriormente, o AS apresenta uma banda de emissão de fluorescência característica em cerca de 410 nm quando excitado em comprimentos de onda de aproximadamente 300 nm. Comparando as bandas das soluções mantidas no escuro com as soluções submetidas à irradiação, pode-se acompanhar a redução da intensidade da banda característica de AS, o que foi adotado como indicio de redução do AS em solução e através de um curva analítica da intensidade de emissão de fluorescência em função da concentração de AS foi possível determinar a concentração de AS remanescente em solução.

Embora a análise espectroscópica forneça informações sobre a redução da concentração do AS em solução, esta não esclarece se o composto foi sorvido pelas esferas, degradado até a mineralização ou apenas convertido a intermediários da mineralização. Medidas de carbono orgânico total (COT) foram realizadas para acompanhar a mineralização do AS. A redução do teor de COT das soluções iluminadas comparadas com as soluções mantidas na ausência de irradiação foi adotada como critério de mineralização do composto.

Na Figura 22 é apresentada uma proposta de mecanismo de degradação de AS via radical $\cdot\text{OH}$, onde são formados diferentes tipos de benzoquinonas e hidroquininas¹⁶ e a estes compostos intermediários estão associados alteração de coloração de clara para uma cor acastanhada. A mistura de benzoquinonas e hidroquinonas encontradas na oxidação do ácido salicílico apresentam coloração marrom mesmo em pequenas concentrações.⁷⁴ Interações intermoleculares entre quinonas e anéis dihidroxilados podem formar

complexos altamente coloridos, mesmo em baixas concentrações.⁷⁴ Portanto, alterações da coloração das esferas para tons de amarelo a marrom indicam a presença destes compostos adsorvidos, indicando qualitativamente que houve a fotodegradação do AS sorvido da solução.

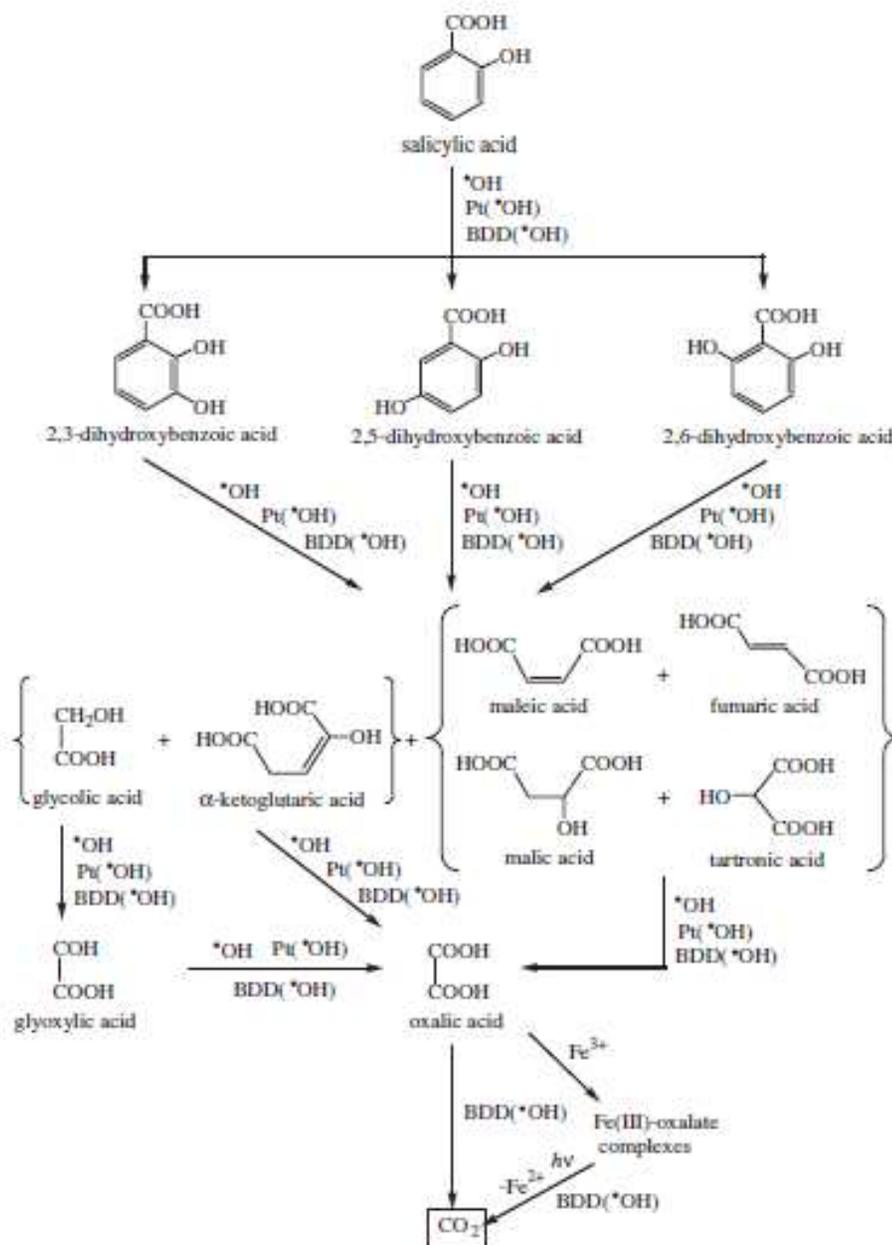


Figura 22. Mecanismo proposto para oxidação de AS via radical $\cdot\text{OH}$ em processo de oxidação avançada.¹⁶

4.4.4) Ensaio de degradação em TiO₂ P-25

Para efeito de comparação, foram realizados ensaios de degradação da solução de AS utilizando apenas o fotocatalisador, depositado em placas de Petri, e submetidos às mesmas condições de ensaio que as placas contendo as esferas escolhidas, conforme descrito no item 3.6.2 (Figura 6).

Nos ensaios de degradação de AS realizados apenas com o TiO₂ P-25, foi observado alteração na coloração do pó, de branco em seu estado inicial, para coloração de tons escuros do amarelo. Na Figura 23 são mostradas imagens das placas contendo o fotocatalisador antes e após o ensaio com o AS submetidas à irradiação. Na Figura 23A é apresentado o TiO₂ P-25 depositado na placa de Petri antes da irradiação, nas Figuras 23B, 23C e 23D são apresentadas as placas em ensaios de 2, 4 e 8 horas de duração, respectivamente. Onde pode ser observada alteração intensa de coloração nos ensaios de 2 e 4 horas sugerindo a formação de subprodutos da degradação do AS, no ensaio de 8 horas de irradiação o tom amarelo-escuro é menos intenso, o que pode ser atribuído à degradação dos subprodutos gerados. As placas mantidas no escuro não apresentaram significativa alteração na coloração.

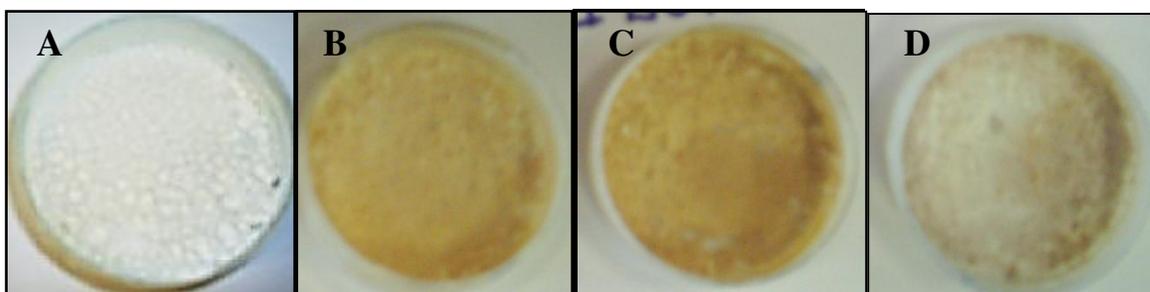


Figura 23. TiO₂ P-25 depositado em placa de Petri, antes do ensaio com AS (A) após 2 horas (B), 4 horas (C) e 8 horas (D) de irradiação com lâmpada UV.

Na Figura 24 são mostradas as variações da concentração de AS em função do tempo de ensaio de fotodegradação, onde se observa que há a remoção de AS da solução via adsorção do AS pelo TiO_2 P-25, uma vez que há diferença entre a concentração inicial da solução de AS e nas placas mantidas no escuro, o que é esperado devido a grande área superficial do TiO_2 P-25, ($42,70\text{m}^2/\text{g}$ conforme apresentado na Tabela 7). Pode-se observar que esta adsorção tende ao equilíbrio em torno de 4 horas de ensaio. Na solução irradiada observa-se que a concentração de AS é ainda menor que nas soluções mantidas no escuro, e com 4 horas de irradiação não há mais AS em solução.

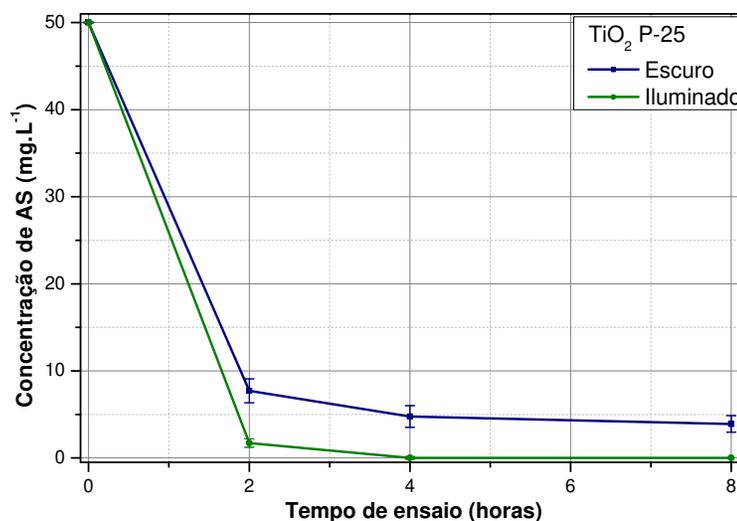


Figura 24. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação em TiO_2 P-25.

Na Figura 25, são apresentados os resultados obtidos para o teor de COT. A linha horizontal pontilhada indica o teor inicial de carbono orgânico na solução de AS e as barras indicam a concentração de carbono orgânico remanescente na solução após o ensaio fotocatalítico. As barras azuis referentes aos ensaios realizados no escuro e as barras verdes os ensaios submetidos à irradiação, ambos já corrigidos pelas soluções de branco e do controle.

Nos ensaios realizados no escuro observa-se a redução do teor de COT, indicando a remoção do AS por adsorção já que há a redução do COT da solução inicial e das submetidas aos ensaios no escuro, confirmando os resultados encontrados para a medida da concentração de AS nas soluções.

Nos ensaios conduzidos sob irradiação há redução de COT em todos os tempos de irradiação quando comparados à solução inicial, entretanto os resultados encontrados de COT para as placas irradiadas são maiores que os valores encontrados para as placas mantidas no escuro. Os resultados encontrados para as placas iluminadas indicam que embora o AS tenha sido oxidado este não foi mineralizado, e o COT encontrado na solução deve-se ao equilíbrio de adsorção/dessorção dos subprodutos da degradação do AS.

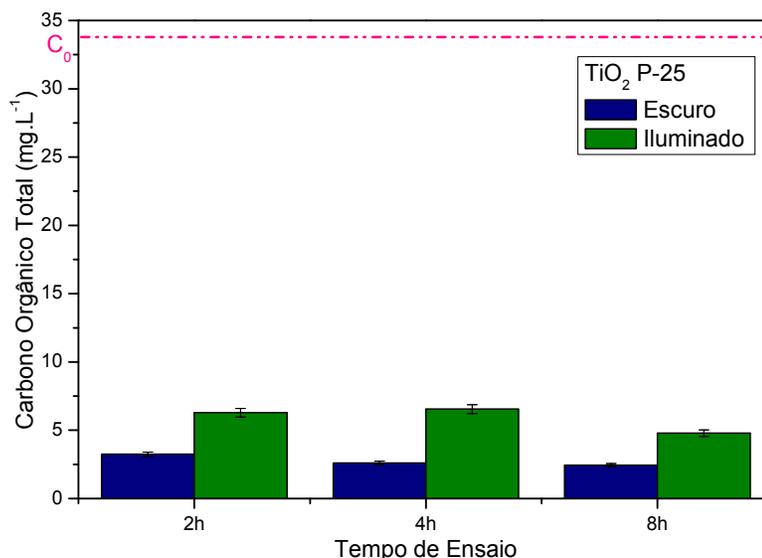


Figura 25. Medidas de teor de COT para as soluções de AS na presença de TiO₂ P-25.

O equilíbrio de sorção/dessorção dos substratos orgânicos à superfície do TiO₂ P-25 pode ser representado simplificada pela Figura 26, onde SP são os subprodutos da degradação de AS.

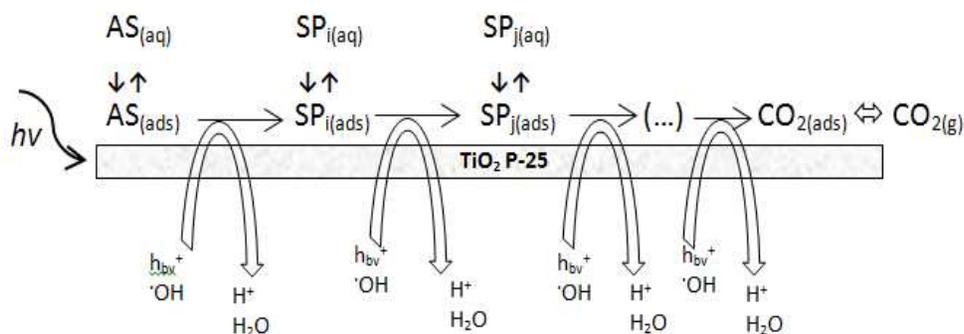


Figura 26. Esquema simplificado para a reação da fotocatalise de AS na superfície de TiO₂ P-25.

O mecanismo de fotocatalise inicia-se com a absorção do fóton $h\nu$ com energia adequada ao *band-gap* do TiO₂ P-25, produzindo um par elétron/lacuna (h_{bv}^+ / e_{bc}^-) na superfície da nanopartícula de TiO₂ P-25. Esse elétron/lacuna podem se recombinar ou reagirem com espécies doadoras e receptoras de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor. Após a reagir com a água, por exemplo, essas lacunas podem produzir radicais hidroxila³⁵ altamente reativas que atacam o AS adsorvido formando subprodutos que também irão se adsorver à superfície do semicondutor.

O modelo cinético de adsorção de Langmuir e Hinshelwood (L-H) é normalmente o mais aplicado para descrever as reações de mineralização fotocatalíticas.³⁵ O equilíbrio de adsorção/dessorção da molécula orgânica na superfície do catalisador, a medida que a reação vai ocorrendo na direção da mineralização do AS há a formação de produtos mais simples e regeneração da superfície do catalisador³⁴ liberando os sítios de adsorção que reagirão com as moléculas que ainda permanecem na solução.

Através dos ensaios realizados com AS na presença de TiO₂ P-25 com e sem irradiação foi possível observar a ocorrência da degradação do AS através da intensificação e posterior atenuação da coloração adquirida pelo TiO₂ P-25, a remoção do AS da solução determinado através da redução da

concentração de AS determinado por espectroscopia de emissão de fluorescência e a redução do COT. Observações semelhantes são esperadas para as esferas QT1:10 e QT1:10R, o que indicará que a imobilização do TiO₂ P-25 em esferas de quitosana apresentam as características desejadas para imobilização do fotocatalisador.

4.4.5) Ensaios de degradação utilizando as esferas QT1:10

O AS é sorvido pelas esferas QT1:10 e o equilíbrio entre a sorção e dessorção é alcançado em 75 minutos, assim sendo nos experimentos utilizando essas esferas, a solução de AS foi mantida no escuro, sob agitação, por 75 minutos antes de serem iluminadas.

Durante os ensaios de fotocatalise utilizando as esferas QT1:10 foram observadas alterações na coloração das esferas de acordo com o tempo de irradiação conforme apresentado na Figura 27, onde foi observado que a coloração das esferas apresentou alteração significativa a partir de 4h de irradiação, as esferas sem irradiação não sofreram alteração de cor. A alteração na coloração das esferas sugere sorção de subprodutos da oxidação fotocatalítica do AS, conforme já discutido.

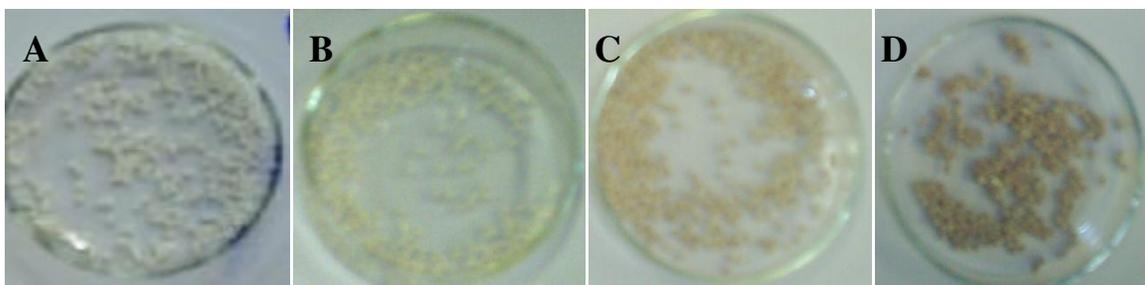


Figura 27. Esferas QT1:10, antes da irradiação(A), após 2h (B), após 4h (C) e após 8h (D) de irradiação.

Para determinar o potencial de reutilização das esferas, um segundo e terceiro ciclos de fotocatalise foram testados em sequência, ou seja, sem que as esferas passassem por qualquer processo de limpeza.

Nas Figuras de 28 a 30 são apresentadas as concentrações de AS na solução em função do tempo de ensaio e na Figura 31 são apresentados os resultados de concentração de COT para as amostras em cada um dos três ciclos de ensaios realizados utilizando as mesmas esferas.

A Figura 28 refere-se ao primeiro uso das esferas, observa-se a redução da concentração de AS nas placas mantidas no escuro em relação à solução inicial o que é atribuído à sorção do AS da solução nas esferas. Observa-se também a redução de AS nas amostras das placas irradiadas em relação às mantidas no escuro o que é atribuído à degradação fotocatalítica do AS.

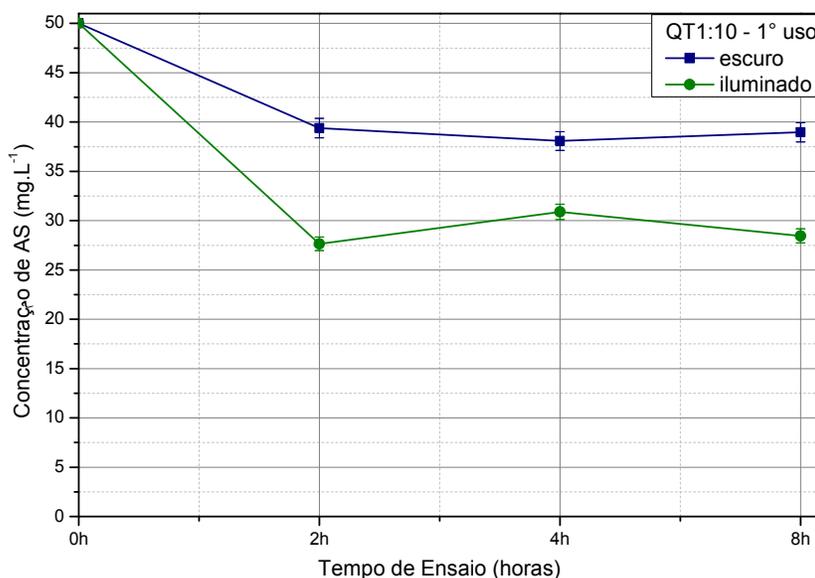


Figura 28. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no primeiro ciclo de utilização das esferas QT1:10.

Nas Figuras 29 e 30 são apresentadas as concentrações de AS encontrados para o segundo e terceiro ciclos de utilização das esferas, respectivamente. Nestes ciclos continuou sendo observada a redução de AS entre as soluções mantidas no escuro e as soluções submetidas à irradiação, sendo que a maior redução de AS se dá no tempo de 8 horas de irradiação. Pode ser observado também que a variação de AS entre as soluções mantidas no escuro e a solução inicial é menor que no primeiro ciclo de utilização destas esferas indicando a saturação da capacidade de sorção das esferas, e, portanto estando saturadas de AS este não mais é removido da solução por esta via.

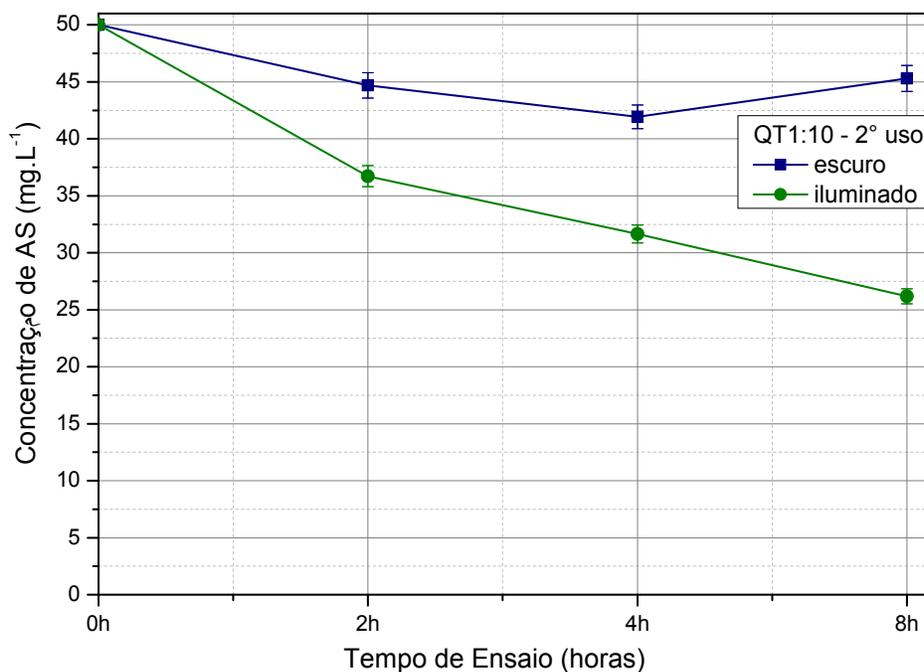


Figura 29. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no segundo ciclo de utilização das esferas QT1:10.

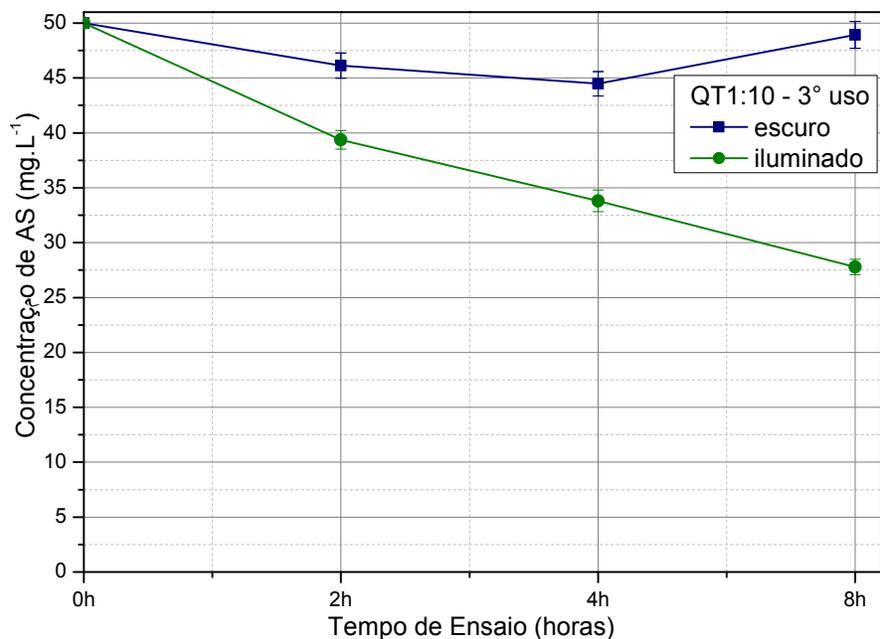


Figura 30. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no terceiro ciclo de utilização das esferas QT1:10.

A Tabela 9 resume os resultados de redução de concentração de AS em solução nos três ciclos de ensaio utilizando as esferas QT1:10, nos ensaios no escuro a redução de AS em solução é atribuído à sorção do mesmo pelas esferas, e, nos ensaios realizados sob irradiação a redução de AS em solução foi atribuído a fotodegradação.

Tabela 9. Resultados de redução de AS em solução nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10.

Concentração residual de AS em solução (mg L⁻¹)

Ciclo de Utilização	Tempo (horas)	Sorção	Fotodegradação
1° uso	2h	39,39	27,65
	4h	38,08	30,90
	8h	38,97	28,45
2° uso	2h	44,70	36,73
	4h	41,93	31,66
	8h	45,31	26,19
3° uso	2h	46,13	39,36
	4h	44,48	33,80
	8h	48,93	27,78

Na Figura 31 são apresentados os resultados obtidos para COT para os três ciclos de utilização das esferas. Os resultados apresentados estão corrigidos pelos respectivos brancos e controle, onde se pode observar que a redução do COT acompanha a redução das concentrações de AS, indicando que há mineralização do AS nas placas irradiadas.

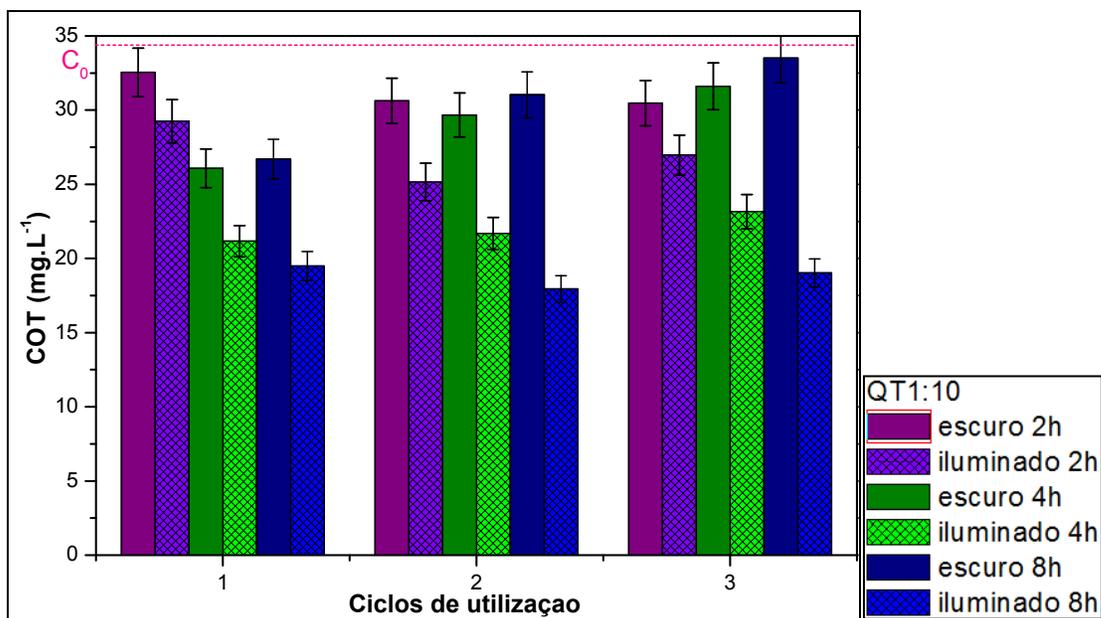


Figura 31. Concentração de COT da solução inicial de AS (C_0) e das soluções submetidas a ensaio de degradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10.

Podemos observar também na Figura 31 que nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10 a redução do teor de COT por cada tempo de irradiação das esferas é reproduzido razoavelmente em cada ciclo. Observa-se também que a mineralização é função do tempo de irradiação, sendo os melhores resultados obtidos com 8 horas de ensaio.

A porcentagem de mineralização de AS da solução para cada ciclo de ensaio foi calculada pela equação 19 e são apresentadas na Tabela 10.

$$\%Mineralização = \frac{([COT]_e - [COT]_i)}{[COT]_e} \cdot 100\% \quad (19)$$

onde: $[COT]_e$ e $[COT]_i$ representam a concentração de carbono orgânico total em mg L^{-1} das soluções mantidas no escuro e iluminadas, respectivamente.

Tabela 10. Resultados da mineralização de AS nas esferas QT1:10 nos três ciclos de utilização destas esferas

Medidas de Carbono Orgânico Total (mg L⁻¹)

Ciclo de Utilização	Tempo (horas)	Solução mantida no Escuro	Solução submetida à irradiação	% de Mineralização
1° uso	2h	32,55	29,25	10,14
	4h	26,08	21,16	18,86
	8h	26,69	19,49	26,99
2° uso	2h	30,62	25,16	17,84
	4h	29,67	21,68	26,92
	8h	31,03	17,94	42,20
3° uso	2h	30,47	26,96	11,50
	4h	31,61	23,15	26,74
	8h	33,51	19,03	43,23

Os resultados apresentados na Tabela 10 indicam que no segundo e terceiro ciclos de utilização das esferas há um aumento na porcentagem de mineralização em relação ao primeiro ciclo de ensaios, o que é justificado pela completa saturação da capacidade de sorção do AS pelas esferas no escuro nestes dois ciclos.

Os resultados de porcentagem de mineralização e redução do pico de emissão de fluorescência relativamente constantes para os três ciclos de utilização indicam que as esferas QT1:10 podem ser reutilizadas, sem necessidade de regeneração, sem perder a capacidade de degradação do AS em solução, pelo menos nos 3 ciclos avaliados

A fim de demonstrar que a remoção do AS nas soluções mantidas no escuro deu-se por sorção, as esferas utilizadas como referência no escuro nos três ciclos consecutivos de ensaios foram submetidas à irradiação. Nas placas contendo essas esferas foram adicionados 25 mL de água desionizada e estas placas foram submetidas à irradiação por um período arbitrário de 3,5 horas. Na Figura 32 podemos observar a alteração da coloração destas esferas após serem submetidas à irradiação. Na Figura 32A é apresentada a placa contendo as esferas utilizadas como referência no escuro nos três ciclos de ensaios pelo

período de 2 horas, as esferas utilizadas como referência no escuro para os ensaios de 4 e 8 horas de ensaios apresentaram coloração iguais. Nas Figuras 32B, 32C e 32D são apresentadas as esferas utilizadas como escuro para os três ciclos de 2, 4 e 8 horas, respectivamente, após serem iluminadas, podemos observar a alteração de coloração indicando a oxidação do AS adsorvido nestas esferas aos subprodutos coloridos, conforme já discutido.

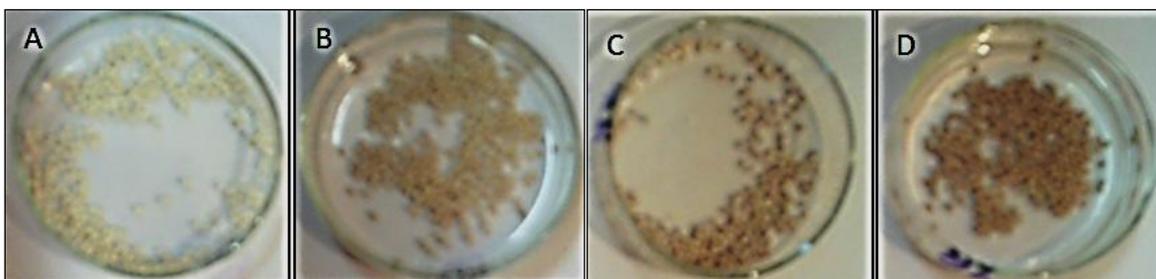


Figura 32. Esferas QT1:10 utilizadas no como referência no escuro por 2h, após 3 ciclos de utilização (A), esferas utilizadas no escuro durante os ensaios de 2h, 4h e 8h iluminadas posteriormente por 3,5h em água, respectivamente (B), (C) e (D).

4.4.6) Ensaios de degradação utilizando esferas QT1:10R

As esferas QT1:10R são compostas de uma parte de quitosana para dez partes de TiO_2 P-25 e foram reticuladas com GTA para melhorar sua resistência química, aumentar a sua área superficial e melhorar a capacidade de sorção das esferas.

Conforme determinado pelo ensaio de sorção, as esferas QT1:10R e a solução de AS foram mantidas no escuro e sob agitação por 120 minutos antes de serem iluminadas.

Durante os ensaios realizados com as esferas QT1:10R não foi possível acompanhar alteração de cor conforme pode ser observado na Figura 33, uma vez que inicialmente já apresentam coloração bege, o que mascara a coloração adquirida pela sorção dos subprodutos da oxidação fotocatalítica do AS.

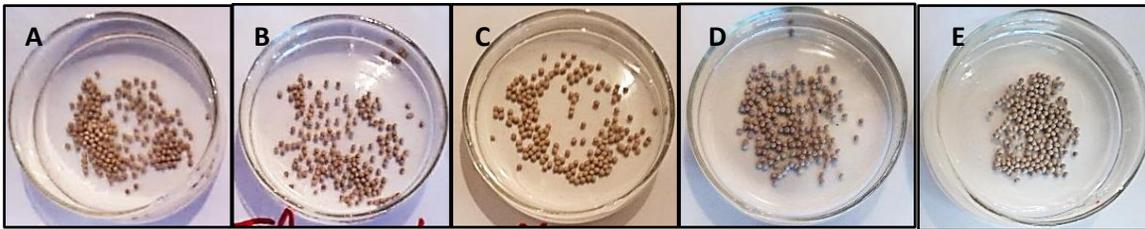


Figura 33. Esferas QT1:10R, antes da irradiação (A), após 2h (B), após 4h (C) e após 8h (D) de irradiação e após 8h na ausência de irradiação (E).

A Figura 34 refere-se ao primeiro uso das esferas QT1:10R, observa-se a redução da concentração de AS nas placas mantidas no escuro em relação à solução inicial o que é atribuído à sorção do AS da solução nas esferas. Observa-se também a redução de AS nas amostras das placas irradiadas em relação às mantidas no escuro o que é atribuído à degradação fotocatalítica do AS.

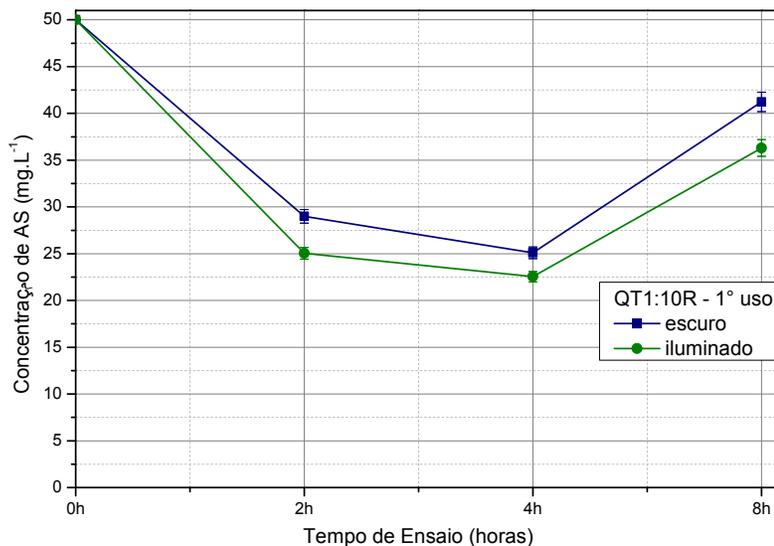


Figura 34. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no primeiro ciclo de utilização das esferas QT1:10R.

Na Figura 35 são apresentadas as concentrações de AS em função do tempo de ensaio do segundo e terceiro ciclo de utilização das esferas QT1:10R. Podemos notar que a concentração de AS das soluções mantidas no

escuro são maiores no segundo e terceiro uso que no primeiro uso das esferas, indicando uma tendência à saturação da capacidade de sorção das esferas. Além disso, observamos também a variação entre a concentração de AS nas amostras mantidas no escuro e as amostras irradiadas são pequenas, especialmente no segundo ciclo de utilização, sendo mais significativas nos ensaios de 4 e 8 horas de duração e no terceiro ciclo de utilização das esferas QT1:10R.

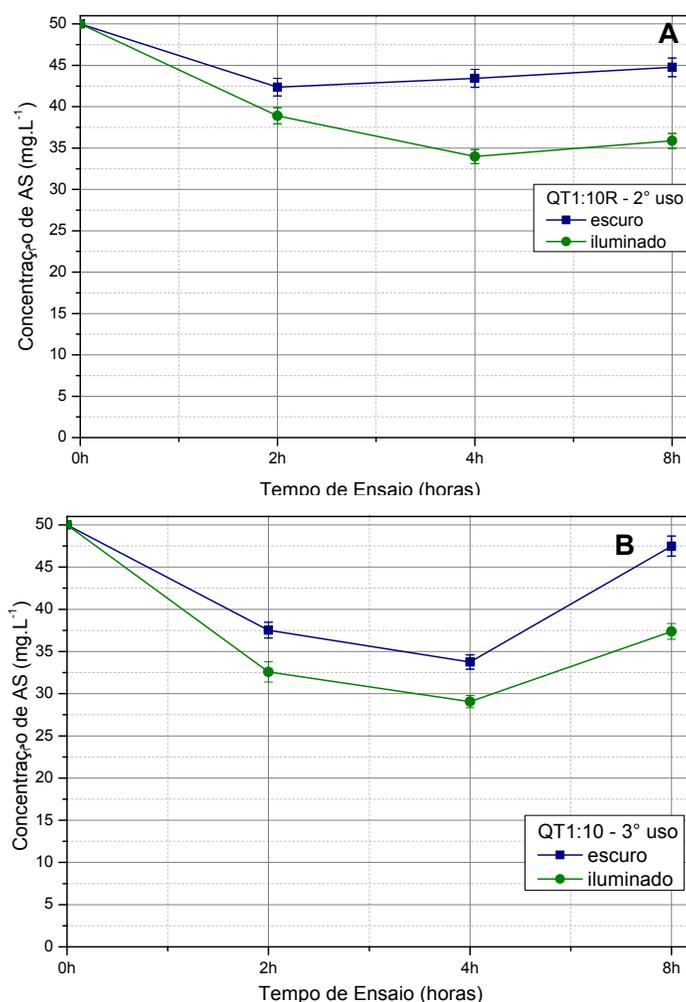


Figura 35. Concentração de AS em função do tempo de ensaio das soluções de AS inicial e submetidas a ensaio de fotodegradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas no segundo (A) e terceiro (B) ciclos de utilização das esferas QT1:10R.

A Tabela 11 resume os resultados de redução de concentração de AS em solução nos três ciclos de ensaio utilizando as esferas QT1:10R, nos ensaios no escuro a redução de AS em solução é atribuído à sorção do mesmo pelas esferas, e, nos ensaios realizados sob irradiação a redução de AS em solução foi atribuído a fotodegradação.

Tabela 11. Resultados de redução de AS em solução nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10R.

Concentração residual de AS em solução (mg L⁻¹)

Ciclo de Utilização	Tempo (horas)	Sorção	Fotodegradação
1° uso	2h	28,99	25,11
	4h	25,09	22,59
	8h	41,18	36,24
2° uso	2h	42,40	38,93
	4h	43,51	34,01
	8h	44,63	35,91
3° uso	2h	37,57	32,50
	4h	33,83	29,19
	8h	47,60	37,36

Nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10R observa-se que no ensaio de 8 horas há um acréscimo na concentração de AS na solução em relação aos ensaios de 2 e 4 horas, isto pode ser atribuído ao aquecimento de cerca de 4°C causado pela lâmpada o que leva o sistema a outra condição de equilíbrio, onde há a dessorção de moléculas de AS das esferas voltando à solução. Tal fenômeno se apresentou mais significativo às esferas QT1:10R que nas esferas QT1:10, assim como o processo de sorção nas esferas reticuladas foram mais significativos para estas esferas conforme determinado no estudo de sorção das esferas [QT1:10R (1,174 mg.g⁻¹) > QT1:10 (0,412 mg.g⁻¹)].

Na Figura 36 são apresentados os resultados obtidos na medida de COT para os três ciclos de utilização das esferas QT1:10R. Os resultados apresentados estão corrigidos pelos respectivos brancos e controle, onde se pode observar que a redução do COT acompanha a redução da concentração de AS encontradas. As variações de COT significativas começam no segundo uso das esferas e são maiores no terceiro uso das esferas. A redução do teor de COT acompanhado da redução da concentração de AS nas soluções irradiadas indica que a remoção do AS se deu por degradação fotocatalítica nestas amostras.

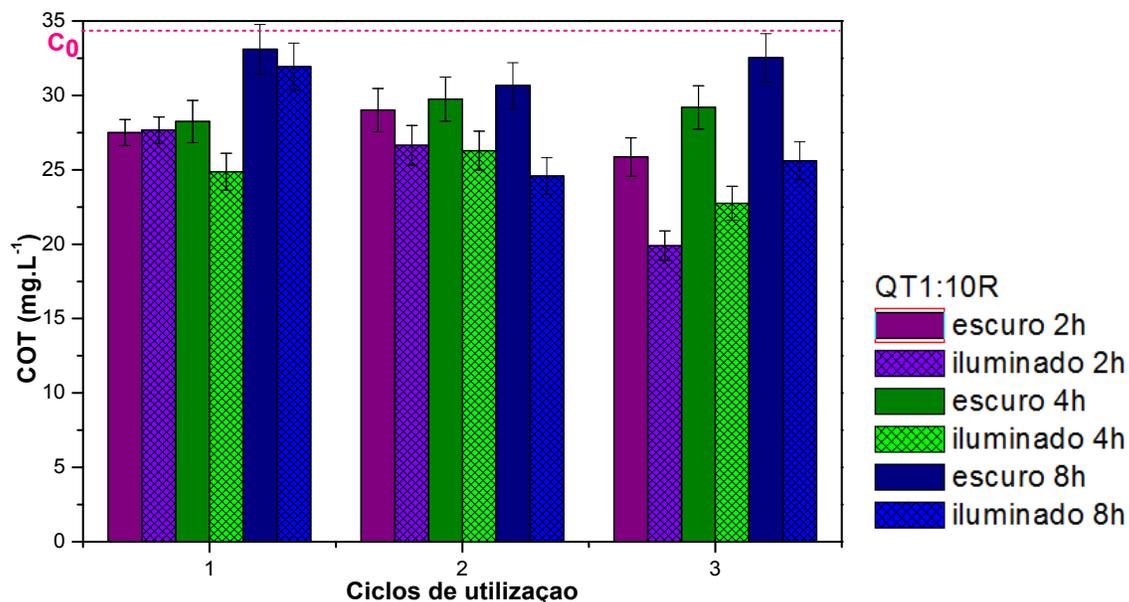


Figura 36. Concentração de COT da solução inicial de AS (C_0) e das soluções submetidas a ensaio de degradação fotocatalítica em diferentes intervalos de horas nos três ciclos de utilização das esferas QT1:10R.

Utilizando a equação 19, foram calculadas as porcentagem de mineralização do AS em solução via esferas QT1:10R, os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados da mineralização de AS nas esferas QT1:10R nos três ciclos de utilização destas esferas

Medidas de Carbono Orgânico Total (mg L⁻¹)

Ciclo de Utilização	Tempo (horas)	Solução mantida no Escuro	Solução submetida à irradiação	% de Mineralização
1° uso	2h	27,50	27,67	0,00
	4h	28,25	24,87	11,95
	8h	33,11	31,93	3,56
2° uso	2h	29,02	26,65	8,16
	4h	29,75	26,29	11,65
	8h	30,66	24,58	19,84
3° uso	2h	25,86	19,90	23,04
	4h	29,20	22,75	22,07
	8h	32,53	25,60	21,30

Os resultados apresentados na Tabela 12 indicam que há um aumento progressivo na porcentagem de mineralização de AS do primeiro para o terceiro ciclo de utilização, indicando a possibilidade de reutilização destas esferas sem a necessidade de realizar processos de limpeza.

4.4.7) Ensaios na ausência de fotocatalisador e esferas

Nos ensaios realizados na ausência de fotocatalisador e esferas não foi observada degradação significativa do AS, como pode ser observado nos espectros de emissão de fluorescência na Figura 37, evidenciando que a irradiação sem a presença de um fotocatalisador não causa degradação do AS, podendo, portanto, ser desconsiderada.

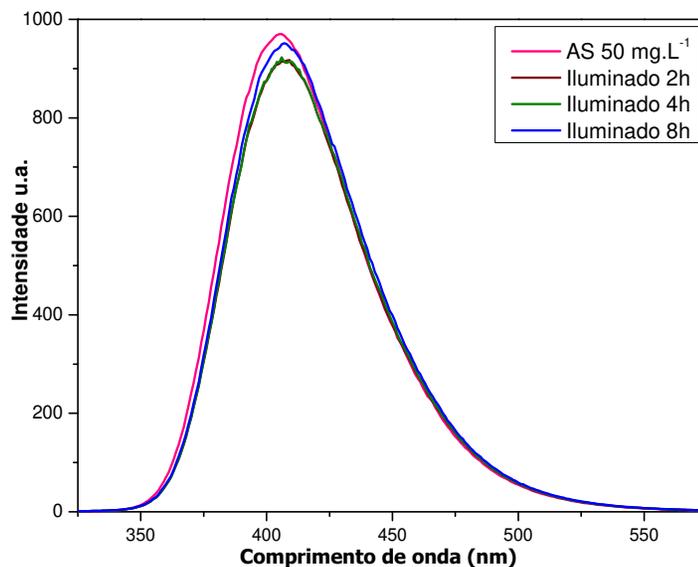


Figura 37. Espectros de emissão de fluorescência para ensaios de fotólise.

4.5) Comparação entre as esferas QT1:10 e QT1:10R

Na Tabela 13 são apresentadas as porcentagens de mineralização obtidos para as esferas estudadas.

Tabela 13. Comparação entre a porcentagem de mineralização das esferas QT1:10 e QT1:10R

% de Mineralização

Ciclo de Utilização	Tempo (horas)	QT1:10	QT1:10R
1° uso	2h	10,14	0,00
	4h	18,86	11,95
	8h	26,99	3,56
2° uso	2h	17,84	8,16
	4h	26,92	11,65
	8h	42,20	19,84
3° uso	2h	11,50	23,04
	4h	26,74	22,07
	8h	43,23	21,30

Enquanto as esferas QT1:10 apresentaram mineralização na ordem de 40% as esferas QT1:10R apresentaram mineralização em cerca de 20%. Os resultados de mineralização alcançados para as esferas QT1:10 apresentaram-se superiores aos das esferas QT1:10R. Nas condições estudadas, ambas as esferas contém a mesma quantidade e proporção em massa de TiO₂ P-25 e quitosana, diferenciando-se apenas pela reticulação por glutaraldeído, responsável, portanto, pelas diferenças entre as características dessas esferas. Essas características diferentes são apresentadas na Tabela 14 e o conjunto delas pode justificar os resultados obtidos.

Tabela 14. Diferenças na caracterização das esferas QT1:10 e QT1:10R

Técnica	Característica	QT1:10	QT1:10R
ASAP	Área Superficial (m ² /g)	53,50	62,18
	Tamanho dos poros (Å)	55,97	49,33
Cálculo de sorção	Capacidade de sorção (Q _e , mg.g ⁻¹)	0,412	1,174
MEV/EDS	% Ti na superfície	27,66	17,51
	% O na superfície	38,07	44,75

A capacidade de sorção, a área superficial e o tamanho dos poros estão diretamente relacionados. Os dois tipos de esfera apresentam dimensões semelhantes, diferenciando-se no tamanho dos poros, onde nas esferas com reticulação por GTA os poros são menores implicando numa área superficial maior. Essa área superficial é responsável pela maior adsorção de AS nas esferas QT1:10R do que nas esferas QT1:10, conforme determina pelo ensaio de sorção no escuro e calculado pela capacidade de sorção das esferas. A

adsorção de doadores e receptores de elétrons sobre a superfície do semicondutor é um ponto crítico no processo de fotodegradação, diferenças na afinidade de adsorção mudam a taxa da reação observada.⁷⁵ Considerando-se a expectativa de que a maior parte das reações ocorrem na superfície das partículas de TiO_2 , e também que antes da formação de dióxido de carbono, pode haver um número de espécies de intermediárias da decomposição, cada uma com diferentes características de adsorção.⁷⁶ Um soluto insuficientemente adsorvido pode ser removido mais eficientemente, liberando assim os sítios ativos para novas reações. Pode-se inferir, portanto, que a maior capacidade de sorção das esferas QT1:10R, contribuí para que os subprodutos gerados na fotodegradação do AS permaneçam mais tempo nos sítios ativos destas esferas, diminuindo assim o rendimento da atividade fotocatalítica em esferas que foram reticuladas com GTA.

As forças químicas e eletrostáticas que atraem o adsorvato à superfície do semicondutor são as seguintes: a) forças de van der Waals, b) interações dipolo-dipolo induzido, c) ligações-hidrogênio, etc.⁷⁷ A maior quantidade de oxigênio pode relacionar-se, também, com a maior capacidade de sorção do AS às esferas QT1:10R, bem como com a dificuldade de dessorção dos subprodutos gerados.

A maior quantidade de TiO_2 na superfície das esferas QT1:10 que nas esferas QT1:10R, também pode explicar as diferenças nas taxas de destruição do AS, uma vez que estas oferecem uma maior atividade fotocatalítica.

4.6) Comparação da degradação fotocatalítica obtida com as esferas com outros métodos encontrados na literatura

O desenvolvimento de novos materiais é fortemente desejado para proporcionar desempenhos melhorados no que diz respeito à remoção e tratamento de poluentes do ambiente. Devido a sua importância à vida, é dada maior atenção às águas, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais, que sejam mais inovativas, menos onerosas e que priorizem a componente ambiental.¹⁵

Diversas têm sido as pesquisas desenvolvidas sobre o tratamento de soluções aquosas de ácido salicílico, isso por este ser muito utilizado no meio farmacêutico e cosmético¹⁶ além de ser um composto modelo em ensaios de fotodegradação.⁷⁸

A maioria dos estudos encontrados para a degradação de AS em água são realizados em escala laboratorial e poucos são voltados para análise de custos envolvidos. Outra dificuldade para a comparação dos trabalhos encontrados na literatura é a grande variedade de parâmetros de estudo de um trabalho para outro embora os objetivos sejam semelhantes. A seguir, na Tabela 12 e 13 são apresentados resumos de alguns trabalhos encontrados na literatura que tem por objetivo a remoção e/ou degradação do AS em meio aquoso e os rendimentos encontrados nas condições de estudo escolhidas pelos autores.

Tabela 15. Resumo de métodos de remoção de AS em solução por transferência de fase

Método	Procedimento	Resultados
Eletro-coagulação ⁵³	Em célula eletroquímica com eletrodos de alumínio, gerando Al(OH) ₃ que adsorve e co-precipita o AS em solução.	A remoção de AS chegou a 91,5%, em um intervalo de tempo de 60 minutos.
Adsorção em esferas de resinas ⁶¹	Esferas seletivas para AS formada de resina orgânica reticuladas foram sintetizadas e agitadas em solução de AS. A resina pode ser recuperada através da lavagem com NaOH 1%.	Em solução de AS de 200 mg L ⁻¹ , a remoção chegou a 45% em um intervalo de 8 horas.
Adsorção em esferas de quitosana ⁷⁹	As esferas obtidas por coagulação de solução e 3% (m/v) de quitosana em ácido acético 1% V/V. Foi utilizado 3g das esferas para 10 mL de solução de ácidos ftálicos (15mg/L) por 12h.	A remoção ficou em torno de 45% em intervalos de 4 horas.
Transporte por membrana ⁷⁹	Em uma célula dividida por uma membrana polimérica que suporta líquidos iônicos a solução é fortemente agitada, a seletividade iônica da membrana é responsável pelo transporte de AS entre os lados da membrana.	Foi possível a extração de 48% e 48,7% utilizando ([C6mim][PF6]) ^{*1} e AEN ^{*2} , respectivamente, como líquidos iônicos na membrana em um período de 8 horas.

*1 Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio, *2 nitrato de etilenoamônio

Os métodos apresentados na Tabela 15 baseiam-se na transferência de fase do contaminante, gerando uma fase limpa formada pela água e a outra pelo resíduo concentrado.¹⁶ Embora alguns métodos de transferência apresentem uma boa remoção em pouco tempo não resolvem o problema por completo, pois não destroem o poluente, demandando um outro método complementar para destruição do composto removido.

Tabela 16. Resumo de métodos de degradação de AS em solução

Método	Procedimento	Resultados
Via não-catalítica (oxidação úmida) ⁷⁴	Em um reator de aço com temperatura de 150°C, pH 2, pressão de 1MPa na presença de FeSO ₄ . A solução inicial de AS apresentava concentração de 0,005mol.L ⁻¹	Mineralização de 80% em 200 minutos.
Fotoquímico-fotocatalítico ⁸⁰	O TiO ₂ utilizado foi sintetizado a partir de (Ti(OC ₄ H ₉) ₄) e depositado em fibras de SiO ₂ . Os ensaios foram conduzidos em reator de vidro dotado de uma lâmpada de Hg de 500 W e adicionado H ₂ O ₂ 29mM, A solução inicial de AS foi de 100 mg L ⁻¹ .	Mineralização de 38% em 5h de ensaio.
Fotoeletroquímico utilizando ZnO ⁸¹	Em um reator fotoeletroquímico com eletrodos de ZnO e aço mantido por irradiação solar, a solução de 100 mg L ⁻¹ de AS circulou pelo sistema por 6h. Foi possível a reutilização dos eletrodos por mais de 200h.	A mineralização chegou a 90% no intervalo de 6 horas.
Fotoeletroquímico utilizando TiO ₂ /AlFeO ₃ ⁸²	No mesmo tipo de reator, agora com um eletrodo de TiO ₂ /AlFeO ₃ , foi tratada solução de AS. Este eletrodo pode ser reutilizado por 250h.	A mineralização chegou a 95% no intervalo de 6 horas.
Fotocatálise utilizando WO ₃ e TiO ₂ ⁸³	Um filme fino de WO ₃ /TiO ₂ foi preparada em placa de vidro, através da calcinação de H ₂ WO ₄ e TiO ₂ P-25. Circulou-se por essa placa 250 mL de solução 10 mg L ⁻¹ de AS enquanto irradiava-se o sistema com lâmpada de luz negra de 18W.	A degradação do AS chegou a 97% em intervalo de 5h.

Os métodos apresentados na Tabela 16 baseiam-se na destruição do contaminante. Os métodos que apresentam degradação elevada, acima de 90%, apresentam procedimentos de preparo trabalhosos envolvendo altas pressões, aquecimento, calcinação de reagentes e/ou reagentes coadjuvantes. Em relação aos métodos apresentados na Tabela 16, a principal vantagem das esferas de quitosana/TiO₂ P-25 desenvolvidas neste trabalho é a facilidade de obtenção, as condições simples de ensaio e por dispensar reagentes coadjuvantes, embora melhorias para aumentar a taxa de mineralização do contaminante sejam interessantes em investigações futuras.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES GERAIS

5) Conclusão

Este trabalho demonstrou a obtenção e caracterização de esferas de composição mista TiO_2 P-25/quitosana através do método de coagulação, que é um método simples, reproduzível e de baixo custo. A caracterização das esferas apresentou resultados promissores para o uso das esferas obtidas para degradação fotocatalítica de compostos orgânicos.

As esferas QT1:10, compostas de quitosana e TiO_2 P-25 na proporção de 1:10, foram escolhidas para ensaios de fotodegradação de solução AS por apresentarem os melhores resultados de caracterização, como maior área superficial, maior quantidade de fotocatalisador na superfície. Estas esferas apresentaram desempenho satisfatório nos experimentos de mineralização fotocatalítica, apresentando 40% de mineralização do AS no segundo e terceiro ciclo de utilização dessas esferas em ensaios de 8h de irradiação. As esferas foram reutilizadas mantendo sua capacidade de sorção e atividade fotocatalítica sem a necessidade de passarem por processos de limpeza.

As esferas QT1:10R mostraram-se menos eficiente na mineralização do AS nas condições utilizadas, apresentando 20% de mineralização do AS no segundo e terceiro ciclo de utilização dessas esferas em ensaios de 8h de irradiação. As esferas foram reutilizadas mantendo sua capacidade de sorção e atividade fotocatalítica sem a necessidade de passarem por processos de limpeza. Embora menos eficientes na mineralização, estas esferas apresentaram-se mais resistentes ao meio ácido e condições de oxidação mais severas, na presença de peróxido de hidrogênio e luz germicida diferentemente das QT1:10 que foram destruídas nestas condições.

Com a principal vantagem, em comparação ao TiO_2 P-25 comercial, as esferas apresentam tamanhos em escala micrométrica enquanto o pó comercial

tem escala nanométrica, tornando mais fácil a separação e reutilização. É importante ressaltar o efeito de adsorção que os suportes de quitosana apresentam, contribuindo com a aproximação entre o contaminante e o fotocatalisador, proporcionando a fotodecomposição sob irradiação UV.

Os resultados obtidos mostram que a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea com quitosana/TiO₂ P-25, na degradação de compostos orgânicos, pode ser uma alternativa promissora para viabilizar, em um futuro próximo, a aplicação deste processo no tratamento de efluentes que contenham poluentes recalcitrantes aos processos tradicionais, contribuindo assim para preservar ou melhorar a qualidade dos recursos hídricos.

Portanto, é possível concluir que o método usado para imobilizar o TiO₂ P-25 mostrou-se eficiente, visto que foi possível a degradação fotocatalítica utilizando as esferas sintetizadas.

Ensaio futuros poderiam ser realizados utilizando diferentes concentrações iniciais da solução de AS, estudos sobre a cinética das reações nas esferas, bem como o estudo da degradação de outros compostos orgânicos. Além disso, considerando a característica bastante robusta das esferas quanto a estabilidade química e mecânica, não se pode excluir a possibilidade de seu uso em fotoreatores de leito fluidizado, bem como sob irradiação solar.

CAPÍTULO VI
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6) Referências Bibliográficas

1. SILVA, E. R. O curso da água na historia: simbologia, moralidade e recursos hídricos. Tese de Doutorado, Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública, 1998.
2. WEI-JIN, Z.; Yun-qiu H.; Qiang Q. Synthesize of porous TiO₂ thin film of photocatalyst by charged microemulsion templating. *Materials Chemistry and Physics*, **2005**, v. 93, p. 508-515.
3. NGAH, W.S.W.; Fatinathan S. Chitosan flakes and chitosan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2006**, v. 277, p. 214-222.
4. QIANG L.; Haijia S.; Jia L.; Tianwei T. Studies od adsorption for heavy metal ions and degradation of methyl orange based on the surface of ion-imprinted adsorbent. *Biochemical Engineering Journal*, **2008**, v. 42, p. 212-218.
5. PRADO, A. G .S.; Costa L. L. Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, v. 169, p. 297-301.
6. ALINSAFI, A.; Evenou, F.; Abdulkarim, E.M.; Pons, M.N.; Zaharaa, O.; Benhammou, A.; Yaacoubi, A.; Nejmeddine, A. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments*, **2007**, v. 74, p. 439-445.
7. ZAINAL, Z.; Hui, L. K.; Hussein, M. Z.; Abdullah, A. H.; Hamadneh, I. R. Characterization of TiO₂-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, v. 164, p.138-145.
8. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), www.pops.int/, acessada em 15/04/2013.
9. ADRIAENS P, Goovaerts P, Skerlos S. Intelligent infrastructure for sustainable potable water: a roundtable for emerging transnational research and technology development needs. *Biotechnology Advances*, **2003**, v. 22, p. 119-34.
10. Rede das águas, www.rededasaguas.org.br/questao-agua/ameacas-a-agua/, acessado em 11 de janeiro de 2011.
11. ARRUDA, T. L. Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Brasil, 2005.
12. FRANCO JUNIOR, R. S. Água: economia e uso eficiente no meio urbano. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2007.

-
13. DONAIRE, P. P. R. Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea. Tese de Doutorado, UNICAMP, Brasil, 2007.
 14. LAUS R.; Laranjeira, M. C. M.; Martins A. O.; Fávere, V. T.; Pedrosa R. C.; Benassi J. C.; Geremias, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção de acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. *Química Nova*, **2006**, v. 29, p. 34-39.
 15. TEIXEIRA, C. P. A. B.; Jardim, W. F.; Caderno Temático vol. 3 - POA, 2004 <http://lqa.iqm.unicamp.br/>, acessado em 08/02/2010.
 16. GUINEA, E.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Centellas, F.; Brillas, E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous médium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*, **2008**, v. 42, p. 499-511.
 17. HADDOU, M.; Bernoit-Marquié, F.; Maurette, M.; Oliveros, E. Oxidative degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by the *Fenton* and *Photo-Fenton* processes: kinetics, mechanisms, and evidence for the substitution of H₂O₂ by O₂. *Helvetica Chimica Acta*, **2010**, v. 93, p. 1067–1080.
 18. MELO, A. A. S. R.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, **2009**, v. 32, p. 188-197.
 19. KHATAEE, A. R.; Kasiri, M.B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2010**, v. 328, p. 8–26.
 20. MERG, J. C.; ROSSET F.; PENHA F. G.; PERGHER S. B. C.; PETKOWICZ D. I.; SANTOS J. H. Z. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, **2010**, v. 33, p. 1525-1528.
 21. BUI, T. D.; Kimura A.; Ikeda S.; Matsumura M. Determination of Oxygen Sources for Oxidation of Benzene on TiO₂ Photocatalysts in Aqueous Solutions Containing Molecular Oxygen. *Journal American Chemical Society*, **2010**, v. 132, p. 8453-8458.
 22. KADIB, A.; Molvinger, K.; Guimon, C.; Quignard, F.; Brunel, D. Design of Stable Nanoporous Hybrid Chitosan/Titania as Cooperative Bifunctional Catalysts. *Chemistry of Materials*, **2008**, v. 20, p. 2198-2204
 23. NOGUEIRA, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, **1998**, v. 21, p. 69-72.

-
24. JARDIM, W. F.; Moraes, S. G.; Takujama, M. M. K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates. *Water Research*, **1997**, v. 31, p. 1728-1732.
 25. BEHNAJADY, M. A.; Modirshahla N.; Daneshvar N.; Rabbani M. Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates. *Chemical Engineering Journal*, **2007**, v. 127, p. 167-176.
 26. RACHEL, A.; Subrahmanyam M.; Boule P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, v. 37, p. 301-308.
 27. PUCHER, P.; Benmami, M.; Azouani, R.; Krammer, G.; Chhor, K.; Bocquet, J-F.; Kanaev, A.V. Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, **2007**, v. 332, p. 297-303.
 28. MONTAGNER, C. C.; Paschoalino, M.; Jardim, W. F. Caderno temático vol.4 – Aplicação de fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. 2005, <http://lqa.iqm.unicamp.br/>, acessado em 08/02/2010;
 29. ALBERICI, R. M.; Jardim, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, v. 14, p. 55-68.
 30. PORTELA, R.; Sanchez,B.; Coronado,J. M.; Candal, R.; Suarez, S. Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. *Catalysis Today*, **2007**, v.129, p. 223–230.
 31. NAKATA, K.; Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2012**, v. 13, p. 169-189.
 32. PEDROZA, A. M.; Mosqueda, R.; Alonso-Vante, N.; Rodriguez-Vazquez, R. Sequential treatment via *Trametes versicolor* and UV/TiO₂/RuXSe₂ to reduce contaminants in waste water resulting from the bleaching process during paper production. *Chemosphere*, **2007**, v. 67, p. 793–801.
 33. SHANG, J.; Chai,M.; Zhu, Y. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light. *Environmental Science & Technology*, **2003**, v.37, p. 4494-4499.
 34. TAFFAREL, S. R. Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.
 35. GRABOWSKA, E.; Reszczyńska, J.; Zaleska, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research*, **2012**, v. 46, p. 5453-5471.

-
36. MATSUZAWA, S.; Maneerat,C.; Hayata,Y.; Hirakawa, T.; Negishi, N.; Sano, T. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, v. 83, p. 39-45
 37. WANG,R.; Ren, D.; Xia, S.; Zhang,Y.; Zhao, J. Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR). *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, v. 169, p. 926-932.
 38. KADIB, A.; Molvinger, K.; Cacciaguerra, T.; Bousmina, M.; Brunel, D.; Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, v. 142, p. 301-307.
 39. XIAN, Y.; Zhou, X. Synthesis and properties of a novel crosslinked chitosan resin modified by L-lysine. *Reactive & Functional Polymers*, **2008**, v. 68, p. 1281-1289.
 40. GOY, R. C.; Assis, O. B. G.; Campana-Filho, S. P. Produção de esferas de quitosana. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, **2004**, v. 33, p. 30-34.
 41. PENICHE, C.; Fernández, M.; Gallardo, A.; López-Bravo, A.; Roman, J. S. Drug delivery systems based on porous chitosan/polyacrylic acid microspheres. *Macromolecular Bioscience*, **2003**, v. 3, p. 540-545.
 42. GARCIA, R. B.; Silva, D. L. P.; Costa, M.; Raffin, F. N.; Ruiz, N. M. S. Avaliação de géis obtidos a partir da acetilação da quitosana em meio heterogêneo. *Química Nova*, **2008**, v. 31, p. 486-492, 2008.
 43. GINANI, M. F.; Navarro, M. V.; Nascimento, E. G.; Oliveira, U. O. B. Estudo da influência da natureza de reticulantes e aditivos orgânicos sobre o comportamento de géis de quitosana. *Química Nova*, **1999**, v. 22, p. 801-804.
 44. SANTOS, J. E.; Soares, J. P.; Dockal, E. R.; Campana, S. P.; Cavalheiro, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, v. 13, p. 242-249.
 45. YANG, D.; Li, J.; Jiang, Z.; Lu, L.; Chen, X. Chitosan/ TiO₂ nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration. *Chemical Engineering Science*, **2009**, v. 64, p. 3130-3137.
 46. SUWANCHAWALIT, C.; Patil, A. J.; Kumar, R. K.; Wongnawa, S.; Mann, S. Fabrication of ice-templated macroporous TiO₂-chitosan scaffolds for photocatalytic applications. *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, v. 19, p. 8478-8483.
 47. HUANG, Z.; Dong, Y.; Chu, C.; Lin, P. Electrochemistry assisted reacting deposition of hydroxyapatite in porous chitosan scaffolds. *Materials Letters*, **2008**, v. 62, p. 3376-3378.

-
48. CHUNG, K.; Jung, H.; Lee, Y.; Lee, K. Preparation of TiO₂-loaded nanocapsules and their sun protection behaviors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2010**, v. 16, p. 261-266.
 49. KHAN, R.; Dhayal, M. Electrochemical studies of novel chitosan/ TiO₂ bioactive electrode for biosensing application. *Electrochemistry Communications*, **2008**, v. 10, p. 263-267.
 50. ANAL, A. K.; Stevens, W. F.; Remuñán-López C. Iontropic cross-linked chitosan microspheres for controlled release of ampicillin. *International Journal of Pharmaceutics*, **2006**, v. 312, p. 166-173.
 51. ZHANG, H.; Zhang, L.; Cui, Y. Synthesis of chitosan microsphere-resin supported palladium complex and its catalytic properties for Mizoroki-Heck reaction. *Reactive & Functional Polymers*, **2007**, v. 67, p. 322-328.
 52. GOI, A.; Trapido, V. M. Degradation of salicylic acid by Fenton and modified Fenton treatment. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, v. 143, p. 1-9.
 53. CHOU, W.; Wang, C.; Huang, K.; Liu, T. Electrochemical removal of salicylic acid from aqueous solutions using aluminum electrodes. *Desalination*, **2011**, v. 271, p. 55-61.
 54. KHAN, R.; DHAYAL, M. Nanocrystalline bioactive TiO₂ chitosan impedimetric immunosensor for ochratoxin-A. *Electrochemistry Communications*, **2008**, v. 10, p. 492-495.
 55. RETUERT, J.; Quijada, R.; Arias, V. Porous Titânia Obtained through Polymer Incorporated Composites. *Chemistry of Materials*, **1998**, v. 10, p. 3923-3927.
 56. DIAS, F. S.; Queiroz, D. C.; Nascimento, R. F.; Lima, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Química Nova*, **2008**, v. 31, p. 160-163.
 57. HARISH K.V. P.; Tharanathan, R.N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential – an overview. *Trends in Food Science & Technology*, **2007**, v. 18, p. 117-131.
 58. PESCARA, I. C. Aplicação de microesferas de quitosana em um sistema de pré-concentração para a determinação de metais em combustíveis fósseis e biocombustíveis. Universidade de Brasília, Brasil, 2008.
 59. KIMURA, I. Y.; Gonçalves A. C.; Stolberg, J.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na absorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1999**, v. jul/set, p. 51-59.
 60. HUANG, J.; Jin, X.; Mao, J.; Yuan, B.; Deng, R.; Deng, S. Synthesis, characterization and adsorption properties of diethylenetriamine-modified hypercrosslinked resins for efficient removal of salicylic acid from

-
- aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, v. 217-218, p. 406-415.
61. SALIM, C. J.; Liu, H.; Kennedy, J. F. Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products. *Carbohydrate Polymers*, **2010**, v. 81, p. 640-644.
 62. GUOA, W.; Liu, X.; Huo, P.; Gao, X.; Wu, D.; Lu, Z.; Yan, Y. Hydrothermal synthesis spherical TiO₂ and its photo-degradation property on salicylic acid. *Applied Surface Science*, **2012**, v. 258, p. 6891-6896.
 63. COSTA, E. S.; Mansur, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*, **2008**, v. 31, p. 1460-1466.
 64. BARROS, F. C. F.; Cavalcante, R. M.; Carvalho, T. V.; Dias, F. S.; Queiroz, D. C.; Vasconcellos, L. C. G.; Nascimento, R. F. Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. *Revista Iberoamericana de Polímero*, **2006**, v. 7, p. 232-246.
 65. SANCHEZ, B.; Coronado, J. M.; Candal, R.; Portela, R.; Tejedor, I.; Anderson, M. A.; Tompkins, D.; Lee, T. Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, v. 66, p. 295–301
 66. PASCHOALINO, M. P. Desenvolvimento e Aplicação de Nanosuportes e Óxidos Pouco Explorados para Fotocatálise Heterogênea. Tese de doutorado, UNICAMP, Brasil, 2010.
 67. TAGHIZADEH, m. t.; Abdollahi, R. Sonolytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chitosan in the presence of TiO₂ nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2011**, v. 18, p. 149-157.
 68. ANTONINO, N. A. Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundo da indústria pesqueira paraibana, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2007.
 69. SOUZA, E. E. S. Degradação fotocatalítica de derivados de petróleo em águas subterrâneas: estudo da influencia do etanol. Dissertação de mestrado, Universidade Tiradentes, Brasil, 2009.
 70. NAWI, M. A.; Sabar, J. S.; Ngah, W. S. W. Photocatalytic-oxidation of solid state chitosan by immobilized bilayer assembly of TiO₂-chitosan under a compact household fluorescent lamp irradiation. *Carbohydrate Polymers*, **2011**, v. 83, p. 1146-1152.
-

-
71. JAWAD, A. H.; Nawi, M.A. Oxidation of crosslinked chitosan-epichlorohydrine film and its application with TiO₂ for phenol removal. *Carbohydrate Polymers*, **2012**, v. 90, p. 87-94.
 72. GRYCZKA, U.; Dondi, D.; Chmielewski, A.G.; Migdal^a, W.; Buttafava, A.; Faucitano, A. The mechanism of chitosan degradation by gamma and e-beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **2009**, v. 78, p. 543-548.
 73. HUANG, Q .Z.; Zhuo, L. H. Guo, Y. C. Heterogeneous degradation of chitosan with H₂O₂ catalysed by phosphotungstate. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, v. 72, p. 500–505.
 74. COLLADO, S.; Laca, A.; Diaz, M. Effect of the carboxylic substituent on the reactivity of the aromatic ring during the wet oxidation of phenolic acids. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, v. 166, p. 940–946.
 75. TURCHI, C. S.; Ollis, D. F.; Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, **1990**, v. 122, p. 178-192.
 76. MATTHEWS, R. W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Research*, **1986**, v. 20, p. 569-578.
 77. SCHWARZENBACH, R.D.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry – Second Edition*. New Jersey: John Wiley & sons, 2003.
 78. CHARLES, G.;Roques-Carmes, T.; Becheikh, N. Falk, L. Commenge, J., Corbel, S. Determination of kinetic constants of photocatalytic reaction in micro-channel reactors in the presence of mass-transfer limitation and axial dispersion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2011**, v. 223, p. 202-211.
 79. KOUKI, N.; Tayeb, R.; Zarrougui, R.; Dhahbi, M. Transport of salicylic acid through supported liquid membrane based on ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, **2010**, v. 76, p. 8-14.
 80. ADAN, C.; Coronado, J. M.; Bellod, R.; Soria, J.; Yamaoka, H. Photochemical and photocatalytic degradation of salicylic acid with hydrogen peroxide over TiO₂/SiO₂ fibres. *Applied Catalysis A: General*, **2006**, v. 303, p. 199-206.
 81. SHINDE, S.S.; SHINDE, P.S.; Bhosale, C.H.; Rajpure, K.Y. Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2011**, v. 104, p. 425-433.
 82. SHINDE, S.S.; Bhosale, C.H.; Rajpure, K.Y. Photocatalytic oxidation of salicylic acid and 4-chlorophenol in aqueous solutions mediated by

-
- modified AlFe_2O_3 catalyst under sunlight. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2011**, v. 347, p. 65-72.
83. ISMAIL, M.; Bousselmi, L.; Zahraa, O. Photocatalytic behavior of WO_3 -loaded TiO_2 systems in the oxidation of salicylic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2011**, v. 222, p. 314-322.