

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA
DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA UEL/UEPG/UNICENTRO

RICARDO GUZ

SÍNTESE DE CuNb_2O_6 PELA ROTA DE AUTOCOMBUSTÃO E
IMOBILIZAÇÃO EM MEMBRANA DE QUITOSANA PARA DEGRADAÇÃO DE AZO
CORANTE

PONTA GROSSA

2024

RICARDO GUZ

SÍNTESE DE CuNb_2O_6 PELA ROTA DE AUTOCOMBUSTÃO E
IMOBILIZAÇÃO EM MEMBRANA DE QUITOSANA PARA DEGRADAÇÃO DE AZO
CORANTE

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Química Inorgânica no Programa Associado de Pós-Graduação em Química – Doutorado da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof. Dra. Christiana Andrade Pessôa

Coorientadora: Prof. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius

In memoriam: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

PONTA GROSSA

2024

G992 Guz, Ricardo
 Síntese de CuNb_2O_6 pela rota de autocombustão e imobilização em
 membrana de quitosana para degradação de azo corante / Ricardo Guz. Ponta
 Grossa, 2024.
 130 f.

 Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa.
 Coorientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius.

 1. Síntese. 2. Imobilização. 3. Associação fotocatalise/adsorção. 4.
 Otimização. 5. Reator solar. I. Pessoa, Christiana Andrade. II. Tiburtius, Elaine
 Regina Lopes. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

RICARDO GUZ

“SÍNTESE DE CuNb_2O_6 PELA ROTA DE AUTOCOMBUSTÃO E IMOBILIZAÇÃO EM MEMBRANA DE QUITOSANA PARA DEGRADAÇÃO DE AZO CORANTE”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:



Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa (Presidente – Orientadora)

UEPG/PR



Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius (Coorientadora)

UEPG/PR



Documento assinado digitalmente

CARLA SIRTORI

Data: 20/06/2024 13:55:08-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Carla Sirtori

UFSM/RS



Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro

UNICENTRO/PR



Documento assinado digitalmente

LUIS ANTONIO PINHEIRO

Data: 13/06/2024 16:06:33-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro

UEPG/PR



Prof. Dr. Sandro Xavier Campos

UEPG/PR

Ponta Grossa, 10 de maio de 2024

Dedico esta tese

Aos meus pais, por todo incentivo durante minha formação.

A minha esposa, por ter aceitado desenvolver esta etapa em nossas vidas juntos.

As minhas filhas, que são meus objetivos de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus primeiramente, pelo dom da vida e por ter me concedido força, coragem e fé para chegar até o final desse trabalho.

Aos meus pais, Paulo Sergio Guz e Mariluci Gazzola Guz por me proporcionarem todo apoio, amor e por sempre acreditarem em mim.

A minha companheira para toda a vida Cristiane de Moura Guz, por toda paciência, amor, compreensão e companheirismo, tanto nos momentos de lazer quanto nos momentos de trabalho, análises e escrita.

As minhas filhas Valentina Guz e Betina Guz, por todo amor proporcionado em nossas vidas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara (*in memorian*), pelos ensinamentos, conselhos e a amizade durante o tempo permitido por Deus. Certamente suas orientações foram muito além da vida acadêmica, proporcionando definições pessoais que possibilitaram a execução deste trabalho da melhor maneira possível.

A minha orientadora Prof. Dra. Christiana Andrade Pessôa e minha coorientadora Prof. Dra. Elaine Lopes Tiburtius, pelos ensinamentos e orientações proporcionadas. Todo conhecimento absorvido no ramo acadêmico e profissional durante estes anos serão de grande importância para meu desenvolvimento pessoal.

Aos meus amigos e colegas de doutorado, mestrados e iniciação científica, do grupo de desenvolvimento de materiais inorgânicos (GDMIT) por ter dividido a amizade, as conquistas, as frustrações e pela experiência compartilhada.

Ao complexo de laboratórios multiusuários (CLABMU), da UEPG, pela ajuda na realização de todas as análises referentes a este trabalho desenvolvido.

Ao grupo de desenvolvimento de eletrodos modificados (GDEM), por todo apoio quanto ao empréstimo de equipamentos utilizados para desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores do Programa Associado de Pós-Graduação em Química – Doutorado (UEPG) e do Departamento de Química, da UEPG, por todo ensinamento repassado.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), em especial ao Câmpus Caçador, pelo apoio quanto a qualificação profissional concedida, durante o afastamento total, e durante a conclusão e defesa deste trabalho.

A CAPES e ao CNPq pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.
A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa, meus singelos agradecimentos.

Muito Obrigado!

“Nossa força maior não está na capacidade de pensar, mas em algo mais poderoso: o poder de controlar e direcionar nossos pensamentos para onde quisermos.”

“Napoleon Hill”

RESUMO

Com o aumento da população e a alta taxa de industrialização a nível mundial, é necessário avançar em medidas para preservar o meio ambiente, os recursos hídricos e energéticos. Além disso, buscar tecnologias para mitigação dos danos causados ao meio ambiente. Desta forma, apresenta-se neste trabalho a síntese do fotocatalisador CuNb_2O_6 , ortorrômbico (900 °C) e monoclinico (650 °C), pelo método de autocombustão, e sua imobilização em membrana de quitosana pelo método de casting. Além da avaliação da capacidade fotocatalítica na degradação do corante amarelo Tartrazina, amplamente utilizado na indústria alimentícia. A caracterização do CuNb_2O_6 ortorrômbico (900 °C) imobilizado em membrana de quitosana, permitiu verificar um bandgap igual a 1,45 eV, estrutura ortorrômbica com elevada pureza 99,90%. Realizou-se a análise estatística com o apoio da matriz de Doehlert para estudar a influência do pH e da concentração de CuNb_2O_6 durante a reação fotocatalítica na degradação do corante, onde os resultados apontaram para condições otimizadas de pH igual a 7,34 e concentração de CuNb_2O_6 equivalente a 2,27 g L⁻¹. Nestas condições, este processo associativo entre adsorção/fotodegradação mostrou-se eficiente e promissor na degradação do corante amarelo Tartrazina, com uma redução de 94% dos compostos cromóforos (430 nm) e uma redução de 86% dos compostos aromáticos (260 nm), sob radiação visível oriunda da lâmpada de Hg (filtrada pelo bulbo de quartzo). Na sequência, buscou-se reduzir a temperatura de síntese, e modificar as fontes de radiações, com o intuito de elucidar o comportamento do CuNb_2O_6 /quitosana, na degradação do corante visando a redução de custos energéticos. A caracterização do CuNb_2O_6 monoclinico (650 °C), mostrou alta pureza e homogeneidade, um band-gap igual a 1,48 eV, uma área superficial equivalente a 16,31 m² g⁻¹, com uma ampla faixa catiônica. As degradações apresentaram resultados satisfatórios com taxas de redução para LED UV iguais a 99,37% e 80,13% nos compostos cromóforos (430 nm) e aromáticos (260 nm), respectivamente, e para LED Vis os resultados foram iguais a 93,17% e 78,56% para compostos cromóforos e aromáticos, respectivamente e para a radiação solar, os resultados foram 85,35% e 40,89% nos compostos cromóforos e aromáticos, respectivamente. Após o tratamento não foram encontradas concentrações de fenóis e aminas acima do limite de detecção (0,5 µg L⁻¹ e 0,25 mg L⁻¹, respectivamente). Pode-se verificar a imobilização pela caracterização, e sua estabilidade pela reutilização das membranas em 6 ciclos de estudo. Estudos de lixiviação pela análise de absorção atômica, não apresentou uma concentração elevada de cobre lixiviado em todos os tratamentos desenvolvidos (máximo de 18,11 µg L⁻¹), além de um comportamento reacional muito semelhante entre os materiais (ortorrômbico e monoclinico) nas diferentes fontes luminosas.

Palavras-chave: Síntese; Imobilização; Associação fotocatalise/adsorção; Otimização; Reator solar.

ABSTRACT

With the increase in population and the high rate of industrialization worldwide, it is necessary to advance measures to preserve the environment, water and energy resources. Furthermore, seek technologies to mitigate damage caused to the environment. Therefore, this work presents the description of the CuNb_2O_6 photocatalyst, orthorhombic (900 °C) and monoclinic (650 °C), by the self-combustion method, and its immobilization in a chitosan membrane by the casting method. In addition to evaluating the photocatalytic capacity in the manipulation of the yellow dye Tartrazine, widely used in the food industry. Characterizing the immobilized orthorhombic CuNb_2O_6 (900 °C) allowed us to verify a bandgap equal to 1.45 eV, orthorhombic structure with high purity 99.90%. Statistical analysis was carried out with the support of the Doehlert matrix to study the influence of pH and CuNb_2O_6 concentration during the photocatalytic reaction in the degradation of the dye, with results pointing to pH conditions equal to 7.34 and CuNb_2O_6 concentration equivalent to 2.27 g L⁻¹. It proved to be efficient and promising in degradation, with an associative process between adsorption and photodegradation, with a 94% reduction in chromophoric compounds (430 nm) and an 86% reduction in aromatic compounds (260 nm) under visible radiation from the Hg lamp (filtered by the quartz bulb). The next step was to reduce the synthesis temperature and modify the radiation sources to elucidate the behavior of CuNb_2O_6 /chitosan in the degradation of the dye to reduce energy costs. The characterization of monoclinic CuNb_2O_6 (650 °C) showed high purity and homogeneity, a bandgap equal to 1.48 eV, a surface area equivalent to 16.31 m² g⁻¹, with a wide cationic range. The degradations showed satisfactory results with reduction rates for UV LED equal to 99.37% and 80.13% for chromophoric (430 nm) and aromatic (260 nm) compounds, respectively; for Vis LED, the results were equal to 93.17% and 78.56% for chromophoric and aromatic compounds respectively and for solar radiation, the results were 85.35% and 40.89% for chromophoric and aromatic compounds respectively. After treatment, no concentrations of phenols and amines were found above the detection limit (0,5 µg L⁻¹ e 0,25 mg L⁻¹, respectively). Immobilization can be verified by characterization, and its stability by reusing the membranes in 6 study cycles. Leaching studies using atomic absorption analysis did not show a high concentration of leached copper in all treatments developed (maximum of 18.11 µg L⁻¹), in addition to a very similar reaction behavior between the materials (orthorhombic and monoclinic) in the different light sources.

Keywords: Synthesis; Immobilization; Photocatalysis/adsorption association; Optimization; solar reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do azo corante: Amarelo Tartrazina.....	22
Figura 2 - Classificação e exemplificação dos Processos Oxidativos Avançados.....	26
Figura 3 - Esquema reacional na partícula do semiconductor durante o processo fotocatalítico.	27
Figura 4 - Ilustração estrutural para o CuNb_2O_6 : (a) monoclinica e (b) ortorrômbica.	30
Figura 5 - Ilustração dos planos: a) (002); b) (02-1); c) (020); d) (022), e) (310); f) (311) presentes na cela unitária do CuNb_2O_6 ortorrômbico.	31
Figura 6 - Estrutura química da quitosana.	33
Figura 7 - Representação do reator fotoquímico de bancada com lâmpada de vapor de mercúrio: a) vista frontal; b) Vista superior.	42
Figura 8 - Difratomogramas de raios X para a CuNb_2O_6 e o CIF 71606.	47
Figura 9 - Difratomogramas de raios X das membranas de quitosana com e sem CuNb_2O_6	48
Figura 10 - Imagens de EDS para CuNb_2O_6 sintetizado: (a) Elementos químicos identificados na amostra; e as distribuição dos elementos: (b) Nióbio; (c) Cobre; (d) Oxigênio.	49
Figura 11 - Imagens de EDS para CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana: (a) Elementos químicos identificados na membrana quitosana/ CuNb_2O_6 ; (b) Nióbio; (c) Cobre; (d) Carbono; (e) Oxigênio.	50
Figura 12 - Imagens de FEG para CuNb_2O_6 sintetizado com aumento de: (a) 5000 vezes; (b) 20000 vezes.	51
Figura 13 - Imagens de MEV-FEG para: (a) membrana de quitosana com aumento de 1000 vezes; (b) CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana com aumento de 1000 vezes; (c) CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana com aumento de 20000 vezes; (d) CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana com aumento de 20000 vezes.	51
Figura 14 - Espectro de Infravermelho do CuNb_2O_6 sintetizado.	53
Figura 15 - Espectros de Infravermelho para a membrana pura e para a membrana com CuNb_2O_6 imobilizado.	54
Figura 16 - Isoterma de Fisiossorção do CuNb_2O_6 sintetizado.	56
Figura 17 - Análise de <i>band-gap</i> do CuNb_2O_6 sintetizado.....	57

Figura 18 - Análise de <i>Band-Gap</i> do CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana.	58
Figura 19 - Variação do Potencial Zeta pela variação da escala de pH do CuNb_2O_6 sintetizado.	59
Figura 20 - Análise do Ponto de Carga Zero para o CuNb_2O_6 sintetizado.	60
Figura 21 - Espectro de UV-Vis do corante Tartrazina (50 mg L^{-1}).	62
Figura 22 - Espectros de UV-Vis do processo de degradação em tempos variados.	66
Figura 23 – Espectros de UV-Vis da amostra inicial versus amostra após degradação em condições otimizadas.	67
Figura 24 - Cinética de degradação e adsorção para os dois picos característicos do corante Tartrazina.	69
Figura 25 - Regressão linear dos gráficos de $\ln [A/A_0] \times t$ para a degradação da Tartrazina em: a) 260 nm; b) 430 nm.	70
Figura 26 – Espectros de UV-Vis da degradação do corante de TY por processos de fotólise e adsorção.	72
Figura 27 - Porcentagem de inibição de cada agente utilizado, no comprimento de onda igual a 460 nm.	74
Figura 28 - Esquema representativo do mecanismo proposto para a degradação fotocatalítica do corante Tartrazina com a membrana de quitosana/ CuNb_2O_6 .	75
Figura 29 - Porcentagem de degradação da Tartrazina durante 6 ciclos.	79
Figura 30 - DRX da membrana de quitosana/ CuNb_2O_6 antes e após a utilização.	81
Figura 31 – Espectros de FTIR da membrana de quitosana/ CuNb_2O_6 antes e após a utilização.	82
Figura 32 – Sistema fotoquímico com lâmpada de LED: a) Espectro da lâmpada LED UV; b) Espectro da lâmpada LED Visível; c) Representação do reator.	88
Figura 33 - Reator solar desenvolvido.	89
Figura 34 - Reator solar em funcionamento.	90
Figura 35 - Difractogramas de raios X para o CuNb_2O_6 contido no CIF 81046 e do material sintetizado.	92
Figura 36 - Difractogramas de raios X dos materiais quitosana/ CuNb_2O_6 e CuNb_2O_6 (650°C).	93
Figura 37 - Imagens de EDS para CuNb_2O_6 monoclinico sintetizado: (a) Elementos químicos identificados na amostra; e as distribuição dos elementos: (b) Nióbio; (c) Cobre; (d) Oxigênio.	94

Figura 38 - Imagens de EDS para CuNb ₂ O ₆ imobilizado na membrana de quitosana: (a) Elementos químicos identificados na membrana quitosana/CuNb ₂ O ₆ ; (b) Nióbio; (c) Cobre; (d) Carbono; (e) Oxigênio.....	95
Figura 39 - Imagens de FEG para: (a) CuNb ₂ O ₆ com aumento de 20000 vezes; (b) CuNb ₂ O ₆ com aumento de 50000 vezes; (c) quitosana/CuNb ₂ O ₆ com aumento de 5000 vezes; (d) quitosana/CuNb ₂ O ₆ com aumento de 10000 vezes.....	96
Figura 40 - Espectro de Infravermelho do CuNb ₂ O ₆ monoclinico sintetizado.	97
Figura 41 - Espectros de Infravermelho para o CuNb ₂ O ₆ , a membrana quitosana/CuNb ₂ O ₆ e para a membrana de quitosana pura.	98
Figura 42 - Isoterma de Fisiossorção para o CuNb ₂ O ₆ monoclinico.....	99
Figura 43 – a) <i>band-gap</i> para o CuNb ₂ O ₆ monoclinico sintetizado; b) <i>band-gap</i> para a quitosana/CuNb ₂ O ₆	100
Figura 44 - Variação do Potencial Zeta pela variação da escala de pH do CuNb ₂ O ₆ monoclinico sintetizado.	101
Figura 45 - Análise do Ponto de Carga Zero para o CuNb ₂ O ₆ monoclinico sintetizado.	102
Figura 46 – Espectros de UV-Vis do corante TY antes e após a degradação na presença do fotocatalisador quitosana/CuNb ₂ O ₆ utilizando lâmpadas LEDs do tipo UV e VIS.	103
Figura 47 - Espectros de UV-Vis do corante TY em diferentes tempos na presença do fotocatalisador quitosana/CuNb ₂ O ₆ utilizando lâmpadas LEDs do tipo (a) UV e (b) VIS.	104
Figura 48 - Cinética de degradação para a adsorção, LED VIS e LED UV no comprimento de onda igual a 430 nm.	106
Figura 49 - Estudo da adsorção e processos empregando LED VIS e LED UV no comprimento de onda de 260nm.....	107
Figura 50 - Reuso para o material quitosana/CuNb ₂ O ₆ sob radiação LED UV.	111
Figura 51 - Reuso para o material quitosana/CuNb ₂ O ₆ sob radiação LED VIS.....	112
Figura 52 - Variação visual da degradação solar: a) fotólise (controle); b) fotocátalise com a membrana de quitosana/CuNb ₂ O ₆	114
Figura 53 - Degradação do corante TY com quitosana/CuNb ₂ O ₆ sob radiação solar.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bandas identificadas no FTIR de cada material.....	55
Tabela 2 - Resultados obtidos através da Matriz Doehlert.....	63
Tabela 3 – Coeficientes de regressão obtidos com a metodologia superfície de resposta na degradação em 260 nm.....	64
Tabela 4 - Coeficientes de regressão obtidos com a metodologia superfície de resposta na degradação em 430 nm.....	64
Tabela 5 - Relação entre absorbância e tempo na ordem cinética da reação pelo modelo de Langmuir – Hinshelwood.	70
Tabela 6 - Resultados cinéticos do processo de degradação da Tartrazina.	71
Tabela 7 - Resultados obtidos no estudo de espécies reativas.....	74
Tabela 8 - Resultados de COT para os estudos realizados.	77
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para as degradações referentes a adsorção, LED VIS e LED UV, no comprimento de onda igual a 430 nm.	108
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para as degradações referentes a adsorção, LED VIS e LED UV, no comprimento de onda igual a 260 nm.....	109
Tabela 11 - Resumos dos principais resultados obtidos em cada capítulo.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POAs – Processos Oxidativos Avançados.
E₀ – Potencial oxidante.
UV – Ultravioleta.
BC – Banda de condução.
BV – Banda de valência.
VIS – Visível.
IV – Infravermelho.
CIF –
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database.
TY – Corante amarelo Tartrazina.
BG – Bandgap.
DRX – Difração de Raios X.
FTIR – Espectroscopia na região de Infravermelho com Transformada de Fourier.
MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.
EDS – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.
FRX – Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.
PZ – Potencial Zeta.
PCZ – Ponto de Carga Zero.
BET – Método de Brunauer, Emmett e Taller.
BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda.
pH – Potencial Hidrogeniônico.
AAS – Ácido Ascórbico.
AIP – Álcool Isopropílico.
EDTA – Ácido Etilenodiaminotetracético.
UV-VIS – Ultravioleta-visível.
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.
Eg – Energia de gap.
LED – Diodo emissor de luz.
ANOVA – Análise de variância.
dTON – Taxa de degradação do processo pela massa de fotocatalisador.
COT – Carbono Orgânico Total.
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.
UVA – Ultravioleta A.
UVB – Ultravioleta B.
LD – Limite de detecção.
LQ – Limite de quantificação.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	17
OBJETIVO GERAL.....	20
CAPÍTULO 1 - REFERENCIAL TEÓRICO	21
1.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS	21
1.1.1 Indústria dos Corantes.....	21
1.1.1.1 Amarelo tartrazina	23
1.1.2 Processos para o Tratamento de Efluentes das Indústrias dos Corantes	24
1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	25
1.2.1 Óxido Misto de Cobre e Nióbio - CuNb_2O_6	29
1.3 IMOBILIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES	32
1.3.1 Quitosana	33
CAPÍTULO 2 – SÍNTESE DE CuNb_2O_6 ORTORRÔMBICO PELO MÉTODO DE AUTOCOMBUSTÃO, IMOBILIZAÇÃO EM MEMBRANA DE QUITOSANA E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA OTIMIZADA COM LUZ VISÍVEL NA DEGRADAÇÃO DE AZO CORANTE	35
2.1 INTRODUÇÃO	35
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
2.3.1 Materiais	37
2.3.2 Síntese do CuNb_2O_6 Ortorrômico	37
2.3.3 Imobilização do CuNb_2O_6 em Membrana a Base de Quitosana.....	37
2.3.4 Caracterização Química, Estrutural e Morfológica do CuNb_2O_6 Livre e Imobilizado	38
2.3.4.1 Difratomia de raios X (DRX)	38
2.3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	39
2.3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	39
2.3.4.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)	39
2.3.4.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de reflectância difusa e cálculos de <i>band-gap</i>	39
2.3.4.6 Análise de fisiossorção de N_2	40

2.3.4.7 Potencial zeta (PZ).....	41
2.3.4.8 Ponto de carga zero (PCZ).....	41
2.3.5 Ação Fotocatalítica do CuNb ₂ O ₆ Imobilizado na Degradação do Corante TY ..	41
2.3.6 Estudo da Fotólise, Adsorção, Cinética e Reuso da Membrana.....	42
2.3.7 Estudo das Espécies Ativas no Meio Reacional.....	43
2.3.8 Estudos de Dessorção de Corante Adsorvido na Membrana	44
2.3.9 Controle Analítico	44
2.3.9.1 Espectroscopia de UV-Vis.....	44
2.3.9.2 Análise de carbono orgânico total	44
2.3.9.3 Determinação de aminas aromáticas	45
2.3.9.4 Determinação de fenóis totais	45
2.3.9.5 Absorção atômica.....	45
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
2.4.1 Caracterização do CuNb ₂ O ₆ Livre e Imobilizado em Membrana Polimérica a Base de Quitosana	46
2.4.1.1 Cristalinidade e pureza.....	46
2.4.1.2 Análise morfológica e espectroscópica	48
2.4.1.3 Análises de FTIR.....	52
2.4.1.4 Análise de fisiossorção de nitrogênio	55
2.4.1.5 Propriedades ópticas.....	56
2.4.1.6 Potencial zeta (PZ) e ponto de carga zero (PCZ).....	59
2.4.2 Planejamento Experimental para Degradação de TY com CuNb ₂ O ₆ Imobilizado na Membrana de Quitosana	61
2.4.3 Estudo Cinético na Degradação de Tartrazina	66
2.4.4 Estudos de Fotólise e Adsorção	71
2.4.5 Estudo de Espécies Reativas	73
2.4.6 Análise de Carbono Orgânico Total (COT).....	77
2.4.7 Determinação de Fenóis Totais e Aminas Aromáticas	78
2.4.8 Análise de Absorção Atômica.....	78
2.4.9 Estudo de Reuso da Membrana de Quitosana/CuNb ₂ O ₆	79
2.5 CONCLUSÃO.....	83

CAPÍTULO 3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CUNB₂O₆ MONOCLÍNICO IMOBILIZADO EM MEMBRANA DE QUITOSANA E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

SOB RADIAÇÕES DE LED UV/VIS E SOLAR NA DEGRADAÇÃO DE AZO CORANTE.....	84
3.1 INTRODUÇÃO	84
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	85
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	86
3.3.1 Materiais	86
3.3.2 Síntese do CuNb_2O_6 Monoclínico.....	86
3.3.3 Imobilização do CuNb_2O_6 em Membrana a Base de Quitosana.....	86
3.3.4 Caracterização Química, Estrutural e Morfológica do CuNb_2O_6 Livre e Imobilizado	87
3.3.5 Potencial Fotocatalítico do CuNb_2O_6 Imobilizado na Degradação do Corante TY	87
3.3.6 Estudo da Fotólise, Adsorção, Cinética e Reuso da Membrana.....	90
3.3.7 Controle Analítico	91
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
3.4.1 Caracterização do CuNb_2O_6 Monoclínico Livre e Imobilizado	91
3.4.1.1 Cristalinidade e pureza.....	91
3.4.1.2 Análise morfológica e espectroscópica	93
3.4.1.3 Análise de fisiossorção de nitrogênio	98
3.4.1.4 Propriedades ópticas.....	99
3.4.1.5 Potencial zeta (PZ) e ponto de carga zero (PCZ).....	100
3.4.2 Estudos de Atividade Fotocatalítica para a Quitosana/ CuNb_2O_6 Sob Radiação de LED Ultravioleta (UV) e Visível (VIS)	102
3.4.3 Estudos Cinéticos de Fotólise, Adsorção e Fotocatálise	105
3.4.4 Determinação de Fenóis Totais e Aminas Aromáticas	109
3.4.5 Análise de Absorção Atômica.....	110
3.4.6 Estudos de Reuso das Membranas Quitosana/ CuNb_2O_6 Sob Radiação de LED UV e VIS	110
3.4.7 Estudo de Aplicação Sob Radiação Solar da Membrana Quitosana/ CuNb_2O_6	113
3.5 CONCLUSÃO	115
CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
REFERÊNCIAS.....	120

INTRODUÇÃO GERAL

A conservação da água é crucial para a população mundial, por isso o tratamento, reuso e reciclagem da água nos processos industriais têm atenção especial (Bhanot *et al.*, 2020; Routoula e Patwardhan, 2020). Estima-se que a indústria gere anualmente 359,4 bilhões de m³ de águas residuais em todo o mundo, com a presença de substâncias nocivas aos leitos aquáticos, como metais pesados, poluentes orgânicos e inorgânicos, recalcitrantes, com características estruturais e comportamento ambiental muitas vezes desconhecidos, que afetam direta e ou indiretamente os leitos subaquáticos (Amin *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2022). Com o passar dos anos, os corantes naturais perderam espaço para os corantes sintéticos, por serem mais rentáveis com uma produção anual de aproximadamente 280000 toneladas. Dentre esses, se destacam os azo-corantes, presentes em cerca de 70% dos produtos desenvolvidos por diversos ramos industriais como têxtil, farmacêutico, cosmético e alimentício (Fernández, Larrechi e Callao, 2010; Lee *et al.*, 2016; Theerachat *et al.*, 2019).

O corante Amarelo Tartrazina (TY), é bastante utilizado pela indústria alimentícia. Por outro lado, estudos revelaram que o consumo de alimentos com TY pode causar sintomas como enxaqueca, câncer de tireoide, asma, visão turva, prurido e eczema. O mais preocupante é que esses corantes possuem caráter carcinogênico e mutagênico (Nada *et al.*, 2018; Popadić *et al.*, 2021; Santos, dos *et al.*, 2014).

Este corante já vem sendo tema de pesquisas, onde muitos trabalhos são realizados para atender a necessidade de desenvolver tecnologias alternativas na degradação do TY, para efluentes industriais, pois estima-se que 15% do corante permanece nas águas residuais, com propriedades de complexa remediação biológica, o que dificulta sua remoção nos processos convencionais de tratamento de água (Nada *et al.*, 2018).

Entre estas tecnologias, destaca-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que se caracterizam por uma variedade de métodos promissores na degradação de compostos orgânicos. Particularmente a fotocatalise heterogênea é uma dessas tecnologias a qual consiste na ativação de um semicondutor, de maneira a gerar radicais oxidantes que possibilita a degradação das moléculas de interesse (Dias *et al.*, 2023; Leonardo *et al.*, 2019; Leonardo e Lansarin, 2016; Ribas *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2021; Souza *et al.*, 2021). O semicondutor, possui como principal

característica a capacidade de ser fotoativo, sendo o CuNb_2O_6 , objeto de estudo neste trabalho, que com a distância da ligação Cu-Cu permite características ópticas interessantes, como a atividade fotocatalítica sobre radiação luminosa (Kamimura *et al.*, 2018; Priyadarshani, Vinitha e Sabari Girisun, 2018).

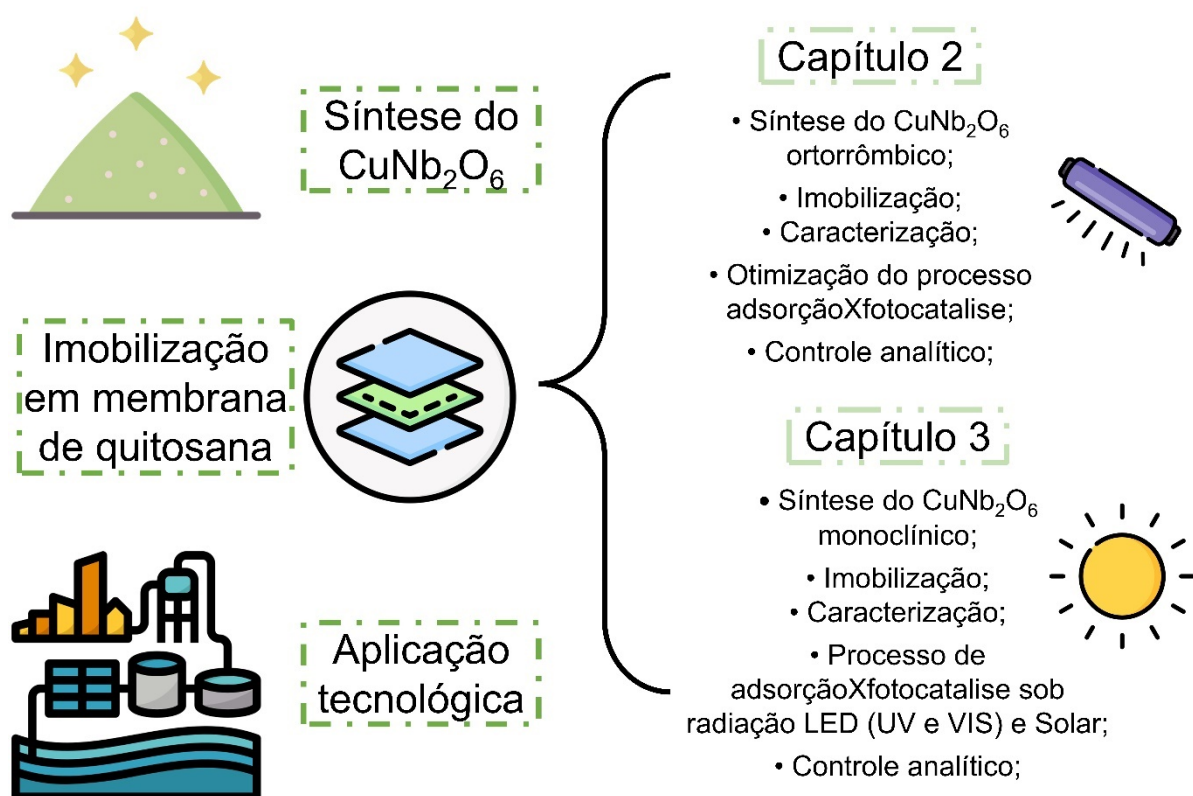
A radiação UV é amplamente utilizada nestes processos, mas uma alternativa é a aplicação de radiação visível, o que permite maior controle sobre as quebras moleculares (seletividade), pois esta radiação possui menor capacidade energética, e auxilia para evitar a produção de subprodutos indesejados e melhorar a potência no processo operacional (Molinari, Lavorato e Argurio, 2020). Dessa forma, a radiação emitida por um Diodo Emissor de Luz (LED) é direcional e emitida perpendicularmente pela superfície emissora, além de ser uma fonte de luz fria, de grande vida útil, de transmitir praticamente toda a sua energia sob a forma de luz e apresentar uma maior pureza espectral. Desta forma, esta apresenta-se como uma alternativa ecologicamente correta, atóxica e com potencial de reduzir o consumo energético do processo fotocatalítico, caracterizando-se como uma alternativa viável e relevante (Davididou *et al.*, 2018; Wang e Ku, 2006).

Um dos problemas dos POAs é o uso de semicondutores em suspensão, o que dificulta os processos de reciclagem da água e a reutilização dos fotocatalisadores. A sua imobilização minimiza esses problemas, e os resultados podem ser potencializados ao se utilizar uma matriz com características benéficas para o processo, como a quitosana. O interesse na utilização da quitosana como material de suporte se deve as suas características como baixo custo, ser renovável e biodegradável. Também as vantagens como a absorção de ondas de luz visível, o que permite a maior concentração da faixa de luz utilizada na foto ativação, de maneira a ampliar a utilização da radiação solar. Somando-se a isso, a possibilidade de desenvolvimento de finas membranas com aplicação segura do semicondutor evitando etapas de remoção do catalisador (Han *et al.*, 2018; Rizzi *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2009).

Diante desse contexto, e com o objetivo de aprimorar a técnica de síntese e imobilização de catalisadores, sua aplicação na degradação de um azo corante modelo (TY) via fotocatalise heterogênea e verificar a viabilidade de ativação utilizando lâmpada de LED e luz solar. Este trabalho encontra-se dividido em dois capítulos (Esquema 1):

• Capítulo I: Apresenta a síntese do fotocatalisador CuNb_2O_6 (ortorrômbico) pelo método de autocombustão, sua imobilização em membrana polimérica de quitosana. Assim como a avaliação da atividade fotocatalítica na degradação do azo corante TY.

• Capítulo II: Mostra a síntese, caracterização e imobilização do CuNb_2O_6 na fase cristalina monoclinica e sua capacidade fotocatalítica também na degradação do TY com fotoativação utilizando radiação de LEDs (UV e VIS) e radiação solar.



Esquema 1 - Subdivisão do projeto de doutoramento em dois capítulos interligados.

OBJETIVO GERAL

Sintetizar o fotocatalisador CuNb_2O_6 nas fases cristalinas ortorrômbica e monoclinica, pela rota de autocombustão, e imobilizar em matriz polimérica biodegradável de quitosana na forma de membrana, com aplicação em processos oxidativos avançados na degradação do azo corante amarelo Tartrazina sob diferentes fontes de radiação.

Objetivos Específicos

Capítulo 1: Registrar o referencial teórico do projeto desenvolvido.

Capítulo 2: Realizar a síntese do CuNb_2O_6 na fase cristalina ortorrômbica, imobilizá-lo em membrana de quitosana e verificar sua ação fotocatalítica na degradação do corante amarelo Tartrazina, sob radiação visível oriunda da lâmpada de vapor de mercúrio.

Capítulo 3: Realizar a síntese do CuNb_2O_6 na fase cristalina monoclinica, com temperatura de calcinação inferior, imobilizá-lo em membrana de quitosana, e verificar sua ação fotocatalítica na degradação do corante amarelo Tartrazina, utilizando lâmpadas de LED UV e Visível além da radiação solar.

CAPÍTULO 1 - REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

O cuidado com a qualidade da água é de extrema importância para a população mundial, pois é vital para a existência do ser humano e de grande importância para o desenvolvimento das atividades industriais. Desta forma, o tratamento, o reuso e a reciclagem de água nos processos industriais possuem atenção especial visando o melhor cuidado com esta substância (Bhanot *et al.*, 2020; Routoula e Patwardhan, 2020).

Estima-se que a elevada atividade industrial gera anualmente 359,4 bilhões de m³ de águas residuais a nível mundial, com a presença de substâncias nocivas para a saúde humana e o meio ambiente, sendo os metais pesados, poluentes orgânicos e inorgânicos, com características estruturais recalcitrantes e comportamento ambiental muitas vezes desconhecidas, que afetam direta e ou indiretamente os leitos aquáticos e todo o ecossistema a sua volta, inclusive a saúde humana (Amin *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2022).

O tratamento destes efluentes de forma adequada pode minimizar o impacto destas substâncias no meio ambiente, e possibilitar o reuso dessa água nos processos industriais, o que permite um desenvolvimento sustentável deste ramo econômico e um melhor cuidado quanto ao consumo de água doce no mundo (Fatimah *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2022).

Os efluentes são gerados por diferentes indústrias, tais como a petroquímica, a metalúrgica, a farmacêutica, a madeireira, a têxtil, os curtumes entre outras (Singh *et al.*, 2022), e destaca-se neste trabalho as indústrias que utilizam corantes como: a alimentícia.

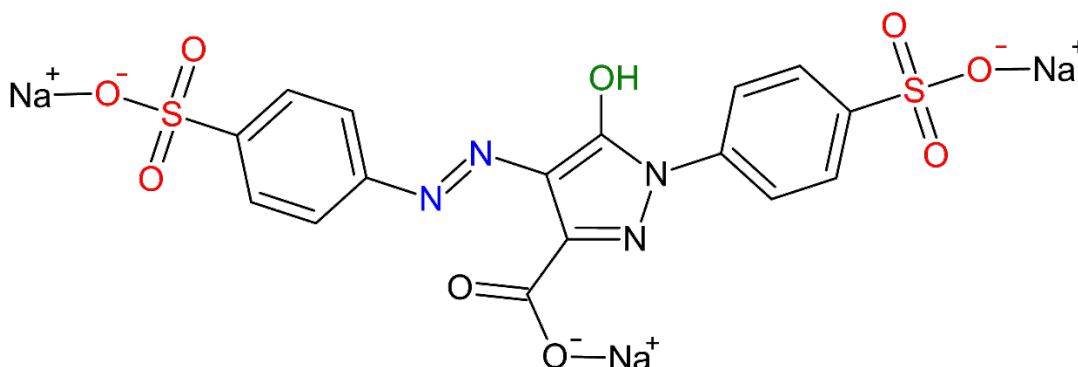
1.1.1 Indústria dos Corantes

Ao longo dos anos os corantes naturais passaram a perder espaço para os corantes sintéticos, pois são de fácil obtenção e compõe uma diversidade com cerca de 100000 corantes comercializados. Atualmente os corantes sintéticos são mais rentáveis com uma produção anual de aproximadamente 280000 toneladas. Nesse

contexto, destaca-se os azo-corantes que estão presentes em aproximadamente 70% dos produtos desenvolvidos por diversos ramos industriais como o têxtil, farmacêutico, cosméticos e alimentício (Fernández, Larrechi e Callao, 2010; Lee *et al.*, 2016; Theerachat *et al.*, 2019). Além de possuírem elevada estabilidade térmica e luminosa (Raeessi-Babaheydari, Farhadian e Shareghi, 2021).

A estrutura dos azo-corantes é composta geralmente por grupos azo ($-N=N-$), anéis aromáticos e grupos auxocromos ($-OH$, SO_3 entre outros), conforme demonstrado na Figura 1. Esta cadeia complexa de ligações químicas proporciona elevada estabilidade dificultando a biodegradação e degradação química. Consequentemente, há preocupação com o descarte sem nenhum tratamento (Lee *et al.*, 2016; Misal e Lingojwar, 2014).

Figura 1 - Estrutura química do azo corante: Amarelo Tartrazina.



Fonte: Imagem desenvolvida com o auxílio do software ChemSketch.

Entre os efluentes gerados pelas indústrias mundialmente, uma parcela possui a presença de corantes, e sabe-se que nos processos em que se utiliza corantes, uma porcentagem permanece nos efluentes gerados. A complexidade dos efluentes gerados mundialmente requer a necessidade de pensar sobre as legislações pertinentes sobre o descarte destes resíduos (Alencar *et al.*, 2020; Theerachat *et al.*, 2019).

Além da problemática existente na coloração do efluente, visíveis a olho nu pelos seres humanos, mesmo em baixas concentrações ($< 1\text{mg L}^{-1}$), os azo-corantes apresentam também riscos para a biota aquática e aos seres humanos. Esses podem interferir na fotossíntese aquática, diminuindo a absorção de luz solar e na concentração de oxigênio dissolvido nos leitos aquáticos. Ainda podem causar alergia, dermatite, irritação na pele, problemas neurocomportamentais, doenças

neurodegenerativas, câncer e mutagênese em seres humanos (Fernandez-Andrade *et al.*, 2022; Lee *et al.*, 2016; Otavo-Loaiza, Sanabria-González e Giraldo-Gómez, 2019).

Estes corantes são utilizados na indústria alimentícia com a finalidade de tornar mais atraentes seus produtos através da alteração visual. Estima-se que aproximadamente 20% da capacidade de produção global dos corantes seja aplicada na indústria alimentícia, com grande frequência de utilização do corante Amarelo Tartrazina (Fernandez-Andrade *et al.*, 2022).

1.1.1.1 Amarelo tartrazina

O corante Tartrazina é um corante aniônico do tipo azo, de coloração amarelo limão, comumente utilizado na indústria alimentícia em diversos países, com concentração permitida que varia de 50 a 500 mg kg⁻¹. Este corante possui nomenclaturas comerciais como: corante E102, C.I 19140, FD&C amarelo 5, amarelo ácido 23 e amarelo alimentar 4 (Albroomi *et al.*, 2017; Dung *et al.*, 2022; Fiorito *et al.*, 2022). Sua estrutura química é apresentada na Figura 1, e sua fórmula química é C₁₆H₉N₄Na₃O₉S₂ com a seguinte nomenclatura Trisódio1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonatofenilazo)-5-pirazolona-3-carboxilato (Ali *et al.*, 2022).

Apresenta elevada solubilidade em água e é amplamente aplicado na indústria alimentícia (em bebidas coloridas, pudins instantâneos, misturas para bolos, sopas, molhos, sorvetes, chicletes, doces, balas, geleias, gelatinas, sucos entre outros) (Ansari e Keivani, 2011; Mittal, Kurup e Mittal, 2007). Também possui como característica alta estabilidade óptica, a temperatura e ao pH, assim pode ser utilizado como corante modelo para estudos de fotodegradação (Cubas *et al.*, 2020).

Estudos recentes sobre a toxicidade da Tartrazina, mostraram ausência clara de atividade genotóxica em ensaios micro nucleicos realizados em ratos. Por outro lado, alguns estudos realizados demonstraram reações alérgicas em pessoas com asma e intolerantes a aspirina e pode desenvolver irritabilidade, inquietação e distúrbios de sono após seu consumo por crianças hiperativas (Otavo-Loaiza, Sanabria-González e Giraldo-Gómez, 2019). A Tartrazina pode causar também enxaquecas, eczemas, cancro da tireoide e lúpus, além das alterações em respostas imunológicas como ansiedade, depressão, visão turva entre outras (Ansari e Keivani, 2011).

Devido a esta toxicidade apresentada na literatura sobre o corante Amarelo Tartrazina, os Estados Unidos da América, União Europeia, Irã e outros países proibiram a utilização deste corante (Soufi *et al.*, 2022). Adicionalmente esta molécula apresenta características de baixa remediação biológica e química, o que dificulta a sua remoção nos processos convencionais de tratamento de água, e reforça a necessidade de uma forma eficaz e economicamente aplicável na remediação desta substância em águas residuais (Nada *et al.*, 2018).

1.1.2 Processos para o Tratamento de Efluentes das Indústrias dos Corantes

Atualmente as formas de tratamento e/ou remediação destes efluentes não se enquadram nos 17 objetivos do desenvolvimento sustentável que buscam um desenvolvimento social, económico e que preserve o meio ambiente para gerações futuras. Desta forma, ainda são descartados grandes volumes de efluentes no meio ambiente sem um tratamento adequado (Amin *et al.*, 2022). Pela complexidade de muitos efluentes, várias operações unitárias em fase são necessárias para remediação dos poluentes existentes (Ganzoury *et al.*, 2022).

Várias técnicas de tratamento para águas residuais são estudadas para os corantes como a osmose reversa, a coagulação e floculação, a ozonização, a adsorção entre outras (Alencar *et al.*, 2020; Díez-Méndez *et al.*, 2019; Lee *et al.*, 2016). Contudo nas últimas décadas é muito estudado o desenvolvimento de técnicas baseadas nos processos oxidativos avançados (POAs) para degradação destes poluentes (Russo, Merlo e Jacobo, 2021), pois apresentam resultados que podem suprir as necessidades existentes nos diferentes modelos analisados para tratamento dos corantes como custos elevados e geração de lamas/subprodutos indesejáveis (Jadhav *et al.*, 2022).

Métodos que se baseiam em tratamentos físicos (adsorções, destilações, filtrações entre outros), biológicos (biorremediações entre outros) e químicos (incineração, oxidação entre outros), muitas vezes transferem de fase os contaminantes existentes, gerando produtos intermediários e até subprodutos secundários tóxicos. Desta forma, a integração de tecnologias pode apresentar melhor eficiência e uma aplicação bem-sucedida na degradação e tratamento das águas residuais dos mais variados ramos industriais (Bhanot *et al.*, 2020; Manna *et al.*, 2021; Rostami-Vartooni, Moradi-Saadatmand e Mahdavi, 2018; Shukla *et al.*, 2018).

1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

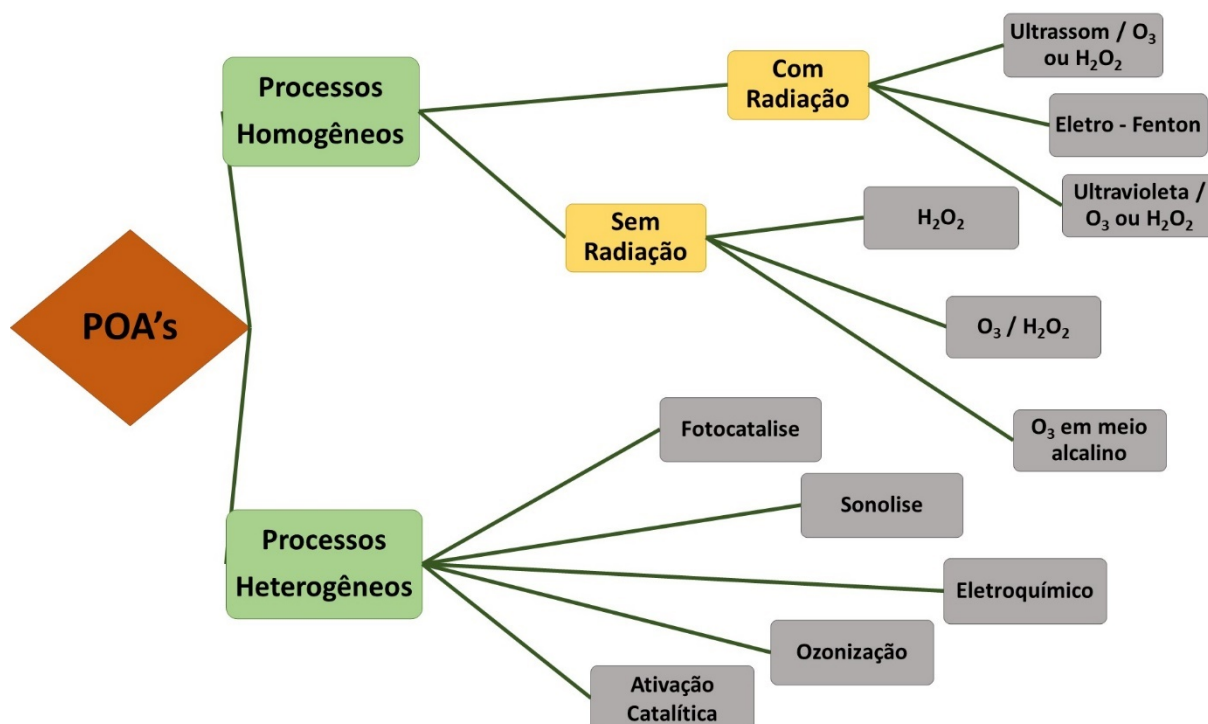
Em 1972, Fujishima e Honda descobriram a atividade fotocatalítica de TiO_2 com a quebra molecular da água, desde então vários estudos vem contribuindo com a evolução dos processos fotocatalíticos de oxidação, sobretudo com a aplicação na degradação de potenciais poluentes orgânicos (Zhang *et al.*, 2014).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) caracterizam-se por uma variedade de tecnologias promissoras na degradação de compostos orgânicos. Estes processos baseiam-se na geração de radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que é uma espécie reativa, com potencial oxidante (E_0) de 2,80 V, além do radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e outros radicais oxidantes, que atuam com baixa seletividade no meio reacional e proporcionam remediação de moléculas orgânicas presentes. A elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos refratários em substâncias inorgânicas (CO_2 e H_2O), tem fortalecido a evolução dos estudos envolvendo as tecnologias dos POAs (Mahmoudi *et al.*, 2022; Tian *et al.*, 2022; Zhang, Jin e Yang, 2022).

As atividades fotocatalíticas nos processos empregando fotocalisadores, sofrem com interferências diretas das condições reacionais relacionadas ao pH, a massa e superfície do fotocatalisador, tamanho da partícula, a posição das bandas de valência e condução, sendo seu elevado desempenho na degradação de substâncias orgânicas de interesse atribuído a baixa seletividade do radical hidroxila, alta taxa de reação e oxidação das moléculas (Cubas *et al.*, 2020; Mahmoudi *et al.*, 2022).

Os POAs podem ser divididos de acordo com a operação realizada em processos homogêneos e heterogêneos, conforme demonstrado na Figura 2 (Mahmoudi *et al.*, 2022).

Figura 2 - Classificação e exemplificação dos Processos Oxidativos Avançados.



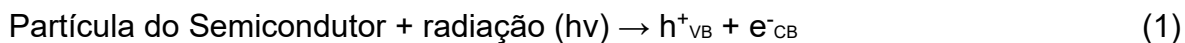
FONTE: Adaptado de MAHMOUDI et al., 2022.

Os processos homogêneos podem ser executados envolvendo ou não o uso de radiação, contudo necessitam da recuperação dos catalisadores para retirada dos íons metálicos entre outros. Os processos heterogêneos utilizam-se de catalisadores, não dissolvidos na solução, com estabilidade química, baixo custo e a necessidade de remoção (Mahmoudi *et al.*, 2022).

Entre os POAs homogêneos destaca-se o processo Fenton como um dos mais aplicados, o qual utiliza entre outros reagentes, catalisadores a base de íons de ferro, que necessitam serem removidos dificultando a aplicação em grandes escalas (Zhang, Jin e Yang, 2022). Outros processos como a oxidação por ozônio, fotoquímica e eletroquímica, através da utilização de oxidantes fortes (peróxido de hidrogênio, ozônio entre outros) também possuem destaque em pesquisas realizadas, mas limitam-se a baixa estabilidade do oxidante e requisitos de pH do sistema (Tian *et al.*, 2022).

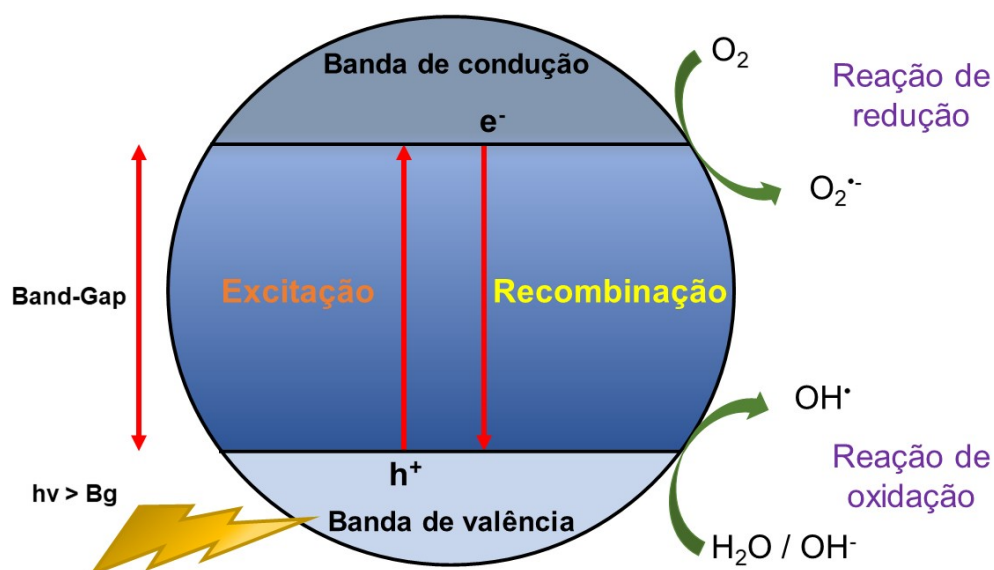
Já entre os POAs heterogêneos, a fotocatalise é uma das tecnologias de interesse, que consiste na utilização de um semicondutor ativado por uma fonte de energia (luz), com início de uma série de reações (Souza *et al.*, 2021). Os processos fotocatalíticos que envolvem semicondutores são caracterizados principalmente pelas seguintes reações químicas geradoras de espécies reativas, onde ressalta-se que a

energia da radiação incidente precisa ser superior a energia do *band-gap* do semiconductor (Albornoz, Soroka e Silva, 2021; Cubas *et al.*, 2020):



A utilização de semicondutores sob radiação de luz UV é um dos processos aplicados nos estudos de tratamento dos efluentes, devido a capacidade redox que possibilitam a degradação dos contaminantes orgânicos. Nesses casos, a fotocatalise ocorre com a ativação do semiconductor através da radiação, proporcionando a migração do elétron da banda de condução (BC) para a banda de valência (BV) o que forma o par elétron/lacuna e inicia-se a geração de espécies reativas com a participação de O_2 e H_2O , conforme demonstrado na Figura 3 (Mahmoudi *et al.*, 2022; Pavanello, Miranda e Marin, 2022). Geralmente este processo apresenta elevada eficiência de degradação, uma cinética rápida, grande eficiência, flexibilidade operacional e baixo custo (Mahmoudi *et al.*, 2022).

Figura 3 - Esquema reacional na partícula do semiconductor durante o processo fotocatalítico.



FONTE: Adaptado de MAHMOUDI *et al.*, 2022.

Um dos semicondutores mais utilizados em pesquisas é o dióxido de titânio (TiO_2) que possui estabilidade fotoquímica, alta resistência oxidativa, grande área superficial, não tóxico e barato (Pavanello, Miranda e Marin, 2022). Além do TiO_2 , o óxido de zinco (ZnO) também é amplamente utilizado nestes processos por apresentar características químicas, físicas e econômicas semelhantes ao TiO_2 (Skinner *et al.*, 2020; Souza *et al.*, 2021).

Outro semicondutor com características semelhantes e propriedades fotocatalíticas interessantes são os a base de nióbio, com variações a partir do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que possui abundância na região de Minas Gerais no Brasil (Gao *et al.*, 2014; Su *et al.*, 2021).

No entanto, ambos os materiais têm *band-gaps* superiores a 3,0 eV, limitando a sua eficiência na geração de espécies oxidantes, pois necessitam ser irradiados com ondas predominantes na região da luz ultravioleta (Li *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2019; Skinner *et al.*, 2020; Souza *et al.*, 2021). Embora muitos materiais possuam propriedades de fotocatalisadores, a grande maioria necessita de uma elevada energia com irradiação no ultravioleta (apenas 5% da radiação solar), para iniciar a geração de espécies reativas (Zhang *et al.*, 2014), o que pode de certa forma explicar o grande avanço no desenvolvimento de sínteses dos fotocatalisadores com o objetivo de aumentar a ação no espectro luminoso sob radiação visível.

A adição de íons metálicos na grade cristalina de semicondutores, tem sido uma prática implantada para aprimorar a atividade destes fotocatalisadores na região de espectro visível, de maneira que estas impurezas no interior da partícula do material proporciona a criação de níveis energéticos que fixam e transferem os elétrons foto ativados para área externa do semicondutor, com a necessidade de baixa energia incidente sobre a partícula, para iniciar as reações geradoras de espécies reativas livres e mineralizar moléculas de interesse (Nava *et al.*, 2022).

Um bom catalisador precisa ser de fácil obtenção, apresentar boa estabilidade, alta área superficial, baixo custo e não ser tóxico. Com isto nos últimos anos, o desenvolvimento de novos materiais semicondutores para esta finalidade tem evoluído nos estudos, com o objetivo de utilizar a energia solar com mais eficiência. Entretanto mesmo os processos fotocatalíticos necessitam de remoção dos catalisadores, para evitar contaminação secundária, o que carece de operações unitárias adicionais (Mahmoudi *et al.*, 2022).

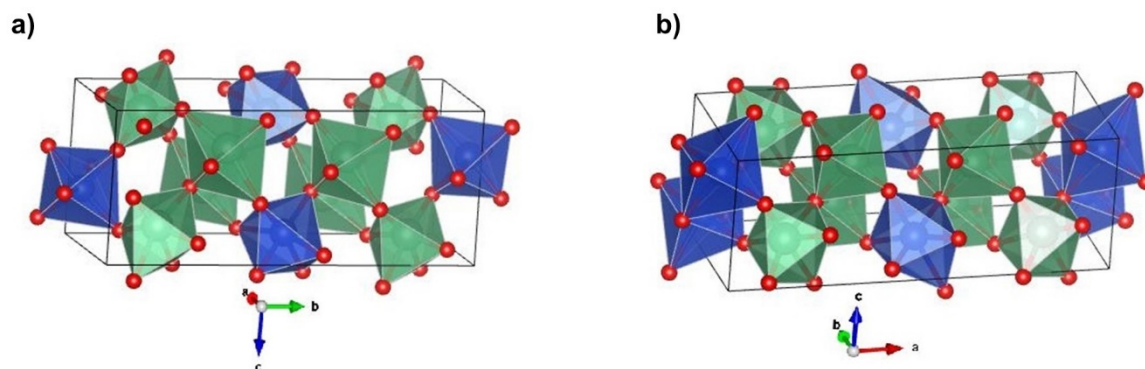
1.2.1 Óxido Misto de Cobre e Nióbio - CuNb_2O_6

Uma alternativa para ampliar a faixa de absorção luminosa, e proporcionar a utilização da luz visível, capaz de ativar um semicondutor a base de nióbio, e aumentar a sua eficiência na geração de espécies oxidantes nos POAs, é através da síntese na presença de outros metais (Rezende *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2017). Um exemplo deste processo é o óxido misto de Cobre (Cu) e Nióbio (Nb) - CuNb_2O_6 , que é formado por estruturas octaédricas de Cu e Nb, ligadas entre si, mas separadas nos seus octaedros (NbO_6 e CuO_6), onde a distância de Cu - Cu permite características ópticas como a fotoativação, o que possibilita seu uso como fotocatalisador (Priyadarshani, Vinitha e Sabari Girisun, 2018).

Encontra-se na literatura duas fases cristalinas para o CuNb_2O_6 , a ortorrômbica e a monoclinica, acredita-se que a temperatura de calcinação do material seja determinante para a obtenção de uma determinada fase em relação a outra. Neste sentido, em calcinações do precursor inicial em temperaturas iguais a 650 °C obtém-se a fase monoclinica, em temperaturas entre 700 e 850 °C forma-se um misto entre as fases monoclinica e ortorrômbica, já em calcinações maiores ou superiores a 900 °C obtém-se a fase ortorrômbica pura, com *band-gap* entre 1,95 e 2,07 eV (Ahmad, Kuo e Mustaqeem, 2022; Kamimura *et al.*, 2018).

O CIF 71606, trata-se do CuNb_2O_6 ortorrômbico com grupo espacial do tipo Pbcn, e os seguintes parâmetros para: $a = 14,103 \text{ \AA}$, $b = 5,609 \text{ \AA}$ e $c = 5,122 \text{ \AA}$. Já o CIF 81046, apresenta os dados para o CuNb_2O_6 monoclinico, com grupo espacial P21/c, com os seguintes parâmetros de cela: $a = 4,999 \text{ \AA}$, $b = 14,156 \text{ \AA}$ e $c = 5,754 \text{ \AA}$, conforme demonstrado na Figura 4a e b, obtido na Base de dados de estruturas cristalinas ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*, onde os octaedros em azul representam os formados pelo Cu e em verde os formados por Nb.

Figura 4 - Ilustração estrutural para o CuNb_2O_6 : (a) monoclinica e (b) ortorrômbica.

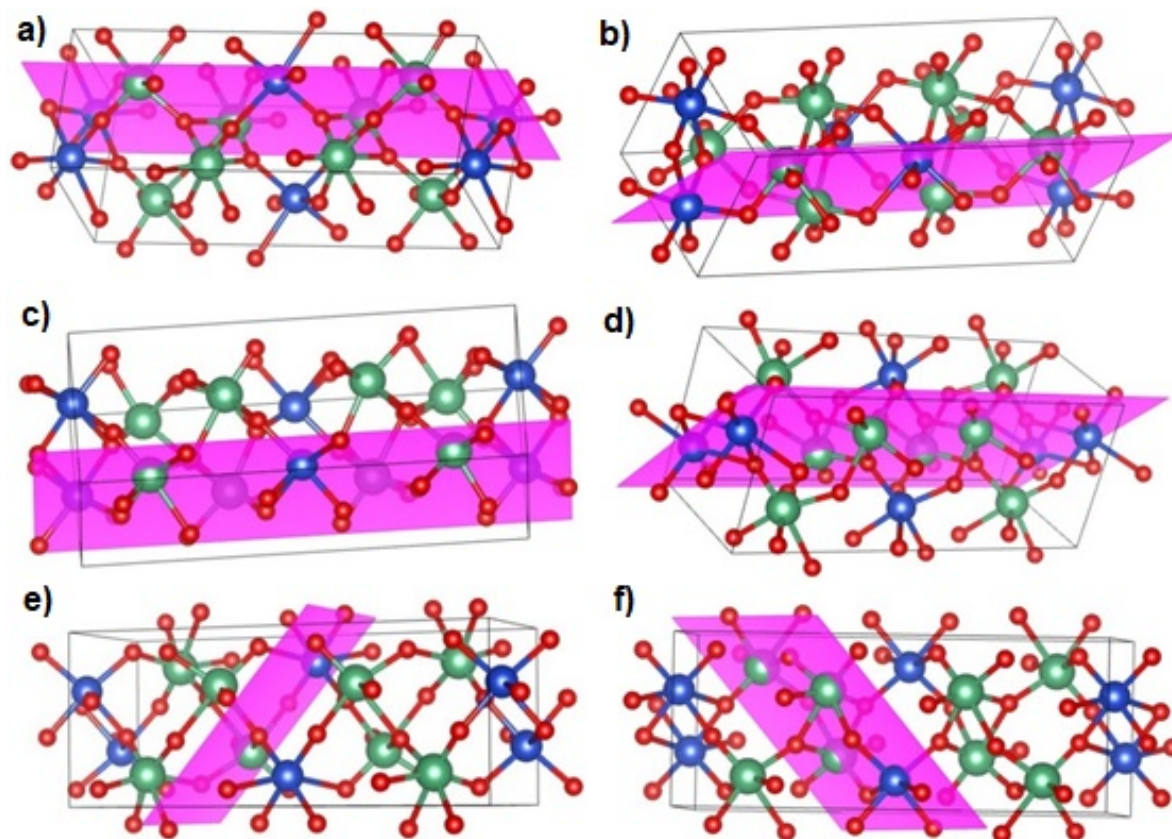


FONTE: Ilustrações desenvolvidas através dos CIF's 81046 e 71606 com o auxílio do software Vesta.

Observa-se na Figura 4b, a coordenação octaédrica distorcida para o cátion metálico de cobre, fenômeno esperado pelo alongamento do poliedro Cu – O, característico do efeito Jahn-Teller especialmente pronunciado no subnível d desse elemento (Kratzheller e Gruehn, 1992). Este fenômeno possibilita considerar ser permitida a transição da absorção d – d, que seria teoricamente proibida pela regra de seleção de Laporte (Kamimura *et al.*, 2018).

A Figura 5 apresenta a ilustração de alguns planos identificados para o composto CuNb_2O_6 , de maneira a possibilitar a visualização e a interação entre os planos e a cela unitária da estrutura química do material.

Figura 5 - Ilustração dos planos: a) (002); b) (02-1); c) (020); d) (022), e) (310); f) (311) presentes na cela unitária do CuNb_2O_6 ortorrômbico.



FONTE: Gerados através do CIF 71606 com auxílio do software Vesta.

Este material possui estudos relacionados na área da óptica e fotocatalise, por apresentar estabilidade térmica e óptica além de um grande coeficiente eletro-óptico (Zhang *et al.*, 2021). Os processos de síntese do CuNb_2O_6 , presentes na literatura são do tipo: sol-gel, onde começa com soluções dos óxidos de Nb e Cu, complexantes orgânicos e com subsequente calcinação (Zhang, Fu e Liu, 2009); estado sólido, com a utilização dos óxidos metálicos e de um líquido solvente para homogeneização seguida de calcinação (Kamimura *et al.*, 2018; Priyadarshani, Vinitha e Sabari Girisun, 2018); e a precipitação (Tang *et al.*, 2019). Mas as rotas de síntese seguem em desenvolvimento, como a síntese pela via de combustão, que apresenta vantagens como o tempo reduzido e baixo consumo de energia, provando ser uma via atrativa no desenvolvimento de materiais (Yeh e Chen, 2011). Esta rota de síntese utiliza uma reação do tipo redox, com sais de íons metálicos como agentes oxidantes e um material orgânico (ureia) como fonte de combustão e agente redutor (Nakagomi *et al.*, 2019).

Os estudos realizados nas vias de síntese dos semicondutores estão direcionados a aplicação do fotocatalisador, a pureza obtida e suas características desejadas (Chen *et al.*, 2020). Para os niobatos de cobre (Cu^{2+} - CuNb_2O_6), por exemplo, um atributo estudado é relacionado ao orbital d parcialmente preenchido (d^9) do cobre, que permite uma atividade fotocatalítica sob a irradiação da luz visível (Kamimura *et al.*, 2018), uma vez que esta compreende aproximadamente 50% da luz solar, ampliando as fontes energéticas capazes de ativar as partículas desta substância (Zhu *et al.*, 2012).

1.3 IMOBILIZAÇÃO DE SEMICONDUCTORES

A fotocatalise heterogênea possui boa eficiência na grande maioria dos estudos realizados, contudo a necessidade de utilização de um semicondutor sólido, implica na utilização de operações como filtração, centrifugação ou sedimentação no final do processo, sendo um empecilho na aplicação destes POAS (Gomes *et al.*, 2022).

O uso de semicondutores nos POAs vem sendo desenvolvido nas últimas décadas, no entanto, a utilização de semicondutores em suspensão dificulta os processos finais, frente a reciclagem, e a reutilização de fotocatalisadores nos tratamentos em escala real. A imobilização destes minimiza os problemas, e ao utilizar a quitosana, os resultados podem apresentar uma melhor eficiência, pois além de reduzir as operações unitárias, a quitosana permite a absorção de ondas de luz visíveis, permitindo a utilização de radiação solar e uma aplicação segura do semicondutor, pois está fixado no substrato (Han *et al.*, 2018; Rizzi *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2009).

Várias matrizes de suporte podem ser utilizadas para imobilizar as partículas de semicondutores como o vidro, a sílica fundida, o carvão ativado, metais entre outros. Contudo alguns critérios devem ser considerados ao definir qual matriz será utilizada como: possibilitar uma aderência entre fotocatalisador e a matriz de suporte, não apresentar degradação do suporte pela reação do fotocatalisador, possibilitar uma elevada área superficial e possuir boa taxa de adsorção das moléculas poluentes (Shan, Ghazi e Rashid, 2010).

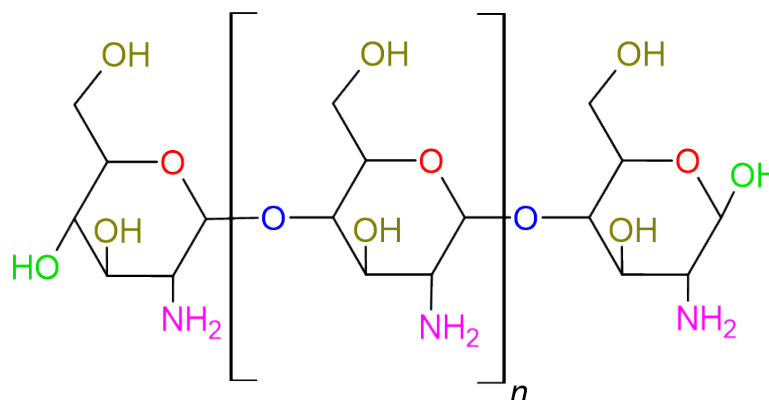
Esta melhoria do processo também pode ser atribuída às interações físicas e químicas que ocorrem entre o elétron do semicondutor e a matriz de imobilização utilizada, o que permite retardar a recombinação da lacuna/elétron gerada nas

reações formadoras das espécies reativas, e assim possibilita um maior tempo de ativação disponível para gerar radicais hidroxila e superóxido (Mohd Adnan, Bao e Muhd Julkapli, 2020).

1.3.1 Quitosana

A quitosana é um biopolímero, polissacarídeo linear, formado por D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina ligadas, obtido a partir da liberação dos grupos acetatos da quitina, que está naturalmente presente nas carapaças de insetos e crustáceos, e foi sintetizado pela primeira vez em 1859 por Rouget. Possui muitos grupos hidroxila e amino com capacidade de formar interações químicas com os semicondutores inorgânicos na sua superfície, além de proporcionar a adsorção de corantes por atração eletroestáticas, conforme demonstrado na Figura 6 (Hamden *et al.*, 2016; Mohd Adnan, Bao e Muhd Julkapli, 2020; Wang e Zhuang, 2022).

Figura 6 - Estrutura química da quitosana.



Fonte: Imagem desenvolvida com o auxílio do software ChemSketch.

Comercialmente a quitosana possui uma estrutura semicristalina, que depende diretamente da estrutura da quitina inicial, e do grau de desacetilação. É uma substância insolúvel em água, em soluções alcalinas e em ácidos inorgânicos diluídos, porém possui solubilidade em ácido clorídrico e nítrico diluído e na maioria dos ácidos orgânicos. Sua solubilidade é afetada pelo grau de desacetilação e sua massa molecular, fatores estes que também interferem na viscosidade das soluções de quitosana juntamente com a sua concentração, o solvente utilizado e a temperatura (Mallik *et al.*, 2022; Wang e Zhuang, 2022).

Pode-se obter variadas formas de aplicação para a quitosana como membranas, fibras, géis entre outros, o que facilita a sua utilização de diversas maneiras nos POAs. A imobilização utilizando este tipo de material suporte, permite a facilidade de recuperação e reutilização. Além de adsorver e concentrar as moléculas de poluentes para degradação, pelos fotocatalisadores através das espécies reativas geradas (Mohd Adnan, Bao e Muhd Julkapli, 2020; Wang e Zhuang, 2022). Soma-se a estes benefícios a redução de operações unitárias em futuras estações de tratamento (filtração), e a absorção de ondas de luz visíveis pela quitosana, que permite a utilização de radiação solar na ativação das partículas de semicondutor com uma aplicação segura devido a fixação no polímero (Han *et al.*, 2018; Rizzi *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2009).

Além disto, a quitosana proporciona algumas outras características que podem ser benéficas a sua utilização nestes processos como: ser quimicamente estável, não possuir toxicidade, apresentar biocompatibilidade e propriedades quelantes devido aos grupos amina e hidroxila, propriedades de forte aderência no desenvolvimento de filmes, possuir baixo custo de produção, permitir alterações/modificações química e físicas e possuir propriedades hidrofílicas (Mohd Adnan, Bao e Muhd Julkapli, 2020).

CAPÍTULO 2 – SÍNTESE DE CuNb_2O_6 ORTORRÔMBICO PELO MÉTODO DE AUTOCOMBUSTÃO, IMOBILIZAÇÃO EM MEMBRANA DE QUITOSANA E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA OTIMIZADA COM LUZ VISÍVEL NA DEGRADAÇÃO DE AZO CORANTE

2.1 INTRODUÇÃO

O corante alimentar amarelo Tartrazina (TY) é um exemplo de Azo corante, amplamente utilizado pela indústria. Esta substância possui capacidades nocivas para a saúde humana e animal (Nada *et al.*, 2018; Popadić *et al.*, 2021; Santos, dos *et al.*, 2014). Desta forma, considerando que aproximadamente 15% deste corante, com baixa oxidação convencional e biodegradabilidade, permaneça nos efluentes industriais, é necessário o desenvolvimento de tecnologias alternativas para a sua degradação (Nada *et al.*, 2018).

Entre as tecnologias em estudos, a fotocatalise heterogênea caracteriza-se como uma abordagem promissora na degradação de compostos orgânicos, com a utilização de semicondutores ativados (Souza *et al.*, 2021). A fonte de ativação destes fotocatalisadores, geralmente é a radiação ultravioleta ($E \geq 3,0$ eV), mas a síntese de semicondutores, com o objetivo de reduzir o Band-Gap ($BG < 3,0$ eV), é uma alternativa para a utilização de radiação visível na ativação destas partículas (LI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2019; REZENDE *et al.*, 2012; SKINNER *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2017). Um exemplo de material com $BG < 3,0$ eV é o CuNb_2O_6 , que possui o orbital d parcialmente preenchido (d^9), o que permite atividade fotocatalítica na irradiação de luz visível (Kamimura *et al.*, 2018; Priyadarshani, Vinitha e Sabari Girisun, 2018).

O desenvolvimento de fotocatalisadores vem, ano após ano crescendo, e consigo as rotas de síntese tem sido objetos de estudos, entre as diversas rotas de síntese, a síntese pela rota de autocombustão, se destaca por apresentar vantagens como tempo reduzido e baixo consumo de energia, mostrando-se uma rota atraente no desenvolvimento de materiais (Yeh e Chen, 2011).

Um ponto para se considerar na fotocatalise heterogênea é a utilização de fotocatalisadores em suspensão, contudo a imobilização pode ser uma alternativa para reduzir esta problemática, e ao utilizar a quitosana como matriz imobilizante, vários benefícios podem ser somados aos POAs utilizado no processo, como maior

absorção da radiação visível, maior adsorção das moléculas orgânicas o que permite uma interação com os fotocatalisadores mais concentradas, e reduções nos processos unitários posteriores (Han *et al.*, 2018; Rizzi *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2009).

Este capítulo apresenta a síntese do fotocatalisador CuNb_2O_6 na fase cristalina ortorrômbica com característica de atuar como fotocatalisador (Kamimura *et al.*, 2018), pelo método de autocombustão, e a sua imobilização em membrana polimérica de quitosana, com estudos em atividade fotocatalítica na degradação do corante TY em condições otimizadas sob radiação visível, como uma tecnologia promissora no desenvolvimento de metodologias no tratamento desta substância.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o fotocatalisador (CuNb_2O_6) na fase cristalina ortorrômbica, pela rota de autocombustão.
- Caracterizar e verificar a pureza do fotocatalisador sintetizado pelas técnicas de: Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia de Reflectância Difusa e Cálculos de Band-Gap, Potencial Zeta, Ponto de Carga Zero (PCZ) e Fisiossorção de Nitrogênio (BET e BJH).
 - Imobilizar o fotocatalisador em membrana de quitosana.
 - Caracterizar o material imobilizado pelas técnicas de: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Reflectância Difusa e Cálculos de Band-Gap.
 - Avaliar a eficiência do fotocatalisador imobilizado na membrana, com ativação de radiação visível, para a degradação do corante amarelo Tartrazina sob condições otimizadas via planejamento experimental do tipo matriz Doehlert.
 - Realizar através de métodos analíticos o controle de espécies químicas derivadas do processo.
 - Realizar o estudo cinético da reação fotocatalítica.
 - Propor um mecanismo de degradação no processo em estudo.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Materiais

Nitrato de Cobre II $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%); Oxalato amoniacal de nióbio $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, 99,9%); Ureia $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Dinâmica, 99%); Quitosana (Êxodo, 93%); Ácido acético $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Neon, 99,8%); Hidróxido de sódio $(\text{NaOH}$, Neon, 97%); Ácido Clorídrico $(\text{HCl}$ Dinâmica, 36,5%); Corante amarelo Tartrazina; EDTA sal dissódico $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Êxodo, 99%); Ácido ascórbico-L $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Êxodo, 99%); Álcool Isopropílico $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Êxodo, 99,5%).

2.3.2 Síntese do CuNb_2O_6 Ortorrômbico

Realizou-se a síntese do CuNb_2O_6 através da rota de autocombustão, conforme metodologia adaptada de Cubas e colaboradores (2020). Utilizou-se 10 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 20 mmol de $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$, 30 mmol de ureia e 50 mL de água ultrapura. Homogeneizou-se em um béquer borosilicato sob agitação magnética e aquecimento (90 °C) até redução de $\frac{3}{4}$ do volume total. Após transferiu-se o recipiente para o forno mufla pré-aquecido a 300 °C por 30 minutos com completa autoignição da mistura, conclui-se esta etapa com a interrupção da liberação gasosa e formação de uma amostra sólida. Com o resfriamento da amostra, realizou-se a maceração em almofariz de ágata e obteve-se o pó. Transferiu-se este para um cadinho e calcinou-se por 2 horas a uma temperatura de 900 °C, em uma rampa igual a 10 °C/min de aquecimento e resfriamento.

2.3.3 Imobilização do CuNb_2O_6 em Membrana a Base de Quitosana

Realizou-se a imobilização do material sintetizado em membranas poliméricas a base de quitosana através da metodologia de casting (evaporação do solvente), conforme adaptação das metodologias desenvolvidas por Backes (2016); Lupatini (2016); Paula (2017) e Zhong; Song; Li (2011). Primeiramente preparou-se a solução

de quitosana 2% (m/V), com a adição de 2 gramas de quitosana em 100 mL de ácido acético 1% (V/V) a 50 °C, agitou-se por 2 horas até total solubilização.

Transferiu-se 30 mL da solução de quitosana para um béquer, adicionou-se a massa desejada de CuNb_2O_6 e agitou-se magneticamente por 30 minutos. Após transferiu-se a mistura quitosana/ CuNb_2O_6 para uma placa de petri de poliestireno com diâmetro de 10 cm, colocou-se para evaporar o solvente em estufa a 50 °C por 24 horas.

Como o solvente utilizado é uma solução de ácido acético, após a formação da membrana realizou-se a sua neutralização. Desta forma, submergiu-se a membrana em 15 mL de NaOH 0,2 mol L⁻¹ por 30 minutos, na sequência lavou-se a mesma até total eliminação da solução básica, verificada pelo pH neutro da solução de lavagem e deixou-se secar.

2.3.4 Caracterização Química, Estrutural e Morfológica do CuNb_2O_6 Livre e Imobilizado

Realizou-se as caracterizações do CuNb_2O_6 sintetizado e de sua imobilização em membrana de quitosana (quitosana/ CuNb_2O_6 – em pó obtido por trituração) através das técnicas descritas na sequência. As análises de caracterização foram realizadas nas dependências do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU/PROPEP) e no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos e Tratamento de Resíduos (GDMIT) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Os ensaios fotocatalíticos foram desenvolvidos no Laboratório do Grupo de Pesquisa em Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos e Tratamento de Resíduos- GDMIT da UEPG.

2.3.4.1 Difratometria de raios X (DRX)

Com a finalidade de identificar, verificar a pureza e as fases cristalinas submeteu-se as amostras a análise de Difratometria de raios X. Obteve-se os difratogramas por meio de um difratômetro Rigaku modelo Ultimate IV. Utilizou-se as seguintes condições experimentais para esta análise: radiação Cu K α operado a 40 kV e 30 mA, varredura contínua, com passo de 0,02°, velocidade de 1° por minuto e o ângulo de varredura de 3° a 110°.

2.3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Com o objetivo de analisar as modificações químicas ocorridas submeteu-se as amostras a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo IR Prestige 21 na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, com número de scans igual a 64 e com resolução de 4 cm^{-1} . Para esta análise utilizou-se o material em pó na forma de pastilhas de KBr.

2.3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

Submeteu-se as amostras a análise de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV-FEG) no modelo Mira 3 da Tescan acoplado a um espectroscópio por dispersão de energia de raios X (EDS). Esta caracterização permite verificar a morfologia das partículas e uma microanálise qualitativa da composição química além da distribuição destes elementos identificados. Obteve-se as imagens com ampliações de 5×10^3 , 10×10^3 e 20×10^3 vezes, com uma energia do feixe igual a 15 kV e o recobrimento das amostras com uma liga de Au/Pb.

2.3.4.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Submeteu-se as amostras a análise de FRX no formato de pastilha de 30 mm sem utilizar ligante. Obteve-se estes resultados por dispersão do comprimento de onda sequencial no equipamento da Philips/Panalytical modelo PW 2400, com fonte de raios X (tubo) de Rh e potência de 3 kW.

2.3.4.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de reflectância difusa e cálculos de *band-gap*

Realizou-se a reflectância difusa para determinar a energia de *band-gap*, do material sintetizado e imobilizado, com um espectrofotômetro Cary 50 da Varian, com o uso de um acessório de fibra óptica para análise de amostras sólidas. Com os dados obtidos na reflectância e com o auxílio de métodos matemáticos, pode-se prever a

energia de *band-gap* do fotocatalisador livre e imobilizado, onde utilizou-se o método do coeficiente de absorção (Tauc Plot), pela equação de Wood e Tauc, conforme demonstrado na Equação 5 (SANTOS, 2016):

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (5)$$

Onde:

α – Coeficiente de absorção próximo à borda de absorção;

A – Constante de proporcionalidade;

h – Constante de Planck;

ν – Frequência da luz;

E_g – Energia de Band gap;

n – valor associado ao tipo de transição;

Ao reorganizar a Equação 5, obtém-se a equação 6:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

Desta forma ao plotar o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/n} \times (h\nu)$, e igualando a zero o valor de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ na Equação 6, temos que $h\nu = E_g$, logo quando se extrapola em linha reta perpendicular a curva e zera o eixo da ordenada, obtém-se o valor de *band gap* no eixo das abscissas.

2.3.4.6 Análise de fisiossorção de N₂

Determinou-se através das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K, a área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Langmuir, a distribuição do tamanho dos poros e o volume dos poros pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), com a utilização do equipamento Quantachrome Instruments – Novatouch TM.

2.3.4.7 Potencial zeta (PZ)

Realizou-se a análise de Potencial Zeta para verificar as cargas superficiais existentes no semicondutor perante a variação de pH do meio, o que possibilita determinar o pH do ponto isoelétrico. Preparou-se onze suspensões de 0,05 gramas do material em 5 mL de água ultrapura, cada suspensão com um pH variando de 2 a 12, ajustado por soluções de NaOH e HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Utilizou-se para a análise o equipamento Zetasizer Nano Zs90 da Malvern.

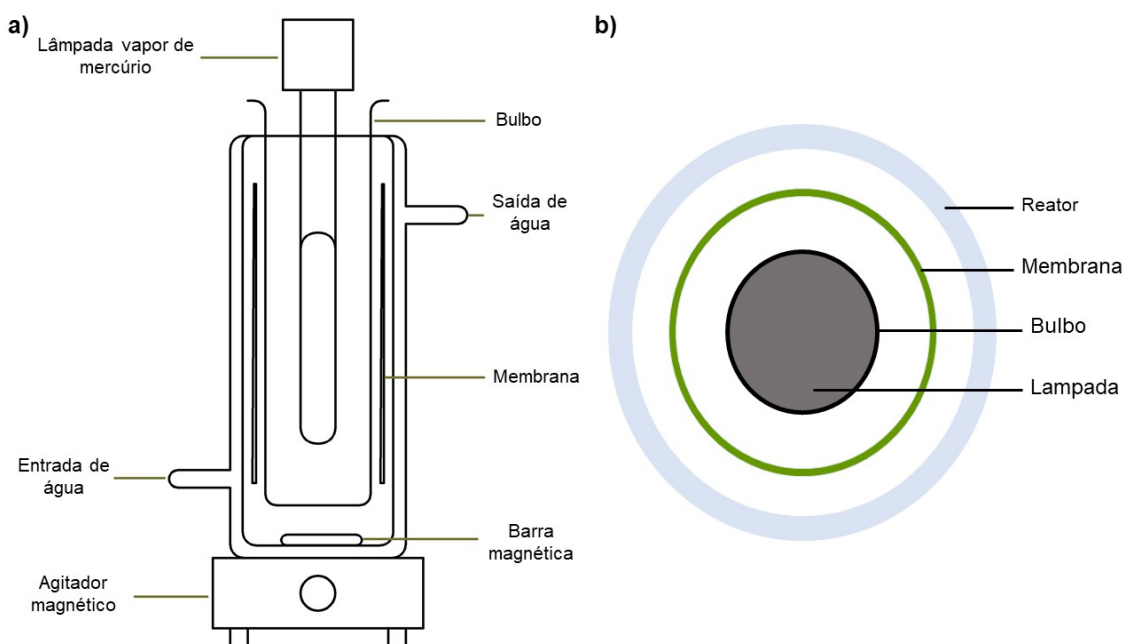
2.3.4.8 Ponto de carga zero (PCZ)

Realizou-se a determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) através da dispersão de 0,05 g de material em 5 mL de água ultrapura com diferentes valores iniciais de pH que variaram de 2 a 12, ajustados com soluções de NaOH e HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Manteve-se as dispersões em repouso por 24h. Após este período de repouso, verificou-se o pH final, utilizando-se um pHmetro convencional de bancada. O PCZ é determinado pela variação do pH (pH final – pH inicial) em relação ao meio inicial (CUBAS, 2020).

2.3.5 Ação Fotocatalítica do CuNb_2O_6 Imobilizado na Degradação do Corante TY

A degradação fotocatalítica foi conduzida com uma concentração de 50 mg L^{-1} de TY, em um reator com capacidade de 160 mL de solução, equipado com um sistema de arrefecimento, agitação magnética e radiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, de baixa pressão. Conforme demonstrado nas Figuras 7a e b.

Figura 7 - Representação do reator fotoquímico de bancada com lâmpada de vapor de mercúrio: a) vista frontal; b) Vista superior.



Fonte: O Autor.

Observa-se na Figura 7a, que a lâmpada se encontra submersa na solução do corante, protegida por um bulbo de vidro. Na Figura 7b, observa-se a disposição da membrana (em verde) com 10 cm de diâmetro do material quitosana/ CuNb_2O_6 , que envolve o bulbo com a massa do fotocatalisador desejada.

Aplicou-se um estudo de planejamento experimental do tipo matriz Doehlert em triplicata no ponto central, onde estudou-se as variáveis do pH reacional e da concentração de fotocatalisador imobilizado, com auxílio do software Statistica. Este modelo de planejamento forma um hexágono que permite a análise superficial dos fatores realizados com o auxílio de ferramentas estatísticas.

Após obter as condições otimizadas foram realizados estudos de fotólise, adsorção, cinética, reuso do material e espécies reativas, conforme descrito nos próximos itens.

2.3.6 Estudo da Fotólise, Adsorção, Cinética e Reuso da Membrana

Na fotólise realizou-se o procedimento de degradação em condições otimizadas de pH, sem a presença da membrana, apenas sob a ação da radiação visível oriunda da lâmpada. Já na adsorção, o procedimento foi conduzido em

condições otimizadas de pH e concentração do CuNb_2O_6 imobilizado sem a ação da radiação, apenas com a ação da membrana na solução de corante.

No estudo cinético utilizou-se o modelo de Langmuir – Hinshelwood, para determinar a ordem da reação envolvida (ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem ou segunda ordem). Desta forma, coletou-se alíquotas das degradações em condições otimizadas em tempos determinados. E com este modelo permite-se relacionar a absorbância (A) em comprimento de onda específico com o tempo (t) de reação. Desta forma a linearidade entre correlação de A e t determina a ordem da reação. Quando A em função de t for linear caracteriza-se uma reação de ordem zero; quando $\ln A$ em função de t apresentar linearidade trata-se de uma reação de primeira ordem; quando a reação representa um modelo de pseudo-primeira ordem a relação entre $\ln[A/A_0]$ em função de t é linear; já uma reação de segunda ordem a relação $1/A$ em função de t é linear. Destaca-se que a linearidade é definida pelo maior coeficiente de correlação (R^2) entre as retas, que apresenta uma equação onde o coeficiente de inclinação representa a constante de velocidade ($k = \text{min}^{-1}$) da reação.

A avaliação do reuso da membrana, foi conduzida em condições otimizadas de pH e concentração do fotocatalisador. Em tempos pré-determinados foram coletadas alíquotas e após o tratamento foi retirada a solução restante e adicionada um novo volume da solução do corante, e iniciava-se uma nova batelada do tratamento com a mesma membrana sem nenhum tratamento prévio em sua superfície.

2.3.7 Estudo das Espécies Ativas no Meio Reacional

As reações de fotocatalise apresentam espécies reativas que promovem a degradação do corante. De maneira a identificar a ação destas espécies utilizou-se alguns reagentes inibitórios de seus efeitos como: o ácido ascórbico (AAS; 5 mmol L^{-1}) com potencial de inibir a ação do radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), o álcool isopropílico (AIP; 5 mmol L^{-1}) para inibir a ação do radical hidroxila ($\text{HO}^{\cdot}$) e o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA; 5 mmol L^{-1}) para inibir a ação da lacuna (h^+). Adicionou-se os inibidores junto à solução de corante no início da reação, e avaliou-se a eficiência da degradação em sua presença de forma individual.

2.3.8 Estudos de Dessorção de Corante Adsorvido na Membrana

Sabe-se que a membrana de quitosana apresenta um potencial de adsorção de substâncias, desta forma realizou-se estudos de dessorção dos contaminantes analisados, através da inversão de cargas do composto polimérico ocasionados ao submeter a membrana em pH alcalino. Para isto, secou-se a membrana no escuro, e em seguida deixou-se sob agitação em mesa agitadora orbital para frascos de erlenmeyer por 30 minutos em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹, com um volume igual ao da solução utilizada na degradação. Após este procedimento, submeteu-se a solução obtida a análise de UV-Vis para verificar a dessorção do corante.

2.3.9 Controle Analítico

2.3.9.1 Espectroscopia de UV-Vis

As amostras coletadas foram submetidas a um monitoramento espectroscópico de UV-Vis, de maneira a verificar a degradação em comprimentos de ondas específicos de substâncias aromáticas (260 nm) e substâncias cromóforas (430 nm). Esta análise foi realizada no espectrofotômetro Cary 50 da Varian, com varredura de 200 a 800 nm. Utilizou-se a Equação 7, para determinar o percentual de redução de cada pico em estudo:

$$\% \text{ de redução dos picos} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (7)$$

A₀ trata-se da absorbância inicial no comprimento de onda em análise; A é a absorbância no final da reação no mesmo comprimento de onda em análise.

2.3.9.2 Análise de carbono orgânico total

Realizou-se a análise de carbono orgânico total dos experimentos com um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu TOC-L CSH, em uma faixa de análise de 0 a 200 mg L⁻¹ e R² = 0,999.

2.3.9.3 Determinação de aminas aromáticas

Considerando que os azo corantes ($N = N$), podem apresentar como principais produtos intermediários as aminas aromáticas, realizou-se a quantificação destas substâncias com auxílio do ácido sulfanílico como molécula padrão (Pinheiro, Touraud e Thomas, 2004). A determinação foi realizada pelo método espectroscópico baseado em Pielesz e colaboradores (2002). A reação consiste na diazotização da amina padrão com α -naftol. Realizou-se a curva analítica na faixa linear de 0,5 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, com coeficiente de determinação de 0,999. As absorbâncias foram medidas no comprimento de onda igual a 520 nm. Com LD igual a 0,00194 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ igual a 0,00758 $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.3.9.4 Determinação de fenóis totais

A determinação de fenóis foi realizada com o método do reativo de Folin & Ciocalteu (Merk), onde utilizou-se uma solução estoque de 100 mg L^{-1} de fenol, que se preparou as diluições necessárias de 0,25 a 50 mg L^{-1} , e a solução tampão de carbonato de sódio com tartarato de sódio. Obteve-se as absorbâncias no espectrofotômetro em um comprimento de onda igual a 700 nm. A curva analítica utilizada apresentou coeficiente de determinação igual a 0,999. Com LD igual a 0,115 mg L^{-1} e LQ igual a 0,384 mg L^{-1} .

2.3.9.5 Absorção atômica

Realizou-se a análise de absorção atômica dos experimentos no Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) (Varian, AA 240Z), acoplado a um corretor Zeeman para correção de fundo e um auto-amostrador PSD 120. Utilizou-se como gás inerte o argônio com uma vazão de 0,3 L min^{-1} , tubos de grafite pirolíticos para determinação traço do metal Cu e lâmpadas de cátodo oco (Varian). Realizou-se uma curva de calibração de 0 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, com $R^2 = 0,999$.

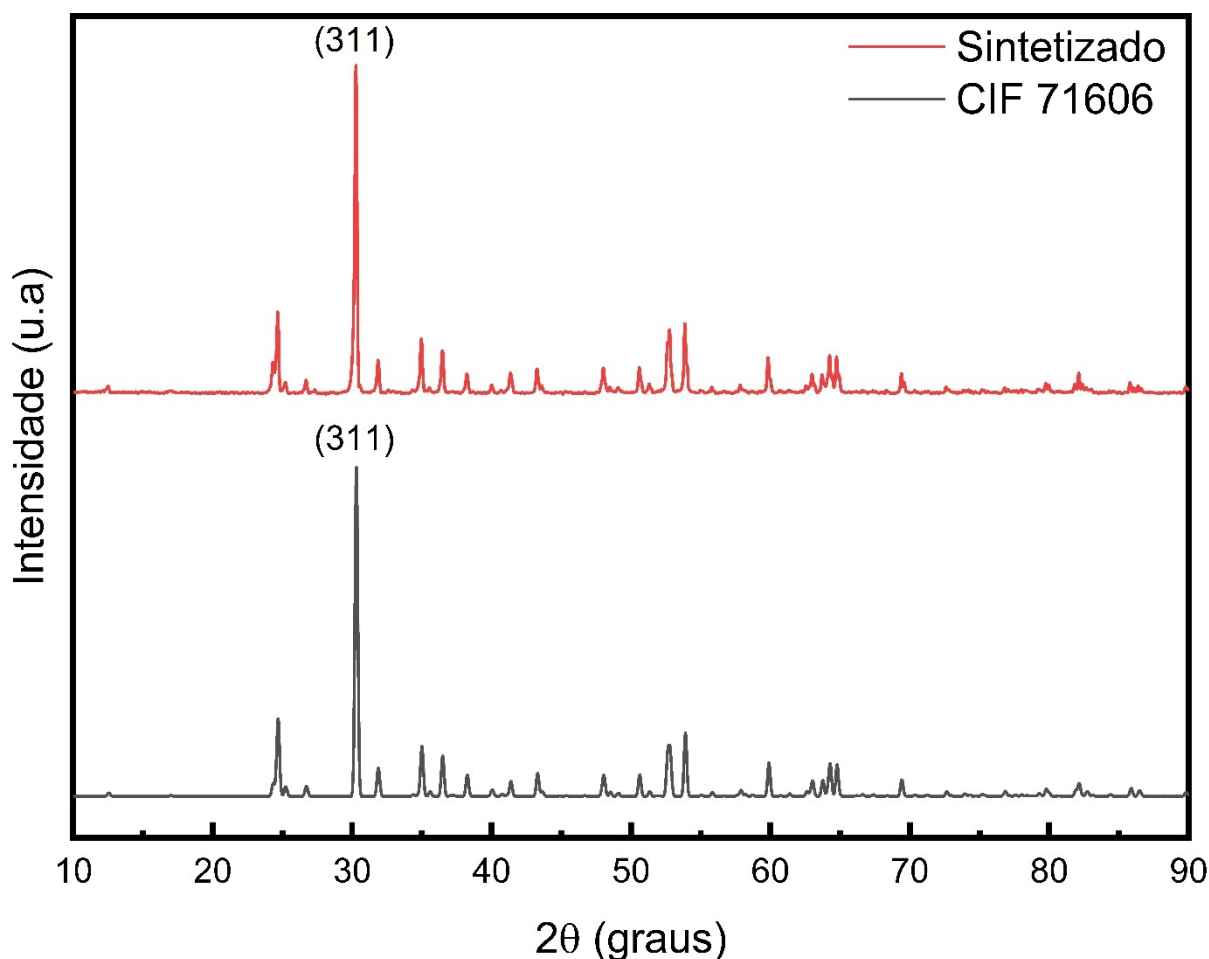
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Caracterização do CuNb_2O_6 Livre e Imobilizado em Membrana Polimérica a Base de Quitosana

Apresenta-se neste item, os resultados obtidos nas análises de caracterização do material sintetizado de CuNb_2O_6 na formação cristalina do tipo ortorrômbica, pela rota de autocombustão. Também são apresentadas as caracterizações realizadas para o material imobilizado quitosana/ CuNb_2O_6 , processo realizado pela metodologia de *casting*.

2.4.1.1 Cristalinidade e pureza

Definir a cristalinidade e pureza do material sintetizado é de grande importância, pois visa validar o desenvolvimento da rota de síntese proposta. Após realizada a síntese com oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$ e nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, como materiais precursores, realizou-se a caracterização por DRX, com isto pode-se identificar o material, verificar sua fase cristalina e analisar a sua pureza. Através de uma pesquisa dos elementos constituintes, Nióbio (Nb), Cobre (Cu) e Oxigênio (O), da amostra sintetizada junto a base *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), encontrou-se o difratograma referente ao CIF 71606, com grande afinidade dos picos referentes a amostra sintetizada de CuNb_2O_6 , conforme demonstrado na Figura 8.

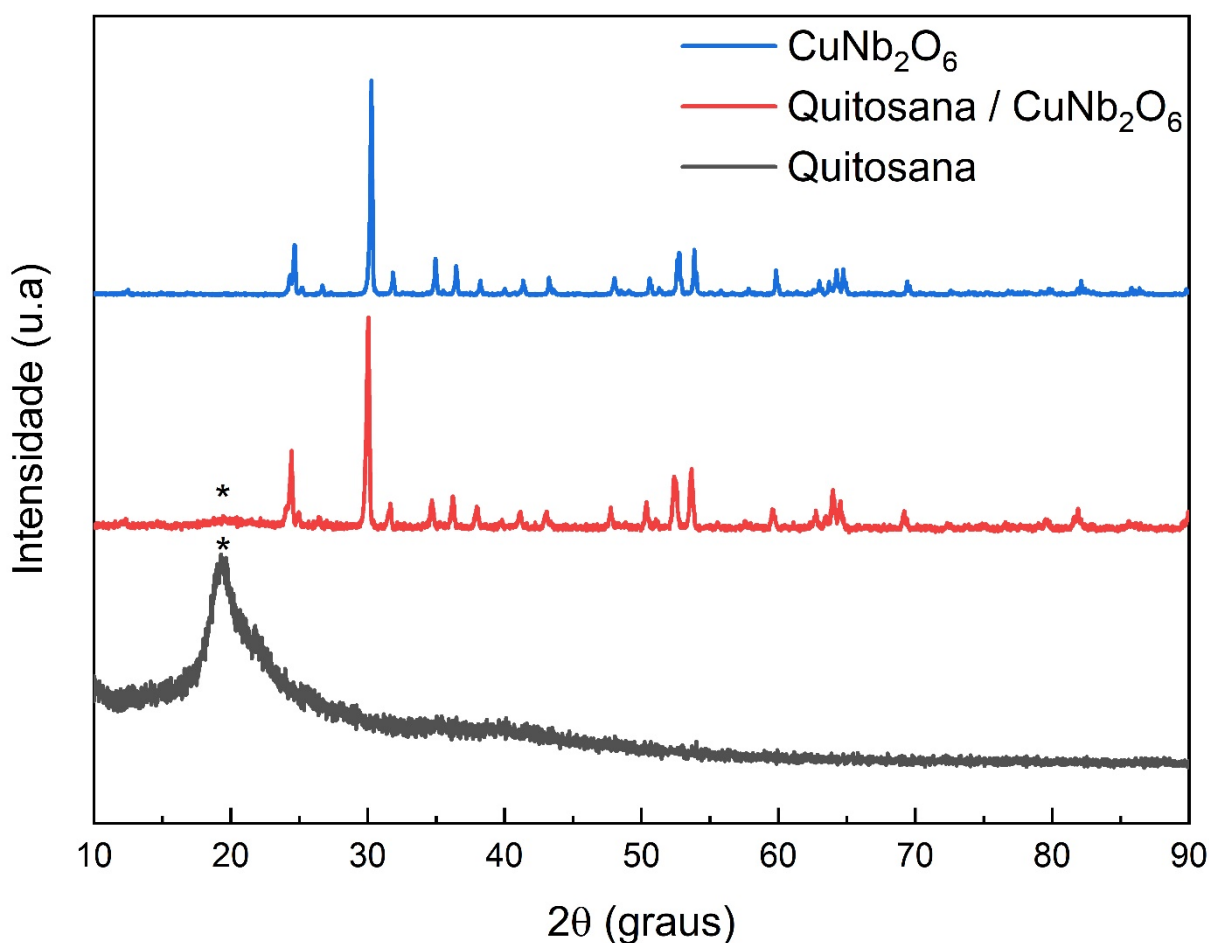
Figura 8 - Difratomogramas de raios X para a CuNb_2O_6 e o CIF 71606.

Fonte: O Autor.

Ao analisar a Figura 8, evidencia-se que a amostra sintetizada se trata da substância CuNb_2O_6 , conforme o CIF 71606 que corrobora com a identificação do material. A sua cristalografia é verificada com o pico correspondente em 2θ igual a $30,3^\circ$ com alta intensidade, que é característico do CuNb_2O_6 na fase ortorrômbica e refere-se ao plano (311). A inexistência de picos simultâneos característicos da fase monoclinica em 2θ igual a $29,9^\circ$ e $30,5^\circ$ comprovam a pureza do material (Priyadarshani, Vinitha e Sabari Girisun, 2018). Desta forma, obteve-se um material com alto grau de pureza, com um sistema cristalográfico do tipo ortorrômbico, e uma estrutura do tipo columbita.

Com o intuito de verificar a imobilização do CuNb_2O_6 na membrana de quitosana, realizou-se esta análise na membrana, com e sem o CuNb_2O_6 , conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9 - Difratomogramas de raios X das membranas de quitosana com e sem CuNb_2O_6 .



Fonte: O Autor.

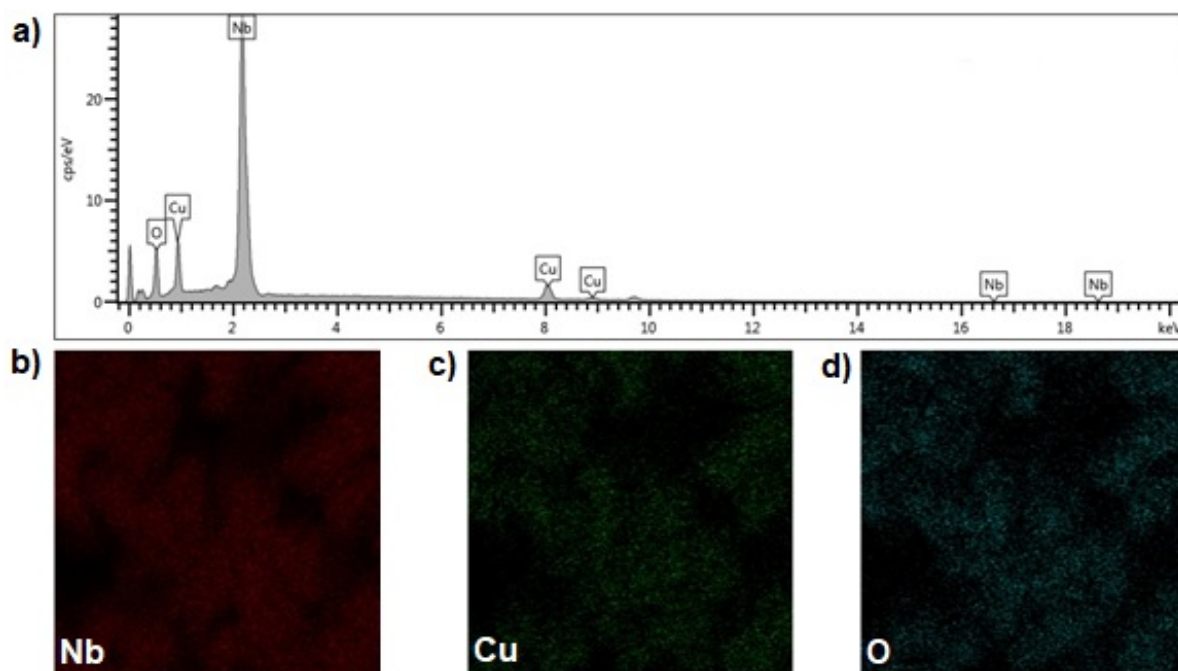
Observa-se na Figura 9, que a membrana constituída de quitosana pura apresenta um amplo pico em 2θ igual a $19,3^\circ$ característico da estrutura semicristalina deste material (Sun, Wu e Chen, 2016). Ao analisar a membrana formada na presença do fotocatalisador, constata-se a existência dos picos referente ao material inorgânico, e a presença de uma pequena alteração da linha base na região da quitosana (*), inexistente na amostra do material CuNb_2O_6 puro.

2.4.1.2 Análise morfológica e espectroscópica

Ao analisar as imagens e os resultados da espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), presente na Figura 10a, observa-se a pureza do material, uma vez que, apenas os elementos constituintes da amostra foram detectados (Cu, Nb e O). Os dados obtidos pela análise de FRX corroboram o elevado grau de pureza observado no EDS, com uma composição de 99,9% dos óxidos de Cu e Nb,

constituintes da amostra. Comprova-se também através da Figura 10b, c, d a homogeneidade da distribuição atômica dos elementos constituintes da amostra.

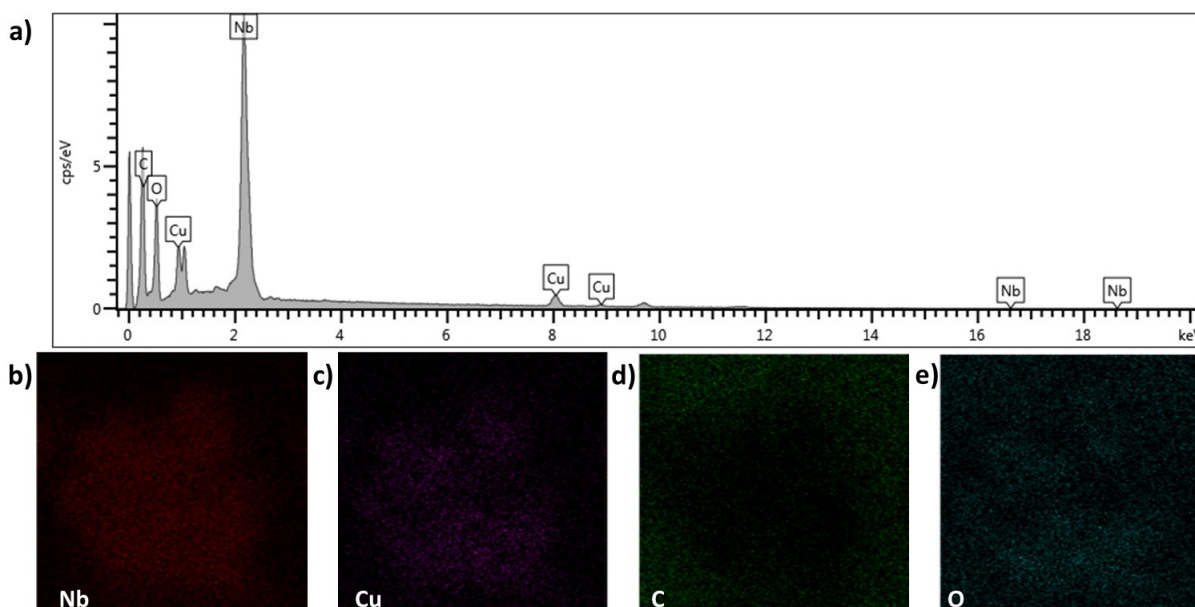
Figura 10 - Imagens de EDS para CuNb_2O_6 sintetizado: (a) Elementos químicos identificados na amostra; e as distribuição dos elementos: (b) Nióbio; (c) Cobre; (d) Oxigênio.



Fonte: O Autor.

Ao realizar a análise das imagens de EDS da membrana com CuNb_2O_6 , constatou-se a presença atômica do Carbono (C) – Figura 11a, principal constituinte da quitosana, além de uma distribuição em conformidade com a imobilização realizada, conforme apresentado na Figura 11b, c, d, e.

Figura 11 - Imagens de EDS para CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana: (a) Elementos químicos identificados na membrana quitosana/ CuNb_2O_6 ; (b) Nióbio; (c) Cobre; (d) Carbono; (e) Oxigênio.

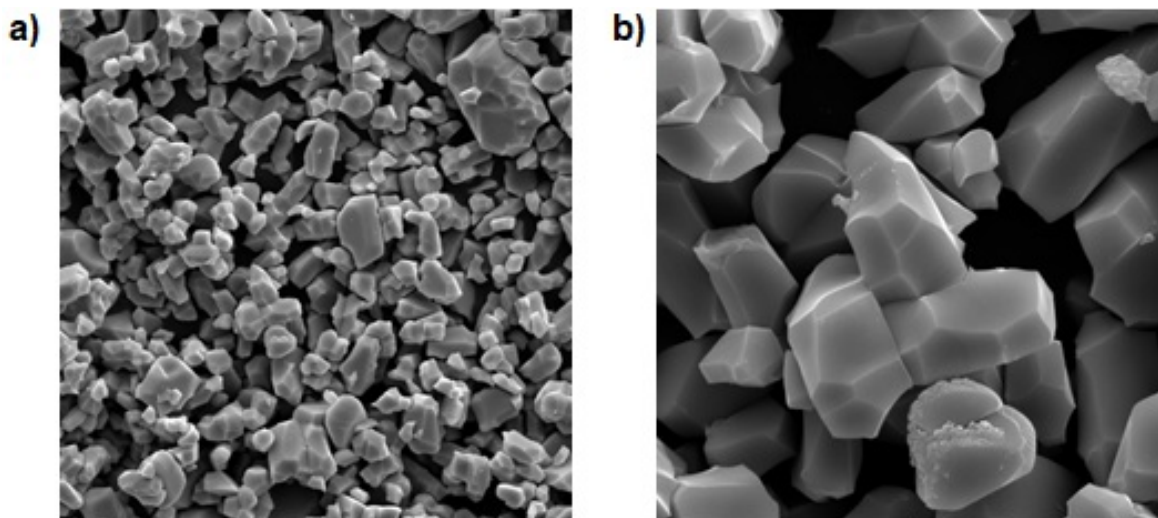


Fonte: O Autor.

Verifica-se na Figura acima exatamente a região ocupada pelos elementos Nióbio (Figura 11b) e Cobre (Figura 11c), e a sua volta ocupada pelo Carbono (Figura 11d). Considerando que o Oxigênio se apresenta no CuNb_2O_6 e na composição da membrana, sua distribuição é de maneira homogênea como apresentado na Figura 11e. Esta forma de imobilização possibilita uma maior interação e simbiose entre as fases orgânica e inorgânica, pois interagem entre si, efeito dificilmente observado quando se realiza a imobilização por camadas sobrepostas, onde a ação de uma fase é limitada pela substância que se encontra na camada mais externa (Hamden *et al.*, 2016).

Com a análise morfológica realizada em um Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG), pode-se verificar a conformação e homogeneidade das partículas formadas. Visualiza-se nas imagens de FEG presentes na Figura 12a, b a morfologia do material, além do alto grau de configurações cristalográficas e uma homogeneidade das partículas da amostra, com partículas grandes obtidas pelo seu crescimento a altas temperaturas (Kamimura *et al.*, 2018).

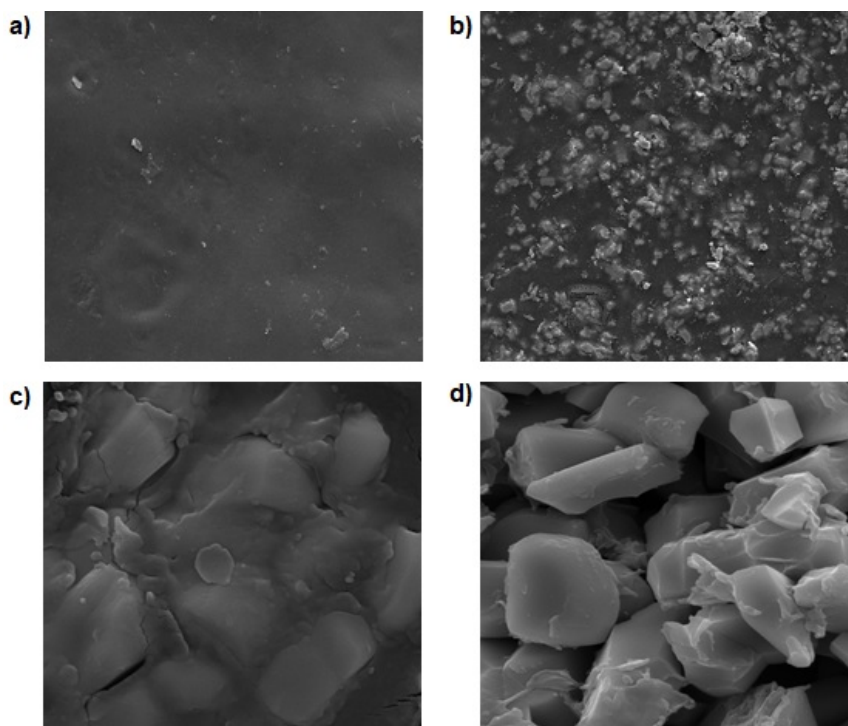
Figura 12 - Imagens de FEG para CuNb_2O_6 sintetizado com aumento de: (a) 5000 vezes; (b) 20000 vezes.



Fonte: O Autor.

A Figura 13, apresenta as imagens de FEG para o material imobilizado na membrana de quitosana.

Figura 13 - Imagens de MEV-FEG para: (a) membrana de quitosana com aumento de 1000 vezes; (b) CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana com aumento de 1000 vezes; (c) CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana com aumento de 20000 vezes; (d) CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana com aumento de 20000 vezes.

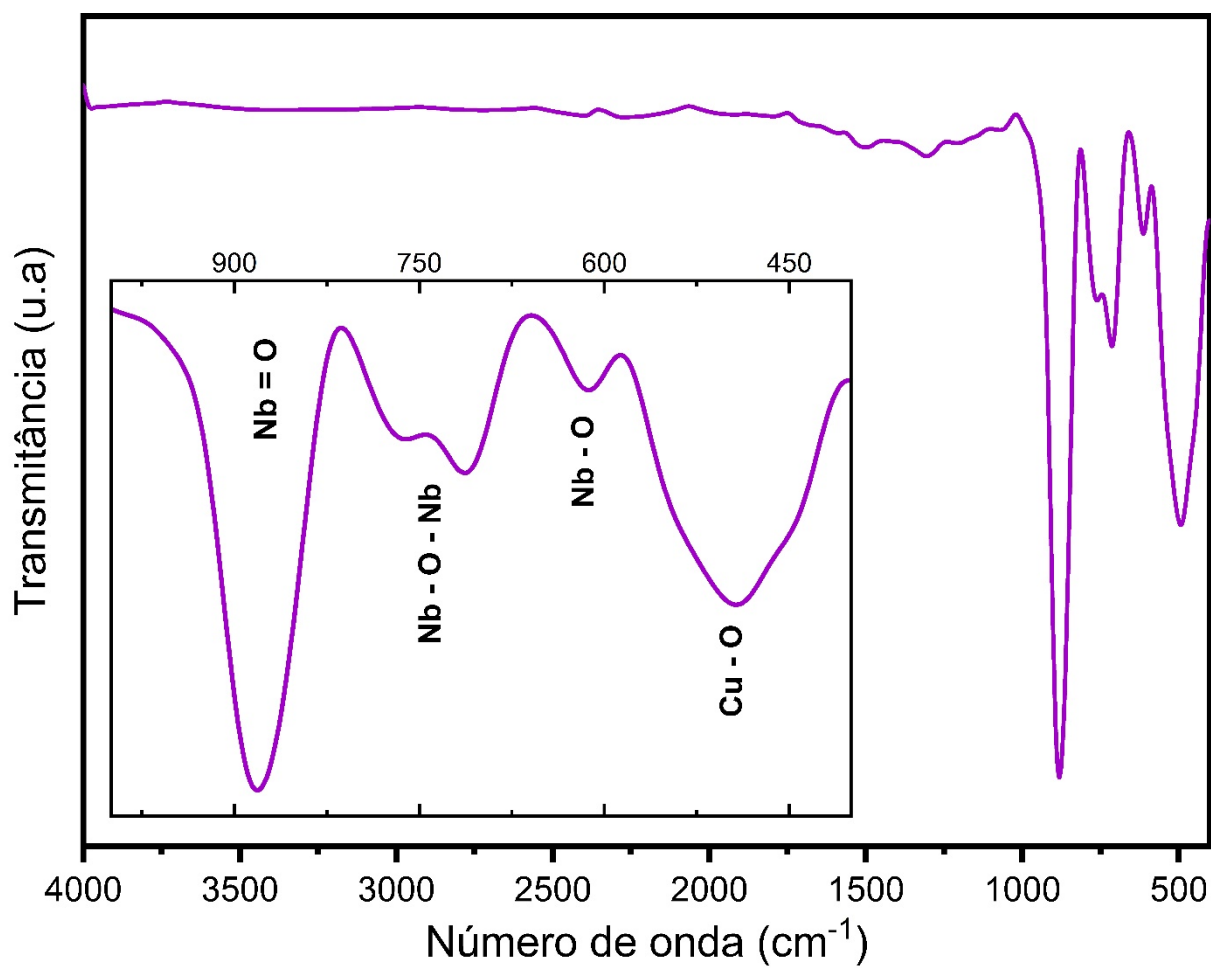


Fonte: O Autor.

Observa-se na Figura 13a a imagem da membrana de quitosana onde apresenta-se uma superfície lisa sem presença de qualquer partícula. Já na Figura 13b, verifica-se uma grande presença de partículas referente ao CuNb_2O_6 , dispersas ao longo da membrana, com uma distribuição muito semelhante a outros óxidos inorgânicos incorporados em filmes de matriz polimérica (Han *et al.*, 2018). A Figura 13c e a Figura 13d, representam a imagem em dois pontos distintos da membrana com o material em um aumento de 20000 vezes. Na Figura 13c, observa-se as partículas de CuNb_2O_6 recobertos pela matéria orgânica, enquanto na Figura 13d, verifica-se as partículas na superfície da matéria orgânica. Esta constatação de material imobilizado internamente e na superfície da membrana, possibilita uma maior eficiência ao modelo de fixação proposto. Uma vez que, é possível a degradação das moléculas de interesse pelo fotocatalisador na superfície e no interior da membrana, através das partículas de interesse adsorvidas e da radiação absorvida pela membrana. Esta eficiência não é observada em outras morfologias de imobilização, como materiais recobertos (Zhu *et al.*, 2009).

2.4.1.3 Análises de FTIR

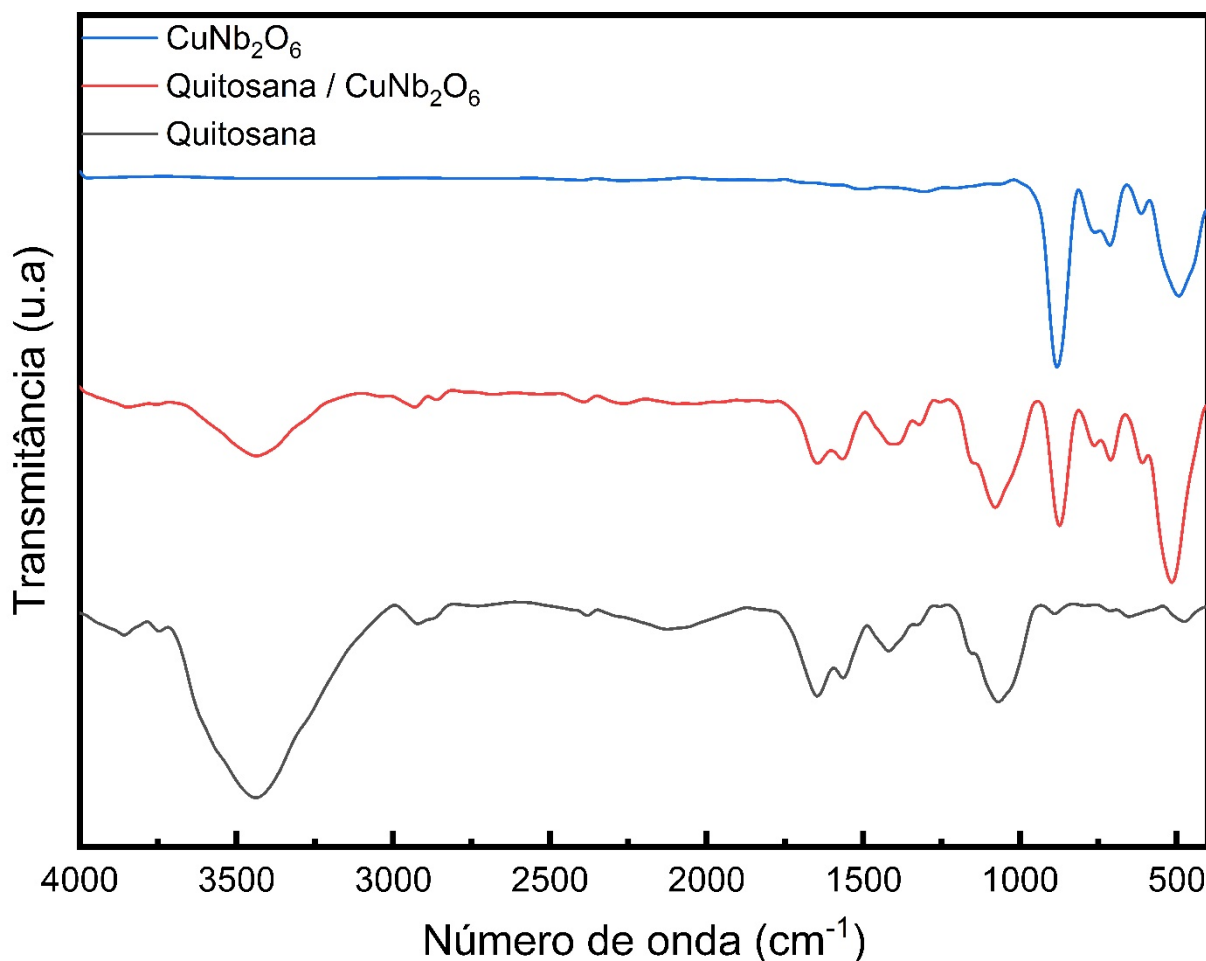
De maneira a verificar os modos vibracionais do material sintetizado, realizou-se a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conforme demonstra a Figura 14. Verifica-se na região de 800 a 900 cm^{-1} , a banda caracterizada pelo estiramento de $\text{Nb} = \text{O}$ referente aos octaedros de NbO_6 ; em aproximadamente 714 e 620 cm^{-1} verifica-se bandas características de uma vibração angular de ligação $\text{Nb} - \text{O} - \text{Nb}$ e o estiramento simétrico entre $\text{Nb}-\text{O}$, derivados dos octaedros de NbO_6 , respectivamente; outras duas regiões importantes encontram-se em aproximadamente 500 e 444 cm^{-1} , que correspondem a vibrações de estiramento da ligação $\text{Cu} - \text{O}$ (Priyadarshani, Vinitha e Sabari Girisun, 2018).

Figura 14 - Espectro de Infravermelho do CuNb_2O_6 sintetizado.

Fonte: O Autor.

A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho da membrana de quitosana pura e da membrana com CuNb_2O_6 imobilizado em sua estrutura.

Figura 15 - Espectros de Infravermelho para a membrana pura e para a membrana com CuNb_2O_6 imobilizado.



Fonte: O Autor.

Na Figura 15, verifica-se as bandas correspondentes a quitosana em ambas as amostras todos na região acima de 1000 cm^{-1} . A banda na região de $3250 - 3500\text{ cm}^{-1}$, corresponde aos alongamentos das ligações OH e NH ; na região de 2900 cm^{-1} apresenta-se o alongamento referente as ligações $\text{C} - \text{H}$; na região entre $1400 - 1700\text{ cm}^{-1}$ observa-se as vibrações do NH_2 ; em 1377 cm^{-1} observa-se as flexões da ligação CH_2 ; em 1151 cm^{-1} verifica-se o alongamento antissimétrico da ligação $\text{C} - \text{O} - \text{C}$; e na região de $1020 - 1060\text{ cm}^{-1}$ constata-se as vibrações envolvendo $\text{C} - \text{O}$. Observa-se na Figura 15, a existência das bandas correspondentes ao CuNb_2O_6 identificados anteriormente junto a Figura 14, desta maneira possibilita-se verificar a imobilização do material na membrana de quitosana desenvolvida. Também é possível verificar a ocorrência do processo de imobilização, pela redução na intensidade das bandas, quando se compara o espectro da membrana de quitosana em relação a de quitosana/ CuNb_2O_6 que pode ser explicado pelas interações

interfaciais entre as fases orgânicas e inorgânicas (Kaewklin *et al.*, 2018; Kumar, Kumar e Pandey, 2018; Zhao *et al.*, 2020).

Na Tabela 1, apresenta-se de maneira resumida as bandas identificadas em cada material.

Tabela 1 - Bandas identificadas no FTIR de cada material.

Bandas (cm ⁻¹)	Modos correspondentes
CuNb₂O₆	
800 - 900	estiramento Nb = O
714 e 620	estiramento angular Nb – O – Nb; e estiramento entre Nb – O
500 e 444	estiramento Cu – O
Quitosana	
3250 – 3500	alongamentos – OH e – NH
2900	alongamento C – H
1400 – 1700	– NH ₂
1377	flexões – CH ₂
1151	alongamento antissimétrico C – O – C
1020 – 1060	Estiramento simétrico C – O

Fonte: o Autor.

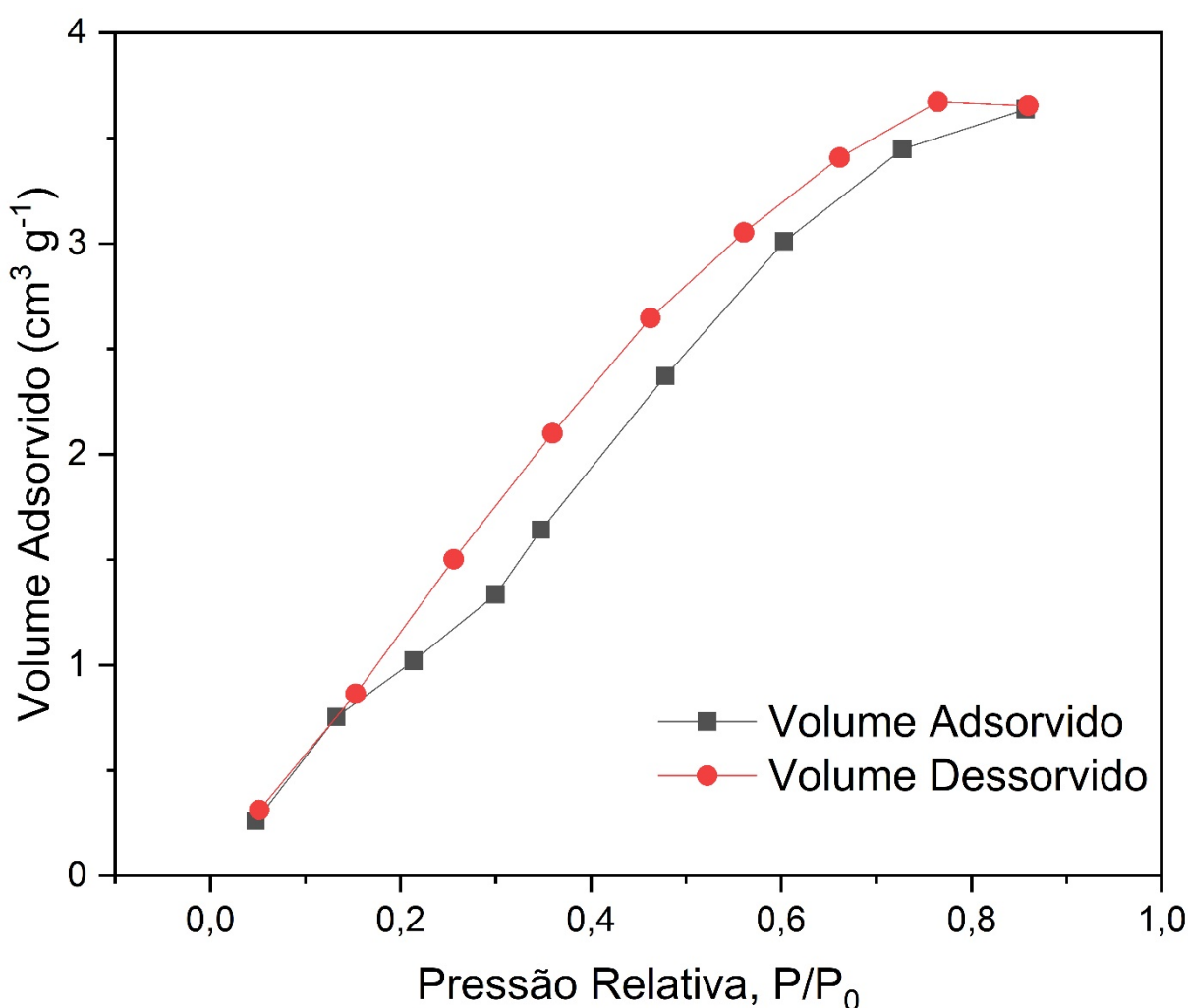
2.4.1.4 Análise de fisiossorção de nitrogênio

Com o objetivo de analisar a área superficial e as características dos poros pertencentes ao CuNb₂O₆ sintetizado, realizou o estudo de Fisiossorção de nitrogênio, com auxílio dos métodos de BET e de BJH. Desta forma obteve-se uma área superficial igual a 10,97 m² g⁻¹, com um tamanho e volume de poros igual a 3,34 nm e 0,0043 cm³ g⁻¹, respectivamente. Onde apresentou área superficial superior e volume de poro ligeiramente inferior ao encontrado na literatura obtido por LEE e colaboradores (2020), para o CuNb₂O₆ sintetizado via solvotermal com calcinação de 700 °C por 3 horas, onde obtiveram uma área e volume de poro igual a 3,17 m² g⁻¹ e 0,009 cm³ g⁻¹, respectivamente.

Ao analisar a isoterma obtida para o material sintetizado, apresentada na Figura 16, constata-se uma isoterma semelhante ao Tipo IV com histerese do tipo H1,

após realizar a comparação da isoterma obtida e as classificações da IUPAC para os tipos de isotermas (Muttakin *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2021). Este tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos (Tipo IV), e mesoporos do tipo cilíndricos (H1), corroborando os resultados de caracterização por imagem (FEG) e com a finalidade de aplicação, pois os mesoporos suportam moléculas grandes, o que facilita o processo de interação com moléculas de corantes (ALMEIDA, 2020; Sousa *et al.*, 2021).

Figura 16 - Isotherma de Fisiossorção do CuNb_2O_6 sintetizado.



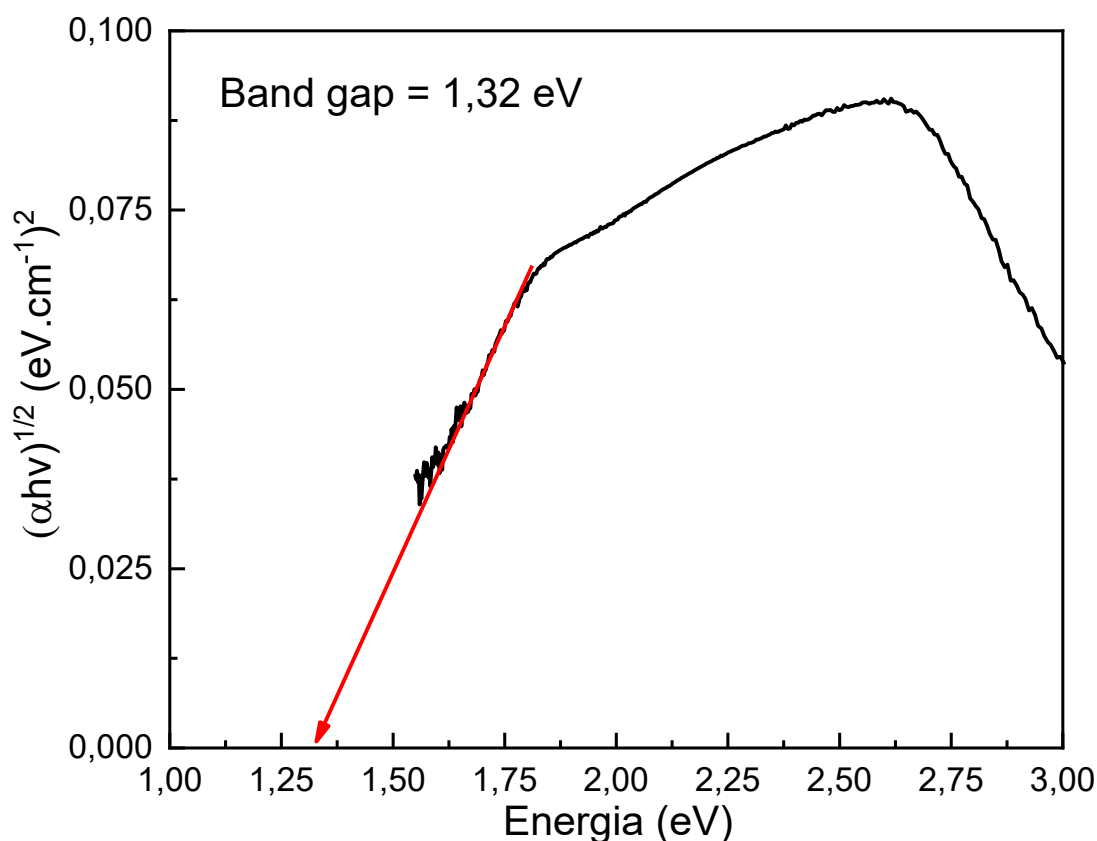
Fonte: O Autor.

2.4.1.5 Propriedades ópticas

Determinar a energia de *band-gap* de um material, possibilita identificá-lo como isolante ($E_g > 5 \text{ eV}$), semicondutor ($0 < E_g < 5 \text{ eV}$) e condutor elétrico ($E_g = 0$). Além

disto, entre os semicondutores foto ativados, é possível verificar a faixa de energia necessária para ativar o elétron (e^-), e com isto definir a radiação necessária para o processo: UV, visível (oriundas de lâmpadas de Hg ou LED) ou solar. Desta forma, utilizou-se do método de Wood & Tauc (Tauc Plot), com auxílio do coeficiente de absorção (Kubelka-Munk) obtido através da análise de espectroscopia de reflectância difusa dos sólidos, para determinar a energia de *band-gap* dos materiais em estudo. Pode-se verificar com o estudo teórico-experimental a energia existente entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Análise de *band-gap* do CuNb_2O_6 sintetizado.



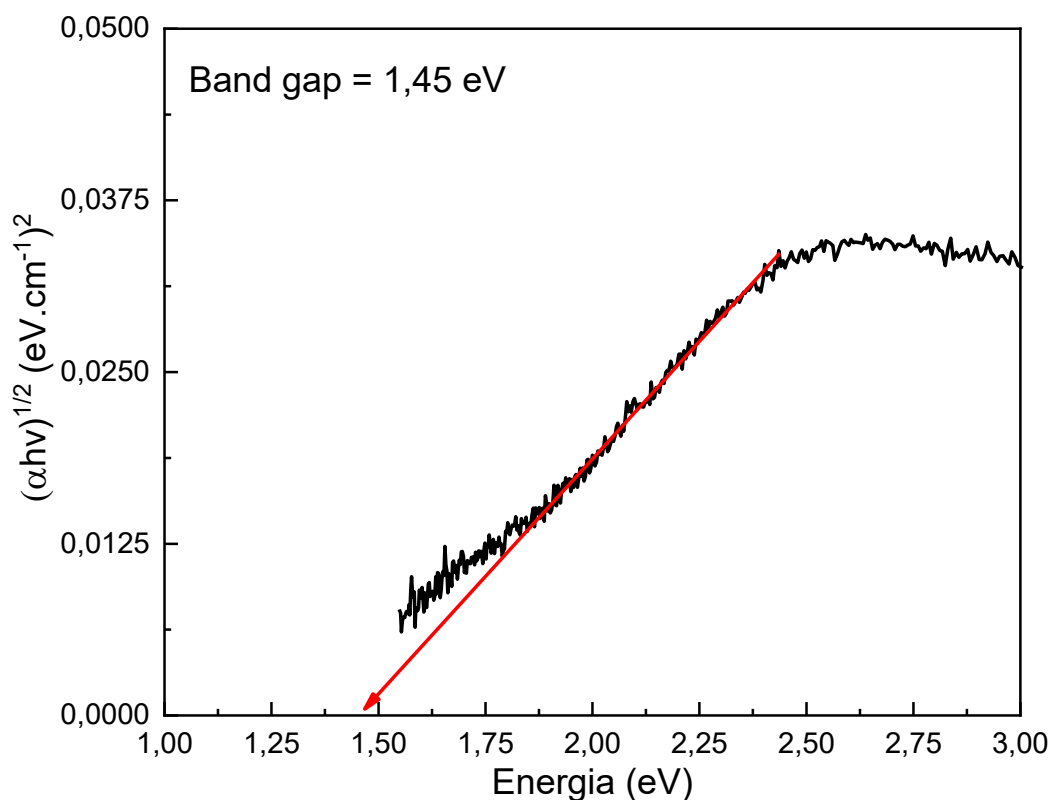
Fonte: O Autor.

Observa-se na Figura 17, um *band-gap* para o material igual a 1,32 eV o que representa a energia necessária para que o elétron da banda de valência migre para a banda de condução e inicie o processo de fotoativação do semicondutor. Esta energia é condizente com um semicondutor capaz de ser ativado por ondas de baixa energia, como LED visível e até mesmo a energia solar ($\text{BG} < 3,00 \text{ eV}$) (Hamdia,

Boufib e Bouattour, 2015). Este resultado evidencia um potencial de uso do material em fotodegradações com a utilização da energia solar, como já identificado para este óxido no trabalho de Kamimura e colaboradores (2018), que em sua síntese, pelo método do estado sólido, observou um *band-gap* igual a 2,7 eV com um grande potencial do material na produção do H₂ em meio aquoso e utilização de radiação solar. Resultados promissores para o CuNb₂O₆ em heterojunções, também já foram relatados por Tang e colaboradores (2019), na degradação de poluentes como azul de metileno e imidacloprida sob radiação visível.

Com o objetivo de utilizar o material imobilizado em processos oxidativos, a Figura 18 apresenta a análise de *band-gap* para o CuNb₂O₆ imobilizado na membrana de quitosana.

Figura 18 - Análise de *Band-Gap* do CuNb₂O₆ imobilizado na membrana de quitosana.



Fonte: O Autor.

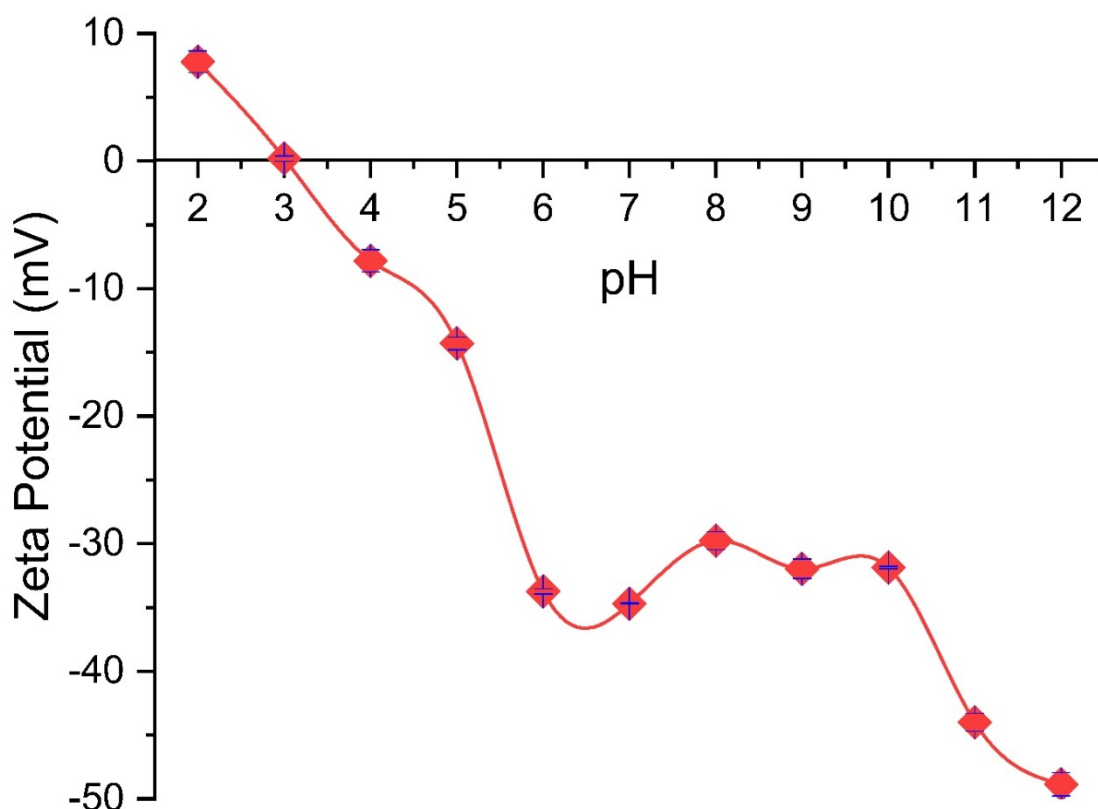
Observa-se na Figura 18, o perfil energético do material quitosana/CuNb₂O₆ muito semelhante ao do CuNb₂O₆ puro, com um valor de Band Gap igual a 1,45 eV. Esta pequena alteração de valor pode ser atribuída às interações intermoleculares

envolvendo os átomos de CuNb_2O_6 e de quitosana (Hamden *et al.*, 2016), o que pode ser observado na análise de FTIR.

2.4.1.6 Potencial zeta (PZ) e ponto de carga zero (PCZ)

Estas duas análises permitem verificar a estabilidade do óxido e seu comportamento eletrostático durante a variação de pH, corroborando o comportamento e a interação do CuNb_2O_6 e as moléculas de corante. Ao realizar a análise de potencial zeta com a variação de pH (2 a 12), observou-se a redução constante do potencial, conforme ocorre o aumento da escala de pH. Também verifica a estabilidade ao se manter o potencial negativo a partir do pH 4, conforme demonstrado na Figura 19.

Figura 19 - Variação do Potencial Zeta pela variação da escala de pH do CuNb_2O_6 sintetizado.



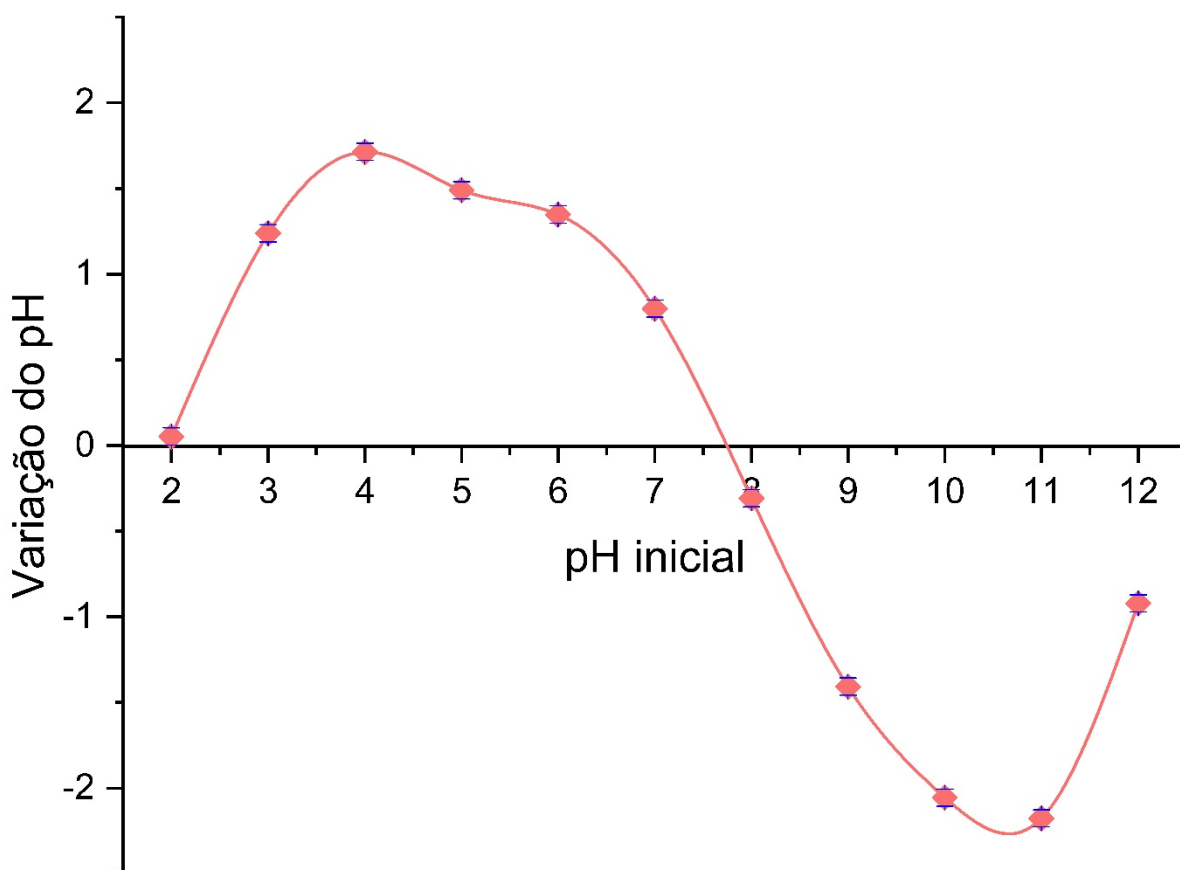
Fonte: O Autor.

O potencial zeta permite verificar a estabilidade das partículas em relação a fatores como concentração de surfactantes e o valor de pH, e fornece como resposta o potencial elétrico oriundo da interação sólido-líquido ocasionado durante o

movimento das partículas. Assim manter o material o mais longe possível do ponto isoelétrico permite a ele maior estabilidade, e em valores acima de +30 mV ou abaixo de -30 mV concede maior tempo de dispersão (Cacua *et al.*, 2019). Na Figura 19, é possível observar a influência que o pH possui sobre o material, verifica-se que o ponto isoelétrico para o CuNb_2O_6 sintetizado encontra-se próximo ao pH 3, momento em que ocorre a inversão do potencial zeta de positivo para negativo, e caracteriza-se pelo ponto onde as partículas encontram-se neutras (Ramanery *et al.*, 2014).

Com o intuito de verificar o equilíbrio de cargas entre as partículas do material, realizou-se a análise de ponto de carga zero (PCZ), também com a variação de pH (2 a 12), conforme demonstrado na Figura 20.

Figura 20 - Análise do Ponto de Carga Zero para o CuNb_2O_6 sintetizado.



Fonte: O Autor.

Esta análise possibilita verificar a atração eletrostática que ocorre na superfície do fotocatalisador e o substrato. A protonação (pH ácido) ou desprotonação (pH básico) da solução, permite uma maior interação entre CuNb_2O_6 e o corante Tartrazina (Lee *et al.*, 2011). Observou-se que no pH 7,7 encontra-se o PCZ do material

sintetizado, sendo este o ponto em que as cargas estão em equilíbrio. Verifica-se também que em valores de pH abaixo de 7,7 o material encontra-se carregado na forma de cátion, considerando que o corante TY apresenta uma característica aniônica, pode-se dizer que a interação entre CuNb_2O_6 e o corante seja maior nesta faixa de pH.

2.4.2 Planejamento Experimental para Degradação de TY com CuNb_2O_6 Imobilizado na Membrana de Quitosana

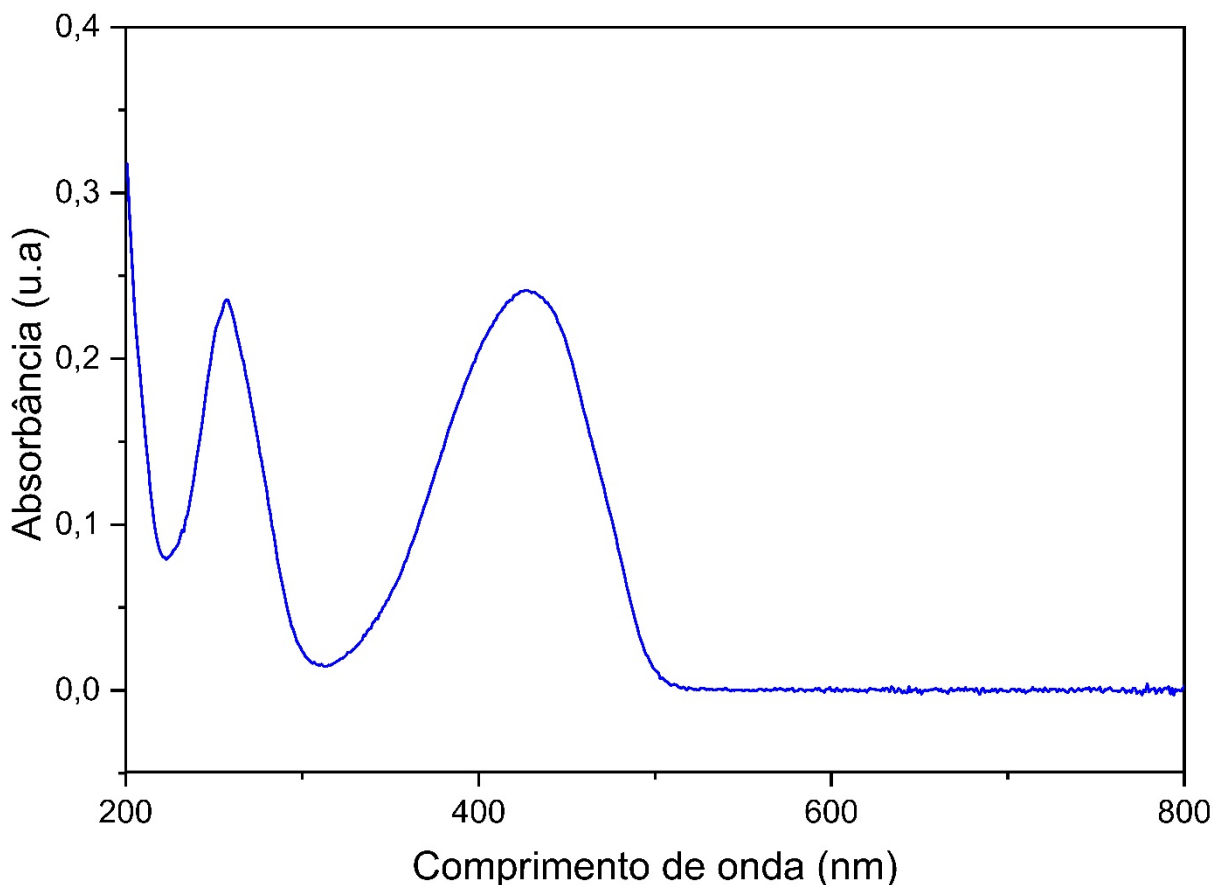
Após sintetizar, imobilizar e caracterizar o material quitosana/ CuNb_2O_6 foi avaliada a capacidade fotocatalítica na degradação do TY, pois o material possui características fotocatalíticas atrativas para os processos oxidativos avançados. Desta forma, o estudo do potencial de degradação do TY, utilizado como corante modelo sob radiação artificial. Com o auxílio de técnicas estatísticas através do planejamento experimental, realizou-se estudos laboratoriais de maneira simplificada que englobam o processo em estudo.

Assim, é de grande importância avaliar os fatores que interferem na reação química de maneira minuciosa, para que a resposta obtida represente a realidade do experimento em questão. Os processos oxidativos avançados apresentam diferenças entre si de acordo com o modelo utilizado. A utilização do CuNb_2O_6 imobilizado em uma membrana desenvolve-se um processo de degradação predominantemente heterogêneo, onde vários fatores podem interferir na reação. Contudo, é entendido que o pH, o tempo e a concentração do material fotocatalisador são os fatores que apresentam interferência direta e de maior efeito na degradação realizada pelos processos fotocatalíticos, pois influenciam na carga superficial do fotocatalisador (pH), na cinética e na taxa reacional entre as moléculas envolvidas (tempo e concentração) (Aranami e Readman, 2007; Wu *et al.*, 2009).

Com isto, buscou-se neste planejamento obter as condições otimizadas na degradação do corante modelo, através da avaliação das interações e dos efeitos do pH e da concentração de CuNb_2O_6 com o auxílio do modelamento da matriz Doehlert. Optou-se pela matriz Doehlert por já ser empregado em biossorções, pelo potencial de ser sequencial (expandir os limites quando necessários, desde que sejam adjacentes), e pela possibilidade de gerar análises espaciais (otimizadas) com poucos experimentos (Zolgharnein, Shahmoradi e Ghasemi, 2013).

A Figura 21 apresenta o perfil espectroscópico UV-Vis do corante na concentração de 50 mg L^{-1} , concentração utilizada para os ensaios de degradação.

Figura 21 - Espectro de UV-Vis do corante Tartrazina (50 mg L^{-1}).



Fonte: O Autor.

Verifica-se na Figura 21, a presença de duas bandas específicas desta substância, com comprimento de onda de máxima absorbância em 430 nm e outra em 260 nm correspondente às regiões de compostos cromóforos e aromáticos presentes nos corantes do tipo Azo, respectivamente (Zhu *et al.*, 2009). Estudou-se a redução de ambas as bandas simultaneamente, objetivando avaliar a quebra das ligações dos principais grupos presentes no corante, consequentemente obter informações sobre a degradação da molécula como um todo e não apenas do grupo cromóforo observado nos estudos de degradação com corantes (Chekir *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019).

A Tabela 2 apresenta os resultados do estudo multivariado do tipo matriz Doehlert desenvolvida com triplicata no ponto central, de maneira a buscar a validação

do modelo através da variância experimental (Zolgharnein, Shahmoradi e Ghasemi, 2013).

Tabela 2 - Resultados obtidos através da Matriz Doehlert.

Ensaio	pH	[CuNb₂O₆][*] (g L⁻¹)	Porcentagem de redução (260 nm)	Porcentagem de redução (430 nm)
1	7,00	1,50	13,18 ± 1,36	37,01 ± 1,27
2	10,00	1,50	-25,46	7,11
3	8,50	2,50	19,87	36,35
4	4,00	1,50	-27,57	2,72
5	7,00	1,50	14,48 ± 1,36	38,29 ± 1,27
6	5,50	0,50	7,40	18,64
7	8,50	0,50	8,48	20,65
8	5,50	2,50	4,60	20,54
9	7,00	1,50	15,89 ± 1,36	39,56 ± 1,27

* A massa utilizada é imobilizada na membrana de quitosana, de acordo com a concentração requerida.

Fonte: O Autor.

Com estes resultados e o auxílio de uma modelagem na forma de composto central, possibilitou-se a análise dos efeitos estimados, para cada resposta analisada presentes na Tabela 3 e na Tabela 4, onde os efeitos pH correspondem a variável X1 e concentração de CuNb₂O₆ a variável X2.

Tabela 3 – Coeficientes de regressão obtidos com a metodologia superfície de resposta na degradação em 260 nm.

Parâmetros	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	Confiança -95%	Confiança 95%	t - Valor	p - Valor
Constante	14,5167	0,782524	11,1497	17,88360	18,5511	0,002893
X1	1,7142	0,391262	0,0307	3,39763	4,3811	0,048352
X1²	-10,2579	0,309320	-11,5888	-8,92702	-33,1628	0,000908
X2	2,1475	0,677686	-0,7683	5,06335	3,1689	0,086813
X2²	5,8287	0,927960	1,8361	9,82144	6,2813	0,024421
X1X2	3,5475	0,677686	0,6317	6,46335	5,2347	0,034610
R²	0,985					
R² ajustado	0,960					

Fonte: O Autor.

Tabela 4 - Coeficientes de regressão obtidos com a metodologia superfície de resposta na degradação em 430 nm.

Parâmetros	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	Confiança -95%	Confiança 95%	t - Valor	p - Valor
Constante	38,28667	0,736123	35,11938	41,45395	52,0112	0,000369
X1	2,21667	0,368062	0,63302	3,80031	6,0225	0,026480
X1²	-8,34292	0,290978	-9,59490	-7,09094	-28,6719	0,001214
X2	4,40000	0,637502	1,65705	7,14295	6,9019	0,020353
X2²	-5,89875	0,872935	-9,65469	-2,14281	-6,7574	0,021206
X1X2	3,45000	0,637502	0,70705	6,19295	5,4118	0,032490
R²	0,978					
R² ajustado	0,942					

Fonte: O Autor.

Verifica-se na Tabela 3, com 95% de confiança, que o modelo estudado apresenta uma resposta adequada ao experimento para 98% ($R^2 = 0,985$) dos casos, ao qual 96% ($R^2_{adj} = 0,960$) estão em conformidade ao modelo matemático para a resposta em 260 nm. Também se observa que a concentração linear de CuNb_2O_6 não apresentou efeito significativo nas interações experimentais na resposta em questão, desta forma, excluiu-se este efeito das análises posteriores para uma representação matemática simplificada.

Na Tabela 4, observa-se, com 95% de confiança, que o modelo apresenta uma resposta adequada em 98% ($R^2 = 0,978$) dos casos e que 94% ($R^2_{adj} = 0,942$) estão em conformidade ao modelo matemático. Para a resposta em 430 nm, todos os efeitos analisados possuem significância com o resultado matemático em relação ao experimental. Ao realizar a análise de ANOVA, percebe-se que o modelo não possui falta de ajuste para ambas as respostas ($p < 0,05$).

Desta maneira, obteve-se as seguintes equações matemáticas para o estudo em questão:

- Resposta em 260 nm:

$$z = -223,96803021826 + 67,052595024972 * x - 4,6931283647921 * x^2 + 1,3044176882662 * y^2 - 0,137346760070004 * x * y + 0 \quad (8)$$

- Resposta em 430 nm:

$$z = -149,47015046296 + 49,939259259259 * x - 3,7079629629629 * x^2 + 5,9962499999999 * y - 5,89875 * y^2 + 2,3 * x * y + 0 \quad (9)$$

Em sequência buscou-se obter os valores que apresentam a máxima redução das duas bandas simultaneamente. Para isto, fez uso da função desejabilidade que possibilita investigar as condições ótimas dos parâmetros analisados (Souza *et al.*, 2018), sendo verificado os seguintes valores para as respostas analisadas pH igual a 7,34 e concentração de fotocatalisador em 2,27 g L⁻¹. Considera-se estes valores matemáticos ótimos para uma resposta máxima em ambas as variáveis de resposta, com 95% de confiança.

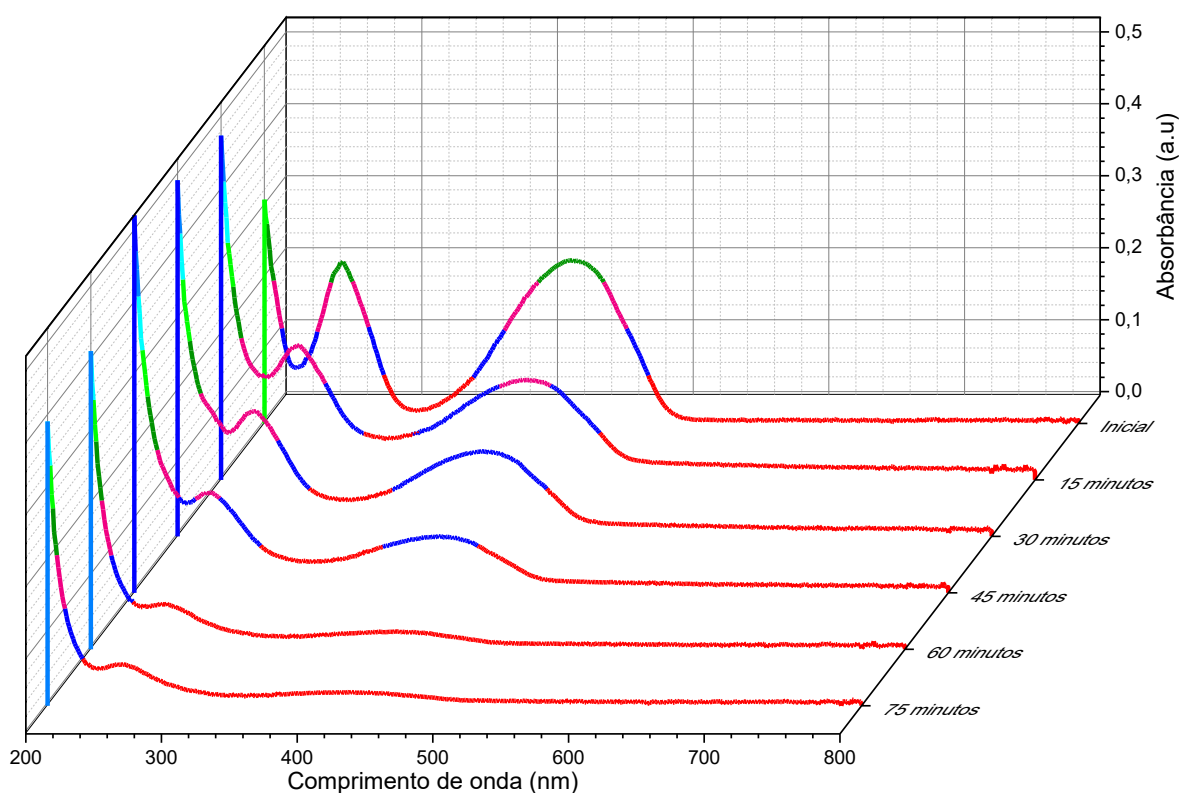
Ao aplicar estes valores na equação 8 e na Equação 9, tem-se os valores de 19,79% e 38,85% de redução das bandas correspondentes aos comprimentos de onda igual a 260 nm e 430 nm, respectivamente. Para validação da função de desejabilidade realizou-se novamente a degradação do corante TY, nas condições propostas pelo modelo matemático, onde obteve-se uma redução de 20,13% $\pm 0,41\%$ (260 nm) e 39,97% $\pm 0,82\%$ (430 nm). Considerando a variação de $\pm 5\%$ decorrente do

nível de confiança, pode-se dizer que o resultado obtido é condizente ao estipulado pelo modelo matemático, de maneira a validar o estudo estatístico proposto frente ao estudo experimental realizado. Estudos individuais para as variáveis independentes também podem ser realizadas (Chekir *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019), contudo, a análise estatística desenvolvida neste trabalho, propicia obter resultados de modo simultâneo em condições únicas para todas as respostas, e oportunizar eficiências operacionais.

2.4.3 Estudo Cinético na Degradação de Tartrazina

Com o intuito de verificar a interação do tempo na reação de degradação em estudo, realizou-se nas condições otimizadas definidas no planejamento experimental, a degradação do corante TY em tempos variados, conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Espectros de UV-Vis do processo de degradação em tempos variados.

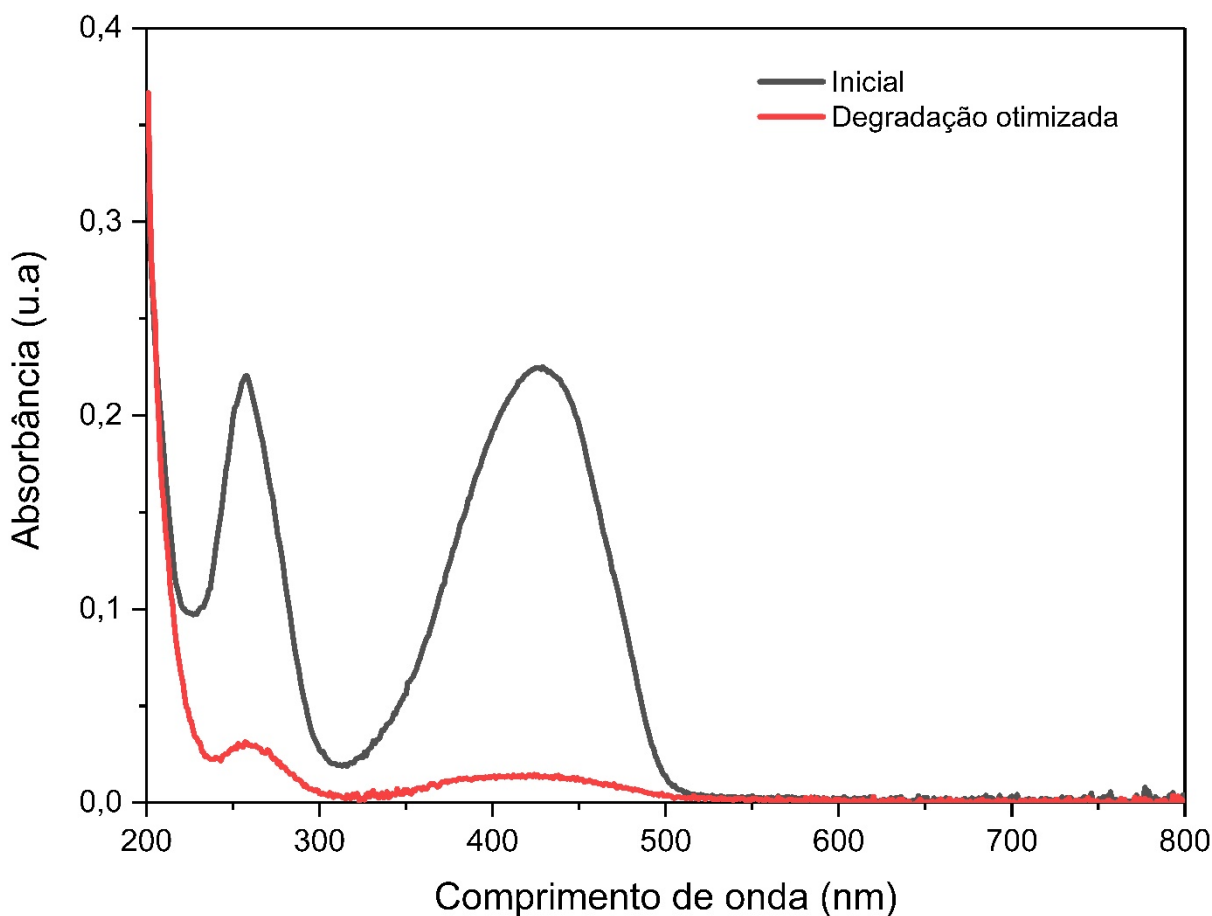


Condições: pH = 7,34; concentração de CuNb_2O_6 = 2,27 mg L⁻¹; concentração de TY = 50 mg L⁻¹.

Fonte: O Autor.

Observa-se na Figura 22, a constante redução das bandas características do TY (260 e 430 nm), durante avaliação cinética realizada de 15 a 75 min. Em tempos superiores a 75 minutos, o espectro manteve-se sem alteração, desta forma, utilizou-se este tempo para a reação. A Figura 23, apresenta a comparação entre os perfis espectroscópicos UV-Vis do corante inicial (50 mg L⁻¹) e o resultado obtido após 75 minutos, em condições otimizadas de pH e concentração do CuNb₂O₆.

Figura 23 – Espectros de UV-Vis da amostra inicial versus amostra após degradação em condições otimizadas.



* Condições otimizadas: pH igual a 7,34; [CuNb₂O₆] igual a 2,27 g L⁻¹ imobilizado em quitosana; tempo reacional de 75 minutos; lâmpada vapor de mercúrio com radiação visível.

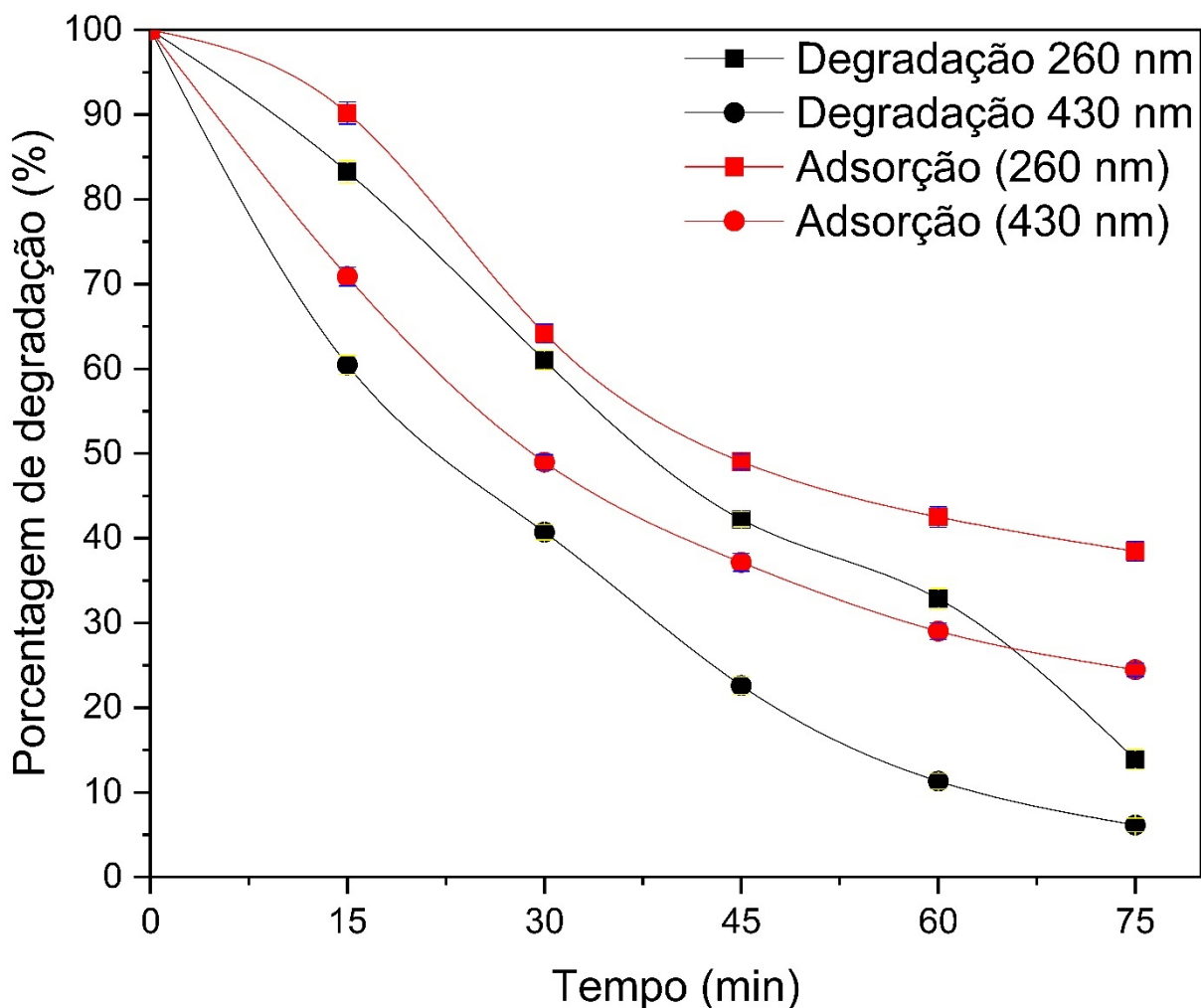
Fonte: O Autor.

Observa-se após este processo oxidativo uma redução igual a 86% ±0,22% e 94% ±0,08% das bandas correspondentes aos comprimentos de onda igual a 260 nm e 430 nm, respectivamente. Por exemplo, em um sistema TiO₂/UV, foi possível uma redução de 30% na região de 430 nm, após 300 minutos de reação (Hamdia, Boufib e Bouattour, 2015); ao utilizar um processo fotocatalítico com óxido de grafeno e nano

titânio-magnético verificou-se uma redução de 95% nas substâncias cromóforas da Tartrazina em 210 minutos (Nada *et al.*, 2018). Esses dados confirmam assim, o grande potencial proposto no sistema imobilizado quitosana/CuNb₂O₆, com elevada eficiência na degradação tanto dos compostos cromóforos e aromáticos, em um tempo de reação considerado relativamente baixo.

Na Figura 24, está mostrado um estudo de degradação e adsorção para as duas bandas características do corante TY. Verifica-se que nos 30 minutos iniciais, a taxa de degradação é superior e ocorre um comportamento semelhante, entre os processos de degradação fotocatalítica e de adsorção. Entretanto, constata-se a predominância do processo adsorptivo do corante na membrana, que possibilita a interação entre as moléculas orgânicas do corante e o fotocatalisador imobilizado. Tal comportamento corroborar a eficiência constante do material quitosana/CuNb₂O₆ no processo associativo adsorção/fotocatálise.

Figura 24 - Cinética de degradação e adsorção para os dois picos característicos do corante Tartrazina.



Condições: pH = 7,34; concentração de CuNb_2O_6 = 2,27 mg L⁻¹; concentração de TY = 50 mg L⁻¹.

Fonte: O Autor.

No estudo cinético, outros fatores importantes a se tratar são a ordem das reações, a constante de velocidade e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) que possibilita identificar o tempo necessário para que a reação reduza pela metade a concentração dos compostos em estudo. Para isto, construiu-se os gráficos conforme apresentado na terceira coluna da Tabela 5, desta forma, a maior correlação matemática (R^2) entre os pontos no gráfico identifica o tipo de reação representada pelo estudo. Ressalta-se que o modelo seguido nesta análise é o de Langmuir – Hinshelwood, devido permitir identificar a ordem da reação e disponibilizar informações sobre a velocidade da reação, como o tempo de meia vida, que possibilita definir o tempo para que a concentração inicial do corante reduza pela metade.

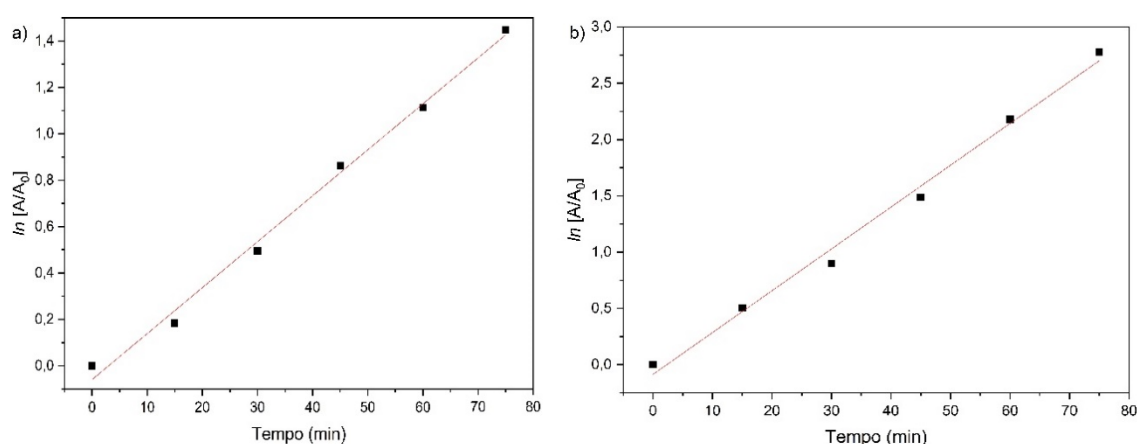
Tabela 5 - Relação entre absorbância e tempo na ordem cinética da reação pelo modelo de Langmuir – Hinshelwood.

Ordem da reação	Relação entre Absorbância e tempo	Gráfico
Zero	$A = A_0 - kt$	$t \times A$
Primeira	$\ln A = \ln A_0 - kt$	$t \times \ln A$
Pseudo-primeira	$\ln[A/A_0] = kt$	$t \times \ln[A/A_0]$
Segunda	$1/A = 1/A_0 + kt$	$t \times 1/A$

Fonte: Adaptado de Cubas (2020).

Assim, ao plotar os gráficos para as respostas analisadas, obteve-se que o processo em estudo trata de uma reação de pseudo-primeira ordem, uma vez que a correlação (R^2) no estudo de regressão linear do gráfico $t \times \ln [A/A_0]$, representado nas Figura 25a, b apresentou o valor mais elevado, igual a 0,994 e 0,992 referente aos comprimentos de onda de maior absorbância em 260 nm e 430 nm, respectivamente. Resultados estes que condizem com a literatura para reações de fotodegradações do corante TY entre outros (Balu *et al.*, 2019; Chekir *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2009).

Figura 25 - Regressão linear dos gráficos de $\ln [A/A_0] \times t$ para a degradação da Tartrazina em: a) 260 nm; b) 430 nm.



Fonte: O Autor.

Com os dados obtidos das funções equivalente das retas, pode-se obter os resultados presentes na Tabela 6, onde o valor da constante k , é obtido pelo coeficiente de inclinação da reta (Chekir *et al.*, 2017) representadas na Figura 25, e

com a utilização da Equação 10, própria para uma reação de pseudo-primeira ordem obteve-se o valor de $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{-\ln 0,5}{k} \quad (10)$$

Tabela 6 - Resultados cinéticos do processo de degradação da Tartrazina.

Pico correspondente	Porcentagem de redução (%)	Ordem da reação	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
260 nm	86	Pseudo-primeira	0,994	0,0216	32,09
430 nm	94	Pseudo-primeira	0,992	0,0371	18,68

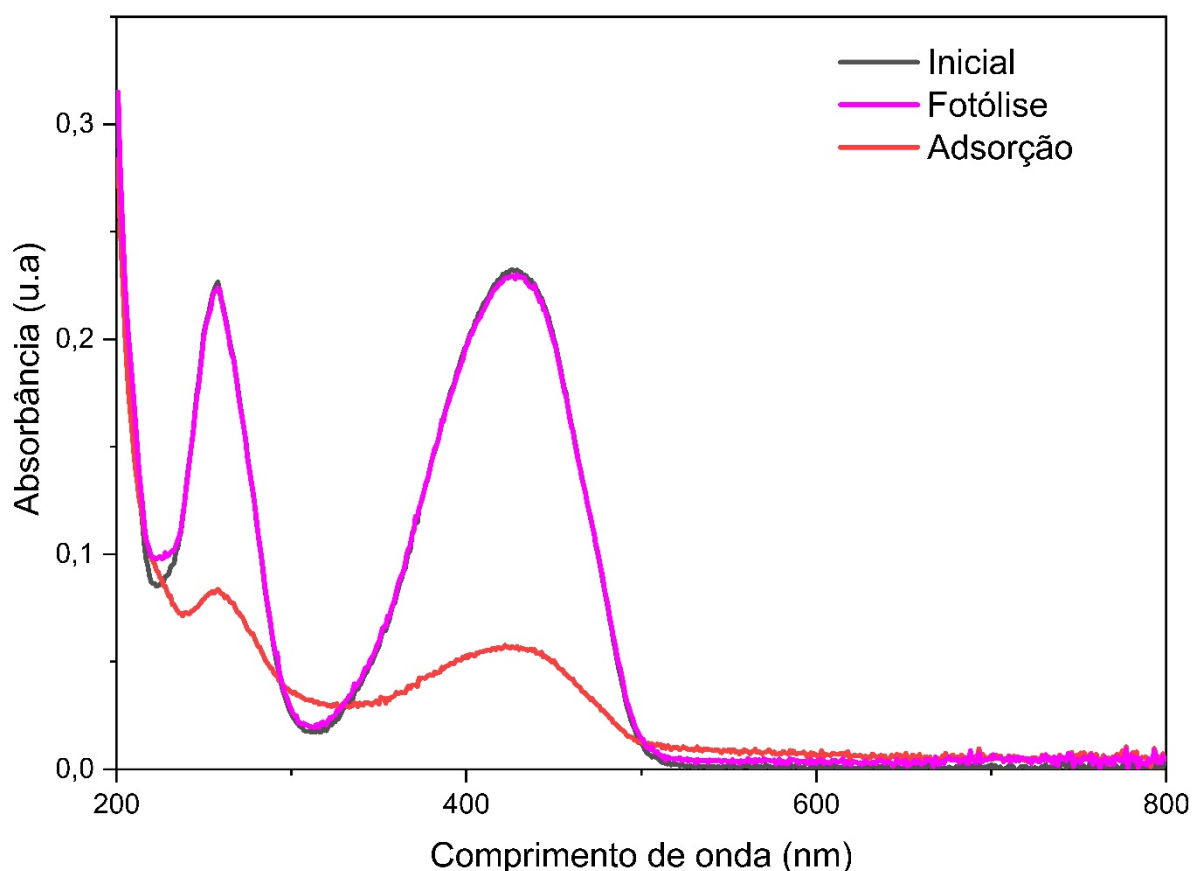
Fonte: O Autor.

Verifica-se assim que a redução da absorbância nos dois comprimentos de onda segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Por outro lado, o tempo de meia vida avaliando o comprimento de onda em 260nm é quase o dobro do que em 430nm. Isso mostra a facilidade na quebra das ligações cromóforas (N=N) em relação a quebra das ligações do anel aromático, que possui maior estabilidade.

2.4.4 Estudos de Fotólise e Adsorção

A radiação utilizada e a adsorção podem contribuir para a remoção do corante. Desta forma, é importante avaliar a contribuição desses processos na degradação do corante TY em processos de fotocatalise heterogênea. Com o intuito de verificar esta influência os ensaios foram conduzidos nas mesmas condições de reação utilizadas nos estudos anteriores. A Figura 26, apresenta os espectros de UV-Vis obtidos nestes experimentos.

Figura 26 – Espectros de UV-Vis da degradação do corante de TY por processos de fotólise e adsorção.



Fonte: O Autor.

Verifica-se na Figura 26, um efeito muito pequeno da fotólise correspondente a uma redução de 2% $\pm 0,11\%$ na banda de 260 nm e 1% $\pm 0,06\%$ na banda de 430 nm. Já foram reportados resultados semelhantes, da fotólise, para compostos cromóforos em degradação de TY em pH de 8,2 – 8,5 e radiação UV (24 W) (CHEKIR et al., 2017).

Já na adsorção com a membrana quitosana/ CuNb_2O_6 , observou-se uma porcentagem de redução igual a 62% $\pm 1,20\%$ no pico em 260 nm e 76% $\pm 3,84\%$ no pico em 430 nm. Ressalta-se que no trabalho de Rizzi e colaboradores (2019), observaram um baixo efeito de adsorção no filme de quitosana, de maneira que só observaram o efeito de adsorção após adicionarem bagaço de oliva no filme. Fenômeno semelhante ocorre neste trabalho, pois ao utilizar uma membrana pura de quitosana na adsorção, verificou-se resultados de redução iguais a 43% $\pm 2,32\%$ e

49% $\pm$ 1,64% para as bandas em 260 nm e 430 nm, respectivamente, o que evidencia a alteração morfológica da membrana com a adição de CuNb_2O_6 , de maneira a aumentar o potencial de adsorção na associação de compostos orgânicos e inorgânicos.

Ao utilizar o fotocatalisador imobilizado em uma membrana, a adsorção é considerada um efeito benéfico para o processo oxidativo, pois concentra as moléculas de interesse e possibilita uma maior interação com o fotocatalisador imobilizado (Alcantara-Cobos *et al.*, 2020; Balu *et al.*, 2019). Além de que a imobilização em membrana, com distribuição homogênea, permite uma interação mais efetiva entre as fases orgânicas (quitosana e corante) e inorgânica (CuNb_2O_6), por exemplo, quando comparada com a imobilização em camadas, pois neste formato a fase orgânica fica revestida pela fase inorgânica, o que inibe a ação decorrente do material imobilizante (Hamden *et al.*, 2016).

2.4.5 Estudo de Espécies Reativas

Os processos fotocatalíticos são caracterizados pela presença de espécies reativas que são responsáveis pela degradação de compostos de interesse. A adição de substâncias inibitórias possibilita verificar o potencial da espécie reativa de maneira individual durante a reação e assim propor qual o mecanismo predominante na degradação do TY. As principais espécies que atuam de maneira a degradar a matéria orgânica, são basicamente aquelas apresentadas nas Equações 1, 2 e 3 também na Figura 3: a ação da lacuna (h^+) originada na banda de valência quando o elétron é ativado para a banda de condução; a ação dos radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) originados na banda de condução do material fotocatalisador em contato com moléculas de O_2 ; e a ação do radical hidroxila ($\text{HO}^{\cdot}$), originado na redução do íon OH^- pela lacuna formada na banda de valência.

Desta forma, utiliza-se substâncias que impedem a atuação de cada um desses citados anteriormente. A lacuna é inibida pela adição de EDTA, os radicais superóxidos são inibidos pela adição de ácido ascórbico, e os radicais hidroxila são inibidos pela adição de álcool isopropílico. Ressalta-se que para esta análise considerou-se apenas a banda em 430 nm. Os resultados obtidos em condições otimizadas para a radiação artificial, encontram-se na Tabela 7 e ilustradas na Figura 27.

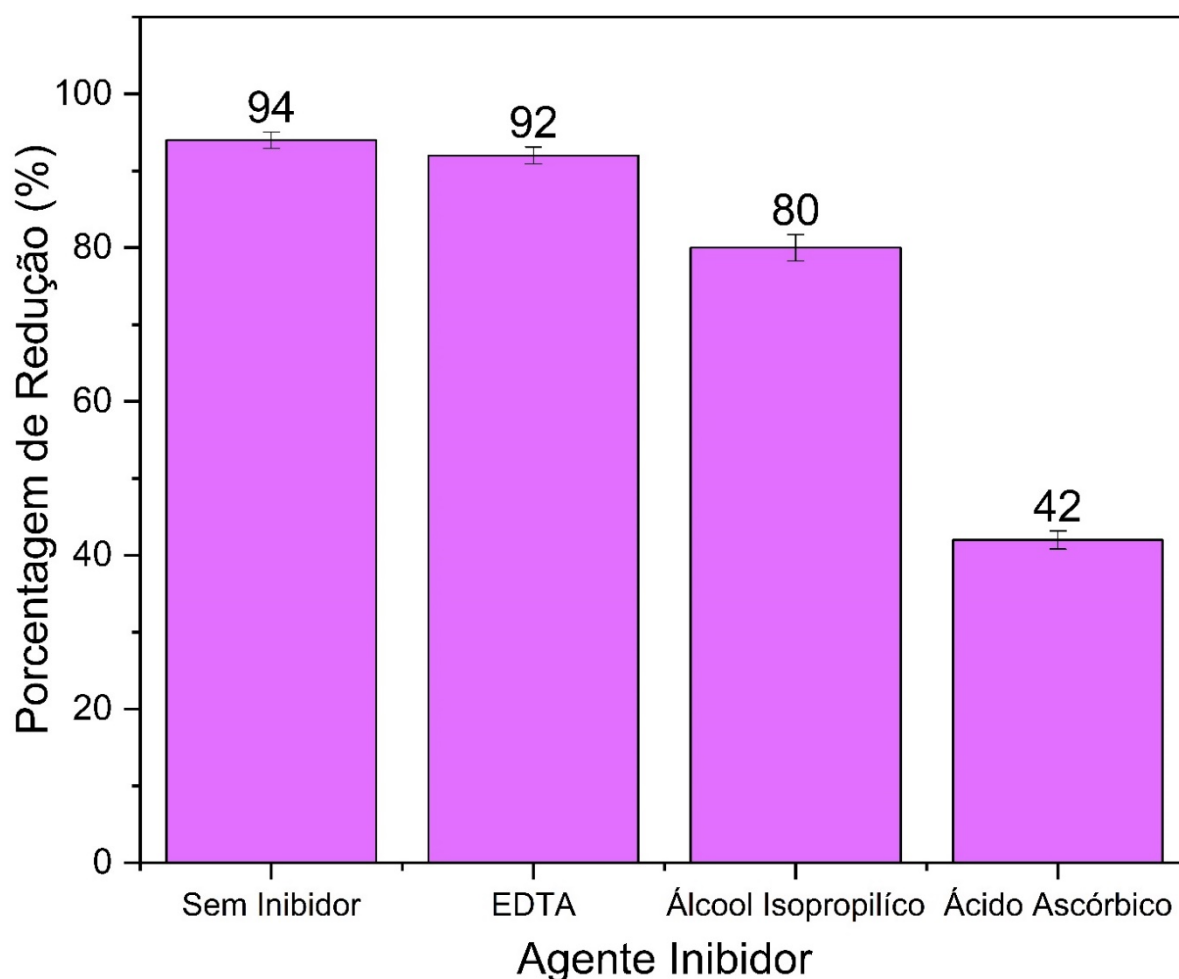
Tabela 7 - Resultados obtidos no estudo de espécies reativas.

Agente inibidor	Porcentagem de redução (%)	Porcentagem da ação inibida (%) *
EDTA	92 $\pm$ 0,11	2
Álcool Isopropílico	80 $\pm$ 0,72	14
Ácido ascórbico	42 $\pm$ 0,17	52

* Diferença entre a redução observada no processo otimizado e a observada após a inibição.

Fonte: O Autor.

Figura 27 - Porcentagem de inibição de cada agente utilizado, no comprimento de onda igual a 460 nm.



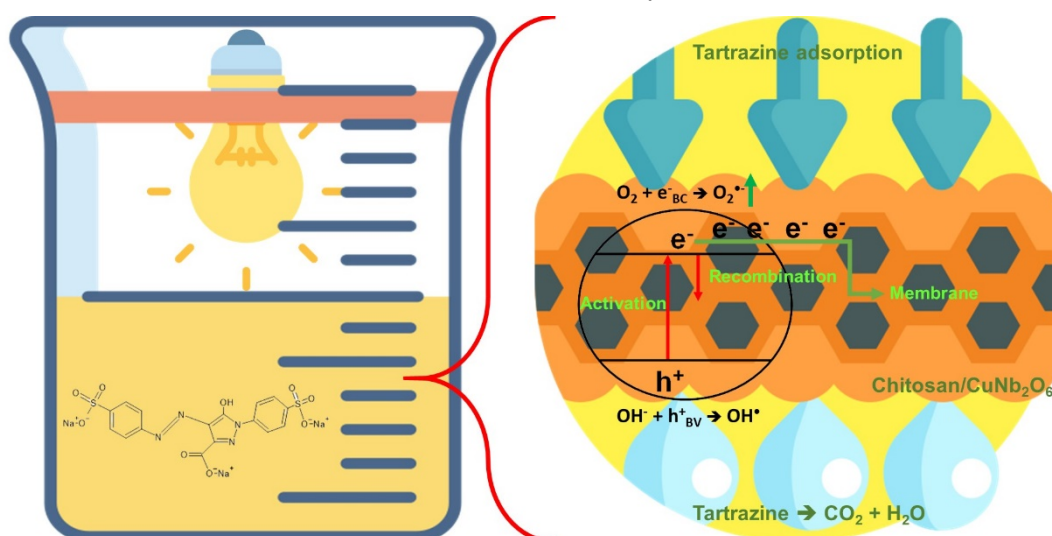
Fonte: O Autor.

Considerando o resultado de 94% de redução do sinal em 430 nm, a ação do h^+ , não mostrou grande influência neste processo com apenas 2% de interferência na degradação final (EDTA). O radical hidroxila (HO^*) apresentou um potencial de 14%

na degradação para esta espécie no estudo (Álcool Isopropílico). E finalmente, os radicais superóxidos ($O_2^{\cdot-}$) tem um potencial de interferência na degradação da TY igual a 52% (Ácido ascórbico), assim o radical superóxido tem o papel mais importante neste processo de degradação, seguido pelo radical hidroxila. Resultado semelhante ao observado por Balu e colaboradores (2019), ao utilizar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ decorado com g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ para degradar o corante Tartrazina sob radiação visível.

Com os resultados obtidos é possível sugerir o seguinte mecanismo de degradação para o corante TY: como o corante é aniônico e o semiconductor (CuNb_2O_6) no pH utilizado e a quitosana têm características catiônicas, facilita a interação entre os materiais aplicados na degradação com as moléculas do corante. Desta forma, inicialmente ocorre a adsorção do corante na superfície da membrana de quitosana, onde entra em contato com as partículas do semiconductor ativadas pela radiação visível. Estas partículas possuem a geração dos elétrons ativados na banda de condução (e^-) migrados da banda de valência, onde deixam uma lacuna (h^+). Estes elétrons interagem com a membrana (catiônica) o que reduz a recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+) e aumenta a vida útil dos radicais superóxidos gerados a partir dos e^- . Estes radicais por sua vez apresentam uma grande capacidade oxidativa de TY juntamente com os radicais hidroxila gerados na lacuna o que resulta na degradação do corante TY, tal como apresentado na Figura 28.

Figura 28 - Esquema representativo do mecanismo proposto para a degradação fotocatalítica do corante Tartrazina com a membrana de quitosana/ CuNb_2O_6 .



Fonte: O Autor.

O sinergismo entre o processo de adsorção na membrana e a fotocatalise possibilita um aumento na eficiência da degradação, e que desta forma, trabalham de forma integrada, sendo que esse resultado para o processo de adsorção- fotocatalise também se destaca na utilização de outros materiais para a remoção da TY (Alcantara-Cobos *et al.*, 2020). Com o intuito de verificar o sinergismo existente entre o processo de adsorção/fotocatalise e o melhor resultado quando comparado aos métodos isolados, foi calculado o índice de sinergia do processo, conforme a Equação 11, presente abaixo (Al-Hamadani *et al.*, 2016; Keyikoglu *et al.*, 2022; Yousef Tizhoosh *et al.*, 2020):

$$\text{Índice de sinergismo} = \frac{k_{\text{app}}(\text{adsorção/fotocatalise})}{k_{\text{app}}(\text{adsorção}) + k_{\text{app}}(\text{fotocatalise})} \quad (11)$$

Onde k_{app} representa a constante cinética (k) do processo. É fundamental destacar que foi realizado o processo de adsorção/fotocatalise com a membrana de quitosana/CuNb₂O₆ na radiação ($k_{\text{app}260\text{nm}}=0,0216 \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{app}430\text{nm}}=0,0371 \text{ min}^{-1}$). Também, foi realizado o processo de adsorção com a membrana de quitosana/CuNb₂O₆ no escuro ($k_{\text{app}260\text{nm}}=0,0141 \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{app}430\text{nm}}=0,0177 \text{ min}^{-1}$). Finalmente, foram realizados ensaios de degradação via fotocatalise heterogênea com o pó de CuNb₂O₆ sobre radiação ($k_{\text{app}260\text{nm}}=0,0014 \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{app}430\text{nm}}=0,0009 \text{ min}^{-1}$). Obteve-se um índice de sinergia igual a 2,0 para a resposta a 430 nm e igual a 1,4 para a resposta a 260 nm. O resultado do índice de sinergia maior que 1 representa que o desenvolvimento da associação supera a soma dos resultados obtidos nos processos isolados, corroborando com os resultados apresentados (Al-Hamadani *et al.*, 2016; Keyikoglu *et al.*, 2022; Yousef Tizhoosh *et al.*, 2020).

Calculou-se também a taxa de degradação do processo pela massa de fotocatalisador, de acordo com a seguinte equação (Hassandoost *et al.*, 2022):

$$\text{dTON} = \frac{[M_i] - [M_f]}{t \times [\text{Cat}]} \quad (12)$$

Onde M_i é a concentração inicial de Tartrazina ($\mu\text{mol L}^{-1}$), M_f é a concentração final de TY após o tratamento ($\mu\text{mol L}^{-1}$), t é o tempo de reação (h), e $[\text{Cat}]$ representa a concentração de catalisador no processo (g L^{-1}). Foi obtido na degradação do TY um dTON igual a $31,1 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Cat}}$ na adsorção/ fotocatalise.

2.4.6 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

Sabe-se que a ação luminosa causa reações de degradação em polímeros biodegradáveis, neste caso na quitosana. Com o objetivo de esclarecer e proporcionar maiores respostas a respeito desta interação e a degradação do corante em estudo, realizou-se a análise de concentração de Carbono Orgânico Total (COT), conforme demonstrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de COT para os estudos realizados.

Amostra	COT (mg L ⁻¹)	CT (mg L ⁻¹)	CI (mg L ⁻¹)
Inicial	26,79	27,46	0,68
Otimizado	13,20	26,50	13,31
Adsorção	44,45	56,64	12,19
Fotólise	18,53	18,95	0,42
Degradação da quitosana com radiação visível	63,17	63,37	0,21
Matéria orgânica oriunda da quitosana*	19,45	29,45	9,99

CT = Carbono total; CI = Carbono inorgânico; COT = Carbono orgânico total (COT = CT – CI).

* neste processo deixou-se a membrana em água ultrapura, com o pH otimizado pelo tempo de 75 minutos, sobre agitação e sem a presença de radiação.

Fonte: O Autor.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 8, verifica-se que a membrana de quitosana apresenta uma grande interferência na concentração de carbono orgânico nas amostras após tratamentos, fato este que já era esperado, pois utiliza-se de uma matriz orgânica como material imobilizado. Assim, a ação de uma fonte luminosa desencadeia reações de degradação em polímeros biodegradáveis. Para avaliar a relação do aumento do COT na resposta, ensaios foram realizados na mesma condição utilizando água ultrapura (sem o corante). Constatou-se a liberação de matéria orgânica oriunda da membrana na concentração igual a 19,45 mg L⁻¹, e um aumento de aproximadamente 200% na contribuição de matéria orgânica na solução quando exposto a membrana na radiação, com um total de 63,17 mg L⁻¹. Conforme relatado por Iturriaga e colaboradores (2014), a membrana de quitosana

após irradiada sofre alterações, possivelmente devido à quebra de suas cadeias orgânicas o que possibilita a geração de compostos carbonil.

Ao analisar o processo oxidativo, foi obtida uma redução de COT igual a 49,27%. Ao considerar a matéria orgânica liberada pela membrana, obtêm-se um resultado bem promissor, pois a matriz utilizada para imobilização, pelo simples fato de estar em solução, já eleva o COT. Corroborando com esta constatação, a redução obtida na fotólise é inferior ao otimizado, o que destaca o potencial da associação adsorção/fotocatálise na degradação do corante TY.

2.4.7 Determinação de Fenóis Totais e Aminas Aromáticas

Considerando a natureza aromática do corante TY e o mecanismo de degradação dos POAs heterogêneos, estes estudos foram realizados como controle e possível toxicidade dos resíduos líquidos gerados durante os experimentos.

Durante a determinação do teor de fenóis totais, não foi possível quantificar a concentração de fenóis totais pós-tratamento com a membrana de quitosana/CuNb₂O₆, pois os valores obtidos estavam abaixo do limite de quantificação (0,25 mg L⁻¹). O que permite sugerir que a concentração de fenóis totais se encontra abaixo do valor preconizado pela resolução do CONAMA 430/2011 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que estipula limite máximo para lançamento de efluente e águas residuais de 0,5 mg L⁻¹ para os fenóis totais.

Resultado semelhante foi obtido na determinação de aminas aromáticas, onde não foi possível a quantificação por apresentar resultados inferiores ao limite de quantificação (0,5 µg L⁻¹). Tal resultado também sugere a baixa ou até mesmo inexistente formação destes compostos durante os processos de degradação do corante, sugerindo alta taxa de remoção de intermediários de caráter tóxico.

2.4.8 Análise de Absorção Atômica

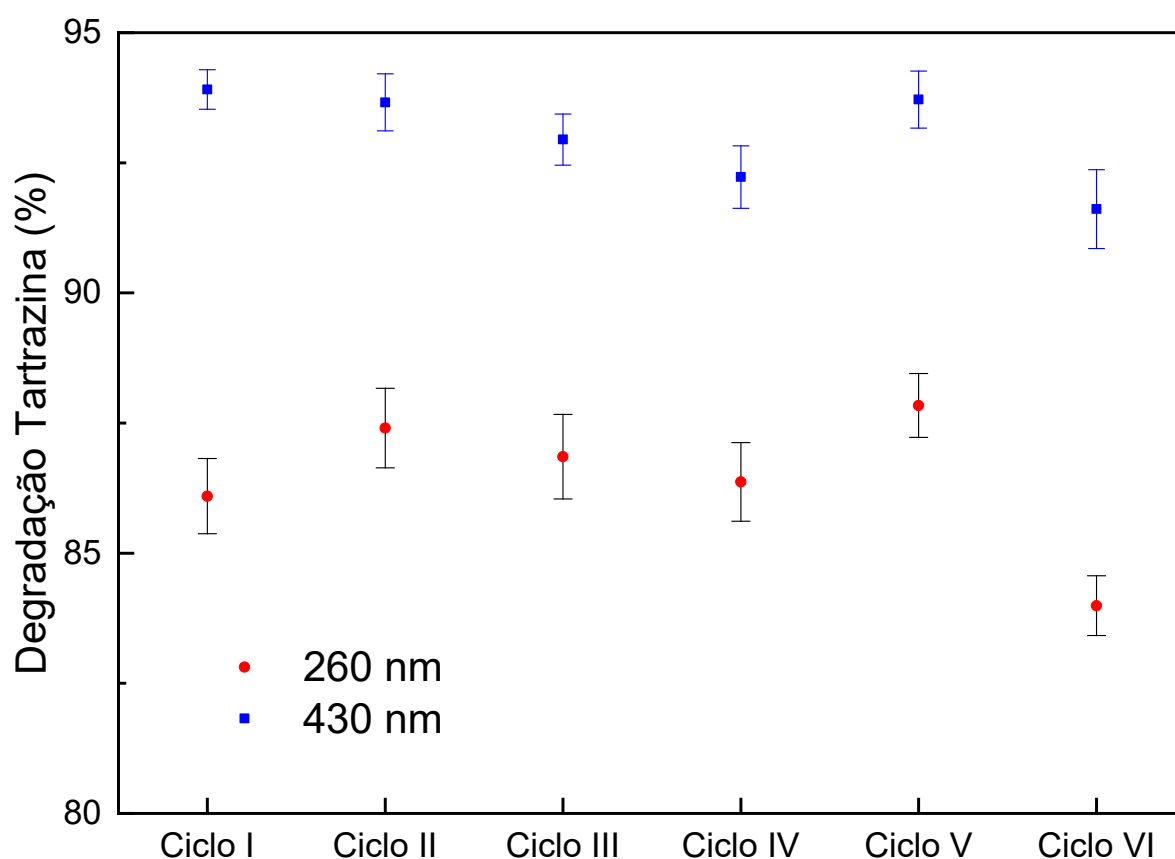
Com o intuito de verificar a fixação do semicondutor na membrana, e possíveis perdas durante o processo fotocatalítico, realizou-se a análise de absorção atômica em forno de grafite, para analisar a concentração de Cu presente na amostra após o tratamento realizado. Desta forma, determinou-se uma concentração igual a 18,11 µg

L⁻¹ de Cu, após a degradação, valor inferior a resolução do CONAMA 430/2011 que estipula limite máximo para lançamento de efluente e águas residuais de 1,0 mg L⁻¹ de cobre dissolvido. Esta lixiviação representa uma porcentagem extremamente pequena (0,004%) da massa de Cu presente na membrana, e permite corroborar com a ótima interação e imobilização das partículas do semiconductor na membrana de quitosana.

2.4.9 Estudo de Reuso da Membrana de Quitosana/CuNb₂O₆

Para verificar a estabilidade e o potencial de reutilização na aplicação do material imobilizado foram realizados 6 ciclos consecutivos. Os resultados do reuso são apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Porcentagem de degradação da Tartrazina durante 6 ciclos.



Condições: pH = 7,34; concentração de CuNb₂O₆ = 2,27 mg L⁻¹; concentração de TY = 50 mg L⁻¹.

Fonte: O Autor.

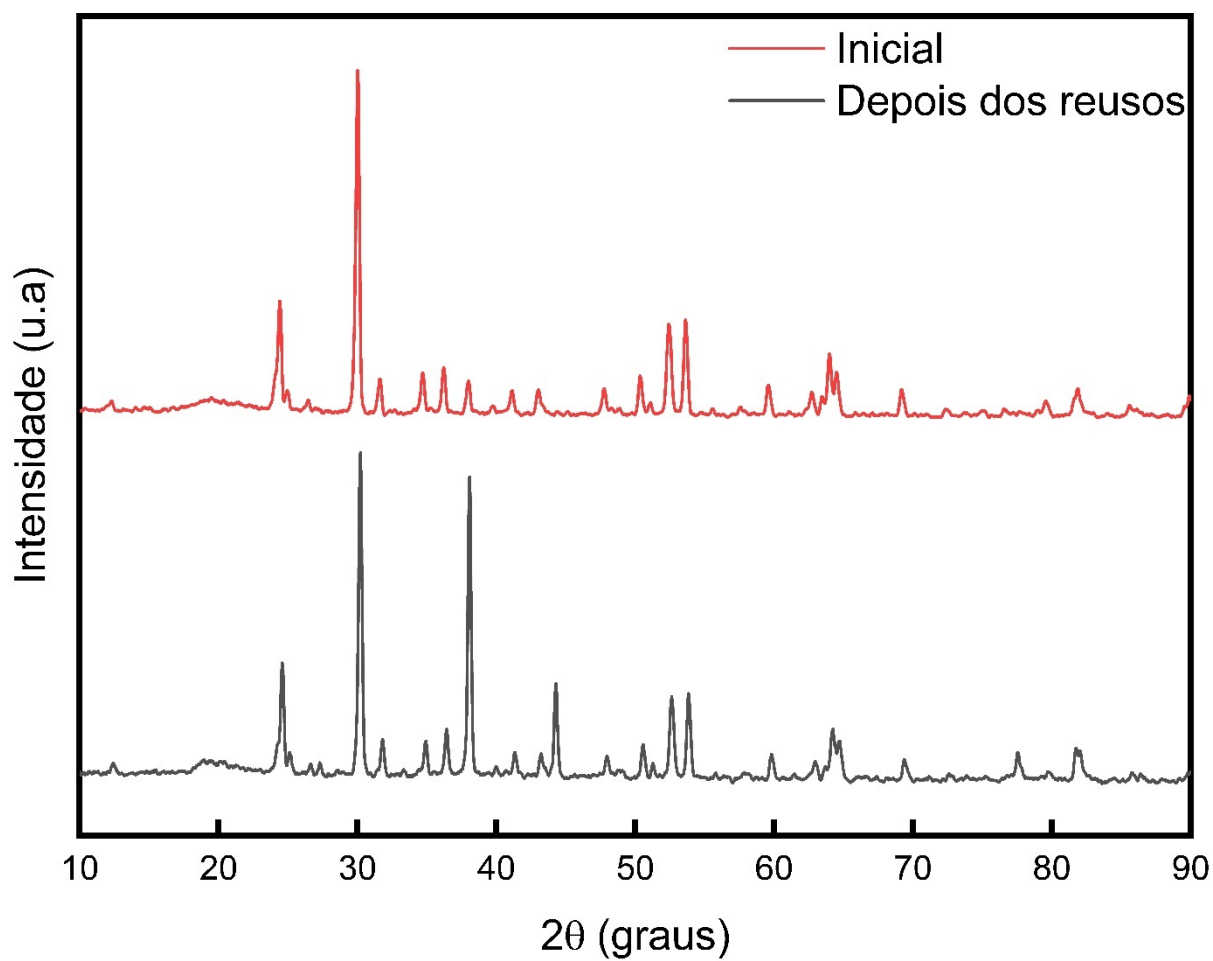
Observa-se uma grande eficiência e estabilidade do CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana, durante a degradação do corante TY, de maneira que, mostrou-se capaz de manter a taxa de degradação após a realização de 6 ciclos, nas duas regiões de compostos estudados (260 nm e 430 nm). Resultado este que corrobora com os demais apresentados, uma vez que, o processo oxidativo de degradação é a ação majoritária nesta reação pois sabe-se que em processos de adsorção, as remoções diminuem ao passar dos ciclos devido a concentração de substâncias nos poros impedindo a fixação de mais partículas, e reduzindo os sítios fotoativos (Aoudjit *et al.*, 2018). Em seu trabalho Sahnoun e Boutahala (2018), obtiveram com a ativação (dessorção) de seu material durante a adsorção de TY, resultados semelhantes até a quarta etapa, e observaram uma queda no quinto ciclo em diante, fato que demonstra o potencial da quitosana/ CuNb_2O_6 devido a não realização da ativação (dessorção) entre os ciclos.

Ao utilizar TiO_2 imobilizado em uma membrana de PVDF-TrFE, Aoudjit e colaboradores (2018), obtiveram uma redução de 10% na degradação de TY do primeiro para o segundo ciclo, e a queda foi ainda maior em ciclos posteriores devido a perda de partículas do fotocatalisador durante a limpeza da membrana necessária entre os ciclos. O que evidencia o grande potencial de imobilização para o material quitosana/ CuNb_2O_6 e na degradação do TY, pois em ciclos consecutivos, sem limpeza, obteve-se uma redução de 2% para os compostos aromáticos do primeiro para o sexto ciclo (86% para 84%), mesma diferença observada para os cromóforos (94% para 92%) do primeiro para o sexto ciclo.

Quando se utiliza o fotocatalisador imobilizado em uma membrana, a adsorção é considerada um efeito benéfico para o processo oxidativo, pois concentra a molécula de interesse, possibilitando uma interação mais significativa entre o fotocatalisador e a substância orgânica (Alcantara-Cobos *et al.*, 2020; Balu *et al.*, 2019). Além disso, a imobilização na membrana, com distribuição homogênea, permite uma interação mais eficaz entre as fases orgânica (quitosana e corante) e inorgânica (CuNb_2O_6), como relatado anteriormente.

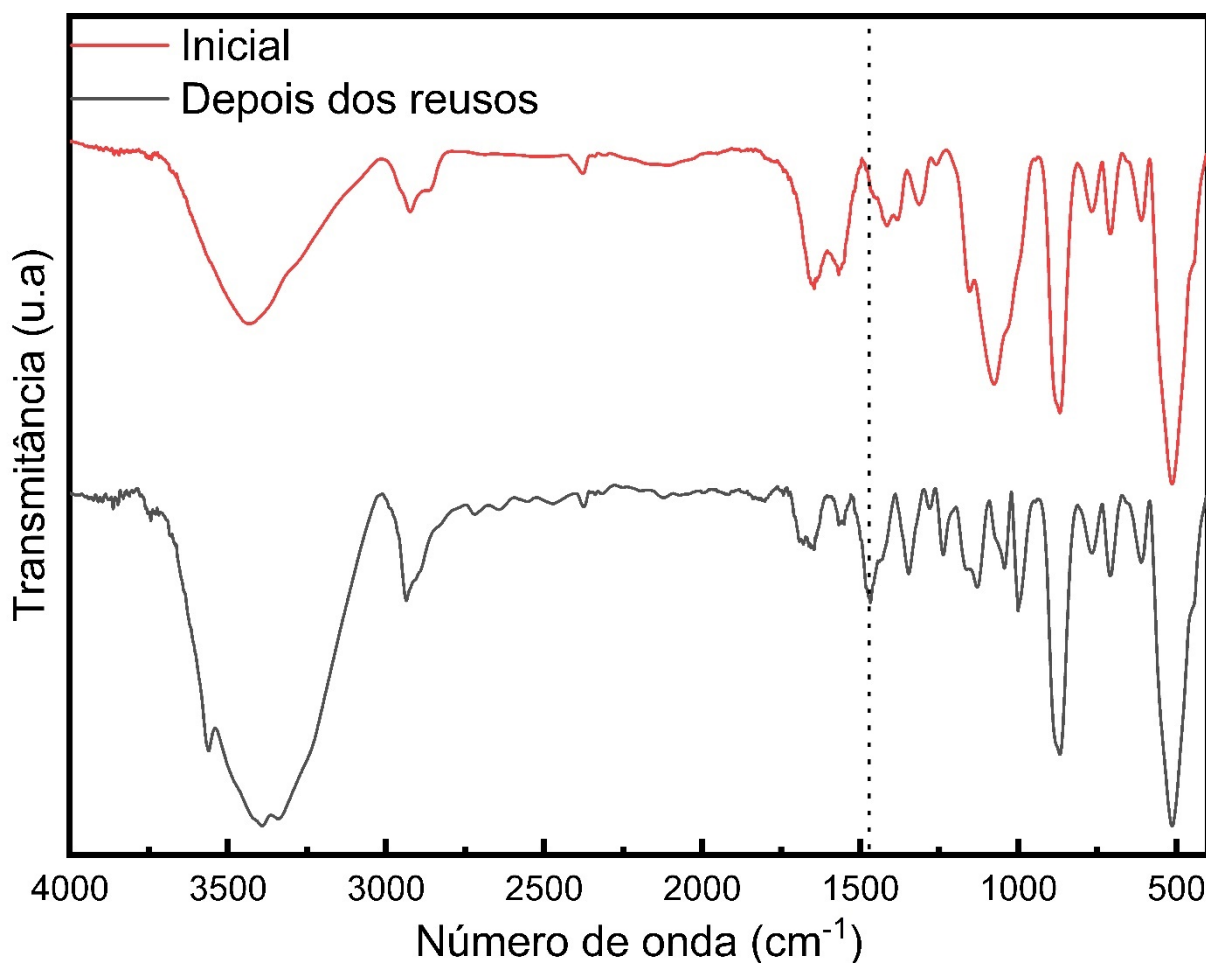
Para verificar a estabilidade do material inorgânico (CuNb_2O_6) imobilizado na matriz orgânica de quitosana, foram realizadas novamente as análises de DRX e FTIR para analisar as alterações na cristalinidade e estrutura do material quitosana/ CuNb_2O_6 , como mostram as Figura 30 e Figura 31.

Figura 30 - DRX da membrana de quitosana/ CuNb_2O_6 antes e após a utilização.



Fonte: O Autor.

Figura 31 – Espectros de FTIR da membrana de quitosana/CuNb₂O₆ antes e após a utilização.



Fonte: O Autor.

A Figura 30 mostra a estabilidade do material quitosana/CuNb₂O₆, mantendo sua cristalinidade característica, conforme caracterizado anteriormente.

Sabe-se que a ação da luz provoca reações de degradação em polímeros biodegradáveis. Como relatado, a membrana de quitosana, após irradiação, quebra suas cadeias orgânicas e gera compostos carbonílicos, o que pode ser visto nas alterações sofridas pelas bandas relacionadas à quitosana identificadas na Figura 15 e modificadas na Figura 31, principalmente na região de 1000 a 1600 cm⁻¹ (Iturriaga *et al.*, 2014). Assim, o material apresenta bom potencial para reutilização em processos consecutivos de degradação do corante TY com processos associativos entre adsorção/fotocatálise. Além disso, corrobora o mecanismo proposto através das espécies reativas, uma vez que o processo de adsorção não possui relação com os radicais, o que permite investigar que entre a associação adsorção/fotocatálise, o segundo processo se destaca através das inibições observadas ao utilizar reagentes

inibidores. De toda forma foi possível verificar a presença da banda característica do grupo azo ($N = N$) na região de 1500 cm^{-1} , após o processo de degradação.

2.5 CONCLUSÃO

A rota de autocombustão constitui-se uma síntese promissora de fácil execução, de baixo custo e com características interessantes para obtenção do semicondutor CuNb_2O_6 . A partir das caracterizações pode-se constatar que o semicondutor apresentou um elevado grau de pureza, homogeneidade, cristalização, maior área superficial e com baixo *band-gap* (1,30 eV), o que permitiu a utilização de radiação visível em sua ativação, para a degradação de TY.

O processo de imobilização demonstrou-se eficiente e com elevada interação entre a membrana quitosana/ CuNb_2O_6 e a molécula alvo, de grande importância durante o processo de fotocatalise do corante TY, apresentando uma associação entre os processos de adsorção e os oxidativos. Os resultados mostraram-se promissores, e a fixação do semicondutor na membrana possibilitou a reutilização na aplicação da membrana de quitosana e CuNb_2O_6 além da redução na recombinação elétron/lacuna.

O sinergismo entre o processo de adsorção e fotocatalise na membrana apresenta-se como uma opção no tratamento de efluentes, uma vez que possui uma degradação da Tartrazina igual a 94% em compostos cromóforos e 86% em compostos aromáticos, em condições otimizadas, além da redução eficiente da carga orgânica total. Ao analisar o percentual de degradação durante a inibição dos radicais superóxidos, observou-se uma elevada capacidade desta espécie reativa no mecanismo de degradação, com uma interferência igual a 52% após inibição de 42% na degradação. Além da boa estabilidade da membrana quitosana/ CuNb_2O_6 , que manteve uma taxa constante de degradação durante seis ciclos de reutilização, mesmo com a degradação observada no COT para a membrana após o primeiro ciclo.

CAPÍTULO 3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CuNb_2O_6 MONOCLÍNICO IMOBILIZADO EM MEMBRANA DE QUITOSANA E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB RADIAÇÕES DE LED UV/VIS E SOLAR NA DEGRADAÇÃO DE AZO CORANTE

3.1 INTRODUÇÃO

A radiação emitida por diodo emissor de luz (Light Emitting Diode – LED), é direcional e emitida perpendicularmente pela superfície emissora, é uma fonte de luz fria e de grande vida útil. Diferentemente das fontes de radiação tradicionais, as lâmpadas de LED transmitem praticamente toda sua energia na forma de luz, minimizando as perdas decorrentes de dissipações na forma de calor, além de apresentar maior pureza espectral. Desta forma, os LEDs atraem a atenção por ser uma alternativa amiga do ambiente, não tóxica pois não possui metais como mercúrio ou chumbo e ainda pela característica energética que pode reduzir o consumo de energia durante o processo fotocatalítico, caracterizando-se como uma alternativa viável e de relevância na aplicação destas fontes de radiações durante os processos fotocatalítica (Davididou *et al.*, 2018; Wang e Ku, 2006).

A reação fotocatalítica realizada na superfície de materiais semicondutores ocorre com a aplicação de radiações ultravioleta (UV), visível (VIS) ou infravermelha (IV). A radiação UV é comumente utilizada, contudo sua energia induz a ocorrência de reações não seletivas. E a utilização de radiação solar permite a aplicação sustentável do processo fotocatalítico, uma vez que o gasto energético quanto a radiação é nula, pois aproveita-se a luz solar (Molinari, Lavorato e Argurio, 2020).

A radiação solar possui um espectro formado da seguinte maneira pelas radiações: 5% de UV, 45% de VIS e 50% de IV. Ao considerar a energia necessária para foto ativação, a maioria dos fotocatalisadores necessitam de energia na região do UV ($E_g > 3$ eV), o que impede a utilização com eficiência, da radiação solar em processos degradativos. A redução da energia necessária para foto ativação ($E_g < 3$ eV), torna a radiação visível, e consecutivamente a radiação solar também aplicável em processos fotocatalíticos (Li *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2019; Molinari, Lavorato e Argurio, 2020).

Desta forma, este capítulo expõe a síntese, caracterização e imobilização do CuNb_2O_6 na fase cristalina monoclinica, e sua capacidade fotocatalítica na

degradação de uma molécula de corante modelo (amarelo Tartrazina), com foto ativação utilizando radiação oriunda de LEDs (UV e VIS) e radiação solar. Ao analisar os resultados obtidos no capítulo anterior, utilizou-se neste capítulo a fase monoclinica, pois assim obtém-se uma redução de temperatura no processo de síntese do material, o que representa a redução energética nesta etapa, e possibilita o estudo de seu potencial no processo de fotocatalise.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o fotocatalisador (CuNb_2O_6) na fase cristalina monoclinica, pela rota de autocombustão.
- Caracterizar e verificar a pureza do fotocatalisador sintetizado pelas técnicas de: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia de Reflectância Difusa e Cálculos de *band-gap*, Potencial Zeta, Ponto de Carga Zero (PCZ) e Fisiossorção de Nitrogênio (BET e BJH).
- Imobilizar o fotocatalisador em membrana de quitosana.
- Caracterizar o material imobilizado pelas técnicas de: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Reflectância Difusa e Cálculos de *band-gap*.
- Desenvolver um reator solar com recirculação do corante em estudo.
- Avaliar a eficiência do fotocatalisador imobilizado na membrana, com ativação de radiação oriunda de LED (UV e VIS) e radiação solar, para a degradação do corante amarelo Tartrazina sob condições otimizadas realizada no capítulo anterior.
- Realizar o controle analítico das soluções antes, durante e após o tratamento.
- Realizar o estudo cinético do processo fotocatalítico.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Materiais

Nitrato de Cobre II $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%); Oxalato amoniacal de nióbio $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] (\text{H}_2\text{O})_n$, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM); Ureia $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Dinâmica, 99%); Quitosana (Êxodo, 93%); Ácido acético $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Neon, 99,8%); Hidróxido de sódio $(\text{NaOH}$, Neon, 97%); Ácido Clorídrico $(\text{HCl}$ Dinâmica, 36,5%); corante amarelo Tartrazina.

3.3.2 Síntese do CuNb_2O_6 Monoclínico

Realizou-se a síntese do CuNb_2O_6 através da rota de autocombustão, conforme metodologia adaptada de Cubas e colaboradores (2020). Utilizou-se 10 mmol de cobre oriundo do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 20 mmol de nióbio oriundo do $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] (\text{H}_2\text{O})_n$, 30 mmol de ureia e 50 mL de água ultrapura. Homogeneizou-se em um béquer borosilicato sob agitação magnética e aquecimento $(90\text{ }^\circ\text{C})$ até redução de $\frac{3}{4}$ do volume total, após transferiu-se o recipiente para o forno mufla pré-aquecido a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos com completa autoignição da mistura. Conclui-se esta etapa com a interrupção da liberação gasosa e formação de uma amostra sólida. Com o resfriamento da amostra, realizou-se a maceração em almofariz de ágata e obteve-se o pó. Transferiu-se o mesmo para um cadinho e calcinou-se por 2 horas a uma temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$, em uma rampa igual a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de aquecimento e resfriamento.

3.3.3 Imobilização do CuNb_2O_6 em Membrana a Base de Quitosana

Realizou-se a imobilização do material sintetizado em membranas poliméricas a base de quitosana através da metodologia de *casting* (evaporação do solvente), conforme adaptação das metodologias desenvolvidas por Backes (2016); Lupatini (2016); Paula (2017) e Zhong; Song; Li (2011), similar a metodologia descrita no Capítulo II.

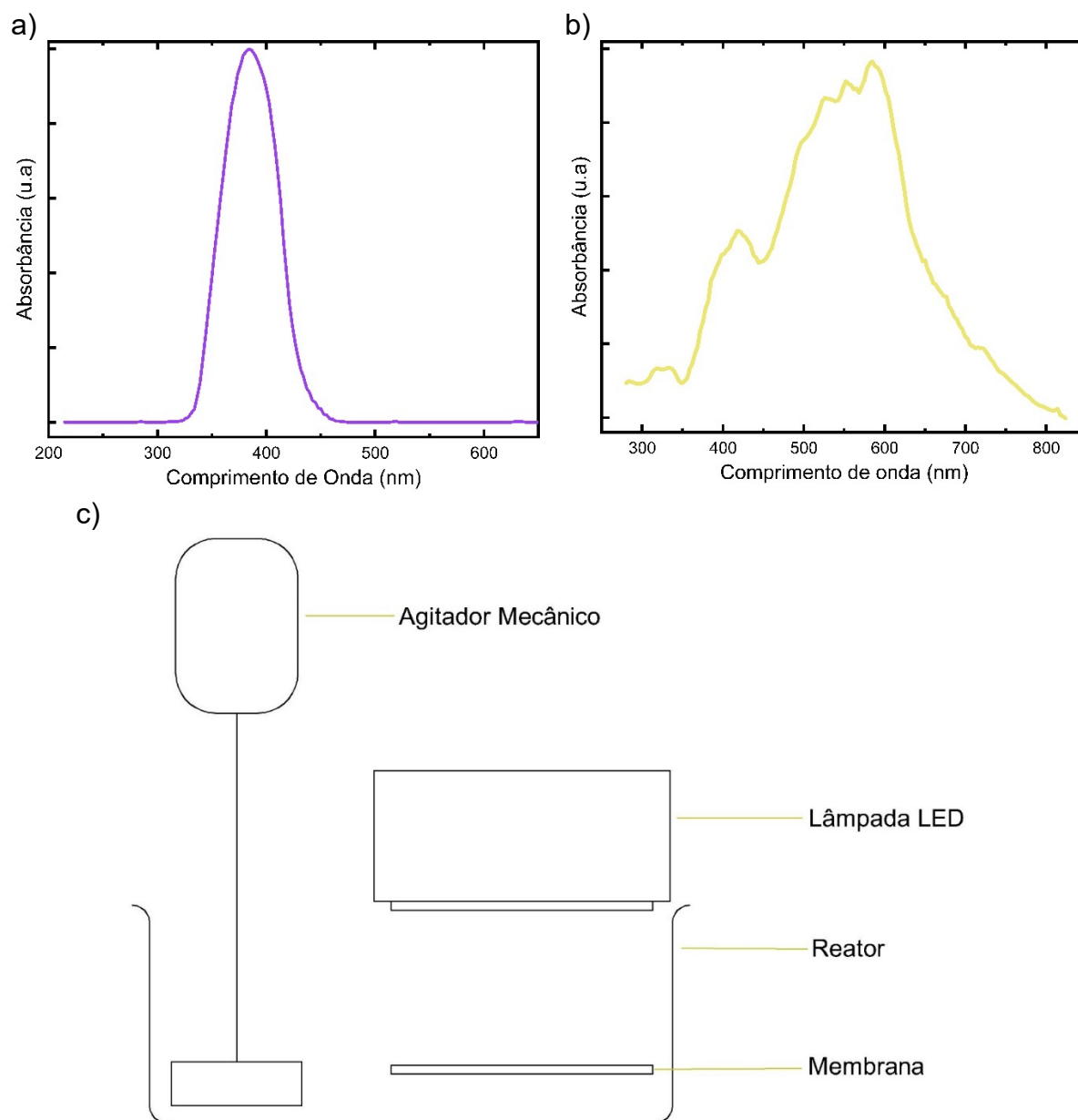
3.3.4 Caracterização Química, Estrutural e Morfológica do CuNb_2O_6 Livre e Imobilizado

Realizou-se as caracterizações do CuNb_2O_6 sintetizado e de sua imobilização em membrana de quitosana ($\text{quitosana/CuNb}_2\text{O}_6$ – em pó obtido por trituração) através das seguintes técnicas: Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis), Espectroscopia de Reflectância Difusa e Cálculos de *band-gap*, Análise de Fisiossorção de N_2 , Potencial Zeta (PZ) e Ponto de Carga Zero (PCZ). Nas mesmas condições descritas no capítulo anterior.

3.3.5 Potencial Fotocatalítico do CuNb_2O_6 Imobilizado na Degradação do Corante TY

A degradação fotocatalítica do corante amarelo Tartrazina foi conduzida com uma concentração de 50 mg L^{-1} em um reator com capacidade de 500 mL com agitação mecânica e 200 mL de solução. Fez uso de duas lâmpadas LED de 50 W, uma com emissão na região do UV (375 a 380 nm) e outra na região do visível, como fonte de ativação do semicondutor, conforme espectros disponíveis na Figura 32a, b. Neste processo a lâmpada fica de maneira superficial à solução com irradiação direcionada para a membrana posicionada logo abaixo do LED, conforme demonstrado na Figura 32c.

Figura 32 – Sistema fotoquímico com lâmpada de LED: a) Espectro da lâmpada LED UV; b) Espectro da lâmpada LED Visível; c) Representação do reator.



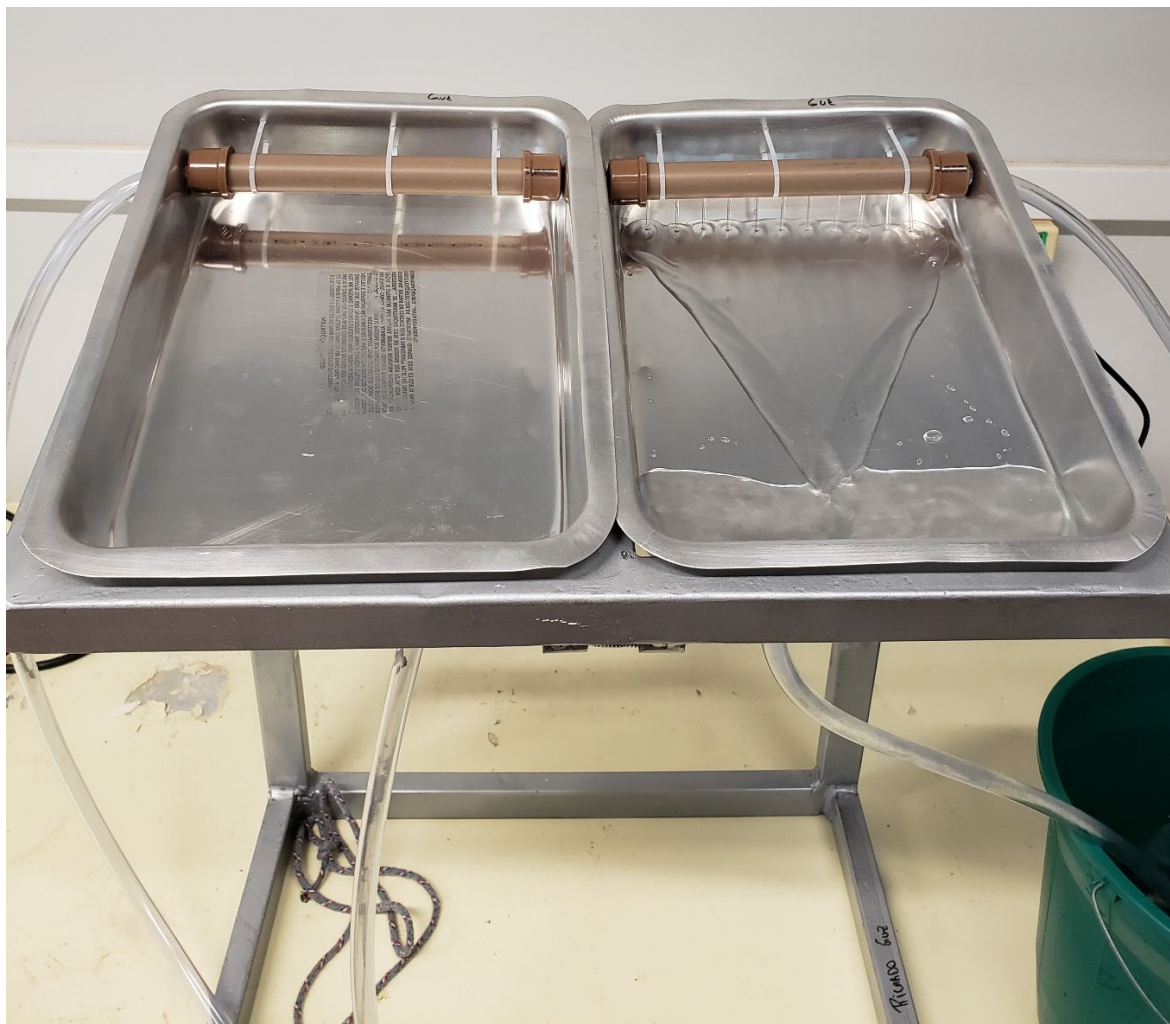
Fonte: O Autor.

Utilizou-se as condições de pH e concentração do fotocatalisador imobilizado, iguais as definidas pelo estudo de otimização realizado no capítulo anterior (Guz, Tiburtius e Pessoa, 2023). O tempo utilizado foi definido durante o estudo de degradação realizado.

Para a degradação realizada com radiação solar, desenvolveu-se um reator solar não concentrador do tipo filme fino em leito fixo. O reator conta com dois compartimentos isolados entre si e posicionados lateralmente, em que cada compartimento opera com sua solução e seu processo individualmente, de maneira a

propiciar a realização da reação de fotocatalise, e simultaneamente uma fotólise como controle operacional, conforme apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Reator solar desenvolvido.



Fonte: O Autor.

Utilizou-se neste reator um volume de TY igual a 2 L em cada processo com concentração de 50 mg L^{-1} , com pH igual a 7,3. No processo fotocatalítico adicionou-se uma membrana de quitosana com CuNb_2O_6 na concentração de $2,27 \text{ g L}^{-1}$, fixada exatamente abaixo da entrada do corante no reator. Já no processo de fotólise, apenas circulou pelo reator a solução de corante, conforme demonstrado na Figura 34. Ambos os reatores possuem um fluxo igual a 6 L h^{-1} da solução de TY. O tempo reacional utilizado foi de 6 horas, entre as 9:00 e 16:00 horas, em um dia ensolarado com poucas nuvens e vento fraco.

Ambos os reatores permaneceram todo o período em constante recirculação e na mesma taxa de vazão. Coletou-se a cada 30 minutos uma amostra de 4 mL de cada reator e no mesmo momento foi realizada a leitura de radiação com um medidor de radiação solar com sonda foto sensora UVA e UVB.

Figura 34 - Reator solar em funcionamento.



Fonte: O Autor.

3.3.6 Estudo da Fotólise, Adsorção, Cinética e Reuso da Membrana

O estudo cinético e de reuso, foram conduzidos em pH igual a 7,3 e concentração de CuNb_2O_6 em membrana de quitosana igual a $2,27 \text{ g L}^{-1}$. No estudo cinético utilizou-se o modelo de Langmuir – Hinshelwood, para determinar a ordem da reação envolvida, parâmetros cinéticos e o tempo ideal para a degradação, que apresenta a maior porcentagem de remoção. No estudo de reuso da membrana, ao término do tempo reacional, era retirada a amostra tratada e adicionada um novo volume de corante inicial, com o início de uma nova batelada do tratamento na mesma membrana sem nenhum tratamento em sua superfície.

Na fotólise realizou-se o procedimento de degradação em pH 7,3, sem a presença da membrana, apenas sob a ação das radiações LED UV e VIS e solar. Já na adsorção, o procedimento foi conduzido em pH igual a 7,3 e concentração de CuNb_2O_6 em membrana de quitosana igual a $2,27 \text{ g L}^{-1}$, no escuro, sem a ação de radiações, apenas com a ação da membrana na solução de TY.

3.3.7 Controle Analítico

Realizou-se o controle analítico dos tratados pelas mesmas técnicas utilizadas no capítulo anterior, onde aplicou-se a espectroscopia de UV-Vis, a análise de carbono orgânico total, a determinação de aminas aromáticas e fenóis totais e absorção atômica, já descritos no capítulo anterior.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Caracterização do CuNb_2O_6 Monoclínico Livre e Imobilizado

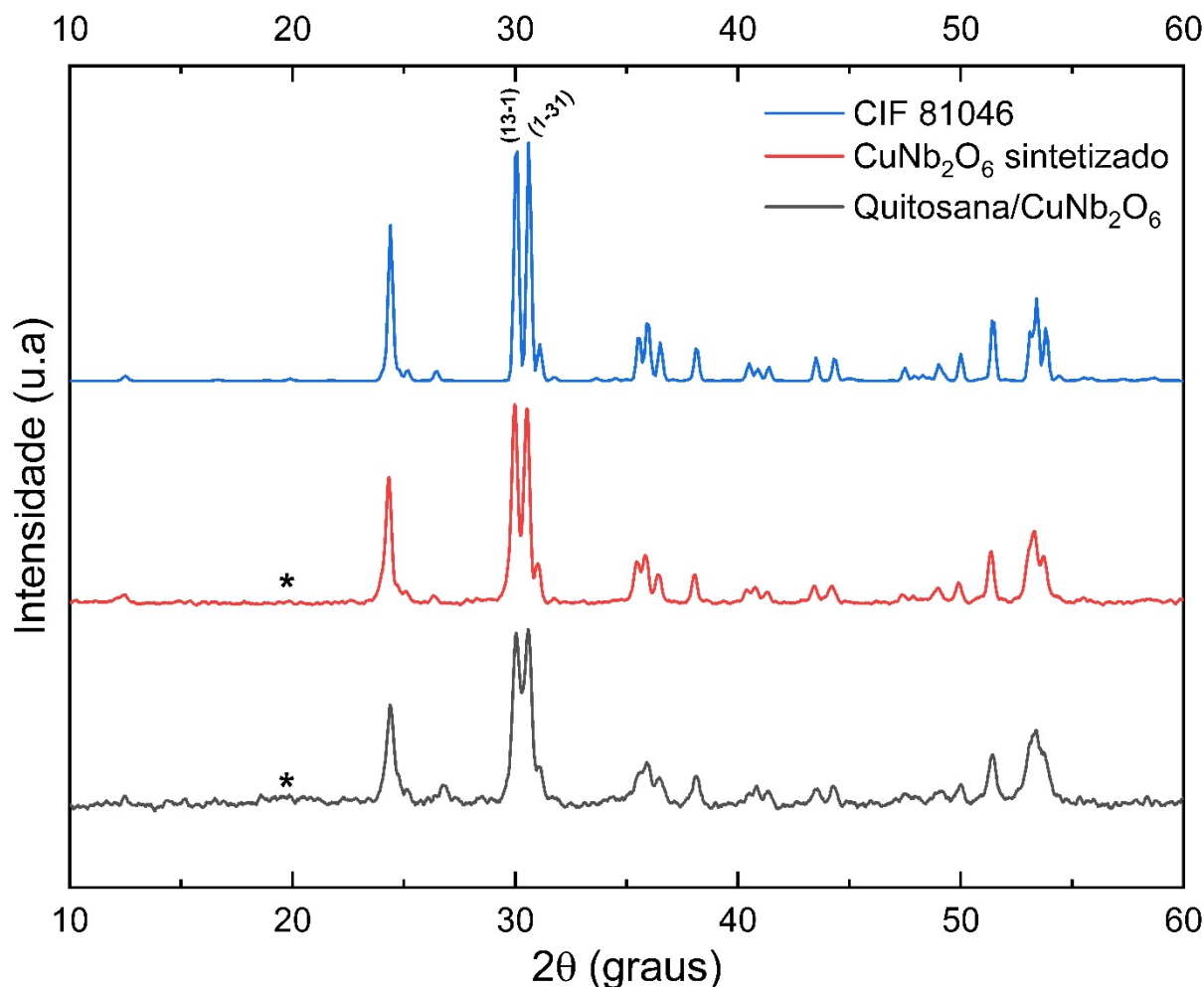
3.4.1.1 Cristalinidade e pureza

O material CuNb_2O_6 , a princípio na fase monoclínica foi também sintetizado via autocombustão com temperatura de calcinação igual a 650°C , e então caracterizado. Com o intuito de identificar o material, sua fase cristalina e pureza realizou-se a análise de DRX, onde segundo a literatura, a síntese nesta temperatura utilizada para calcinação, a fase cristalina predominante seria monoclínica (Kamimura *et al.*, 2018). Desta forma, conduziu-se uma pesquisa na base de dados ICSD, para o semicondutor com as características esperadas, onde encontrou-se o CIF 81046, com um padrão de DRX semelhante ao resultado obtido para a amostra sintetizada, conforme demonstrado na Figura 35.

Assim foi possível identificar o material sintetizado como o CuNb_2O_6 com alto grau de pureza, pois não apresenta vestígios do material precursor. Outras observações que corroboram com a pureza do material e a identificação de seu sistema cristalográfico, consiste nos picos na região de 30° . Verifica-se a presença de dois picos em aproximadamente $29,9^\circ$ e $30,5^\circ$ com elevada intensidade,

característicos da fase monoclínica do CuNb_2O_6 , e a inexistência do pico em $30,3^\circ$, o qual evidencia a não presença da fase ortorrômbica (Priyadarshani, Vinitha e Sabari Girisun, 2018).

Figura 35 - Difratomogramas de raios X para o CuNb_2O_6 contido no CIF 81046 e do material sintetizado.



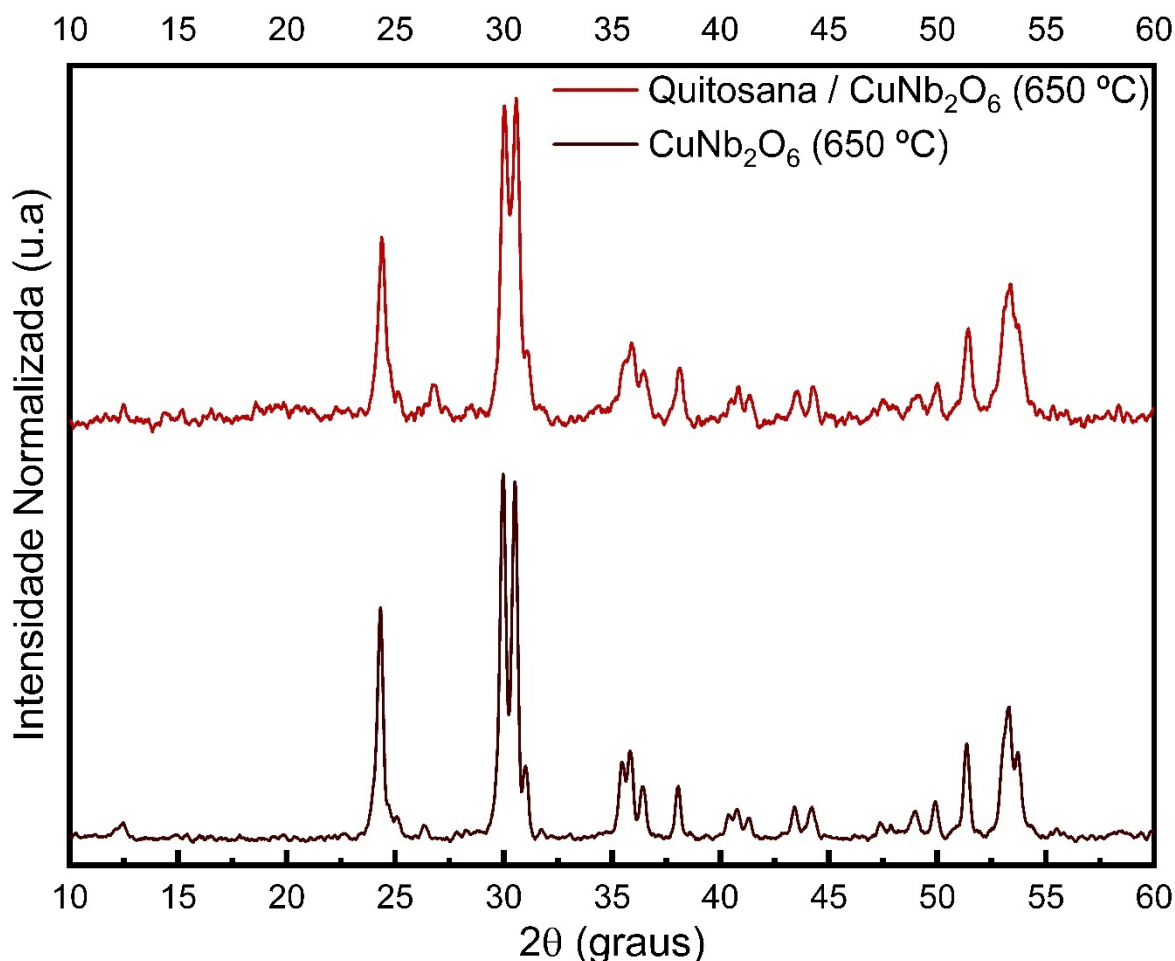
FONTE: O Autor.

Desta forma o sistema cristalino do material é monoclínico, com grupo espacial $P21/c$ e com os seguintes valores para a célula unitária $a = 4,99$, $b = 14,15$ e $c = 5,75$.

Como o semicondutor foi imobilizado em membranas de quitosana pelo método de *casting*, realizou-se também a análise de DRX do material imobilizado, com o intuito de verificar a fixação destas partículas no material orgânico. Ao comparar o material quitosana/ CuNb_2O_6 com o material CuNb_2O_6 puro, percebe-se uma pequena alteração da linha base dos difratogramas na região de $19,3^\circ$, ponto caracterizado pela fase semicristalina da quitosana (Sun, Wu e Chen, 2016), conforme verificado na

Figura 36. Desta maneira, comprova-se a imobilização do material, e associa-se as alterações existentes nos picos as interações das fases inorgânica e orgânica.

Figura 36 - Difratomogramas de raios X dos materiais quitosana/ CuNb_2O_6 e CuNb_2O_6 (650 °C).



Fonte: O Autor.

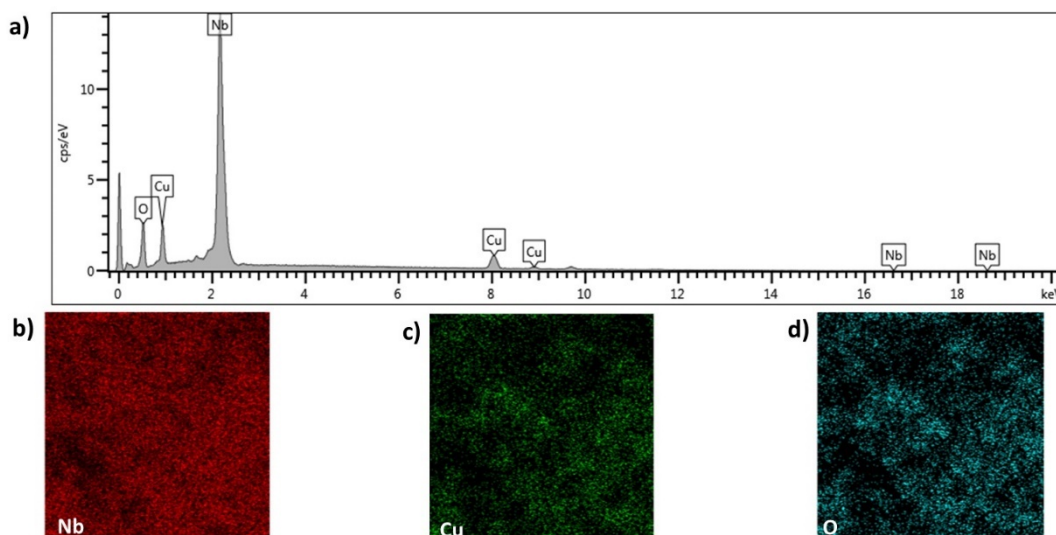
3.4.1.2 Análise morfológica e espectroscópica

Outras técnicas utilizadas para caracterizar os materiais foram o FEG/EDS e o FRX para elucidar a composição química e a análise de FTIR para verificar os modos vibracionais dos elementos presentes nas amostras.

Ao realizar o EDS para o CuNb_2O_6 puro, verificou-se a presença apenas dos elementos constituintes do óxido: Nb, Cu e O, com uma distribuição homogênea na amostra analisada, conforme Figura 37. Comprovou-se a pureza do semiconductor sintetizado também pelo FRX onde obteve-se que 99,9% da amostra é constituída pelos octetos de Cu (CuO_6) e Nb (NbO_6). Estes resultados evidenciam que a rota de

síntese utilizada além de prática e rápida, possibilita uma síntese com grande pureza para o óxido misto de cobre e nióbio.

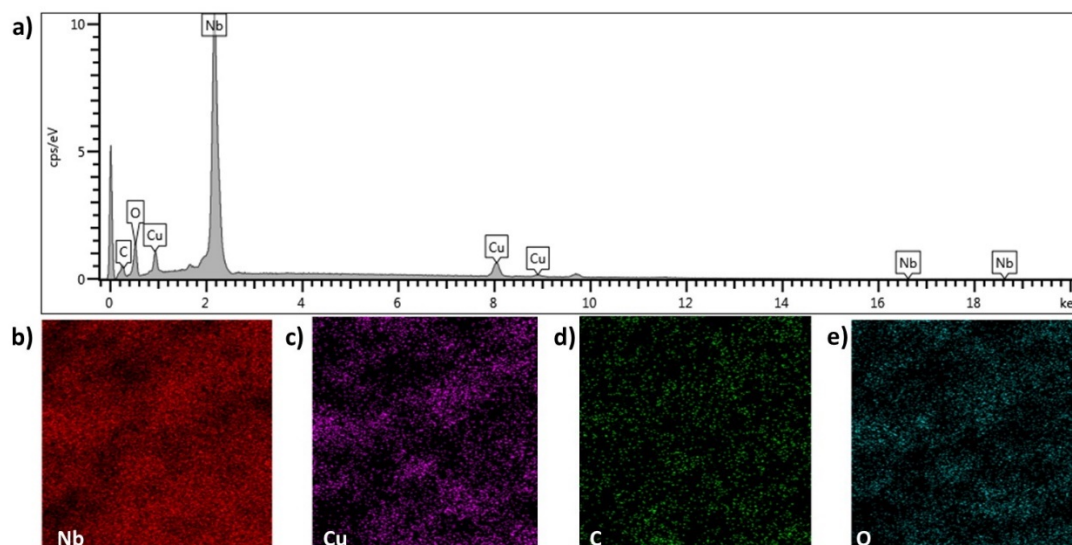
Figura 37 - Imagens de EDS para CuNb_2O_6 monoclinico sintetizado: (a) Elementos químicos identificados na amostra; e as distribuição dos elementos: (b) Nióbio; (c) Cobre; (d) Oxigênio.



Fonte: O Autor.

Quando realizado o EDS para o material quitosana/ CuNb_2O_6 , percebe-se a presença elementar do C na amostra, oriundo da matriz polimérica orgânica, presente na Figura 38. Verifica-se também uma distribuição homogênea deste elemento, corroborando com uma distribuição homogênea das partículas inorgânicas, o que possibilita uma interação eficiente entre as fases, e auxilia assim o processo de aplicação deste material em fotocatalise.

Figura 38 - Imagens de EDS para CuNb_2O_6 imobilizado na membrana de quitosana: (a) Elementos químicos identificados na membrana quitosana/ CuNb_2O_6 ; (b) Nióbio; (c) Cobre; (d) Carbono; (e) Oxigênio.

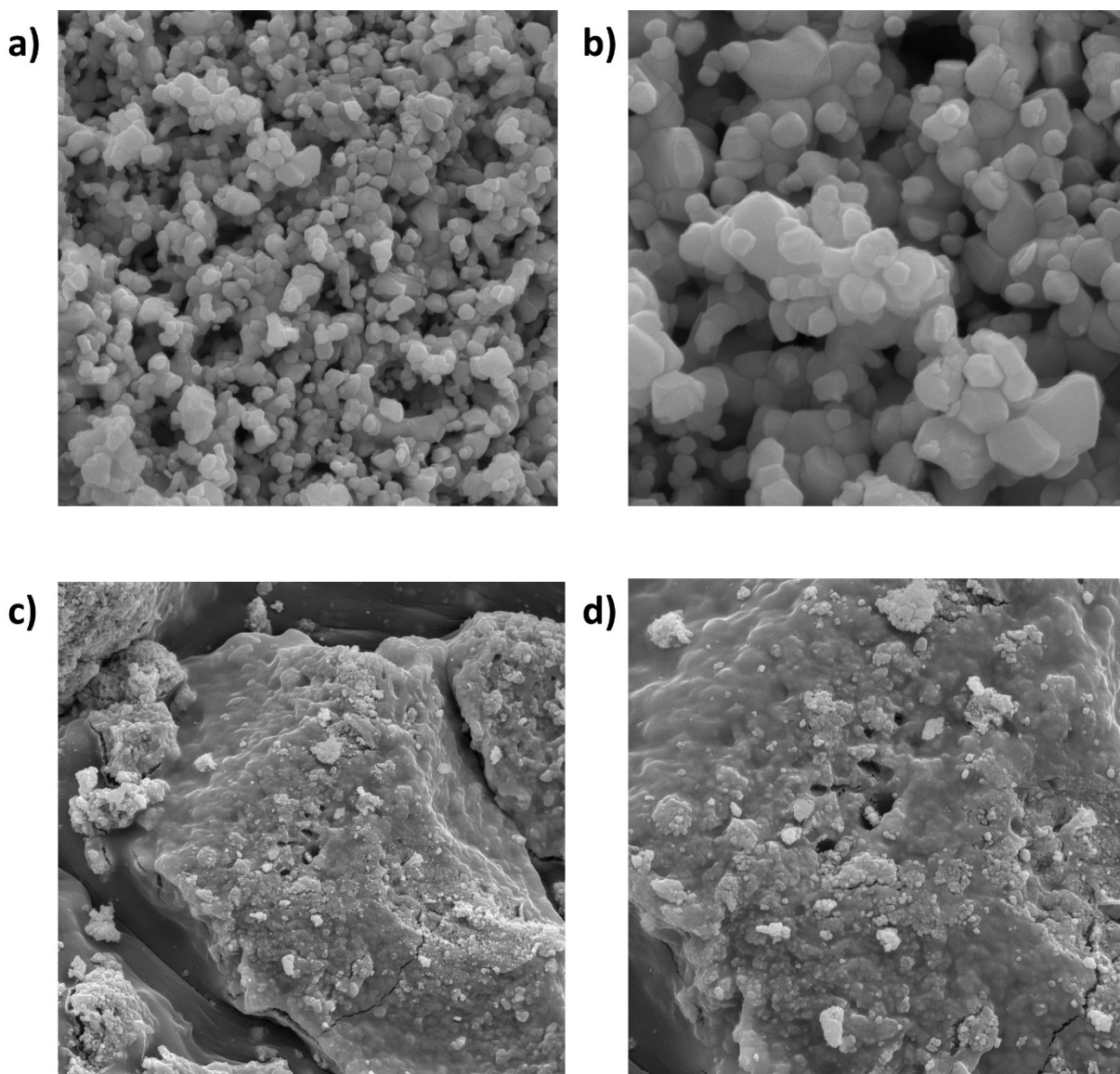


Fonte: O Autor.

A análise de FEG permite ver microscopicamente as partículas dos materiais. Observa-se nas Figura 39a e b, a formação das partículas de maneira homogênea, com grande conformidade em sua formação. Também é possível verificar a união das pequenas partículas, que juntas formam uma superfície maior e partículas grandes, isto possibilita supor que sua área superficial seja maior, mas isto será verificado em análises posteriores.

Já nas Figura 39c e d, observa-se as imagens de FEG para a quitosana/ CuNb_2O_6 , nelas é possível ver as partículas de CuNb_2O_6 monoclinico imobilizadas na membrana, de maneira semelhante ao CuNb_2O_6 ortorrômbico imobilizado no capítulo anterior, em conformidade com outros materiais imobilizados em matrizes poliméricas (Han *et al.*, 2018). Esta conformação de imobilização, permite uma maior eficiência em sua aplicação proposta, pois possibilita uma taxa de degradação constante uma vez que o material fotocatalisador possui contato com as partículas orgânicas na superfície da membrana e em seu interior, mantendo a degradação das moléculas adsorvidas.

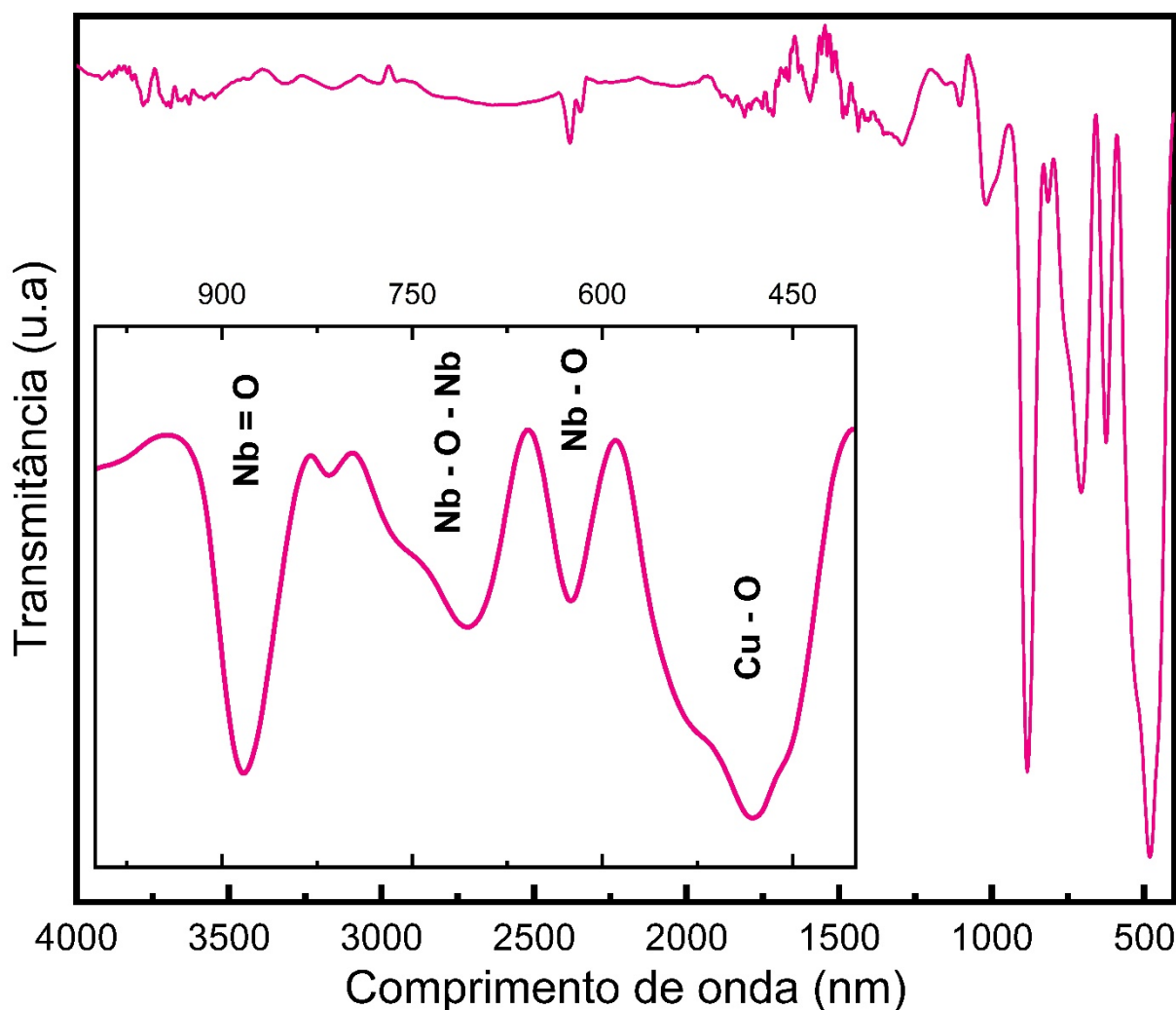
Figura 39 - Imagens de FEG para: (a) CuNb_2O_6 com aumento de 20000 vezes; (b) CuNb_2O_6 com aumento de 50000 vezes; (c) quitosana/ CuNb_2O_6 com aumento de 5000 vezes; (d) quitosana/ CuNb_2O_6 com aumento de 10000 vezes.



Fonte: O Autor.

Na análise de FTIR, para o CuNb_2O_6 presente na Figura 40, apresenta uma banda na região de $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ identificada pelo estiramento de $\text{Nb} = \text{O}$ referente aos octaedros de NbO_6 ; as bandas em 714 e 620 cm^{-1} são características da vibração angular da ligação $\text{Nb} - \text{O} - \text{Nb}$ e $\text{Nb} - \text{O}$, respectivamente, derivados dos octaedros de NbO_6 . Outras bandas encontram-se entre $500 - 444 \text{ cm}^{-1}$, as quais correspondem as vibrações de estiramento entre $\text{Cu} - \text{O}$ (Priyadarshani, Vinitha e Sabari Girisun, 2018).

Figura 40 - Espectro de Infravermelho do CuNb_2O_6 monoclinico sintetizado.



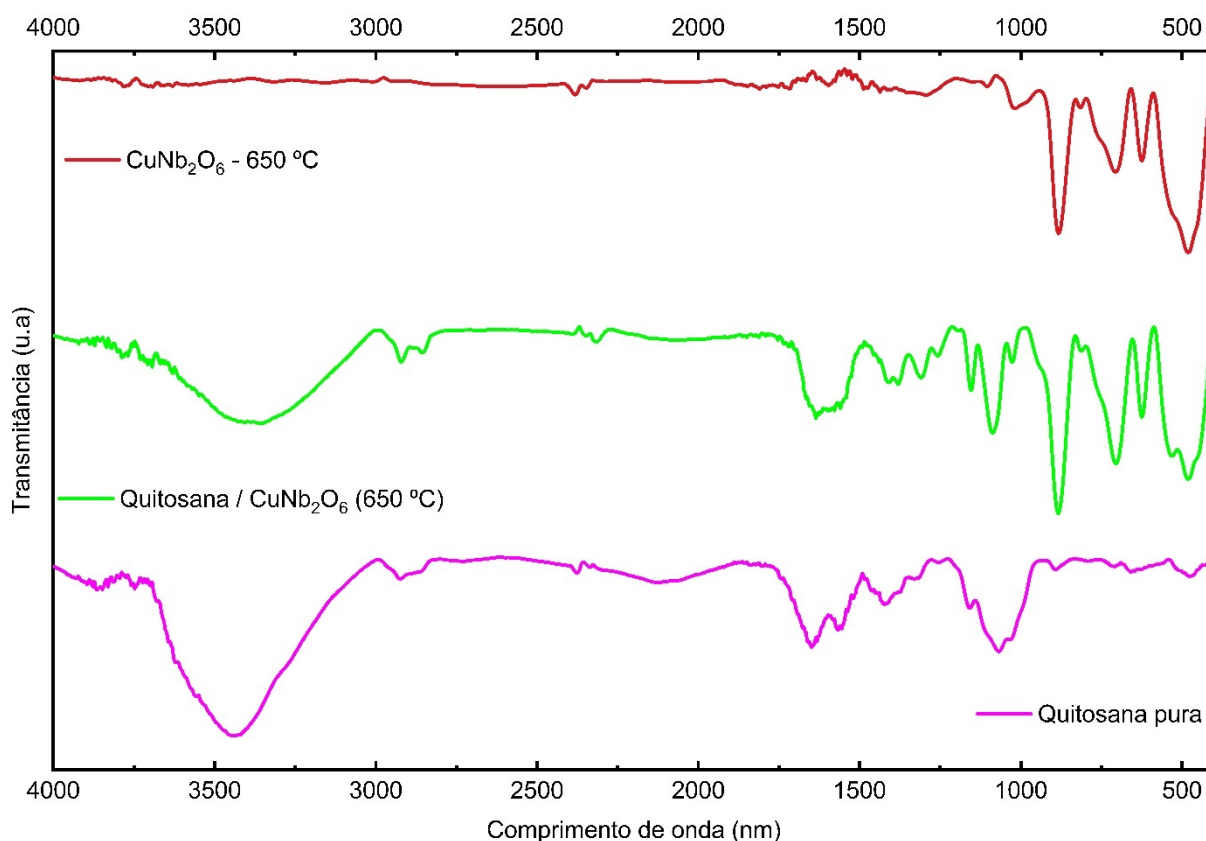
Fonte: O Autor.

Considerando o material quitosana/ CuNb_2O_6 , mostrado na Figura 41, são observadas as bandas referentes a quitosana, localizadas na região acima de 1000 cm^{-1} e as bandas já identificadas para o CuNb_2O_6 (Figura 42) presentes na região abaixo de 1000 cm^{-1} .

A banda na região de $3250 - 3500\text{ cm}^{-1}$, caracteriza-se pelos alongamentos das ligações $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$; em 2900 cm^{-1} apresenta o alongamento referente as ligações de $\text{C}-\text{H}$; entre $1500 - 1750\text{ cm}^{-1}$ observa-se as vibrações do $-\text{NH}_2$; a banda em 1377 cm^{-1} representa as flexões entre $-\text{CH}_2$; em 1151 cm^{-1} observa-se o alongamento antissimétrico entre $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; e na região de $1020 - 1060\text{ cm}^{-1}$ constata-se as bandas referentes as vibrações envolvendo $\text{C}-\text{O}$ (Sudhavani *et al.*, 2013; Sun, Wu e Chen, 2016). Observa-se pequenas reduções nas intensidades nas bandas características dos materiais, este fato sugere a ocorrência de interações entre o

CuNb_2O_6 e a quitosana, corroborando com fixação química da fase inorgânica sobre a fase orgânica e não apenas física (Kaewklin *et al.*, 2018; Kumar, Kumar e Pandey, 2018; Zhao *et al.*, 2020).

Figura 41 - Espectros de Infravermelho para o CuNb_2O_6 , a membrana quitosana/ CuNb_2O_6 e para a membrana de quitosana pura.



Fonte: O Autor.

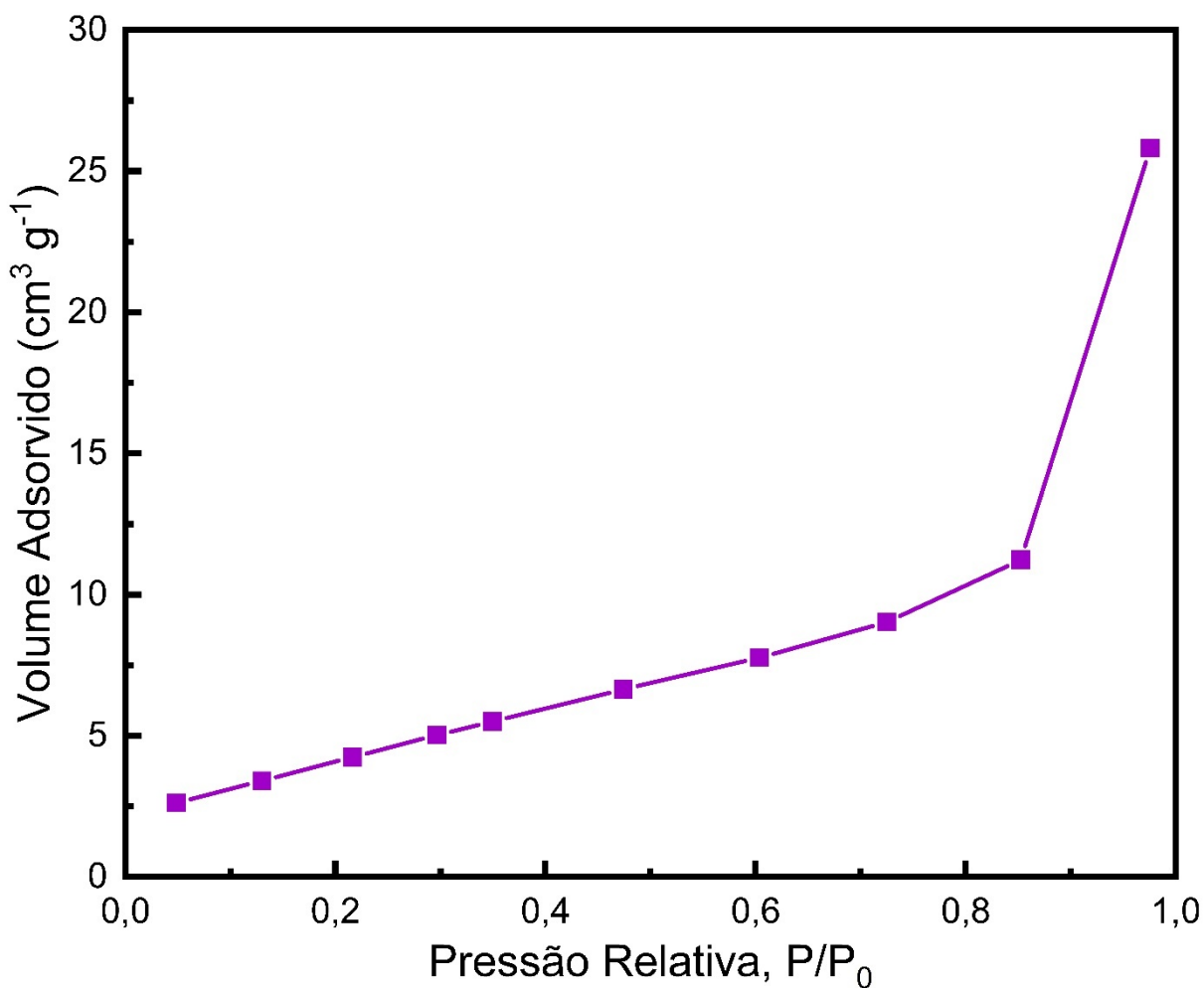
3.4.1.3 Análise de fisiossorção de nitrogênio

De acordo com a análise de adsorção de nitrogênio no CuNb_2O_6 monoclinico, presente na Figura 42, identificou-se uma isoterma segundo a classificação da IUPAC semelhante ao do tipo II, apresentando assim um material com superfície macro porosa, onde a adsorção do gás é maior com a primeira camada adsorvida do que com o próprio material, corroborando com as imagens de FEG apresentadas na Figura 41.

O material apresentou ainda uma área superficial igual a $16,31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com volume de poros igual a $0,0387 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e um tamanho de poros de $3,34 \text{ nm}$. Valores estes superiores aos obtidos pelo material sintetizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, do capítulo anterior,

e em síntese para CuNb_2O_6 realizada pela literatura a 700 °C por outra rota (Lee *et al.*, 2020), possivelmente devido as pequenas partículas estarem em formação de frações maiores, ocasionando a existência de poros em sua superfície como verificado nas imagens de FEG.

Figura 42 - Isoterma de Fisiossorção para o CuNb_2O_6 monoclinico.



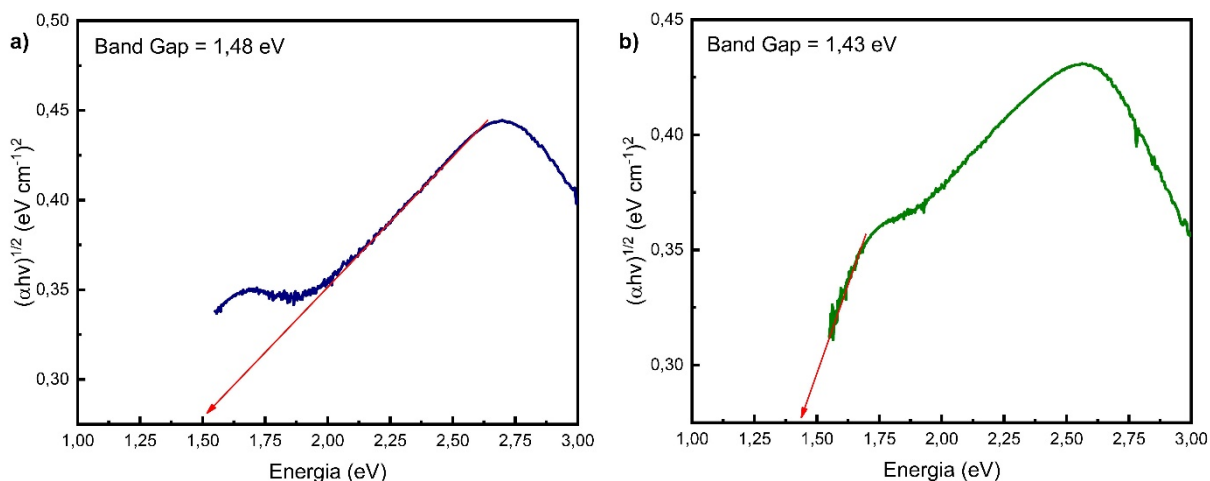
Fonte: O Autor.

3.4.1.4 Propriedades ópticas

Ao analisar os cálculos para o *band-gap* do material sintetizado e imobilizado, percebe-se valores muito semelhantes, sem grande variação, como demonstrado na Figura 43a e b. Com um *band-gap* de 1,48 eV e 1,43 eV para o CuNb_2O_6 sintetizado e imobilizado, respectivamente. Tal valor possibilita a sua aplicação em regiões de radiação visível, o que aumenta sua eficiência em processos fotodegradativos e

permite uma utilização em fontes energéticas mais econômicas, até mesmo a radiação solar.

Figura 43 – a) *band-gap* para o CuNb_2O_6 monoclinico sintetizado; b) *band-gap* para a quitosana/ CuNb_2O_6 .



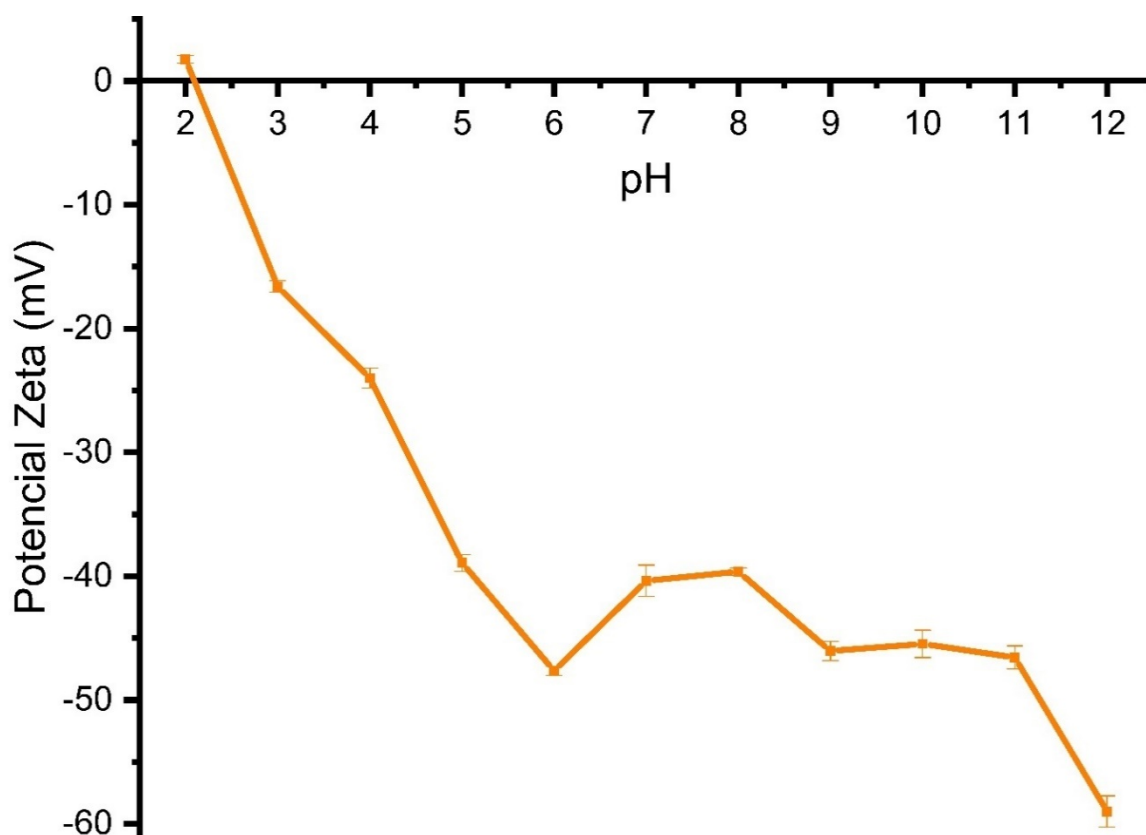
Fonte: O Autor.

Os resultados obtidos para os *band-gap* são ligeiramente inferiores, aos encontrados na literatura, evidenciando um potencial na ativação obtido pela rota de síntese (Kamimura *et al.*, 2018). Valores estes muito semelhantes aos obtidos no capítulo anterior, para o CuNb_2O_6 ortorrômbico, identificando uma rota de síntese com propriedades ópticas idênticas para as duas fases cristalinas de uma mesma substância. A alteração mínima nos valores é atribuída às influências moleculares mútuas entre os átomos de CuNb_2O_6 e os da quitosana (Hamden *et al.*, 2016).

3.4.1.5 Potencial zeta (PZ) e ponto de carga zero (PCZ)

Com estas análises é possível verificar a estabilidade e o comportamento eletrostático do CuNb_2O_6 em relação a variação do pH. A constante redução do PZ, presente na Figura 44, e a consistência em se manter com um potencial negativo demonstra a estabilidade do material. Observa-se também um ponto isoelétrico em pH igual a 2,1 onde as partículas encontram-se neutras (Ramanery *et al.*, 2014). Ao manter o potencial afastado do ponto isoelétrico e abaixo de -30 mV, concretiza-se boa estabilidade e maior tempo de dispersão, respectivamente, ao material (Cacua *et al.*, 2019).

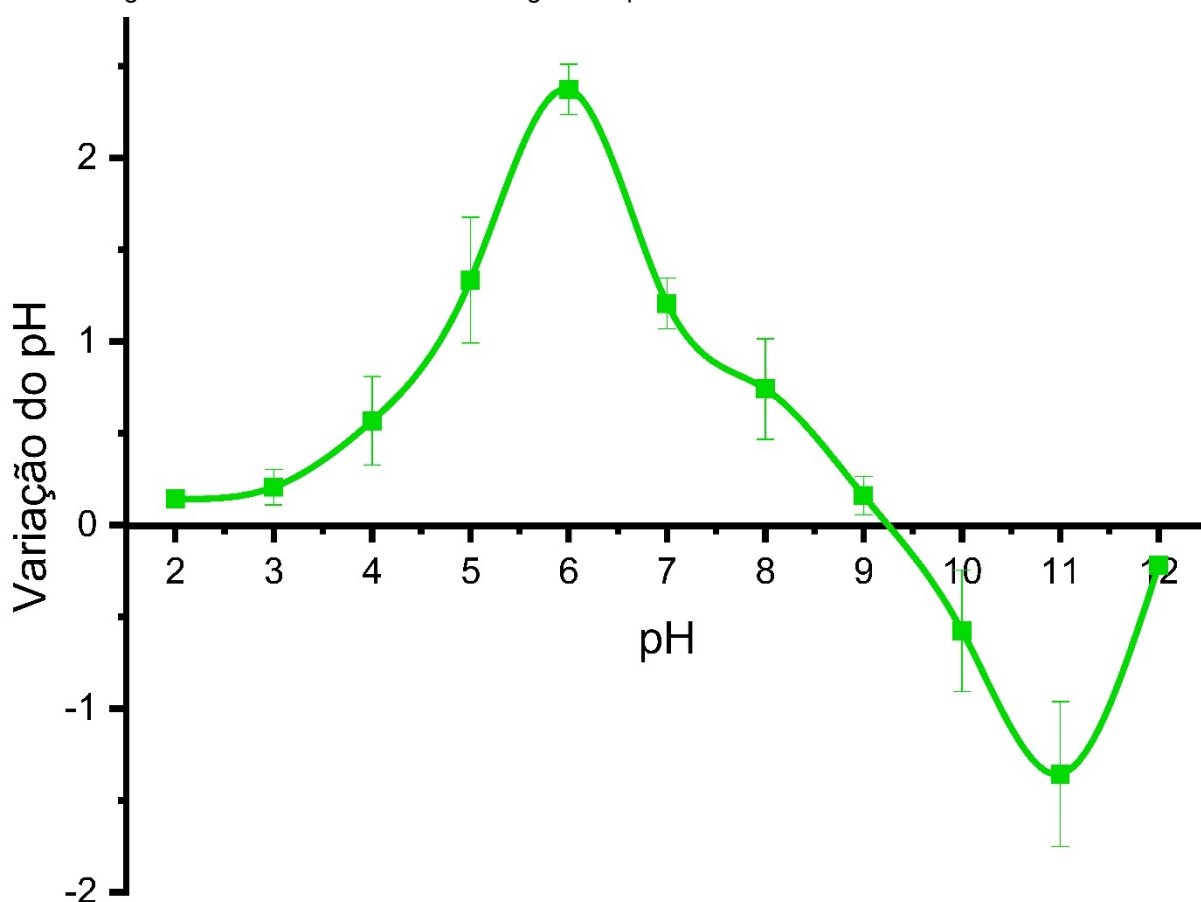
Figura 44 - Variação do Potencial Zeta pela variação da escala de pH do CuNb_2O_6 monoclinico sintetizado.



Fonte: O Autor.

Com o PCZ é possível verificar o equilíbrio de cargas, e conforme consta na Figura 45, em pH igual a 9,25 é possível encontrar o material em equilíbrio de cargas, ou seja, as cargas internas e externas são iguais. Desta forma, em pH abaixo deste o material comporta-se de maneira catiônica e acima de maneira aniônica. Esta análise de pH permite considerar faixas de estudos para a aplicação do material na degradação de TY, pois a interação fotocatalisador e molécula a ser degradada pode ser melhorada (Lee *et al.*, 2011).

Figura 45 - Análise do Ponto de Carga Zero para o CuNb_2O_6 monoclinico sintetizado.

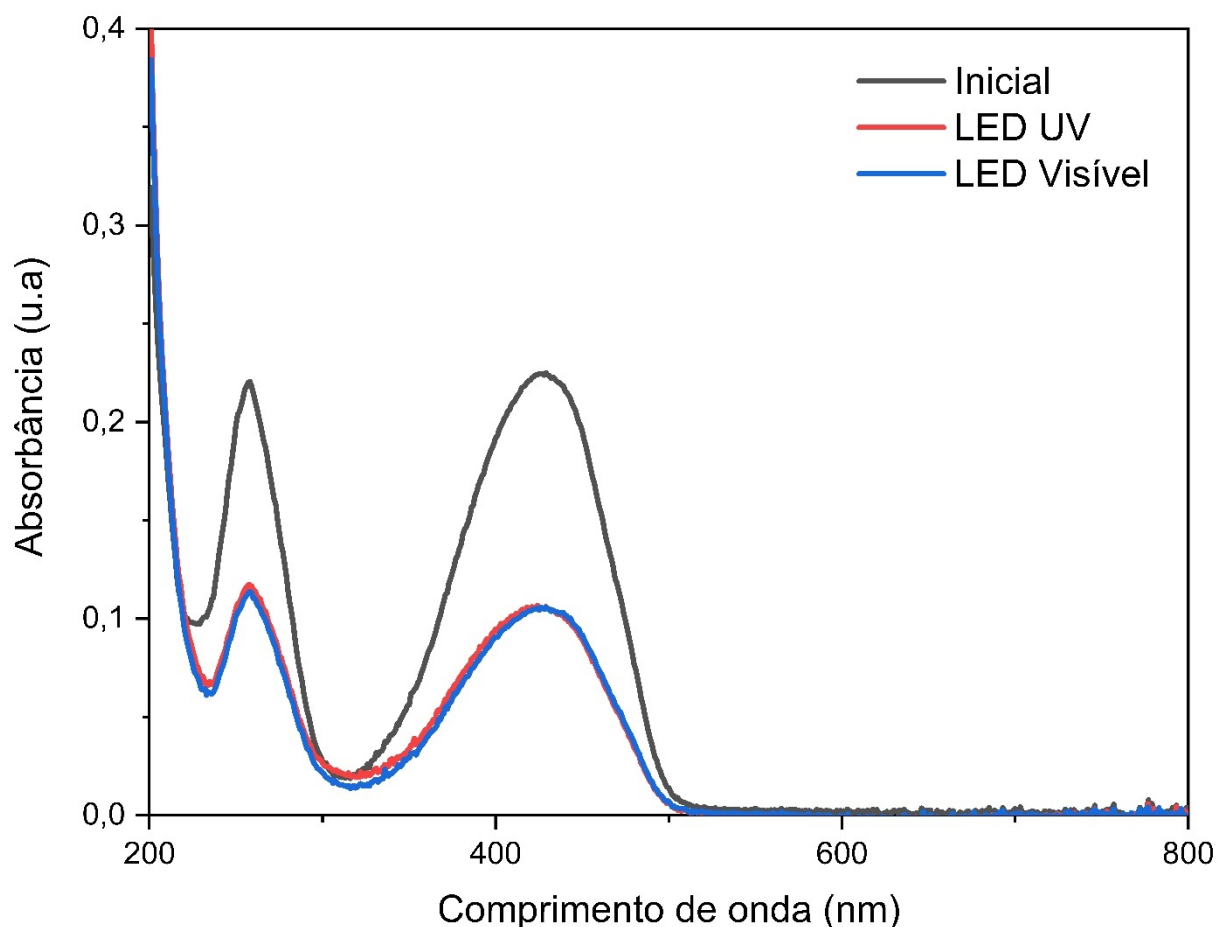


Fonte: O Autor.

3.4.2 Estudos de Atividade Fotocatalítica para a Quitosana/ CuNb_2O_6 Sob Radiação de LED Ultravioleta (UV) e Visível (VIS)

A utilização de fontes luminosas com menor consumo de energia, possibilita redução nos custos do processo fotocatalítico. Além disso, a utilização de LED na faixa do visível é bastante interessante porque o espectro é bastante similar ao espectro luminoso solar (radiação visível). Desta forma, realizou-se o estudo com lâmpadas LEDs do tipo UV e VIS, nas condições reacionais otimizadas nos estudos do capítulo anterior para a lâmpada de vapor de mercúrio – concentração de TY 50 mg L^{-1} , concentração de fotocatalisador na membrana de 2,27 g L^{-1} e pH igual a 7,34. A Figura 46 representa os espectros UV-Vis destas duas análises, em um tempo de reação igual a 75 minutos.

Figura 46 – Espectros de UV-Vis do corante TY antes e após a degradação na presença do fotocatalisador quitosana/CuNb₂O₆ utilizando lâmpadas LEDs do tipo UV e VIS.

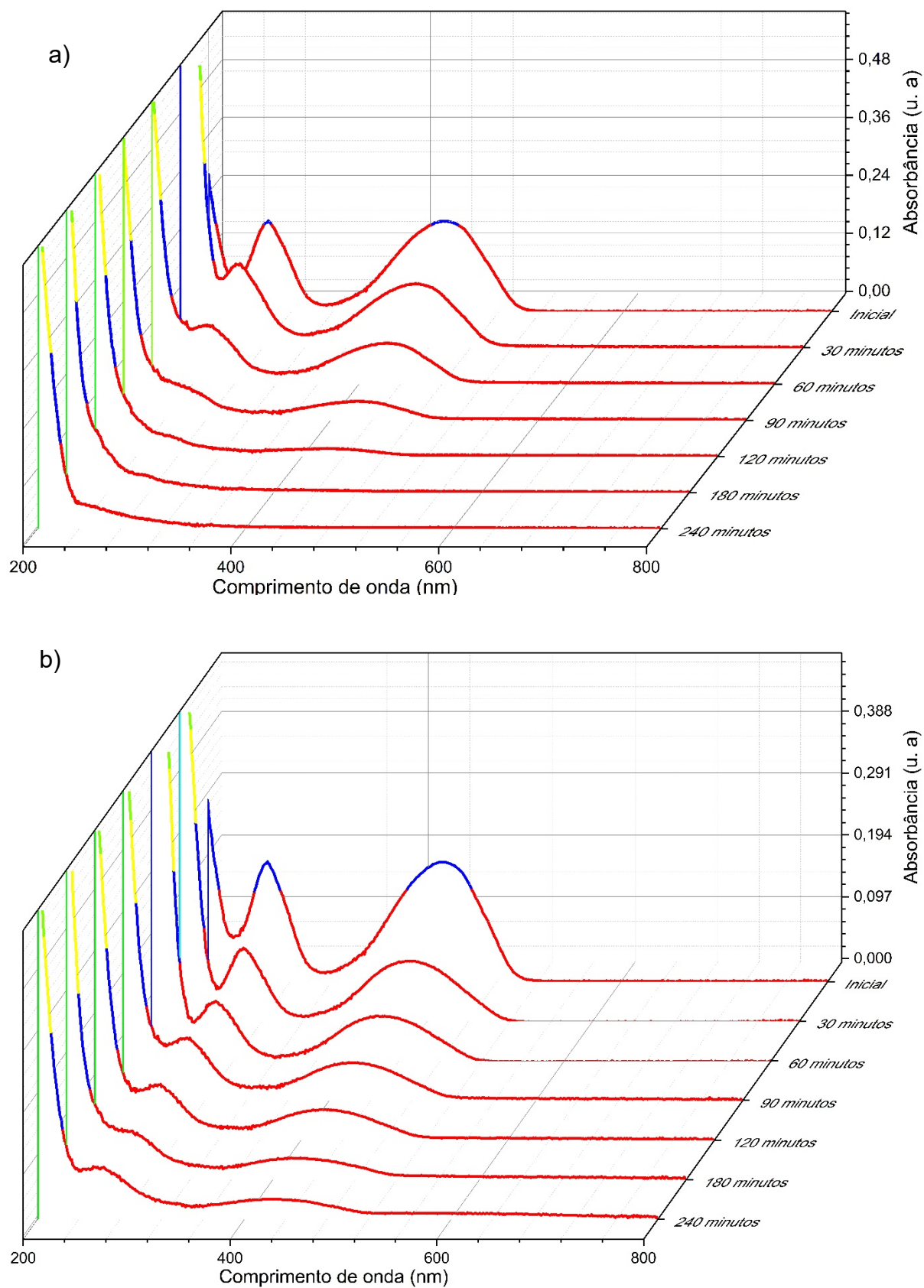


Fonte: O Autor.

As reduções das bandas, nestas condições, foram de 47% e 53% para os comprimentos de onda em 260 nm e 430 nm respectivamente, na lâmpada UV, e de 49% e 53% para a lâmpada Visível em 260 nm e 430 nm.

De maneira a elucidar melhor a interação no processo de degradação do corante TY ao utilizar o material quitosana/CuNb₂O₆ com uma fonte fotoelétrica de LED, realizou-se a análise com variações de tempo superiores, conforme demonstrados nas Figura 47a e b.

Figura 47 - Espectros de UV-Vis do corante TY em diferentes tempos na presença do fotocatalisador quitosana/CuNb₂O₆ utilizando lâmpadas LEDs do tipo (a) UV e (b) VIS.



Fonte: O Autor.

Verifica-se na Figura 47a um alto potencial na degradação fotocatalítica do material imobilizado frente a ativação do LED UV. Neste caso, a redução dos picos em 260 e 430 nm foi igual a $80,13\% \pm 1,27\%$ e $99,37\% \pm 0,63\%$, respectivamente, obtendo assim uma elevada degradação dos compostos orgânicos responsáveis pela coloração do amarelo TY, e uma grande degradação dos compostos aromáticos. Ao comparar com o resultado obtido no capítulo anterior, esta elevação na degradação na banda em 430 nm, pode ser explicada pela não linearidade entre a elevação de intensidade luminosa e eficiência fotocatalítica, existentes entre as fontes de radiação, pois a potência luminosa elevada obtida em lâmpadas de vapor de mercúrio, podem desenvolver um aumento na taxa de recombinação elétron-lacuna e reduzir o potencial de degradação (Aoudjit *et al.*, 2018).

Verifica-se na Figura 47b, uma redução de $78,56\% \pm 1,22\%$ e $93,17\% \pm 1,17\%$ nas bandas correspondentes a 260 e 430 nm respectivamente, ao utilizar radiação LED VIS, um resultado bastante interessante considerando que esses resultados permitem a hipótese do uso da energia solar. Os resultados apresentados correspondem a um tempo de tratamento igual a 180 minutos. Constata-se com este estudo um perfil muito semelhante na redução dos picos analisado nos LED VIS e UV, o que possibilita a investigação na degradação solar de acordo com relatos da literatura (Chekir *et al.*, 2017).

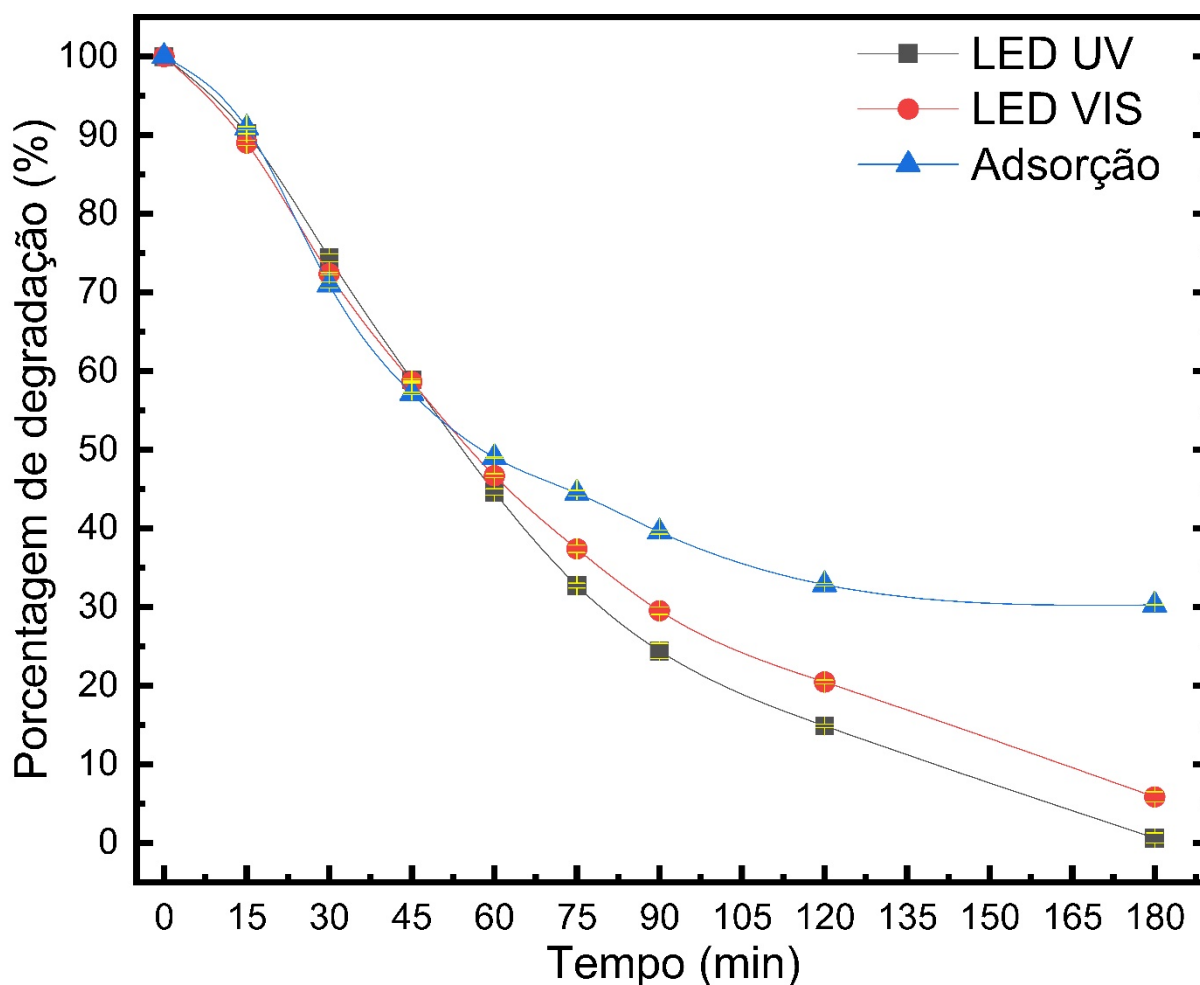
3.4.3 Estudos Cinéticos de Fotólise, Adsorção e Fotocatálise

Realizou-se os estudos cinéticos para os processos de fotólise, adsorção e fotocatalise com LED UV e LED VIS nas mesmas condições otimizadas anteriormente para concentração de semicondutor e pH em um tempo de tratamento igual a 180 minutos. Inicialmente destaca-se que os processos de fotólise em ambas as lâmpadas, não apresentou efeito positivo em seus resultados, mantendo sua variação nula, sem quebra molecular oriunda da ação luminosa referente aos LEDs utilizados.

Desta forma, seguiu-se o estudo da eliminação via adsorção do corante e da reação de degradação. Conforme demonstrado na Figura 48 para os compostos cromóforos (430 nm), observa-se um comportamento muito semelhante nos três processos, durante os 60 minutos iniciais da reação, destoando-se no restante da reação, este fenômeno pode ser explicado pela adsorção que ocorre, neste momento, na membrana de quitosana, efetivando posteriormente o processo de fotocatalise.

Verifica-se também, um comportamento idêntico para os resultados obtidos nos diferentes tipos de radiações luminosas nas substâncias cromóforas, com um efeito mais significativo para o LED UV, aproximando-se de 100% de eliminação.

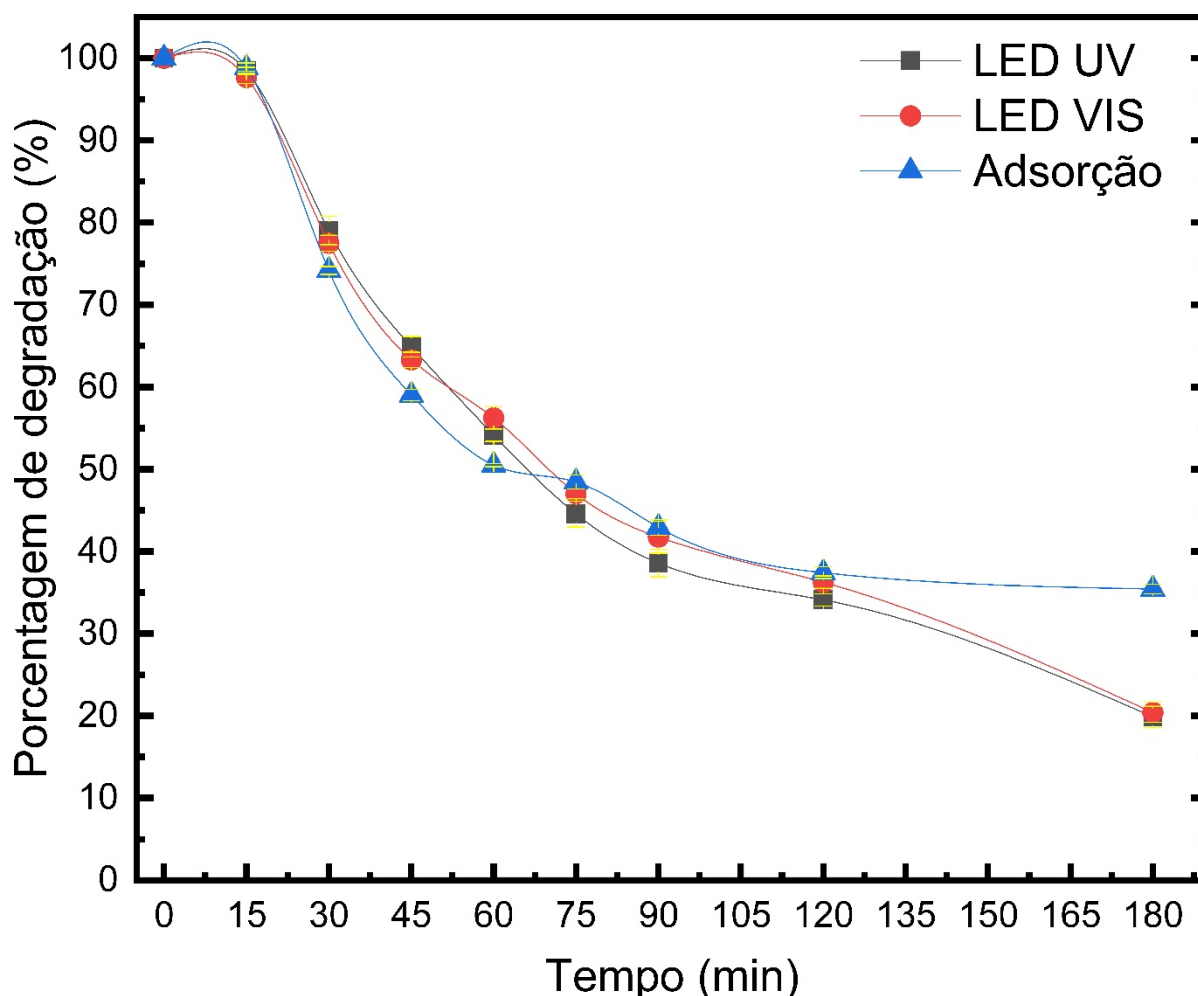
Figura 48 - Cinética de degradação para a adsorção, LED VIS e LED UV no comprimento de onda igual a 430 nm.



Fonte: O Autor.

A Figura 49 apresenta a cinética de degradação dos compostos aromáticos (260 nm), e observa-se um comportamento idêntico aos compostos cromóforos. Diferenciando-se no tempo de adsorção destas substâncias na membrana, igual a 120 minutos, e nos 60 minutos restantes consta a efetiva degradação fotocatalítica destes compostos. Para a quebra molecular das substâncias aromáticas, o potencial dos LED UV e VIS como fonte de energia luminosa não apresentou diferença significativa entre eles, o que possibilita a utilização de ambas as fontes luminosas nesta resposta, sem alteração em seu resultado.

Figura 49 - Estudo da adsorção e processos empregando LED VIS e LED UV no comprimento de onda de 260nm.



Fonte: O Autor.

Assim sugere-se a existência de uma reação associativa entre adsorção *versus* fotocatalise, pois em um primeiro momento ocorre a adsorção do corante TY na membrana e consecutivamente predomina-se a reação de fotocatalise na membrana. A elevada taxa de adsorção em tempos iniciais, para ambas as respostas (260 e 430 nm) está atribuída a adsorção na superfície externa do corante na membrana, efeito semelhante é verificado na literatura ao utilizar zeólita modificada com Fe para adsorção e degradação catalítica do corante TY (Russo, Merlo e Jacobo, 2021).

Ao utilizar o modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood, apresentado na Tabela 5 e com auxílio da Equação 10, é possível definir outros parâmetros para os processos conforme disposto nas Tabela 9 e Tabela 10. Percebe-se na Tabela 9, para

os compostos cromóforos, que os processos fotocatalíticos aplicados possuem uma velocidade de reação muito superior a adsorção, corroborando com a eficiência e agilidade dos processos utilizando o material quitosana/CuNb₂O₆ foto ativados pelos LEDs. Os resultados para degradação/redução da banda em 430 nm, apresentaram homoscedasticidade através do teste de Brown-Forsythe ($p = 0,204$ em 430 nm), e com os testes de variância unidirecional (ANOVA) e o teste de Fisher para a diferença mínima significativa, verificou-se que os resultados possuem diferença significativa entre eles ($p \leq 0,001$ one-way ANOVA).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para as degradações referentes a adsorção, LED VIS e LED UV, no comprimento de onda igual a 430 nm.

Modelo	Porcentagem de degradação (%) *	Ordem da reação	R²	k (min⁻¹)	t_{1/2} (min)
LED UV	99,37% ±0,63% ^a	Pseudo- primeira	0,993	0,0180	38,51
LED VIS	93,17% ±1,17% ^b	Pseudo- primeira	0,997	0,0148	46,83
Adsorção	69,73% ±0,06% ^c	Pseudo- primeira	0,995	0,0093	74,53

* Letras diferentes na coluna, significa valores com diferença significativa na resposta.

Fonte: O Autor.

Sobre as substâncias aromáticas, apresentadas na Tabela 10, a eficiência na velocidade fotocatalítica não é observada, uma vez que, a adsorção possui uma velocidade reacional muito próxima. Desta forma, submeteu-se os resultados para degradação/redução da banda em 260 nm a análises estatísticas de diferença, onde observou que os processos apresentaram homoscedasticidade através do teste de Brown-Forsythe ($p = 0,602$ em 260 nm). A partir dos testes de variância unidirecional (ANOVA) e o teste de Fisher para a diferença mínima significativa, verificou-se que os resultados dos processos fotocatalíticos com os LED UV e VIS não possuem diferença

significativa entre eles, mas diferem em relação ao processo de adsorção ($p \leq 0,001$ one-way ANOVA).

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para as degradações referentes a adsorção, LED VIS e LED UV, no comprimento de onda igual a 260 nm.

Modelo	Porcentagem	Ordem da reação	R ²	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
	de degradação (%) *				
LED UV	80,13% ±1,27% ^a	Pseudo-primeira	0,995	0,0089	77,88
LED VIS	78,56% ±1,22% ^a	Pseudo-primeira	0,998	0,0081	85,57
Adsorção	64,59% ±0,56% ^b	Pseudo-primeira	0,994	0,0078	88,86

* Letras diferentes na coluna, significa valores com diferença significativa na resposta.

Fonte: O Autor.

Observa-se que todos os processos estudados, possuem uma reação de pseudo-primeira ordem, obtidos pelos melhores coeficientes de determinação (R²) de acordo com a Tabela 4, o que corrobora com as semelhanças comportamentais. Observa-se no trabalho de Souza e colaboradores (2021), que ao realizar a fotodegradação por 240 minutos de TY com TiO₂ sintetizado, obteve resultado semelhante para a ordem de reação (pseudo-primeira ordem), contudo a velocidade do estudo realizado neste trabalho apresentou-se maior, com t_{1/2} menor ao obtido pela literatura, e em tempo reacional inferior 180 minutos.

3.4.4 Determinação de Fenóis Totais e Aminas Aromáticas

Para a concentração de fenóis totais a resolução do CONAMA 430/2011 limita a concentração máxima para efluente e águas residuais de 0,5 mg L⁻¹ para estas substâncias, define que as degradações realizadas tanto com o LED VIS e com o LED

UV, encontram-se em conformidade com a legislação vigente, uma vez que, a concentração deles encontram-se abaixo do limite de detecção.

Na quantificação de aminas aromáticas, um resultado semelhante aos fenóis totais foi obtido, não sendo possível a detecção devida aos valores serem inferiores ao limite de detecção ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

Desta forma, destaca-se a eficiência dos estudos realizados pois, além de degradar não apresenta quantidades significativas desses compostos considerados tóxicos, indicando a capacidade de remoção desses subprodutos da degradação de TY.

3.4.5 Análise de Absorção Atômica

Para verificar a possível lixiviação do semicondutor durante os processos, por não estar fixado ou pela degradação da membrana de quitosana. As concentrações obtidas foram de $4,22$ e $8,17 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu nas degradações realizadas sob LED UV e LED VIS, respectivamente. Valores estes inferiores aos exigidos pela resolução do CONAMA 430/2011, onde estipula limite máximo para efluente e águas residuais de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre dissolvido. Valores inferiores ao observado nesta análise para o CuNb_2O_6 ortorrômbico, obtido no capítulo anterior, que pode ser explicado pela maior interação do CuNb_2O_6 monoclinico na membrana, permitindo uma melhor aderência devido a sua porosidade e diferenças morfológicas entre as fases conforme suas caracterizações.

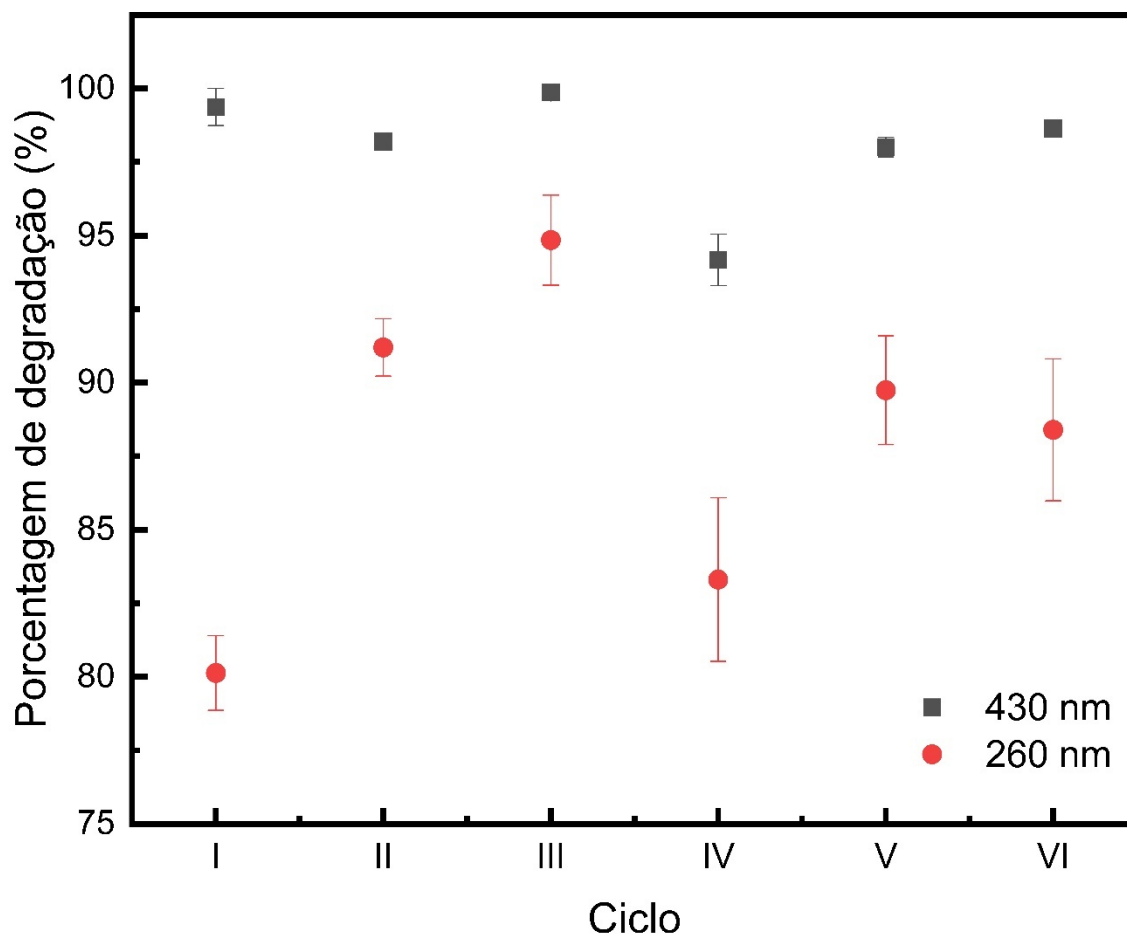
3.4.6 Estudos de Reuso das Membranas Quitosana/ CuNb_2O_6 Sob Radiação de LED UV e VIS

Com o intuito de verificar a estabilidade, o potencial de reutilização e a eficiência fotocatalítica da quitosana/ CuNb_2O_6 sob radiação de LED UV e LED VIS. As Figura 50 e Figura 51, demonstram o comportamento destes ciclos de reuso para a lâmpada LED UV e LED VIS, respectivamente.

Percebe-se para o LED UV (Figura 52) que a degradação da banda em 430 nm variou de $99,37\% \pm 0,63\%$ para $98,64\% \pm 0,25\%$ do primeiro ciclo para o sexto

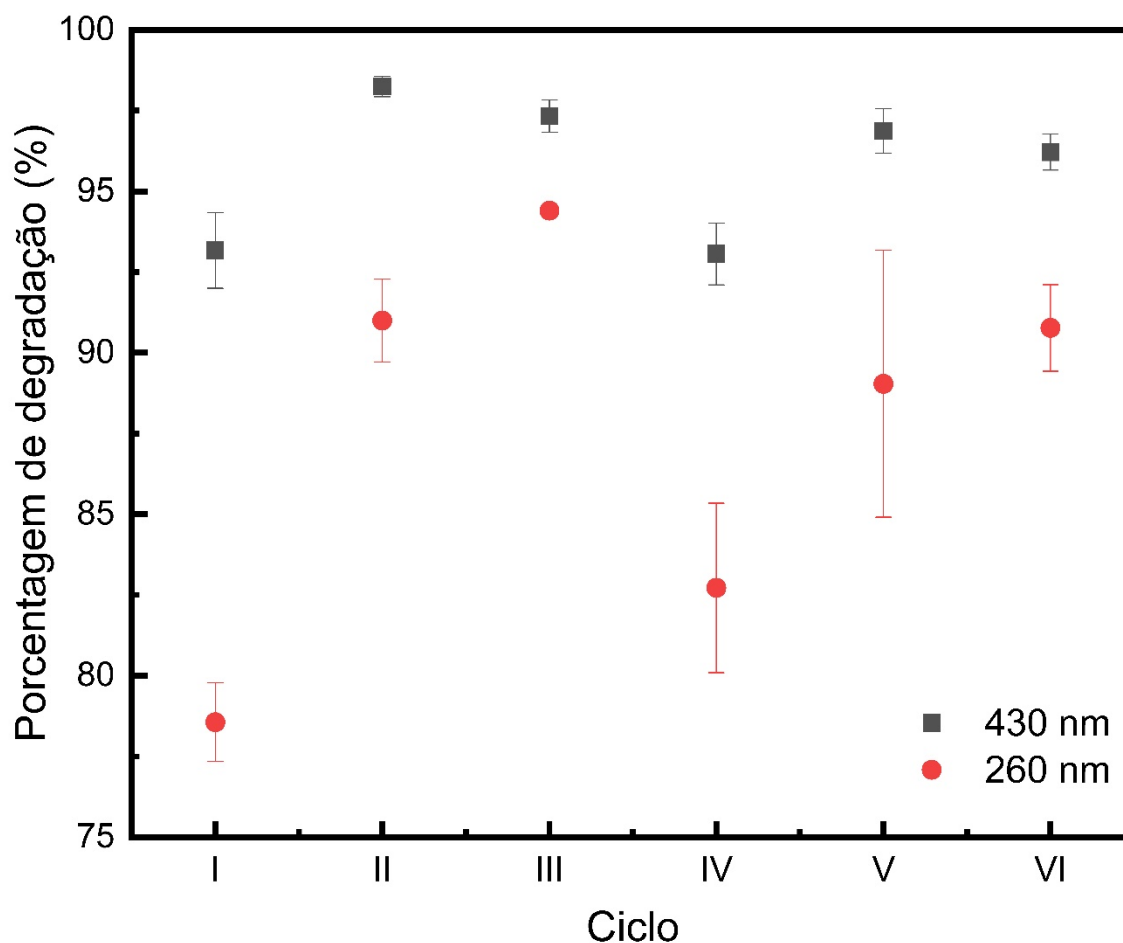
ciclo. Em 260 nm, houve uma variação de $80,13\% \pm 1,27\%$ para $88,39\% \pm 2,41\%$ quando comparado os resultados obtidos no primeiro ciclo e no sexto ciclo.

Figura 50 - Reuso para o material quitosana/CuNb₂O₆ sob radiação LED UV.



Fonte: O Autor.

Já para o LED VIS (Figura 51), a variação foi de $93,17\% \pm 1,17\%$ para $96,21\% \pm 0,56\%$ e $78,56\% \pm 1,22\%$ para $90,77\% \pm 1,34\%$ do primeiro ao sexto ciclo nas bandas em 430 e 260 nm, respectivamente.

Figura 51 - Reuso para o material quitosana/CuNb₂O₆ sob radiação LED VIS.

Fonte: O Autor.

Observa-se uma elevada eficiência e estabilidade do CuNb₂O₆ imobilizado na membrana de quitosana, durante a degradação do corante TY, pois mostrou-se capaz de melhorar a taxa de degradação, em ambas as lâmpadas, após a realização de 6 ciclos, nas duas regiões de compostos estudados (260 nm e 430 nm). Estes resultados, corroboram com os obtidos nos estudos cinéticos, pois assim é possível verificar que o processo oxidativo age de maneira simultânea no processo, degradando partículas de corantes adsorvidas na superfície da membrana de maneira a propiciar a limpeza dos sítios ativos e manter os ciclos de degradação propostos para o TY, o que facilita o sinergismo com os processos de adsorção, pois sabe-se que nestes sistemas o reuso do material fica impossibilitado devido a concentração de partículas nos poros o que reduz os sítios ativos (Aoudjit *et al.*, 2018).

Na literatura, a relatos de quedas consideráveis da capacidade adsorptiva para remover o corante TY após o quarto ciclo, mesmo com a realização de ativação do material, ou seja, eliminação das partículas adsorvidas entre os ciclos (Sahnoun e

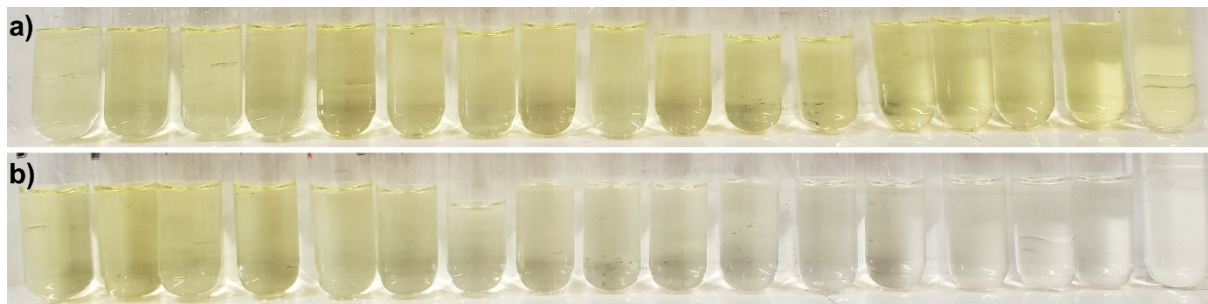
Boutahala, 2018). Em estudo parecido, porém com TiO_2 imobilizado em uma membrana de PVDF-TrFE, é observado uma queda de 10% do primeiro para o segundo ciclo na degradação de TY, devido a perda de partículas do fotocatalisador (Aoudjit *et al.*, 2018). O que evidencia o grande potencial do efeito associativo adsorção X fotocatalise para o material quitosana/ CuNb_2O_6 na fase monoclínica durante a degradação de TY ao utilizar fontes energéticas de menor consumo nos processos degradativos além de possibilitar uma síntese com ganhos econômicos (temperatura inferior), pois ao comparar com os resultados obtidos no capítulo anterior para o material ortorrômbico, que possui uma síntese em temperaturas mais elevadas (900 °C) apresentou uma redução em sua eficiência após seis ciclos ao utilizar uma fonte luminosa de vapor de mercúrio.

3.4.7 Estudo de Aplicação Sob Radiação Solar da Membrana Quitosana/ CuNb_2O_6

Com os resultados obtidos até o momento, percebe-se o grande potencial da quitosana/ CuNb_2O_6 na degradação do corante TY, em fontes energéticas de baixo consumo e com ampla ativação no espectro de luz, principalmente visível. Desta forma, conduziu-se um estudo de atividade fotocatalítica para o material com o corante em radiação solar. Para este estudo desenvolveu-se o reator solar já apresentado anteriormente, onde a fotocatalise e a fotólise (controle) foram realizados simultaneamente, mas mesmas condições reacionais e externas.

Os resultados para a fotólise solar (controle) foi de 0% para a redução na banda em 260 nm, e de 2,55% de redução na banda em 430 nm, durante os 450 minutos de estudo. Considerando o tempo de reação e as condições aplicadas, este resultado apresenta-se insignificante perante o processo fotocatalítico, não apresentando visualmente diferença na solução do corante TY, conforme demonstrado nas Figura 52a e b, onde o processo inicia-se da esquerda (tempo inicial) para a direita até o fim da reação.

Figura 52 - Variação visual da degradação solar: a) fotólise (controle); b) fotocatalise com a membrana de quitosana/CuNb₂O₆.

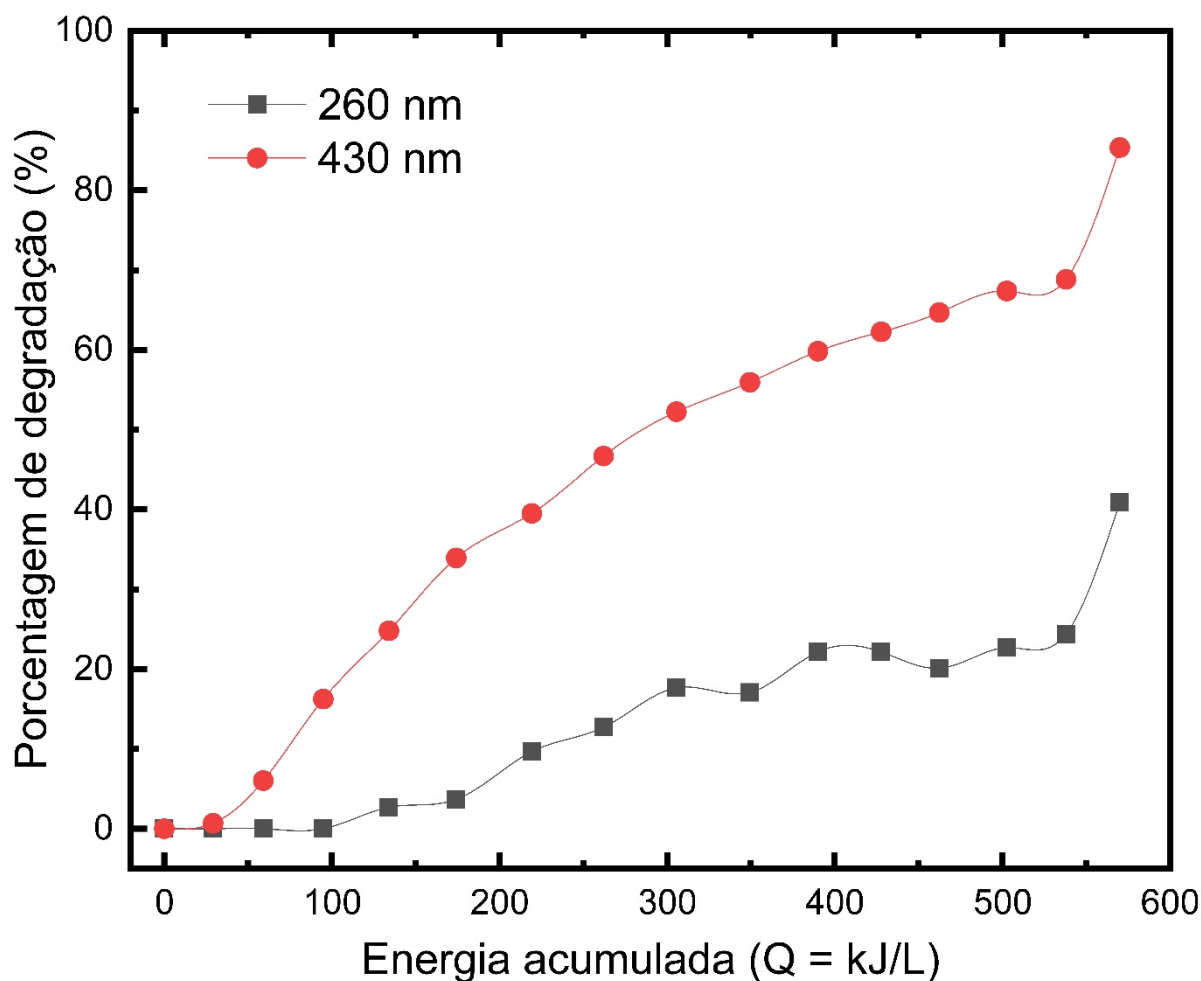


Condições: pH igual a 7,34; [CuNb₂O₆] igual a 2,27 g L⁻¹ imobilizado em quitosana; Tempo = 450 minutos.

Fonte: O Autor.

A Figura 53, apresenta a variação da porcentagem de redução dos compostos aromáticos (260 nm) e cromóforos (430 nm) durante todo o processo de degradação sob radiação solar realizado. Verifica-se após 450 minutos uma degradação/redução de 40,89% e 85,35% nas bandas em 260 e 430 nm, respectivamente. Estes resultados estão apresentados em função da energia acumulada (Q) em kJ/L, para o período de execução do tratamento. Percebe-se o potencial para o sistema e o processo proposto, ao considerar o volume total utilizado e os resultados obtidos através da ativação solar.

Figura 53 - Degradação do corante TY com quitosana/CuNb₂O₆ sob radiação solar.



Fonte: O Autor.

3.5 CONCLUSÃO

Conclui-se com as caracterizações realizadas que a rota de síntese por autocombustão do CuNb₂O₆ possui boa possibilidade de variações, pois neste capítulo o semicondutor desenvolvido apresentou estrutura cristalina monoclinica, de elevada pureza, com homogeneidade das partículas formadas, elevação na área superficial (16,31 m² g⁻¹), e um material de baixo *band-gap* (1,48 eV), estável, com ampla faixa catiônica que permite maior interação com as moléculas do corante aniônico em estudo, além de propriedade elétricas negativas que possibilita uma boa aderência ao material quitosana com propriedades catiônicas.

A atividade fotocatalítica do material quitosana/CuNb₂O₆ perante a radiação oriunda de lâmpadas de LED UV e LED VIS apresentou-se de grande importância no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes. Em condições

otimizadas de pH e concentração de fotocatalisador realizadas no capítulo anterior, foi possível degradar em 99,37% e 93,17% dos compostos cromóforos (430 nm) com o LED UV e VIS, respectivamente, e 80,13% e 78,56% dos compostos aromáticos (260 nm) nos LED UV e VIS, respectivamente. Contudo percebeu-se estatisticamente que na resposta dos cromóforos o LED UV possui maior eficiência degradativa perante o LED VIS, e na resposta dos compostos aromáticos não existe diferença significativa entre os resultados obtidos das lâmpadas. Após os tratamentos as concentrações de fenóis totais, aminas aromáticas e Cu dissolvido apresentaram valores abaixo do limite legal vigente. E que o processo de fixação do semiconductor na membrana, apresenta grande capacidade de imobilização, uma vez que, a concentração de Cu quantificado após os tratamentos foi na faixa de ppb ($4,22 \mu\text{g L}^{-1}$ no LED UV e $8,17 \mu\text{g L}^{-1}$ para o LED VIS).

Conclui-se também a capacidade do processo associativo desenvolvido adsorção x fotocatalise, demonstraram trabalhar de maneira sinérgica, cooperativista e com benefícios mútuos aos processos. O que permite além de trabalhos iniciais em escalas laboratoriais, possibilitou uma degradação de 40,89% e 85,35% dos compostos aromáticos e cromóforos, respectivamente, em um sistema de maior capacidade de tratamento com radiação solar.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Tabela 11, apresenta os principais resultados observados durante a execução deste trabalho, estes dados associados as discussões realizadas permitem as seguintes considerações finais para essa pesquisa realizada:

Tabela 11 - Resumos dos principais resultados obtidos em cada capítulo.

MATERIAIS SINTETIZADOS				
	ORTORRÔMBICO		MONOCLÍNICO	
	CARACTERIZAÇÕES			
<i>BAND-GAP</i>	1,32 eV		1,48 eV	
PUREZA	99,90%		99,90%	
AREA SUPERFICIAL	10,97 m² g ⁻¹		16,31 m² g ⁻¹	
TAMANHO DE POROS	3,34 nm		3,34 nm	
PONTO DE CARGA ZERO	pH 7,70		pH 9,25	
TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	900 °C		650 °C	
CIF DE COMPARAÇÃO	71606		81046	
	PORCENTAGENS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE TY			
	260 nm	430 nm	260 nm	430 nm
LÂMPADA DE MERCURIO	86%	94%	-	-
LÂMPADA DE LED UV	-	-	80,13%	99,37%
LÂMPADA DE LED VISÍVEL	-	-	78,56%	93,17%
SOLAR	-	-	40,89%	85,35%

Com o desenvolvimento da rota de autocombustão, tem-se uma boa síntese de fácil execução, baixo custo e características interessantes para o semicondutor CuNb_2O_6 tanto na fase ortorrômbica quanto na fase monoclinica. A partir das caracterizações, pode-se observar que os semicondutores apresentaram alto grau de pureza, homogeneidade, cristalização, boa área superficial e baixo band gap, com capacidade de ativação por radiação na faixa do visível, além de propriedades atrativas para aplicação na degradação do corante de interesse na matriz polimérica de imobilização.

Observou-se nos estudos realizados uma ótima interação entre a membrana de quitosana e o material fotocatalítico sintetizado, com a fixação do semicondutor na membrana que interferiu positivamente no sinergismo entre a quitosana e o CuNb_2O_6 na redução da recombinação elétron/lacuna, além de proporcionar um sinergismo entre o processo de adsorção e fotocatalise, assim apresenta-se como uma opção no tratamento de efluentes pois apresentou resultados de grande importância na degradação do azo corante TY. Contudo necessita-se de maiores investigações quanto vida útil da membrana, e possíveis aplicações em grande escala.

A síntese do CuNb_2O_6 monoclinico, permite a redução na temperatura de calcinação de 900 °C para 650 °C, o que contribui para a redução de energia no processo de síntese do material. E o processo de aplicação, junto a membrana de quitosana, possibilitou avanços para ambos os materiais, quando comparados em processos associados na adsorção e fotocatalise com diferentes fontes luminosas. Acredita-se que o material monoclinico pelas suas características morfológicas e elétricas possibilitaram resultados promissores no desenvolvimento de tecnologias para o processo proposto, de maneira a permitir a utilização de lâmpadas LED's alimentadas por fontes solares geradoras de energia elétrica, que permite maior controle ao processo e que pode contribuir com o tratamento de inúmeras substâncias orgânicas em escalas industriais.

Exposto isto, este trabalho possibilita sua sequência em algumas linhas para projetos futuros como: o estudo sobre a incidência de radiação sobre as diferentes fontes utilizadas, o aperfeiçoamento e até mesmo a otimização do reator solar desenvolvido, maiores estudos relacionados a membrana de quitosana, maiores estudos relacionados a aplicação na degradação solar, maiores estudos sobre o semicondutor como a sua utilização em sensores, capacitores entre outros.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, N.; KUO, C. F. J.; MUSTAQEEM, M. Synthesis of novel CuNb₂O₆/g-C₃N₄ binary photocatalyst towards efficient visible light reduction of Cr (VI) and dyes degradation for environmental remediation. **Chemosphere**, v. 298, n. March, 2022.
- ALBORNOS, L. L.; SOROKA, V. D.; SILVA, M. C. A. Photo-mediated and advanced oxidative processes applied for the treatment of effluents with drugs used for the treatment of early COVID-19: Review. **Environmental Advances**, v. 6, n. August, p. 100140, 2021.
- ALBROOMI, H. I.; ELSAYED, M. A.; BARAKA, A.; ABDELMAGED, M. A. Batch and fixed-bed adsorption of tartrazine azo-dye onto activated carbon prepared from apricot stones. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 2063–2074, 2017.
- ALCANTARA-COBOS, A.; GUTIÉRREZ-SEGURA, E.; SOLACHE-RÍOS, M.; AMAYA-CHÁVEZ, A.; SOLÍS-CASADOS, D. A. Tartrazine removal by ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 302, 1 ago. 2020.
- ALENCAR, L. V. T. D.; PASSOS, L. M. S.; MARTINS, M. A. R.; BARRETO, I. M. A.; SOARES, C. M. F.; LIMA, A. S.; SOUZA, R. L. Complete process for the selective recovery of textile dyes using aqueous two-phase system. **Separation and Purification Technology**, v. 253, n. June, 2020.
- AL-HAMADANI, Y. A. J.; CHU, K. H.; FLORA, J. R. V.; KIM, D. H.; JANG, M.; SOHN, J.; JOO, W.; YOON, Y. Sonocatalytic degradation enhancement for ibuprofen and sulfamethoxazole in the presence of glass beads and single-walled carbon nanotubes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 440–448, 2016.
- ALI, M. A.; MUBARAK, M. F.; KESHAWY, M.; ZAYED, M. A.; ATAALLA, M. Adsorption of Tartrazine anionic dye by novel fixed bed Core-Shell- polystyrene Divinylbenzene/Magnetite nanocomposite. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 2, p. 1335–1352, 2022.
- ALMEIDA, F. DE. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**. [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2020.
- AMIN, M.; TAHIR, F.; ASHFAQ, H.; AKBAR, I.; RAZZAQUE, N.; HAIDER, M. N.; XU, J.; ZHU, H.; WANG, N.; SHAHID, A. Decontamination of industrial wastewater using microalgae integrated with biotransformation of the biomass to green products. **Energy Nexus**, v. 6, n. March, p. 100089, 2022.
- ANSARI, R.; KEIVANI, M. B. Application of polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from aqueous solutions. **J Polym Res**, p. 1931–1939, 2011.
- AOUDJIT, L.; MARTINS, P. M.; MADJENE, F.; PETROVYKH, D. Y.; LANCEROS-MENDEZ, S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of

tartrazine with a solar photoreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 408–416, 15 fev. 2018.

ARANAMI, K.; READMAN, J. W. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 1052–1056, 2007.

BACKES, C. C. W. **Uso de membranas suportadas de quitosana para a remoção de fenol de soluções aquosas por pervaporação**. [s.l.: s.n.].

BALU, S.; VELMURUGAN, S.; PALANISAMY, S.; CHEN, S. W.; VELUSAMY, V.; YANG, T. C. K.; EL-SHAFFEY, E. S. I. Synthesis of α -Fe₂O₃ decorated g-C₃N₄/ZnO ternary Z-scheme photocatalyst for degradation of tartrazine dye in aqueous media. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 99, p. 258–267, 1 jun. 2019.

BHANOT, P.; CELIN, S. M.; SREEKRISHNAN, T. R.; KALSI, A.; SAHAI, S. K.; SHARMA, P. Application of integrated treatment strategies for explosive industry wastewater—A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, n. December 2019, p. 101232, 2020.

CACUA, K.; ORDOÑEZ, F.; ZAPATA, C.; HERRERA, B.; PABÓN, E.; BUITRAGO-SIERRA, R. Surfactant concentration and pH effects on the zeta potential values of alumina nanofluids to inspect stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, 20 dez. 2019.

CHEKIR, N.; TASSALIT, D.; BENHABILES, O.; KASBADJI MERZOUK, N.; GHENNA, M.; ABDESSEMED, A.; ISSAADI, R. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 13, p. 8948–8954, 30 mar. 2017.

CHEN, G.; NENGZI, L. C.; GAO, Y.; ZHU, G.; GOU, J.; CHENG, X. Degradation of tartrazine by peroxymonosulfate through magnetic Fe₂O₃/Mn₂O₃ composites activation. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 10, p. 2730–2736, 1 out. 2020.

CUBAS, P. D. J. **SEMICONDUCTORES CuCrO₂ e CuCr₂O₄ E SEUS COMPÓSITOS FORMADOS COM ARGILA BENTONITA COMO FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DO AZOCORANTE TARTRAZINA**. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2020.

CUBAS, P. DE J.; SEMKIW, A. W.; MONTEIRO, F. C.; LOS WEINERT, P.; MONTEIRO, J. F. H. L.; FUJIWARA, S. T. Synthesis of CuCr₂O₄ by self-combustion method and photocatalytic activity in the degradation of Azo Dye with visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 401, n. March, p. 112797, 2020.

DAVIDIDOU, K.; MCRITCHIE, C.; ANTONOPOULOU, M.; CHATZISYMEON, E. Photocatalytic degradation of saccharin under UV-LED and blacklight irradiation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, n. April, p. 269–276, 2018.

DIAS, R. *et al.* Zinc oxide nanoparticles : Biosynthesis , characterization , biological activity and photocatalytic degradation for tartrazine yellow dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 371, p. 121090, 2023.

DÍEZ-MÉNDEZ, A.; GARCÍA-FRAILE, P.; SOLANO, F.; RIVAS, R. The ant *Lasius niger* is a new source of bacterial enzymes with biotechnological potential for bleaching dye. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.

DUNG, N. T.; DUONG, L. T.; HOA, N. T.; THAO, V. D.; NGAN, L. V.; HUYNH, N. N. A comprehensive study on the heterogeneous electro-Fenton degradation of tartrazine in water using CoFe₂O₄/carbon felt cathode. **Chemosphere**, v. 287, n. September 2021, 2022.

FATIMAH, S.; RAFIDAH, S.; ALWI, W.; SHIUN, J.; ABD, Z. The economic study of centralised water reuse exchange system in the industrial park considering wastewater segregation. v. 164, 2022.

FERNÁNDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 10, p. 1202–1211, 2010.

FERNANDEZ-ANDRADE, K. J.; GONZALEZ-VARGAS, M. C.; RODRÍGUEZ-RICO, I. L.; RUIZ-REYES, E.; QUIROZ-FERNANDEZ, L. S.; BAQUERIZO-CRESPO, R. J.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M. Evaluation of mass transfer in packed column for competitive adsorption of Tartrazine and brilliant blue FCF : A statistical analysis. **Results in Engineering**, v. 14, n. April, 2022.

FIORITO, S.; EPIFANO, F.; PALUMBO, L.; COLLEVECCHIO, C.; BASTIANINI, M.; CARDELLINI, F.; SPOGLI, R.; GENOVESE, S. Efficient removal of tartrazine from aqueous solutions by solid sorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 290, n. February, 2022.

GANZOURY, M. A.; GHASEMIAN, S.; ZHANG, N.; YAGAR, M.; LANNON, C. F. DE. Mixed metal oxide anodes used for the electrochemical degradation of a real mixed industrial wastewater. **Chemosphere**, v. 286, n. P1, p. 131600, 2022.

GAO, J. L.; GAO, S.; LIU, C. L.; LIU, Z. T.; DONG, W. S. Synthesis, characterization, and catalytic application of ordered mesoporous carbon-niobium oxide composites. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 131–136, 2014.

GOMES, J.; MANIEZO, B.; ALVES, P.; FERREIRA, P.; MARTINS, R. C. Immobilization of TiO₂ onto a polymeric support for photocatalytic oxidation of a paraben's mixture. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, n. November 2021, 2022.

GUZ, R.; TIBURTIUS, E. R. L.; PESSÔA, C. A. Association of adsorption and heterogeneous photocatalysis in the degradation of Tartrazine yellow dye with CuNb₂O₆ synthesized and immobilized on chitosan membranes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 152, n. January, 2023.

HAMDEN, Z.; BOUATTOUR, S.; FERRARIA, A. M.; FERREIRA, D. P.; VIEIRA FERREIRA, L. F.; BOTELHO DO REGO, A. M.; BOUFI, S. In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 321, p. 211–222, 1 maio 2016.

HAMDIA, A.; BOUFIB, S.; BOUATTOUR, S. Phthalocyanine/chitosan-TiO₂ photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 339, n. 1, p. 128–136, 2015.

HAN, W.; LUO, C.; YANG, Y.; REN, J.; XUAN, H.; GE, L. Free-standing polylactic acid/chitosan/molybdenum disulfide films with controllable visible-light photodegradation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, p. 488–494, 5 dez. 2018.

HASSANDOOST, R. *et al.* Nanoarchitecturing bimetallic manganese cobaltite spinels for sonocatalytic degradation of oxytetracycline. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, n. May 2021, 2022.

ITURRIAGA, L.; OLABARRIETA, I.; CASTELLAN, A.; GARDRAT, C.; COMA, V. Active naringin-chitosan films: Impact of UV irradiation. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 374–381, 22 set. 2014.

JADHAV, A. P. *et al.* Synchrotron X-ray assisted degradation of industrial wastewater by advanced oxidation process. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 197, n. April, 2022.

JAYAMANI, G.; THIRUMALAI, K.; SWAMINATHAN, M.; SHANTHI, M. Solar-light assisted photocatalytic mineralization of tartrazine dye using Bi₂S₃-ZnVO₄ nanocomposite. **Materials Today: Proceedings**, v. 29, p. 1104–1118, 2020.

KAEWKLIN, P.; SIRIPATRAWAN, U.; SUWANAGUL, A.; LEE, Y. S. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 523–529, 1 jun. 2018.

KAMIMURA, S.; ABE, S.; TSUBOTA, T.; OHNO, T. Solar-driven H₂ evolution over CuNb₂O₆: Effect of two polymorphs (monoclinic and orthorhombic) on optical property and photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 263–271, 1 abr. 2018.

KARINE NATANI LUPATINI. **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA DE QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**. [s.l: s.n.].

KEYIKOGLU, R.; KHATAEE, A.; LIN, H.; OROOJI, Y. Vanadium (V)-doped ZnFe layered double hydroxide for enhanced sonocatalytic degradation of pymetrozine. **Chemical Engineering Journal**, v. 434, n. October 2021, p. 134730, 2022.

KRATZHELLER, B.; GRUEHN, R. Beiträge zum thermischen Verhalten von Übergangsmetallniobaten III. Darstellung und Struktur von orthorhombischem CuNb₂O₆. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 183, n. C, p. 75–84, 1992.

KUMAR, D.; KUMAR, P.; PANDEY, J. Binary grafted chitosan film: Synthesis, characterization, antibacterial activity and prospects for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 341–348, 1 ago. 2018.

LEE, L. Y.; GAN, S.; YIN TAN, M. S.; LIM, S. S.; LEE, X. J.; LAM, Y. F. Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe Cucumis sativus peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 194–203, 2016.

LEE, S. Y.; LIM, A. S.; KWON, Y. M.; CHO, K. Y.; YOON, S. Copper, zinc, and manganese niobates (CuNb_2O_6 , ZnNb_2O_6 , and MnNb_2O_6): Structural characteristics, Li-storage properties, and working mechanisms. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 17, p. 3176–3183, 2020.

LEE, S.; ZHANG, Z.; WANG, X.; PFEFFERLE, L. D.; HALLER, G. L. **Characterization of multi-walled carbon nanotubes catalyst supports by point of zero charge** Catalysis Today. **Anais...**30 abr. 2011.

LEONARDO, W.; CAROLINE, B.; LUIZA, A.; LEEUWEN, P. W. N. M. VAN; HENRIQUE, J.; STEPHAN, H. Separation and Purification Technology Petrochemical residue-derived silica-supported titania-magnesium catalysts for the photocatalytic degradation of imidazolium ionic liquids in water. **Separation and Purification Technology**, v. 218, n. September 2018, p. 191–199, 2019.

LEONARDO, W.; LANSARIN, M. A. Electrochemical and Catalytic Studies of a Supported Photocatalyst Produced from Petrochemical Residue in the Photocatalytic Degradation of Dexamethasone and Guaifenesin Drugs. **Water, Air, & Soil Pollution**, 2016.

LI, W.; GAO, R.; CHEN, M.; ZHOU, S.; WU, L. Facile synthesis and unique photocatalytic property of niobium pentoxide hollow spheres and the high optoelectronic performance of their nanofilm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 220–229, 2013.

LIU, M.; LV, J.; QIN, C.; ZHANG, H.; WU, L.; GUO, W. Chemical fingerprinting of organic micropollutants in different industrial treated wastewater effluents and their effluent-receiving river. **Science of the Total Environment**, v. 838, n. March, 2022.

LIU, S.; LIU, Y.; DAI, G.; BAO, X.; HUANG, N.; PENG, R.; ZHOU, Y. Synthesis and characterization of novel $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOCl}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite with efficient visible-light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 241, n. 3, p. 190–193, 2019.

MAHMOUDI, F.; SARAVANAKUMAR, K.; MAHESKUMAR, V.; NJARAMBA, L. K.; YOON, Y.; PARK, C. M. Application of perovskite oxides and their composites for degrading organic pollutants from wastewater using advanced oxidation processes: Review of the recent progress. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, n. May, 2022.

MALLIK, A. K.; FIJUL, S. M.; BIN, F.; RAHMAN, A.; NAZMUS, M.; SHAHRIAR, S.; MIZANUR, M. Cu (II) removal from wastewater using chitosan-based adsorbents : A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. February, 2022.

MANNA, A.; DAS, M.; MUKHERJEE, S.; DAS, S. All-in-One: Sensing, Adsorptive Removal, and Photocatalytic Degradation of Nitro-Explosive Contaminants by Microporous Polycarbazole Polymer. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 42, n. 2, p. 1–13, 2021.

MISAL, S. A.; LINGOJWAR, D. P. Enzymatic transformation of nitro-aromatic compounds by a flavin-free NADH azoreductase from *Lysinibacillus sphaericus*. **Biotechnol Lett**, p. 127–131, 2014.

MITTAL, A.; KURUP, L.; MITTAL, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 243–248, 2007.

MOHD ADNAN, M. A.; BAO, L. P.; MUHD JULKAPLI, N. Mitigation of pollutants by chitosan/metallic oxide photocatalyst: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, 2020.

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Visible-Light Photocatalysts and Their Perspectives Various Liquid Phase Chemical Conversions. **Catalysts**, v. 10, n. i, 2020.

MUTTAKIN, M.; MITRA, S.; THU, K.; ITO, K.; BARAN, B. International Journal of Heat and Mass Transfer Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. v. 122, p. 795–805, 2018.

NADA, A. A.; TANTAWY, H. R.; ELSAYED, M. A.; BECHELANY, M.; ELMOWAFY, M. E. Elaboration of nano titania-magnetic reduced graphene oxide for degradation of tartrazine dye in aqueous solution. **Solid State Sciences**, v. 78, p. 116–125, 1 abr. 2018.

NAKAGOMI, F.; CERRUTI, S. E.; FREITAS, M. R. DE; FREITAS NETO, E. S.; ANDRADE, F. V. DE; SIQUEIRA, G. O. Niobium pentoxide produced by a novel method microwave assisted combustion synthesis. **Chemical Physics Letters**, v. 729, n. October 2018, p. 37–41, 2019.

NAVA, M. R.; PEREIRA, C. A. A.; BRACKMANN, R.; LENZI, G. G.; DIAS, D. T.; SOUZA, É. C. F. DE; BORGES, J. F. M.; CUNHA, J. B. M. DA; BARRETO-RODRIGUES, M. CeO₂-Fe₂O₃ mixed oxides: Synthesis, characterization and evaluation in the photocatalytic degradation of nitroaromatic compounds from wastewater of the explosives industry. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 428, p. 113839, 2022.

OTAVO-LOAIZA, R. A.; SANABRIA-GONZÁLEZ, N. R.; GIRALDO-GÓMEZ, G. I. Tartrazine Removal from Aqueous Solution by HDTMA-Br-Modified Colombian Bentonite. **Scientific World Journal**, v. 2019, 2019.

PAULA, A. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes de quitosana reforçados com whiskers de beta-quitina.** [s.l: s.n.].

PAVANELLO, A.; MIRANDA, M. A.; MARIN, M. L. Organic photoredox catalysts for wastewater remediation: Beyond the established advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 11, n. December 2021, p. 100296, 2022.

PIELESZ, A.; BARANOWSKA, I.; RYBAK, A.; W, A. Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 47, p. 42–47, 2002.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121–139, 2004.

POPADIĆ, M. G.; MARINović, S. R.; MUDRINIĆ, T. M.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A. D.; BANKOVIĆ, P. T.; ĐORĐEVIĆ, I. S.; JANJIĆ, G. V. A novel approach in revealing mechanisms and particular step predictors of pH dependent tartrazine catalytic degradation in presence of Oxone®. **Chemosphere**, v. 281, n. April, 2021.

PRIYADARSHANI, N.; VINITHA, G.; SABARI GIRISUN, T. C. Third order nonlinear optical properties of monoclinic and orthorhombic CuNb₂O₆ under CW laser illumination. **Optics and Laser Technology**, v. 108, p. 287–294, 2018.

RAEESSI-BABAHEYDARI, E.; FARHADIAN, S.; SHAREGHI, B. Evaluation of interaction between citrus flavonoid, naringenin, and pepsin using spectroscopic analysis and docking simulation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 339, 2021.

RAMANERY, F. P.; MANSUR, A. A. P.; BORSAGLI, F. G. L. M.; MANSUR, H. S. Green and facile synthesis of water-soluble ZnS quantum dots nanohybrids using chitosan derivative ligands. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 7, 2014.

REZENDE, C. C.; NETO, J. L.; SILVA, A. C.; LIMA, V. M.; PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 209–213, 2012.

RIBAS, L. N.; DE, L. O.; BULHÕES, S.; LEONARDO, W. Study of the Photocatalytic Activity Using Silica-Based Materials Doped with Silver Nanoparticles for Degradation of Rhodamine B Dye. 2020.

RIZZI, V.; LACALAMITA, D.; GUBITOSA, J.; FINI, P.; PETRELLA, A.; ROMITA, R.; AGOSTIANO, A.; GABALDÓN, J. A.; FORTEA GORBE, M. I.; GÓMEZ-MORTE, T.; COSMA, P. Removal of tetracycline from polluted water by chitosan-olive pomace adsorbing films. **Science of the Total Environment**, v. 693, 25 nov. 2019.

ROSTAMI-VARTOONI, A.; MORADI-SAADATMAND, A.; MAHDAVI, M. Catalytic reduction of organic pollutants using biosynthesized Ag/C/Fe₃O₄ nanocomposite by red water and *Caesalpinia gilliesii* flower extract. **Materials Chemistry and Physics**, v. 219, n. August, p. 328–339, 2018.

ROUTOULA, E.; PATWARDHAN, S. V. Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 647–664, 2020.

RUSSO, A. V.; MERLO, B. G.; JACOBO, S. E. Adsorption and catalytic degradation of Tartrazine in aqueous medium by a Fe-modified zeolite. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100211, 2021.

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1345–1353, 15 jul. 2018.

SANTOS, M. A. B. DOS. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE HIDRÓXIDOS DE TERRAS RARAS E INVESTIGAÇÃO DA PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE**. [s.l: s.n.].

SANTOS, T. C. DOS; ZOCOLO, G. J.; MORALES, D. A.; UMBUZEIRO, G. DE A.; ZANONI, M. V. B. Assessment of the breakdown products of solar/UV induced photolytic degradation of food dye tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 68, p. 307–315, 2014.

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

SHUKLA, N.; GUPTA, V.; RAWAT, A. S.; GAHLOT, V. K.; SHRIVASTAVA, S.; RAI, P. K. 2, 4-Dinitrotoluene (DNT) and 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) removal kinetics and degradation mechanism using zero valent iron-silica nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5196–5203, 2018.

SILVA, W. L.; HAMILTON, J. W. J.; SHARMA, P. K.; DUNLOP, P. S. M.; BYRNE, J. A.; SANTOS, Z. Agro and industrial residues : Potential raw materials for photocatalyst development. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 411, n. January, p. 113184, 2021.

SINGH, A.; SRIVASTAVA, A.; SAIDULU, D.; KUMAR, A. Advancements of sequencing batch reactor for industrial wastewater treatment: Major focus on modifications , critical operational parameters , and future perspectives. v. 317, n. April, 2022.

SKINNER, A. W.; DIBERNARDO, A. M.; MASUD, A. M.; AICH, N.; PINTO, A. H. Factorial design of experiments for optimization of photocatalytic degradation of tartrazine by zinc oxide (ZnO) nanorods with different aspect ratios. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 1 out. 2020.

SOUFI, A.; HAJJAOU, H.; ELMOUBARKI, R.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Heterogeneous Fenton-like degradation of tartrazine using CuFe₂O₄ nanoparticles synthesized by sol-gel combustion. **Applied Surface Science Advances**, v. 9, n. April, p. 100251, 2022.

SOUSA, A. A. O. DE; OLIVEIRA, T. S.; AZEVEDO, L. E. C. DE; NOBRE, J. R. C.; STEFANELLI, W. F. R.; COSTA, T. A. P. DE S.; SILVA, J. P. S. DA; BARRAL, A. V. S. Adsorção do corante básico Verde Malaquita via carvão ativado a partir do caroço de açaí. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, p. e49110212871, 2021.

SOUZA, I. P. A. F.; CRESPO, L. H. S.; SPESSATO, L.; MELO, S. A. R.; MARTINS, A. F.; CAZETTA, L.; ALMEIDA, V. C. Optimization of thermal conditions of sol-gel method for synthesis of TiO₂ using RSM and its influence on photodegradation of tartrazine yellow dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. November 2020, 2021.

SOUZA, I. P. A. F.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; CAZETTA, A. L.; MELO, S. A. R.; SOUZA, L. S.; SILVA, M. C.; ALMEIDA, V. C. Chemometric study of thermal treatment effect on the P25 photoactivity for degradation of tartrazine yellow dye. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12292–12300, 1 ago. 2018.

SU, K.; LIU, H.; GAO, Z.; FORNASIERO, P.; WANG, F. Nb₂O₅-Based Photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, n. 8, p. 1–25, 2021.

SUDHAVANI, T. J.; SIVAGANGI REDDY, N.; MADHUSUDANA RAO, K.; KRISHNA RAO, K. S. V.; RAMKUMAR, J.; REDDY, A. V. R. Development of thiourea-formaldehyde crosslinked chitosan membrane networks for separation of Cu (II) and Ni (II) ions. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 5, p. 1513–1520, 2013.

SUN, J.; WU, L.; CHEN, J. Efficient lysozyme adsorption on chitosan/hydroxyapatite hybrid membrane via in situ synthesis. **Cellulose**, v. 23, n. 6, p. 3861–3874, 1 dez. 2016.

TANG, Y.; ZHANG, D.; LI, Y.; HUANG, B.; LI, H.; PU, X.; GENG, Y. Fabrication of magnetically recoverable Ag/CuNb₂O₆/CuFe₂O₄ ternary heterojunction composite for highly efficient photocatalytic degradation of pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 220, p. 78–88, 1 ago. 2019.

THEERACHAT, M.; GUIEYSSE, D.; MOREL, S.; REMAUD-SIMÉON, M.; CHULALAKSANANUKUL, W. Laccases from Marine Organisms and Their Applications in the Biodegradation of Toxic and Environmental Pollutants: a Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 187, n. 2, p. 583–611, 2019.

TIAN, K.; HU, L.; LI, L.; ZHENG, Q.; XIN, Y.; ZHANG, G. Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, 2022.

WANG, J.; ZHUANG, S. Chitosan-based materials: Preparation, modification and application. **Journal of Cleaner Production**, v. 355, n. April, 2022.

WANG, W. Y.; KU, Y. Photocatalytic degradation of Reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation. **Water Research**, v. 40, n. 12, p. 2249–2258, 2006.

WU, R. J.; CHEN, C. C.; CHEN, M. H.; LU, C. S. Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 945–953, 2009.

YANG, L.; XU, X.; WANG, H.; YAN, J.; ZHOU, X.; REN, N.; LEE, D.; CHEN, C. Bioresource Technology Reports Biological treatment of refractory pollutants in industrial wastewaters under aerobic or anaerobic condition: Batch tests and associated microbial community analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 17, n. December 2021, p. 100927, 2022.

YEH, C. L.; CHEN, J. H. Combustion synthesis of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{AlC}$ solid solutions from elemental and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_4\text{C}_3$ -containing powder compacts. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3089–3094, 2011.

YOUSEF TIZHOOSH, N.; KHATAEE, A.; HASSANDOOST, R.; DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, R.; DOUSTKHAH, E. Ultrasound-engineered synthesis of WS_2/CeO_2 heterostructure for sonocatalytic degradation of tylosin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 67, n. March, p. 105114, 2020.

YU, J.; CHEUNG, K. W.; YAN, W. H.; LI, Y. X.; HO, D. High-sensitivity low-power tungsten doped niobium oxide nanorods sensor for nitrogen dioxide air pollution monitoring. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 238, p. 204–213, 2017.

ZHANG, C.; REN, G.; WANG, W.; YU, X.; YU, F.; ZHANG, Q.; ZHOU, M. A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p. 76–82, 8 jan. 2019.

ZHANG, H.; ZHANG, X.; LI, H.; GAO, Y.; YAN, J.; ZHU, K.; YE, K.; CHENG, K.; WANG, G.; CAO, D. Copper niobate nanowires immobilized on reduced graphene oxide nanosheets as rate capability anode for lithium ion capacitor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 583, p. 652–660, 2021.

ZHANG, J.; JIN, X.; YANG, C. Efficient removal of organic pollutants in waste sulfuric acid by an advanced oxidation process using coconut shell-derived biochar to produce qualified poly aluminium sulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 293, n. January, 2022.

ZHANG, Y. C.; FU, B. J.; LIU, Q. Preparation of CuNb_2O_6 nanocrystalline powders by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 477, n. 1–2, p. 716–719, 2009.

ZHANG, Y.; CHENG, K.; LV, F.; HUANG, H.; FEI, B.; HE, Y.; YE, Z.; SHEN, B. Photocatalytic treatment of 2,4,6-trinitrotoluene in red water by multi-doped TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 452, n. 1, p. 103–108, 2014.

ZHAO, J.; WEI, F.; XU, W.; HAN, X. Enhanced antibacterial performance of gelatin/chitosan film containing capsaicin loaded MOFs for food packaging. **Applied Surface Science**, v. 510, 30 abr. 2020.

ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 335–342, 2011.

ZHU, H.; JIANG, R.; XIAO, L.; CHANG, Y.; GUAN, Y.; LI, X.; ZENG, G. Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 933–940, 30 set. 2009.

ZHU, Q.; ZHANG, Y.; LV, F.; CHU, P. K.; YE, Z.; ZHOU, F. Cuprous oxide created on sepiolite: Preparation, characterization, and photocatalytic activity in treatment of red water from 2,4,6-trinitrotoluene manufacturing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 11–18, 2012.

ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, A.; GHASEMI, J. B. Comparative study of Box-Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. **Journal of Chemometrics**, v. 27, n. 1–2, p. 12–20, fev. 2013.