

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS
GERAIS

Maria Eduarda Soares Pinheiro

AValiação DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
COMPÓSITOS a base de Poli(butileno adipato-co-tereftalato) E OXI-HIDRÓXIDO DE
NIÓBIO

BELO HORIZONTE

2024

MARIA EDUARDA SOARES PINHEIRO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
COMPÓSITOS a base de Poli(butileno adipato-co-tereftalato) E OXI-HIDRÓXIDO DE
NIÓBIO**

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof^a Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício.

Coorientação: Dra. Ana Pacheli Heitmann.

BELO HORIZONTE

2024

Pinheiro, Maria Eduarda Soares.
P654a Avaliação das propriedades fotocatalíticas de compósitos a base de poli(butileno adipato-co-tereftalato) e oxididroxidos de nióbio / Maria Eduarda Soares Pinheiro. – 2024.
91 f. : il.
Orientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patrício.
Coorientadora: Ana Pacheli Heitmann

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2024.
Bibliografia.

1. Fotocatálise. 2. Compostos de nióbio. 3. Amido - Propriedades térmicas. 4. Termoplásticos. 5. Biopolímeros. I. Patrício, Patrícia Santiago de Oliveira. II. Heitmann, Ana Pacheli. III. Título.

CDD: 541.39

MARIA EDUARDA SOARES PINHEIRO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE COMPÓSITOS A
BASE DE POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) E ÓXIDOS DE NIÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Química.

Belo Horizonte, 04 de dezembro de 2024.

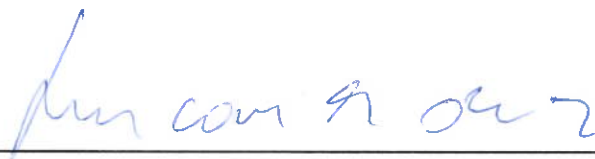
Aprovada pela Banca Examinadora:



Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio (Orientadora)



Prof. Dr. Ildefonso Binatti



Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

“The greatest enemy of knowledge is not ignorance, it is the illusion of knowledge.”

Daniel J. Boorstin and Stephen Hawking

“If you find a path with no obstacles, it probably doesn’t lead anywhere.”

Frank A. Clark

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, autor do meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia, pois sem ele não teria forças para essa jornada. A minha avó Maria de Almeida (*in memoriam*) e meu avô Silvo da Silva (*in memoriam*), eles sempre me ensinaram que o homem trabalhador sempre será recompensado pelo seu esforço, honestidade e dignidade. A minha mãe Cheyla Maria pelas lições de humanidade, formação de caráter, e apoio nas horas mais complicadas, pelo amor incondicional e todo o esforço que permitiram que eu pudesse alçar voos cada vez mais altos.

A minha irmã, Amanda Soares, que me ensinou o verdadeiro valor do amor fraternal e por ser sempre meu maior apoio e acreditar em mim sempre, mais do que eu jamais pude. Ao meu irmão, Joemir Pires e a minha cunhada Gisele Pires, que me ensinaram o valor da família e os verdadeiros sacrifícios por amor. As minhas sobrinhas Vitória de Fatima e Ana Clara que hoje são minha vida e tento dar-lhes uma base e exemplo a se seguir.

À minha orientadora, prof.^a Dr.^a Patrícia, obrigado pela confiança que depositou em mim desde o primeiro dia em que entrei em sua sala buscando uma orientação mesmo trabalhando, por todo o conhecimento compartilhado, pelo apoio e compreensão, e pela formação humana ímpar que você proporciona aos seus alunos.

A minha coorientadora Dr.^a Ana, pela paciência, pelas ideias e disposição, por todos os ensinamentos passado e por me ajudar a me levantar quando achei que já não tinha saída. À prof. Dr. Emerson por toda a assistência e pelas ideias compartilhadas que ajudaram a enriquecer este trabalho. Aos membros da banca: Prof. Dr. Ildefonso Binatti e Prof. Dr. Luiz Carlos, foi uma honra em poder ouvi-los, são uma grande inspiração de profissionais para mim.

À meu noivo Luan Mendonça, meu melhor amigo, obrigado pela companhia, incentivo, por sempre está de prontidão para me ajudar, me incentivando a me desafiar cada dia mais e pelos simples gestos que alegram meus dias. Agradeço a todos os meus amigos em especial Deborah, Marina e Daniel que entenderam meus momentos de estresse, de insegurança, mas que sempre me entenderam e me apoiaram, se tornando presentes nos meus piores e melhores dias, sem vocês esse caminho não teria sido tão gostoso de percorrer.

A todos os colegas de laboratório do Intechlab pela alegria em trabalhar juntos, principalmente nos momentos difíceis e claro obrigado pelos cafés, em especial a Leticia por aceitar os desafios e me ajudar em todas as horas. E a meus amigos do “Bar da Química”, que a partir de um momento de desespero veio uma união de confiança, lealdade e companheirismo.

RESUMO

A busca por tecnologias e materiais para minimizar as consequências da contaminação de água tem sido tema de pesquisas nos últimos anos. A fotocatalise heterogênea tornou-se uma área amplamente estudada nas últimas décadas e se destaca como uma tecnologia pertinente a esta aplicação, visto que promove a degradação dos poluentes. O oxi-hidróxido de nióbio (NbO_2OH) é um semiconductor promissor a ser utilizado em fotocatalise devido a sua estabilidade química, versatilidade e atividade fotocatalítica. Um fator limitante nos processos de fotocatalise heterogênea na forma livre reside na dificuldade de recuperação do catalisador. A utilização de polímeros como suporte para catalisadores vem se mostrando como uma alternativa para superar as limitações da recuperação do material. O Poli(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT, derivado de fontes fósseis, é um marco na evolução dos materiais sustentáveis. O uso de amido termoplástico -TPS combinado com PBAT na fotocatalise oferece uma abordagem promissora para criar suportes de catalisadores sustentáveis e eficientes. A biodegradabilidade e o baixo custo do TPS, enquanto o PBAT contribui com propriedades mecânicas superiores e estabilidade. Essa combinação facilita a imobilização do catalisador, permitindo uma recuperação e reutilização mais simples após o processo fotocatalítico. O objetivo desse trabalho é a degradação fotocatalítica do corante orgânico azul de metileno (AM) que foi investigada utilizando o sistema PBAT/ S_2 /UV. Esse nanomaterial é obtido pela dispersão de oxihidróxido de nióbio (S_2) em uma matriz polimérica o PBAT e ativada pela radiação UV. Os testes de degradação do corante AM foram realizados e utilizou-se a espectrofotometria UV-VIS para acompanhar a remoção da molécula orgânica do meio aquoso. Os sistemas PBAT (100), PBAT/ S_2 (100), PBAT/ S_2 (99:1), PBAT/ S_2 _ S_2 (99:1), PBAT/ S_2 (95:5) CASTING, PBAT/ S_2 (95:5), PBAT/ S_2 _ S_2 (95:5) e PBAT/ S_2 /TPS_ S_2 (95:5:20) foram obtidos e os valores observados de eficiência fotocatalítica para a fotodegradação do AM foram 10%, 25%, 10%, 66%, 65%, 17%, 80% e 83% respectivamente, após 120 tempo de reação. Com isso, pode-se inferir que o catalisador na superfície do filme foi mais favorável para a fotodegradação do AM. Por fim, as interações químicas entre PBAT, TPS e S_2 foram observadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Por meio dessas análises foi possível identificar que a incorporação do catalisador no PBAT (PBAT/ S_2) não afetou a estabilidade térmica e não demonstrou resultados significativos nas propriedades mecânicas. O compósito exibiu alta atividade catalítica para remoção do corante AM durante a fotocatalise.

Palavras – chave: fotocatalise, oxi-hidróxido de nióbio, TPS e PBAT.

ABSTRACT

The search for technologies and materials to minimize the consequences of water contamination has been a focus of research in recent years. Heterogeneous photocatalysis has become a widely studied area over the past decades and stands out as a relevant technology for this application, as it promotes the degradation of pollutants. Niobium oxyhydroxide ($\text{NbO}_2(\text{OH})$) is a promising semiconductor for use in photocatalysis due to its chemical and physical stability, versatility, and photocatalytic activity. A limiting factor in heterogeneous photocatalysis processes in free form lies in the difficulty of recovering the catalyst. The use of polymers as supports for catalysts has emerged as an alternative to overcome the limitations of material recovery. Poly(butylene adipate-co-terephthalate)-(PBAT), derived from fossil sources, marks a significant advancement in the development of sustainable materials. The use of thermoplastic starch (TPS) combined with PBAT in photocatalysis offers a promising approach to create sustainable and efficient catalyst supports. TPS contributes with biodegradability and low cost, while PBAT provides superior mechanical properties and stability. This combination facilitates the immobilization of the catalyst, allowing for easier recovery and reuse after the photocatalytic process. The objective of this work is the photocatalytic degradation of the organic dye methylene blue (AM) using the PBAT/ S_2 /UV system. This nanomaterial obtained by dispersing niobium oxyhydroxide (S_2) in a PBAT polymer matrix and activated by UV radiation. The degradation tests of the AM dye were performed and UV-VIS spectrophotometry was used to monitor the removal of the organic molecule from the aqueous medium. The systems PBAT (100), PBAT/ S_2 (100), PBAT/ S_2 (99:1), PBAT/ S_2 _ S_2 (99:1), PBAT/ S_2 (95:5) CASTING, PBAT/ S_2 (95:5), PBAT/ S_2 _ S_2 (95:5), and PBAT/ S_2 /TPS_ S_2 (95:5:20) systems were obtained and the observed values of photocatalytic efficiency for the photodegradation of AM were 10%, 25%, 10%, 66%, 65%, 17%, 80% and 83% respectively, after 120 reaction time. Based on these results, it can be inferred that the catalyst on the surface of the film was more favorable for the photodegradation of AM. Finally, the chemical interactions between PBAT, TPS and S_2 were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Fourier Transform Infrared (FTIR) techniques. These analyses revealed that the incorporation of the catalyst in PBAT (PBAT/ S_2) did not affect the thermal stability and did not demonstrate significant results in the mechanical properties. The composite exhibited high catalytic activity for the removal of methylene blue dye during photocatalysis.

Keywords: Photocatalysis, Niobium oxyroxide, TPS and PBAT.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01. EFLUENTE DE CORANTE SENDO DESPEJADO NO RIO.	23
FIGURA 02. REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO AZUL DE METILENO, ADAPTADO DE ZHANG, JUN ET AL., 2011.....	24
FIGURA 03. DIFERENTES ABORDAGENS DE FOTOCATÁLISE, ADAPTADO DE KHARISSOVA, OXANA V. ET AL., 2023.....	25
FIGURA 04. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA HETEROGÊNEA, ADAPTADO DE BORA; MEWADA, 2017.	27
FIGURA 05. DIAGRAMA DE BANDAS PARA ALGUNS SEMICONDUTORES, ADAPTADO DE ASSIS, GEOVÂNIA, 2021.	30
FIGURA 06. PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO NÍOBIO E SEUS PRODUTOS EXTRAÍDOS E APLICAÇÕES (REVISTA PESQUISA FAPESP. EDIÇÃO 277. MARÇO 2019. HTTPS://REVISTAPESQUISA.FAPESP.BR/O-POLEMICO-NIOBIO/ (ACESSO EM 14.12.2023)).....	32
FIGURA 07. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE FORMAÇÃO DO GRUPO PEROXO NA SUPERFÍCIE DO OXI-HIDRÓXIDO DE NÍOBIO, ADAPTADO DE HEITMANN ET AL.,2016.....	33
FIGURA 08. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO MERO DO PBAT, ADAPTADO JIAN, JIAO; XIANGBIN, ZENG; XIANBO., 2020.	36
FIGURA 09. ORIGEM DE ALGUNS GRUPOS DE BIOPOLÍMERO, ADAPTADO DE OLIVEIRA-FILHO, E. R., 2020.	37
FIGURA 10. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO PROPOSTOS DO PBAT, ADAPTADO.....	39
FIGURA 11. ESTRUTURA QUÍMICA (A) AMIOLOSE, (B) AMILOPECTINA ADPTADO (STADING, MATS ET AL., 1998).....	42
FIGURA 12. FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS: (A) PELLET DE PBAT; (B) OXI-HIDRÓXIDO DE NÍOBIO.	43
FIGURA 13. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO: (A) PBAT/S ₂ (99:1), (B) PBAT (100), (C) PBAT/S ₂ (95:5).....	47
FIGURA 14. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO: (A) PBAT/S ₂ (95:5) CASTING, (B) PBAT/S ₂ _S ₂ (99:1), (C) PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5) E (D) PBAT (100).	48
FIGURA 15. CURVAS DE TGA E DTG DO PBAT PURO E NANOCOMPÓSITOS PBAT/S ₂ _S ₂ , OBTIDAS POR DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.	49
FIGURA 16. CURVAS DE DSC DURANTE O SEGUNDO AQUECIMENTO E O RESFRIAMENTO DA MATRIZ POLIMÉRICA PURA E COM NANOPARTÍCULAS DE OXI-HIDRÓXIDO DE NÍOBIO.	50

FIGURA 17. CURVA DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE PBAT E ÓXIDO HIDRÓXIDO DE NIÓBIO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS.	52
FIGURA 18. CURVA DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO AVALIANDO A INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	54
FIGURA 19. CURVA DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO AVALIANDO A INFLUÊNCIA DOS MATERIAIS INDIVIDUALMENTE, PBAT E S ₂	56
FIGURA 20. FILMES POLIMÉRICOS ANTES DA REAÇÃO (A) PBAT (100), (B) PBAT/S ₂ (100), (C) PBAT/S ₂ (99:1), (D) PBAT/S ₂ _S ₂ (99:1), (E) PBAT/S ₂ (95:5) CASTING, (F) PBAT/S ₂ (95:5) E (G) PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5).	58
FIGURA 21. FILMES POLIMÉRICOS APÓS DA REAÇÃO (A) PBAT (100), (B) PBAT/S ₂ (100), (C) PBAT/S ₂ (99:1), (D) PBAT/S ₂ _S ₂ (99:1), (E) PBAT/S ₂ (95:5) CASTING, (F) PBAT/S ₂ (95:5) E (G) PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5).	58
FIGURA 22. FOTOGRAFIA DA FÉCULA DE MANDIOCA.	64
FIGURA 23. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO: PBAT/S ₂ _S ₂ (95:1), PBAT/S ₂ (95:1), PBAT (100), PBAT/TPS/S ₂ (95:5), PBAT/TPS/S ₂ _S ₂ (95:5) E TPS.....	67
FIGURA 24. CURVAS DE TGA E DTG DO PBAT E TPS PUROS E NANOCOMPÓSITOS PBAT/TPS/S ₂ _S ₂ , OBTIDAS POR DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	68
FIGURA 25. CURVAS DE DSC DURANTE O SEGUNDO AQUECIMENTO E O RESFRIAMENTO DA MATRIZ POLIMÉRICA PURA E PBAT/TPS COM NANOPARTÍCULAS DE OXI-HIDRÓXIDO DE NIÓBIO.	71
FIGURA 27. REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO AZUL DE METILENO DO MEIO AQUOSO EM FUNÇÃO DO TEMPO POR DIFERENTE CONCENTRAÇÃO DE TPS NA MATRIZ POLIMÉRICA.....	72
FIGURA 28. REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO AZUL DE METILENO DO MEIO AQUOSO EM FUNÇÃO DO TEMPO POR INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MATRIZES POLIMÉRICAS.	74
FIGURA 29. REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO AZUL DE METILENO DO MEIO AQUOSO EM FUNÇÃO DO TEMPO APÓS SUCESSIVOS REUSO DA MATRIZ.	75
FIGURA 30. ESI(+)-MS DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO PADRÃO, EMPREGANDO O CATALISADOR PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5) SOB RADIAÇÃO UV APÓS 30 E 120 MIN DA REAÇÃO DE FOTOCATÁLISE.	76
FIGURA 31. ESI(+)-MS DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO PADRÃO, EMPREGANDO O CATALISADOR PBAT/S ₂ /TPS_S ₂ (75:5:20) SOB RADIAÇÃO UV APÓS 30 E 120 MIN DA REAÇÃO DE FOTOCATÁLISE.....	77

FIGURA 32. CURVA DE CALIBRAÇÃO VIA UV-VIS PARA O AM COM BASE NA ABSORBÂNCIA EM 264 NM.....	91
---	-----------

LISTA DE TABELAS

TABELA 01. PROPRIEDADES DO PBAT.....	38
TABELA 02. NOMENCLATURA DE CADA SISTEMA CATALÍTICO E PORCENTAGEM DE CADA MATÉRIA-PRIMA.	44
TABELA 03. PARÂMETROS DA ANÁLISE TÉRMICA DO PBAT E DOS COMPÓSITOS PBAT/S2 OBTIDOS PELA ANÁLISE DE TGA E CURVA DTG.	49
TABELA 04. PROPRIEDADES TÉRMICAS OBTIDAS PARA AS CURVAS DE DSC DO 2° AQUECIMENTO PARA O PBAT PURO E NANOCOMPÓSITOS PBAT/S2.	51
TABELA 05. PROPRIEDADES TÉRMICAS OBTIDAS PARA AS CURVAS DE DSC DO 1° RESFRIAMENTO PARA O PBAT PURO E NANOCOMPÓSITOS PBAT/S2.	51
TABELA 06. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE AM AVALIANDO A SUA INFLUÊNCIA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.	53
TABELA 07. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE AM AVALIANDO INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	55
TABELA 08. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE AM AVALIANDO A INFLUÊNCIA DOS MATERIAIS INDIVIDUALMENTE.	56
TABELA 09. NOMENCLATURA DE CADA SISTEMA CATALÍTICO CONTENDO TPS E PORCENTAGEM DE CADA MATÉRIA-PRIMA.	65
TABELA 10. PARÂMETROS DA ANÁLISE TÉRMICA DO PBAT E DOS COMPÓSITOS PBAT/S2 OBTIDOS PELA ANÁLISE DE TGA E CURVA DTG.	70
TABELA 11. PROPRIEDADES TÉRMICAS OBTIDAS PARA AS CURVAS DE DSC DO 2° AQUECIMENTO PARA O PBAT PURO E NANOCOMPÓSITOS PBAT/TPS/S2.	71
TABELA 12. PROPRIEDADES TÉRMICAS OBTIDAS PARA AS CURVAS DE DSC DO 1° RESFRIAMENTO PARA O PBAT PURO E NANOCOMPÓSITOS PBAT/S2.	72
TABELA 13. FOTOGRAFIAS DOS FILAMENTOS PBAT/S2/TPS (75:5:20) EM TRIPLICADA DURANTE O ENSAIO DE INTUMESCIMENTO.....	79
TABELA 14. TABELA DOS VALORES ENCONTRADOS DOS FILAMENTOS PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20) EM TRIPLICADA DURANTE O ENSAIO DE INTUMESCIMENTO.	79
TABELA 15. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE AM AVALIANDO A INFLUÊNCIA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TPS.	73
TABELA 16. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE AM AVALIANDO A INFLUÊNCIA EM DIFERENTES MATRIZES POLIMÉRICAS.	74
TABELA 17. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE AM AVALIANDO SUCESSIVOS REUSO DA MATRIZ.	75
TABELA 18. DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AM.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM - Azul de Metileno

BC - Banda de Condução

BV - Banda de Valência

C - Concentração Final

C₀ - Concentração Inicial

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês *Differential Scanning Analysis*

DTG - Termogravimetria Derivada, do inglês *Derivative Thermogravimetry*

Eg - *Band-gap*

ESI-MS- Espectrometria de Massa com Ionização Via Eletrospray, do inglês *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*

ETEs - Estações de Tratamento de Esgoto

FTIR -Espectroscopia na Região do Infravermelho

Nb - Nióbio

NbO₂OH – S₂ - Oxi-hidróxido de nióbio

PBAT - Poli(butileno adipato-co-tereftalato), do inglês *Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)*

PHB - Poli(hidroxibutirato)

PCBs - Bifenilos Policlorados, do inglês *Polychlorinated Biphenyls*

POAs - Processos Oxidativos Avançados

Tendset - Temperatura Final de Degradação

T_{máx} - Taxa Máxima Decomposição

TGA - Análise Termogravimétrica, do inglês *Thermogravimetric Analysis*

TiO₂ - Dióxido de titânio

T_m-Temperatura de Fusão

TPS - Amido plastificado, do inglês *thermoplastic starch*

X_c- Grau de Cristalinidade

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – COMPÓSITO BASEADO EM POLÍMERO E OXI-HIDRÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO NA FOTOCATÁLISE	18
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVO	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivo específico.....	21
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	22
3.1 Tratamentos de Efluentes	22
3.2 Fotocatálise.....	25
3.2.1 Mecanismo de Degradação Fotocatalítica	27
3.3 Nióbio.....	31
3.4 Polímeros como Suportes para Fotocatalisadores.....	34
3.5 Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)	36
3.5.1 Características	37
3.6 TPS.....	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 Materiais.....	43
4.2 Síntese dos Catalisadores: Oxi-Hidróxido de Nióbio	43
4.3 Preparação dos Sistemas Polímero/ Catalisador	43
4.3.1 Filmes Via <i>Casting</i>	44
4.4 Caracterização dos Materiais Obtidos.....	44
4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	45
4.4.2 Análise termogravimétrica	45
4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial	45
4.5 Ensaio de Fotocatálise	45
5 RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO	47

5.1	Caracterização dos Materiais	47
5.2	Remoção Do Corante Pelo Sistema S ₂ /PBAT Via Espectrofotometria Uv-Vis 52	
6	Conclusão	60
CAPÍTULO 2 – VIABILIDADE PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA		61
1	INTRODUÇÃO.....	62
2	METODOLOGIA.....	64
2.1	Materiais.....	64
2.2	Preparação dos Sistemas Polímeros/ Catalisador.....	64
2.3	Caracterização dos Materiais Obtidos.....	65
2.4	Ensaio de Fotocatálise	66
2.4.1	Testes de reuso e avaliação da perda de eficiência	66
2.5	Análise dos Intermediários na Reação de Fotocatálise	66
3	Resultados e discussão	67
3.1	Caracterização dos Materiais	67
3.2	Estudo do intumescimento	78
3.3	Remoção Do Corante Pelo Sistema PBAT/TPS/S ₂ Via Espectrofotometria Uv-Vis 72	
3.4	Análise dos Intermediários na Reação de Fotocatálise	76
4	conclusão	81
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
6	ANEXO	91

CAPÍTULO 1 – COMPÓSITO BASEADO EM POLÍMERO
E OXI-HIDRÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO
NA FOTOCATÁLISE

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a contaminação dos recursos hídricos emergiu como uma das questões ambientais mais urgentes, sendo impulsionada e agravada tanto por fontes de poluição naturais quanto resultantes da atividade humana^{1,2}. Os principais contaminantes na água incluem substâncias orgânicas, como pesticidas, produtos farmacêuticos, solventes clorados, corantes e outros^{1,2}.

Os corantes orgânicos sintéticos são um grupo de contaminantes frequentemente negligenciado em discussões sobre poluição hídrica³. Esses corantes são amplamente utilizados em diversas áreas, abrangendo desde as indústrias têxteis, de curtume, cosmética, alimentícia, medicina humana e veterinária⁴. A significativa produção anual desses corantes e seu descarte em efluentes sem tratamento, demonstram a necessidade de desenvolver métodos robustos e sustentáveis para a remoção destes e de outros poluentes orgânicos dos recursos hídricos, garantindo assim a disponibilidade de água limpa para as gerações presentes e futuras⁴⁻⁶.

A quantidade exata de corantes produzidos anualmente no mundo não é conhecida. Alguns estudos apontam que a produção mundial de corantes orgânicos e pigmentos entre 7 milhões de toneladas/ano. Entretanto, estima-se que mais de 12% são perdidos em efluentes durante os processos de fabricação e aplicação^{5,7}. A maioria desses corantes é intrinsecamente tóxica, potencialmente cancerígena, e refratários, sendo de difícil eliminação dos resíduos industriais, um desafio ambiental significativo^{6,8}. Ressaltando a urgência na implementação de abordagens eficazes para a descontaminação da água⁸.

Até o momento, muitas tecnologias diferentes têm sido empregadas para a remoção de contaminantes orgânicos refratários, incluindo adsorção, degradação biológica e processos oxidativos avançados (POAs)⁶. Os POA's surgiram como um caminho para degradação de contaminantes orgânicos, porque os radicais livres gerados, com sua alta reatividade e propriedades oxidantes, podem atacar a maioria dos contaminantes orgânicos de forma não seletiva¹¹. Podendo levar a mineralização de contaminantes orgânicos em fluxos líquidos⁹.

Entre os POA's, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas devido a maior possibilidade de aplicação industrial quando comparada a outros processos⁴. Apresenta potencial eficiente para oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos, como corantes e fármacos¹⁰. A fotocatalise heterogênea é conhecida por sua operação simples e aplicação acessível. Ela consiste na fotoativação de um catalisador (semicondutor) por meio de exposição à radiação solar ou artificial (UV e visível)

e pode gerar reações de oxi-redução na superfície do catalisador⁸. Com a geração as espécies reativas de oxigênio, com destaque para os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), resultando em uma reação não seletiva com diversos compostos orgânicos, podendo levar a mineralização gerando moléculas estáveis como CO_2 e H_2O ¹¹.

A investigação sobre um catalisador que possua boas propriedades para ser utilizado como semicondutor é indispensável. Os catalisadores baseados em oxi-hidróxido de nióbio vêm chamando atenção por apresentar resultados excelentes quando aplicados na fotocatalise¹⁵. Entretanto, a recuperação do catalisador do meio aquoso é um processo complicado. Muitas vezes o catalisador deve ser combinado com outros materiais para promover a separação sólido/líquido¹². Esses materiais são chamados de suportes e podem desempenhar várias funções, como estabilização do fotocatalisador, facilitando-o contato com o reagente e separação/recuperação do fotocatalisador^{13,14}. Exemplos de materiais suporte incluem vidros, metais e polímeros¹⁴.

O suporte pode ser utilizado na fotocatalise heterogênea para dispersar o catalisador, podendo assim melhorar a sua atividade catalítica. O aumento da área superficial proporciona melhor acesso a sítios mais ativos, resultando em maior degradação do composto orgânico¹⁹. Esse suporte pode beneficiar o processo, pois ao utilizar o catalisador heterogêneo individualmente, pode resultar na aglomeração das nanopartículas no meio aquoso e consequentemente na difícil separação do catalisador após o tratamento¹⁵. O uso de polímeros biodegradáveis apresenta-se como uma opção promissora devido a sua natureza flexível, baixo custo, resistência química, dentre outros¹⁶. Os polímeros constituem uma das classes mais versáteis de materiais funcionais por causa de suas propriedades físico-químicas, mecânicas e eletrônicas ajustáveis^{13,17,18}.

Pesquisas recentes indicam que os polímeros não conjugados, ou seja, aqueles que não possuem duplas e simples ligações alternadas, podem ser usados para suportar catalisadores, surgindo como um campo novo na área da fotocatalise. Polímeros não conjugados, especialmente os biodegradáveis, estão sendo estudados devido a sua disponibilidade e sua facilidade de preparação e quando terminado o processo de fotocatalise, o produto final não precisa de tratamento¹⁹⁻²¹. Nesse contexto, pretende-se avaliar a eficácia dos compósitos a base de poliéster biodegradável contendo oxi-hidróxido de nióbio para a degradação de poluentes orgânicos.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Desenvolver compósitos poliméricos contendo oxi-hidróxido de nióbio e poliéster biodegradável e avaliar sua aplicação na fotocatalise heterogênea para a degradação de corante orgânico em meio aquoso.

2.2 Objetivo específico

- Produzir materiais a partir da matriz polimérica PBAT e oxi-hidróxido de nióbio por extrusão;
- Caracterizar as propriedades estruturais, térmicas, mecânicas dos materiais produzidos;
- Analisar a influência do PBAT e oxi-hidróxido de nióbio na remoção do azul de metileno, aplicados individualmente e em conjunto, via espectrofotometria UV/Vis;
- Comparar a influência da variação do teor de PBAT e oxi-hidróxido de nióbio no processo de fotocatalise.
- Produzir blendas de TPS/PBAT por extrusão:
- Analisar a influência do PBAT/TPS e oxi-hidróxido de nióbio na remoção do azul de metileno, utilizando espectrofotômetro UV/Vis.
- Comparar a influência da variação do teor de TPS/PBAT e oxi-hidróxido de nióbio no processo de fotocatalise;
- Avaliar o reuso do sistema TPS/PBAT e oxi-hidróxido de nióbio e a perda de eficiência associada.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Tratamentos de Efluentes

A crescente industrialização e o desenvolvimento econômico trouxeram inúmeros benefícios para a sociedade moderna, mas também desencadearam uma série de problemas ambientais, entre os quais a poluição dos recursos hídricos se destaca como um dos mais graves. É complexa a questão da contaminação hídrica por despejos industriais, que é uma grave ameaça à saúde pública, e também compromete a integridade dos ecossistemas aquáticos e reduzindo a diversidade biológica, pela presença de elementos tóxicos presentes nos despejos industriais²².

Ao analisar o impacto das emissões industriais em fontes de água potável e habitats aquáticos, é fundamental obter uma compreensão ampla dos riscos envolvidos na poluição hídrica e da urgência em implementar medidas eficazes para sua mitigação. Já existem leis que proíbem o descarte de efluentes sem tratamento em corpos d'água, conforme a Resolução CONAMA 357/2005, incentivando as indústrias a investirem cada vez mais em pesquisas para garantir que seus efluentes possam ser lançados de volta ao rio^{22,23}.

Entre os principais contaminantes encontrados nos despejos industriais, que deterioram a qualidade hídrica, incluem-se metais pesados, componentes orgânicos voláteis e poluentes sintéticos^{21,22}. Tais compostos podem ser cancerígenos, mutagênicos ou causadores de malformações, constituindo um perigo considerável tanto para seres humanos quanto para o ambiente. A possibilidade de acumulação desses poluentes em seres vivos aquáticos intensifica os efeitos nocivos através da cadeia alimentar²⁴.

O rápido progresso dos processos industriais, acompanhado pela introdução de novos materiais essenciais ao consumo humano, tem sido uma força motriz para o desenvolvimento econômico. No entanto, este avanço vem acompanhado de um dos maiores desafios contemporâneos, a poluição ambiental. A cada ano, o impacto da poluição no meio ambiente cresce, causando danos graves e muitas vezes irreversíveis ao planeta^{22,25}. Nas águas, a presença de poluentes orgânicos é particularmente preocupante, pois solventes, dioxinas, dibenzofuranos, pesticidas, bifenilos policlorados (PCBs), clorofenóis e corantes são exemplos de compostos que contribuem para a contaminação aquática^{24,26}. Entre esses, os corantes industriais merecem atenção especial devido ao seu uso extensivo pela indústria têxtil,

resultando em descargas volumosas de efluentes que contaminam corpos d'água, como ilustrado na Figura 01²².



Figura 01. Efluente de corante sendo despejado no Rio. Fonte: Estação Notícias, 20 out. 2023. Disponível em: <https://www.estacaonoticias.com.br/2023/10/lavanderias-de-toritama-sao-suspeitas.html>.

Corantes orgânicos constituem o grupo mais numeroso de corantes, com uma estimativa que supera os 100.000 diferentes tipos. A produção anual destes corantes excede os 7 milhões de toneladas, destacando sua significância para os setores industriais do mundo ^{27,28}. Esses corantes são essenciais não apenas na indústria têxtil, mas também em segmentos como curtume, impressão, papel, além de encontrar uso em campos como o farmacêutico, cosmético e no processamento de alimentos^{28,29}. A indústria têxtil, em particular, é a maior responsável pela introdução de corantes em ambientes aquáticos, consumindo até 50 litros de água por quilograma de tecido tingido, o que resulta em cerca de 200 bilhões de litros de efluentes coloridos produzidos anualmente ²⁵.

Muitos desses corantes orgânicos sintéticos apresentam uma degradação lenta ou são refratários à biodegradação, o que complica o tratamento e a purificação das águas residuais através dos métodos convencionais disponíveis em estações de tratamento de esgoto (ETEs) ³⁰. Além disso, estudos têm evidenciado as propriedades tóxicas de certos corantes, associando-os a efeitos adversos à saúde, como potenciais cancerígenos, alergênicos e problemas dermatológicos, o que leva a preocupações acerca da segurança na sua produção e utilização ^{4,6,31}.

Dentre os diversos corantes sintéticos produzidos pela indústria têxtil, o azul de metileno (AM) destaca-se como um dos principais poluentes. Este composto, visualizado na Figura 02, de estrutura aromática heterocíclica e pertencente à classe das fenotiazinas, é um corante básico solúvel tanto em água quanto em álcool, tendo sua massa molar de 373,86 g/mol e seu pKa sendo 5,60^{32,33}. O AM é amplamente utilizado em uma variedade de aplicações, incluindo o tingimento de tecidos, fabricação de papel, produção de náilons, medicamentos, corante bacteriológico, indicador redox, e até mesmo em produtos para tingimento de cabelo ^{32,34}. O descarte inadequado de AM em efluentes industriais tem impactos significativos no ambiente, reduzindo a atividade fotossintética devido à obstrução da radiação solar, resultando em toxicidade acentuada para ecossistemas aquáticos ^{32,34,35}.

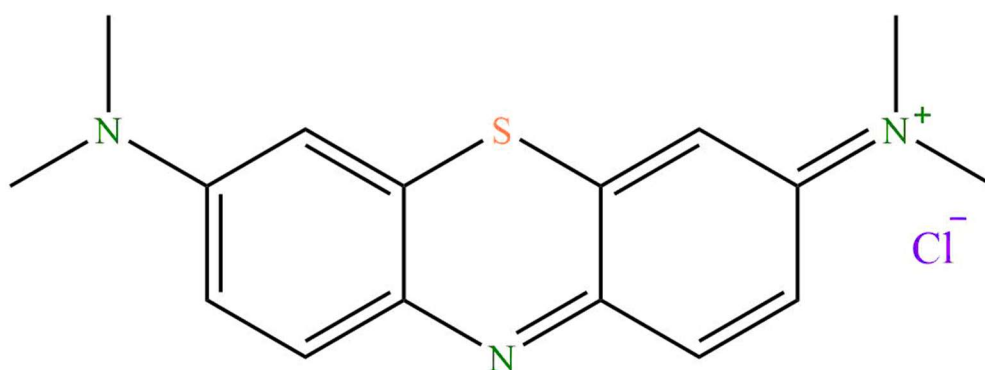


Figura 02. Representação estrutural do Azul de Metileno, adaptado de ZHANG, Jun et al., 2011.

Para enfrentar o desafio da remoção do azul de metileno, das águas, vários métodos têm sido explorados, incluindo técnicas de adsorção usando carvão ativado, decomposição enzimática e tratamentos microbiológicos. Esses métodos, embora eficazes em alguns cenários, frequentemente apresentam desvantagens significativas, como altos custos operacionais e, em certos casos, processo de tratamento demorado, que demanda períodos extensos de tratamento ²⁴. Diante dessas limitações, a busca por alternativas mais eficientes e econômicas tornou-se imperativa. Nos últimos anos, cresceu o interesse por abordagens inovadoras, como a fotocatalise, que oferece a possibilidade de fotodegradar esses corantes de maneira eficiente no ambiente. Esta tecnologia tem se mostrado uma estratégia promissora para mitigar a poluição por corantes, representando um caminho viável para a solução deste desafio ambiental ^{17,36}.

3.2 Fotocatálise

A fotocatalise é uma tecnologia emergente e versátil, por esse motivo tem experimentado um crescimento exponencial em sua aplicabilidade, abrangendo desde a remediação ambiental até a geração de hidrogênio, aproveitamento de energia e síntese orgânica. Este método, parte integral do processo de oxidação avançada, destaca-se pela sua eficácia em mineralizar compostos orgânicos persistentes ou nocivos, apresentando um potencial transformador especialmente em indústrias que lidam com efluentes contaminados por corantes^{37,38}.

Figura 03, a fotocatalise pode ser abordada de diversas maneiras, uma das quais é a fotossíntese natural, esse processo, realizado por (a) plantas verdes, (b) algas e certas bactérias, converte a energia da luz, em energia química ou sintetiza compostos valiosos, como o hidrogênio (H₂)³⁹. A fotossíntese artificial, por outro lado, busca replicar esse mecanismo natural para oferecer uma forma eficiente, limpa e econômica de converter a luz solar em energia armazenável ou em produtos químicos sintéticos^{40,41}. Essas técnicas podem ser através da (c) fotocatalise e (d) fotoeletrocatalise, sendo essa categorizada em dois grupos principais: aquelas que utilizam catalisadores heterogêneos e as que empregam catalisadores homogêneos⁴⁰.

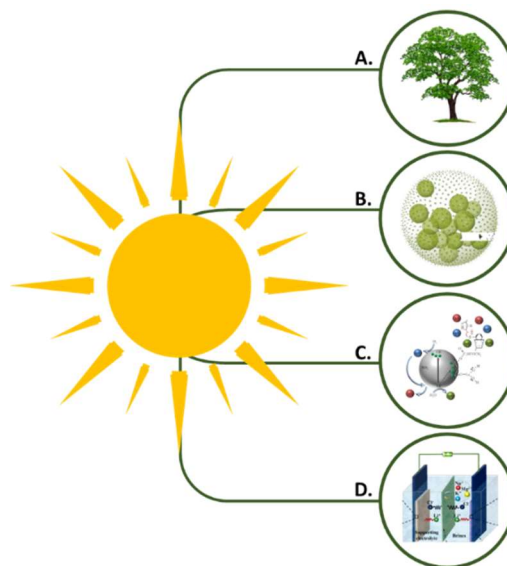


Figura 03. Diferentes abordagens de fotocatalise, adaptado de KHARISSOVA, Oxana V. et al., 2023.

A fotocatalise é uma tecnologia capaz de ser aplicada de diversas maneiras para resolver uma ampla variedade de problemas ambientais e industriais. Essa flexibilidade é sublinhada pela capacidade de usar diferentes fotocatalisadores, de ser aplicada em várias escalas e de se adaptar a diferentes fontes de luz e condições ambientais³⁹. Ambos os métodos, representam

avanços significativos na busca por soluções mais verdes e sustentáveis para os desafios energéticos e ambientais contemporâneos^{40,41}.

A fotocatalise homogênea é um processo químico caracterizado pelo uso de catalisadores fotossensíveis que se encontram na mesma fase que o meio reacional, sendo comumente aplicados em soluções líquidas^{42,43}. Este método além de ser aplicado para remoção de poluentes ambientais é empregado em diversas áreas também, como, a síntese orgânica, a conversão de energia solar em química, e a produção de compostos de relevância para a indústria⁴⁴. Apesar dos catalisadores homogêneos e enzimáticos oferecerem resultados promissores em termos de atividade catalítica em diversas situações, a sua implementação em escala industrial enfrenta obstáculos significativos¹⁸. Uma das principais dificuldades é a recuperação desses catalisadores do meio reacional, uma vez que são solúveis, tornando este processo complexo e economicamente desfavorável. Adicionalmente, esses catalisadores exigem um controle mais restrito das condições operacionais devido à sua menor estabilidade, o que pode afetar negativamente a eficiência e a seletividade das reações⁴⁵.

Por outro lado, na fotocatalise heterogênea, o catalisador, encontra-se em uma fase distinta da dos reagentes. Neste processo, a ativação do semicondutor é realizada pela incidência de radiação solar ou luz ultravioleta artificial, que induz a excitação de elétrons, desencadeando reações catalíticas na superfície de sólidos semicondutores^{45,46}. Dentre os materiais semicondutores, podemos destacar os óxidos de metais, sulfetos, nitretos, halogenetos e muitas outras famílias de sólidos, sendo, os mais utilizados os óxidos de metais de transição que constituem o maior e mais importante grupo de materiais fotocatalíticos⁴⁷.

Uma das principais vantagens da fotocatalise heterogênea em comparação com a homogênea reside na facilidade de recuperação do catalisador após o término da reação catalítica. Esta característica torna a fotocatalise heterogênea uma opção atrativa para uma ampla variedade de aplicações industriais, abrangendo aproximadamente 80% dos processos catalíticos^{45,48}. Além disso, a possibilidade de reutilizar o catalisador em múltiplos ciclos destaca-se como uma solução sustentável e economicamente viável para a condução de processos catalíticos em diversos setores científicos e industriais, reforçando seu valor como uma alternativa eficiente e responsável para o desenvolvimento tecnológico e ambiental. Esse método não apenas alinha-se com os princípios da química verde, promovendo processos menos dispendiosos e mais limpos, mas também abre caminho para inovações que podem

revolucionar a forma como abordamos a remediação ambiental, a conversão de energia e a síntese química³⁹.

3.2.1 Mecanismo de Degradação Fotocatalítica

A degradação fotocatalítica heterogênea representa um avanço significativo na ciência ambiental, oferecendo uma solução promissora para o tratamento de poluentes orgânicos através do uso de semicondutores sob irradiação UV. A compreensão do mecanismo subjacente à fotocatalise heterogênea é fundamental para otimizar a eficiência dos fotocatalisadores e desenvolver novas aplicações que possam enfrentar os desafios ambientais^{49,50}.

O princípio da fotocatalise heterogênea baseia-se na geração de espécies oxidantes na superfície do semicondutor. O mecanismo, representado na Figura 04, inicia-se quando um semicondutor é exposto à radiação ultravioleta com energia que excede a do seu "band-gap". Tal exposição resulta na excitação de elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), um fenômeno fundamental para a atividade fotocatalítica^{49,50}. O "band-gap" (Eg) refere-se à diferença de energia entre a BV e a BC, representando a quantidade de energia necessária para que um elétron seja promovido de uma banda para outra, de menor para maior energia^{51,52}.

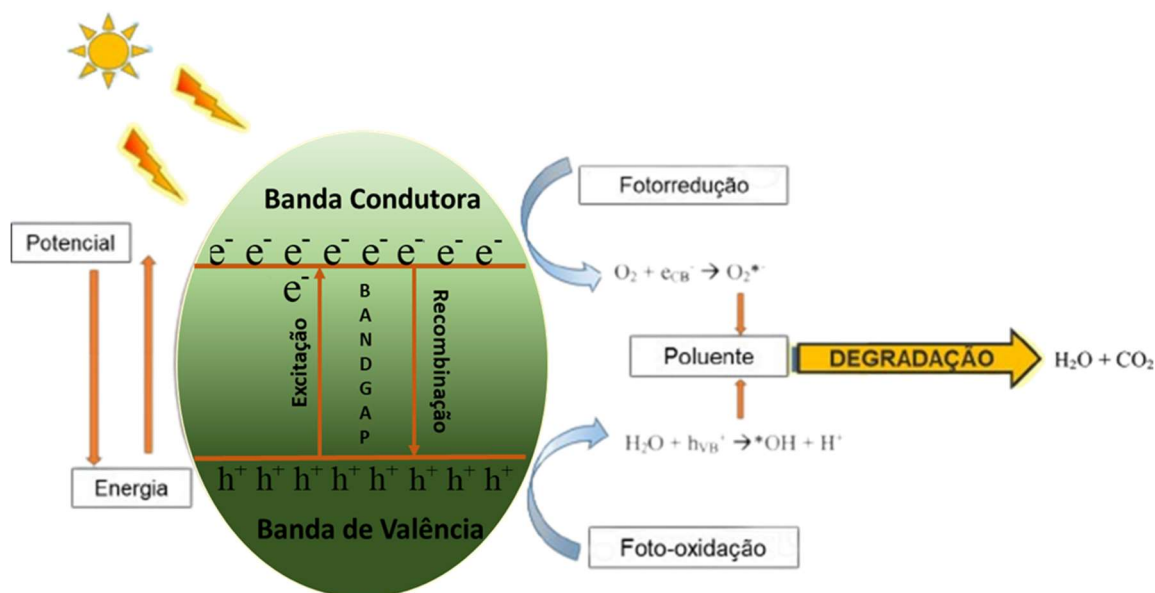
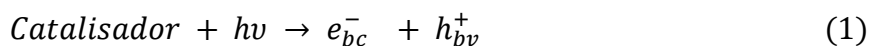


Figura 04. Mecanismo de Degradação Fotocatalítica Heterogênea, adaptado de BORA; MEWADA, 2017.

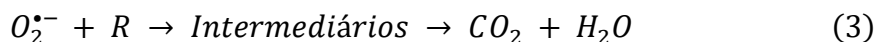
A eficácia dessas reações de oxirredução está intrinsecamente ligada à capacidade do semicondutor em minimizar a recombinação de pares elétron/buraco. Portanto, quanto menor a taxa de recombinação, maior será a eficiência fotocatalítica do semicondutor⁵³. A importância da fotocatalise reside na habilidade única do fotocatalisador de promover simultaneamente ambientes de oxidação e redução, permitindo a mineralização completa de poluentes orgânicos. Este mecanismo não apenas degrada eficientemente uma ampla gama de contaminantes, como também geram produtos mais oxidados, podendo chegar à mineralização, ou seja, em compostos inócuos, contribuindo significativamente para a purificação do meio aquoso⁴⁰.

Alguns semicondutores como BiPO₄ e TiO₂ possuem a notável capacidade de mineralizar totalmente de uma vasta gama de poluentes orgânicos, abrangendo desde compostos aromáticos até inseticidas, pesticidas, surfactantes e os corantes⁴⁸. Esses materiais destacam-se por sua habilidade de conduzir eletricidade em condições de temperatura ambiente, especialmente sob a incidência de radiação, funcionando efetivamente como fotocatalisadores^{9,48,54}.

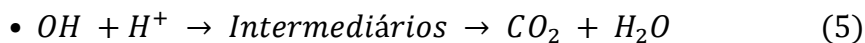
A degradação fotocatalítica de corantes, por exemplo, segue um mecanismo específico que se desenrola na superfície do semicondutor. Esse mecanismo envolve a geração de espécies reativas de oxigênio, que são agentes oxidantes capazes de quebrar ligações químicas complexas presentes nos poluentes. A excitação dos elétrons cria pares de elétrons e ligações livres (e^-_{bc} e h^+_{bv} , respectivamente), que são cruciais para o processo fotocatalítico. Essas espécies podem seguir dois caminhos: recombinação, resultando na liberação de energia térmica, ou migração para a superfície do catalisador, onde podem participar em reações de oxidação ou redução. No contexto da fotocatalise, os elétrons podem reagir com moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água, formando superóxidos de oxigênio ($O_2^{\bullet-}$)⁵⁵. Por outro lado, as lacunas fotogeradas podem oxidar diretamente moléculas orgânicas, convertendo-as em radicais positivos (R^+), ou reagir com íons hidróxido (OH^-) ou moléculas de água (H_2O), produzindo radicais hidroxila ($OH^\bullet$)^{9,50,52}. Conforme representado nas equações 1 á 5 abaixo:



O e^-_{bc} pode reagir com O_2 para produzir ânion radical superóxido de oxigênio:



Enquanto o h^+ _{bv} pode reagir facilmente com H₂O ligado à superfície para produzir radical OH:



Os radicais hidroxila produzidos durante processos fotocatalíticos são reconhecidos por sua extrema potência oxidativa, desempenhando um papel vital na decomposição de poluentes orgânicos⁵⁶. A captura eficiente de oxigênio é um fator chave para prevenir a recombinação dos buracos foto-induzidos, um fenômeno que pode diminuir a eficiência do processo fotocatalítico ao reduzir a quantidade de radicais hidroxila disponíveis para reagir com os poluentes⁵⁷.

Contudo, a presença limitada de oxigênio pode ter um efeito contraproducente, acelerando a recombinação dos elétrons e buracos de maneira mais acentuada²². Esse fenômeno pode impactar negativamente a eficiência global do processo fotoquímico, impedindo a interação efetiva dos radicais hidroxila com os poluentes antes que eles possam ser degradados²¹. Por isso, a utilização de irradiação UV juntamente com um semicondutor que possua um *band gap* ideal emerge como uma estratégia crucial para contornar essa recombinação, otimizando a eficácia da fotocatalise^{49,58}.

Na literatura são mencionados estudos de fotocatalise empregando diversos semicondutores, tais como SnO₂⁵⁹, TiO₂⁶⁰, Fe₂O₃⁶¹, CdS⁶¹, ZnO⁵⁹, entre outros. Entre os fotocatalisadores, o TiO₂, é um dos semicondutores mais estudados, devido a sua elevada estabilidade, baixo custo e baixa toxicidade⁴⁷. O conhecimento dos níveis energéticos dos pares redox é essencial para estabelecer se a oxidação e/ou redução das espécies em solução ocorre, a posição das BV e BC para diferentes materiais está descrita no diagrama apresentado na Figura 05⁵¹.

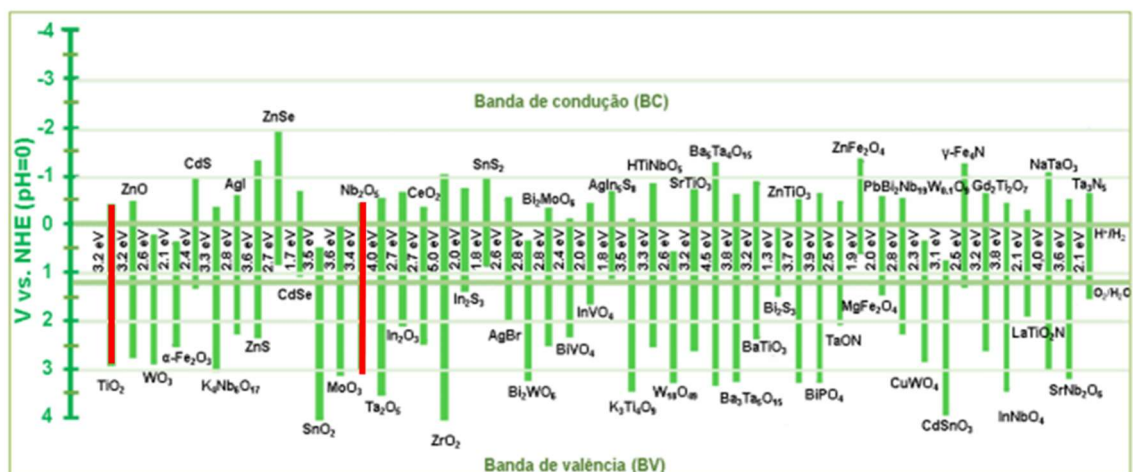


Figura 05. Diagrama de bandas para alguns semicondutores, adaptado de ASSIS, Geovânia, 2021.

Além de um *band gap* adequado, a escolha do semiconductor ideal para aplicações fotocatalíticas também leva em consideração outros critérios essenciais, como baixo custo, alta disponibilidade, capacidade oxidativa robusta e natureza não tóxica. Essas características são fundamentais para garantir a viabilidade e sustentabilidade do processo de fotocatalise, permitindo a degradação eficiente de poluentes orgânicos com mínimo impacto ambiental e econômico^{8,58}. A otimização dos fotocatalisadores, através da seleção de materiais com propriedades ideais e o desenvolvimento de estratégias para aumentar a disponibilidade de oxigênio, pode potencializar a eficiência da fotocatalise^{62,63}.

A procura por fotocatalisadores que atendessem a essa seleção levou aos óxidos inorgânicos, como óxido de nióbio, que também são utilizados em reações de fotocatalise para degradação de corantes, um material que tem atraído interesse na fotocatalise devido às suas propriedades semicondutoras, estabilidade química e capacidade de absorção de luz^{62,63}. Além disso, em virtude do seu *band gap* ser bem parecido com o do dióxido de titânio como mostrado na Figura 05, destacados em vermelho, é relatado na literatura como um eficiente fotocatalisador⁴⁷.

Em Lopes 2014 avaliou a eficiência do óxido de nióbio hidratado em comparação com o TiO_2 como fotocatalisadores para remoção do corante rodamina B (RhB) sob a radiação UV. Observou-se que a velocidade da reação de fotodegradação do corante foi aproximadamente cinco vezes maior, quando catalisada por amostras de Nb_2O_5 do que com fotólise direta, e cerca de duas vezes maior do que quando catalisada pelo TiO_2 .

3.3 Nióbio

Descoberto no início do século XIX em 1801 pelo renomado químico Charles Hatchett, o nióbio (Nb), é um metal de transição com propriedades únicas que o tornam relevante para uma variedade de aplicações tecnológicas ⁶³. O Brasil se destaca como o maior detentor das reservas globais deste metal, concentrando cerca de 98% do total mundial, conforme dados do Departamento Nacional de Produção Mineral no Sumário Mineral Brasileiro de 2017, a exploração e o uso do nióbio têm implicações significativas tanto para a economia local quanto para a inovação tecnológica mundial. A região de Araxá, no estado de Minas Gerais, é notória por possuir a maior parte dessas jazidas, correspondendo a 75% do total nacional. A exploração desses recursos está sob a responsabilidade da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), uma das líderes globais nesse segmento ⁶⁴.

A extração do nióbio e o subsequente desenvolvimento de seus produtos e aplicações são ilustrados na Figura 06, evidenciando sua importância estratégica em avanços tecnológicos e industriais. As aplicações do nióbio são vastas e permeiam diversos setores, indo desde a indústria automobilística e a fabricação de turbinas de aviões até a produção de sondas espaciais, equipamentos de ressonância magnética, marca-passos, foguetes espaciais e componentes eletrônicos ^{62,64}. Este metal é valorizado por suas propriedades excepcionais, que incluem alta condutividade térmica e elétrica, ductilidade, maleabilidade, além de notável resistência ao calor, ao desgaste e à corrosão. Apesar da sua ampla utilização em diversos campos, o potencial do nióbio enquanto catalisador ainda é uma área pouco explorada, sugerindo um vasto território para pesquisa e desenvolvimento futuros ^{62,64,65}.

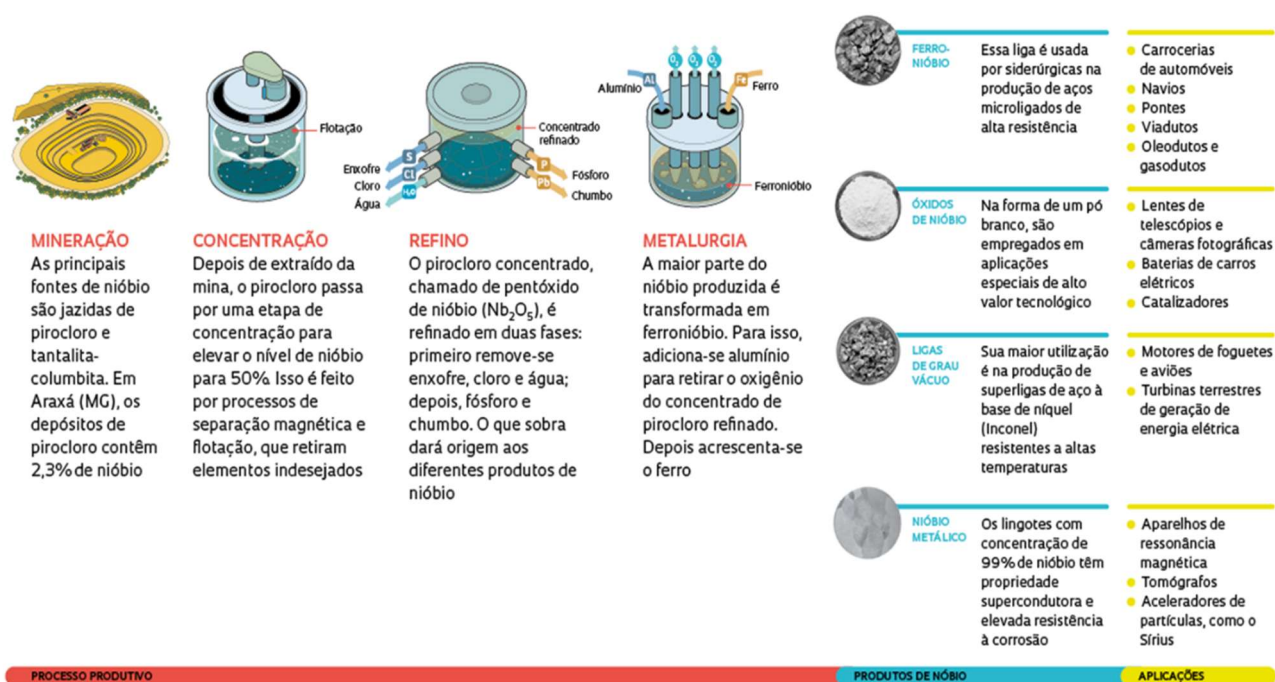


Figura 06. Processo de extração do Nióbio e seus produtos extraídos e aplicações (Revista Pesquisa FAPESP. Edição 277. Março 2019. <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-polemico-niobio/> (acesso em 14.12.2023).

A versatilidade dos compostos derivados do nióbio é notável, com suas aplicações como catalisadores ganhando destaque nos últimos anos. Esses compostos podem ser categorizados em carbetos, sulfetos, óxidos, entre outros ^{43,66,67}. Entre essas categorias os óxidos de nióbio (NbO , NbO_2 e Nb_2O_5) são um grupo versátil de materiais que apresentam propriedades únicas com potencial aplicabilidade em diferentes áreas, apresentam uma ampla gama de propriedades em termos de ligação, estrutura e interações Nb-O⁶⁸. Classificados como semicondutores, os óxidos de nióbio possuem uma energia de banda proibida variando entre 3,1 e 4,0 eV. Este intervalo indica um potencial significativo para esses materiais em aplicações de fotocatalise heterogênea, destacando-os como candidatos promissores para uma série de processos catalíticos de importância ambiental e industrial ⁶⁷.

Os complexos peroxo de nióbio têm sido reconhecidos por sua notável habilidade em aumentar a atividade catalítica de semicondutores ^{63,66}. No contexto das reações de fotocatalise heterogênea, o oxi-hidróxido de nióbio (NbO_2OH), ilustrado na Figura 07, desempenha um papel crucial, seja como fase ativa ou suportando outros óxidos metálicos, o que o destaca como um bom candidato para processos catalíticos de oxidação ⁶⁹. A eficácia catalítica do NbO_2OH é significativamente potencializada pela geração de grupos oxidantes, conhecidos como complexos peróxido de nióbio, que se formam quando este entra em contato com peróxido de

hidrogênio ^{63,69}. Esta interação é fundamental para a promoção de reações catalíticas eficientes, especialmente na oxidação de compostos orgânicos.

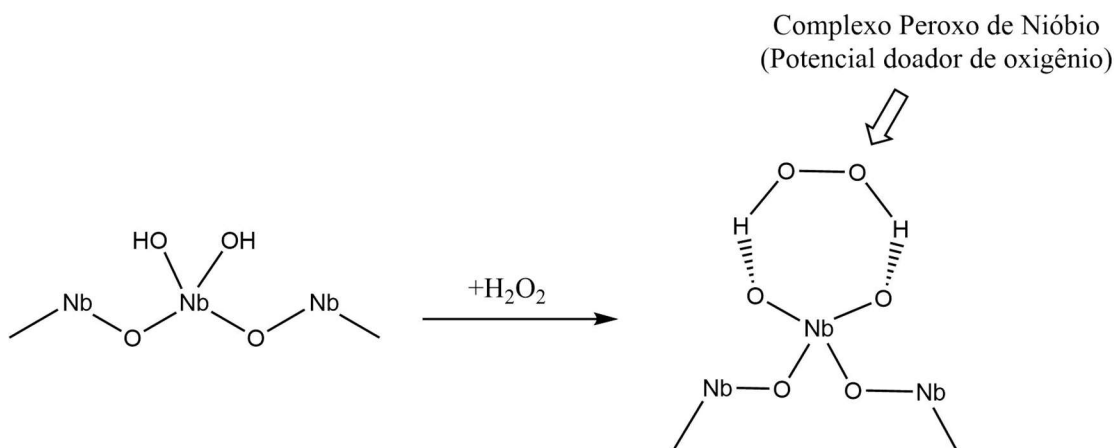


Figura 07. Representação esquemática de formação do grupo peroxo na superfície do oxi-hidróxido de nióbio, adaptado de Heitmann et al.,2016.

Em comparação com outros materiais semicondutores empregados em fotocatalise, tais como o TiO_2 e o ZnO , pode-se dizer que o NbO_2OH ainda apresenta poucos estudos na literatura ⁶⁶. Entretanto, isso não invalida sua potencial aplicabilidade em processos de fotodegradação. Pesquisadores como Heitmann et al. (2016) e Oliveira et al. (2015) desenvolveram catalisadores à base de oxi-hidróxido de nióbio para a oxidação do azul de metileno, um corante industrial, utilizando luz solar simulada e radiação UV. Os resultados obtidos foram notavelmente positivos, despertando um interesse considerável para futuras investigações nesta área. Estes estudos exemplificam o potencial do oxi-hidróxido de nióbio em aplicações de fotocatalise, enfatizando sua relevância para o avanço tecnológico em tratamentos de efluentes e purificação de água.

A principal restrição associada aos catalisadores é devido as suas partículas serem nanométricas, assim dificultado em manter as nanopartículas catalíticas estáveis sem que ocorra aglomeração, o que pode prejudicar o desempenho catalítico. A dispersão do catalisador principal em um suporte apropriado visa não apenas estabilizar as nanopartículas, mas também otimizar o desempenho catalítico ao reduzir a necessidade de metais preciosos e minimizar sua perda durante processos de filtração ⁷⁰. Isso resulta em benefícios econômicos significativos, diminuindo os custos associados ao uso de metais nos catalisadores. O uso de suportes pode oferecer vantagens adicionais, como a melhoria da atividade catalítica, fazendo dessa

abordagem uma solução promissora para aprimorar a eficiência das reações catalíticas em uma variedade de aplicações industriais e ambientais^{45,67}.

Alguns dos principais desafios estão associados à dificuldade da remoção do catalisador do meio, pois ele é geralmente usado na forma de partículas dispersas. A separação do catalisador do meio reacional é difícil e pode exigir métodos específicos de separação, como filtração, centrifugação ou outros processos⁴⁵. Perda do material catalítico, reduzindo a quantidade disponível para reutilização. A implementação de métodos eficazes para a retirada e reutilização do catalisador pode aumentar os custos operacionais do processo quando o material não está aplicado em um suporte. O uso de suporte possibilita a reutilização de catalisadores em processos de fotocatalise e pode apresentar soluções aos desafios. Além disso, o uso do suporte é essencial para a viabilidade econômica da reutilização do catalisador, ajudando também em relação aos benefícios potenciais, como a redução dos custos de matéria-prima e resíduos^{71,72}.

3.4 Polímeros como Suportes para Fotocatalisadores

A utilização de suportes na fotocatalise é uma estratégia amplamente reconhecida para melhorar o desempenho de fotocatalisadores, principalmente em contextos nos quais catalisadores heterogêneos, como o dióxido de titânio (TiO₂), são empregados^{17,73}. A implementação de suportes é, portanto, não apenas vantajosa, mas essencial, pois permite a recuperação e reutilização eficaz do catalisador após a reação. Isso é especialmente relevante em ambientes industriais, onde a sustentabilidade do processo e a redução de custos são de suma importância^{12,15,71,72}. Esta abordagem resulta em uma extensão do tempo de vida útil do fotocatalisador, melhorando a eficiência do processo de degradação^{12,13}. Diversos materiais, incluindo vidro⁷⁴, madeira⁷⁵ e uma variedade de polímeros⁷⁶, têm sido explorados como suportes eficazes para catalisadores heterogêneos devido às suas propriedades intrínsecas favoráveis^{13,14}.

O interesse na fotocatalise suportada por polímeros recebeu um impulso significativo com o estudo pioneiro de Tennakone *et al.* em 1995, que demonstrou a viabilidade de incorporar TiO₂ em matrizes poliméricas, especificamente polietileno (PE), para a remoção eficiente de fenóis em água sob irradiação UV e solar. A escolha dos polímeros como suportes para fotocatalisadores é largamente motivada por fatores como o baixo custo, a ampla disponibilidade e a possibilidade de ajustar sua morfologia e outras propriedades físico-

químicas, o que representa uma vantagem considerável para sua aplicação em sistemas fotocatalíticos ^{66,77}.

A concessão do Prêmio Nobel de Química em 1980 a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa por suas descobertas relacionadas a polímeros condutores, ou polímeros conjugados, marcou um avanço fundamental no entendimento e aplicação de polímeros na ciência e tecnologia ⁷⁸. Desde então, e especialmente a partir dos anos 2000, os pesquisadores têm explorado os polímeros condutores em contextos fotocatalíticos, atraídos pela potencial melhoria na transferência de carga que a condutividade elétrica desses materiais poderia oferecer durante as reações fotocatalíticas ⁷⁹. Entretanto, a aplicabilidade dos polímeros condutores é limitada por diversos fatores, como a sua baixa resistência mecânica, alta fragilidade, custo elevado e complexidade no processo de fabricação, além de baixas solubilidades, que restringem seu uso em larga escala ^{80,81}.

Em contrapartida, os polímeros não conjugados ou isolantes têm emergido como um campo de interesse crescente na fotocatalise, especialmente para uso como suporte, a partir dos anos 2016. Estes materiais se distinguem dos polímeros conjugados pela ausência de ligações duplas alternadas em suas cadeias principais, o que lhes confere características distintas, como baixa condutividade elétrica e óptica ⁶⁷. No entanto, os polímeros isolantes compensam essas limitações com excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Uma das suas vantagens mais destacadas é a capacidade de reciclagem, com a maioria dos polímeros isolantes sendo facilmente recicláveis ⁸². Esta característica, aliada ao custo relativamente baixo, facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas, torna os polímeros não conjugados candidatos promissores para aplicações fotocatalíticas, abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes e sustentáveis ^{80,83}. Os suportes poliméricos não apenas resolvem o problema da aglomeração de fotocatalisadores, mas também abrem novas estratégias para sistemas fotocatalíticos mais eficientes e sustentáveis. A diversidade de polímeros disponíveis, com propriedades ajustáveis que vão desde a morfologia até a resistência mecânica, oferece uma plataforma versátil para a otimização da fotocatalise. Esse marco iniciou uma série de investigações sobre o potencial dos polímeros biodegradáveis, sejam eles de origem natural ou sintética, como suportes em processos fotocatalíticos ^{17,84}.

3.5 Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)

O desenvolvimento do Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) – PBAT é um marco na evolução dos materiais sustentáveis, destacando-se por sua biodegradabilidade. Sua síntese é um exemplo de inovação voltada para a redução do impacto ambiental dos plásticos, propondo uma alternativa eficaz aos materiais tradicionalmente persistentes no meio ambiente. Este composto desenvolvido para criar soluções que não só atendam às necessidades funcionais, mas também promovam a conservação ambiental. Assim, sua criação responde à urgência em se desenvolver materiais que se alinham com práticas sustentáveis, abordando o desafio da diminuição dos resíduos plásticos. Este polímero biodegradável foi projetado para decompor-se naturalmente, minimizando seu impacto ambiental após o descarte. Esse avanço na indústria dos plásticos, priorizando materiais que podem ser reintegrados ao ambiente de maneira segura, contribuindo significativamente para a redução da poluição plástica e promovendo um ciclo de vida mais sustentável para os produtos plásticos^{17,85}.

Na Figura 08 ilustra-se a estrutura química do PBAT, um copoliéster de natureza alifático-aromática composto por três unidades monoméricas distintas. O PBAT, representa um avanço significativo na indústria de polímeros, combinando a robustez dos plásticos tradicionais com a responsabilidade ambiental^{29,60}.

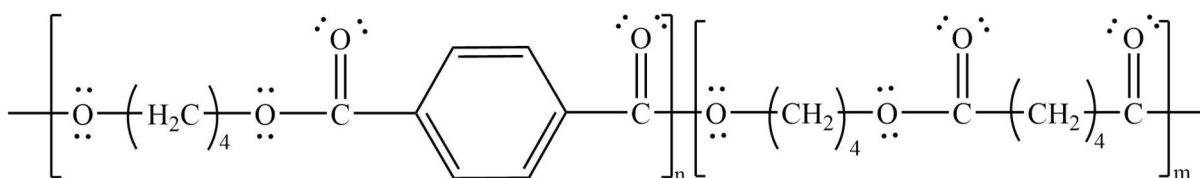


Figura 08. Representação da estrutura do mero do PBAT, adaptado JIAN, Jiao; XIANGBIN, Zeng; XIANBO., 2020.

O PBAT destaca-se no cenário dos polímeros modernos como um material ecologicamente correto e inovador, graças à sua total biodegradabilidade e às propriedades mecânicas comparáveis às do polietileno de baixa densidade (LDPE)^{17,85}. O uso do PBAT se estende por várias áreas da indústria, refletindo sua versatilidade e adequação para a criação de sacolas de compras reutilizáveis, utensílios descartáveis, embalagens para alimentos, filmes agrícolas (*mulch film*) e sacos para coleta de resíduos. A adoção do PBAT nessas aplicações não apenas contribui para a redução do impacto ambiental associado ao descarte de plásticos não degradáveis, mas também atende à crescente demanda por soluções mais verdes e sustentáveis no design de produtos e embalagens industriais^{29,70}.

3.5.1 Características

O PBAT, também chamado de tereftalato de adipato de polibutileno ou apenas de polibutirato é um poliéster alifáticoaromático biodegradável, transparente, com estrutura semicristalina, derivados de fontes fósseis, como observado na Figura 09. Produzido pela BASF sob o nome comercial de Ecoflex®⁷⁰, o PBAT é resultado de um sofisticado processo de síntese que envolve a copolimerização aleatória de três monômeros-chave: 1,4-butanodiol, ácido adípico e dimetil tereftalato (DMT). O procedimento consiste em várias etapas, incluindo esterificação e polimerização por fusão. Esta reação de polimerização cria uma cadeia polimérica com propriedades mecânicas e físicas notáveis, adequadas para uma ampla gama de aplicações, desde embalagens até produtos agrícolas^{86,87}.

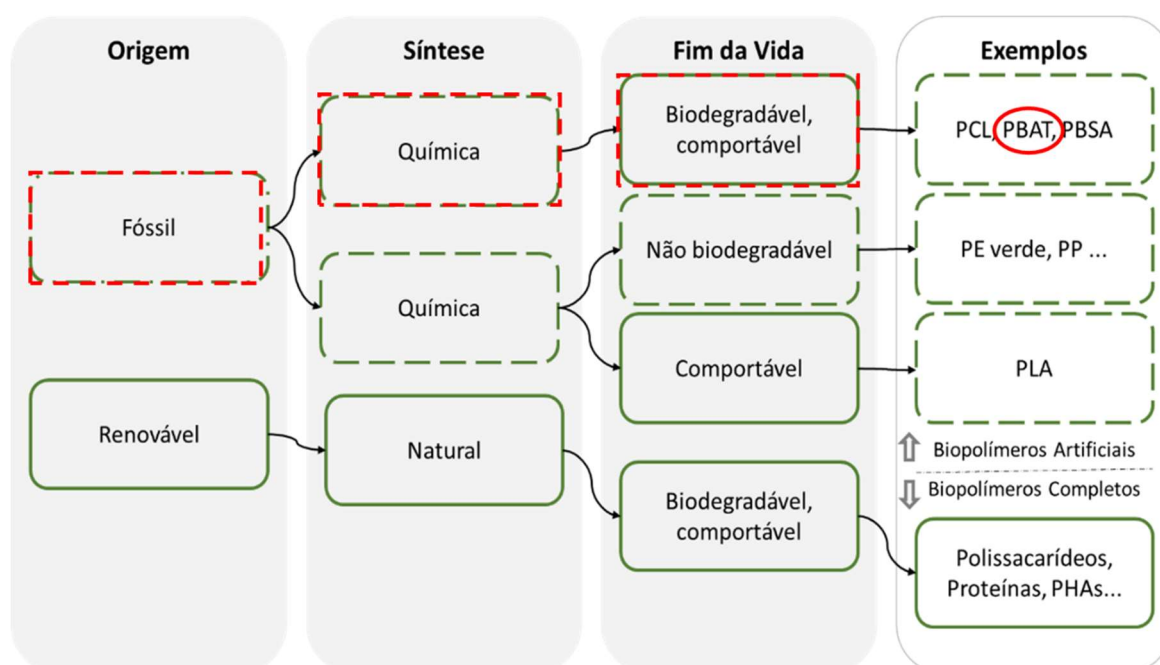


Figura 09. Origem de alguns grupos de biopolímero, adaptado de OLIVEIRA-FILHO, E. R., 2020.

Pensando em todas as possibilidades e variações que a escolha do polímero pode trazer, a combinação de biodegradabilidade, flexibilidade, e resistência mecânica faz do PBAT uma escolha atrativa para o desenvolvimento de produtos sustentáveis e ambientalmente responsáveis no setor de polímeros^{21,86}. Na Tabela 01 são descritas algumas das propriedades típicas do PBAT, ressaltando sua versatilidade e o amplo potencial de aplicação⁷⁰.

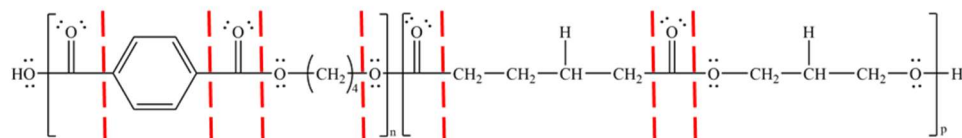
Tabela 01. Propriedades do PBAT.

Densidade a temperatura ambiente (ISO 1183) (g/cm³)	1,26
MFI (ISO 1133, 190°C e 2,16 kg) (dg/min)	3 a 8
Temperatura de transição vítrea (DSC) (°C)	-30
Temperatura de fusão (DSC) (°C)	110 a 115
Resistência à tração (ISO 527) (MPa)	32 a 36

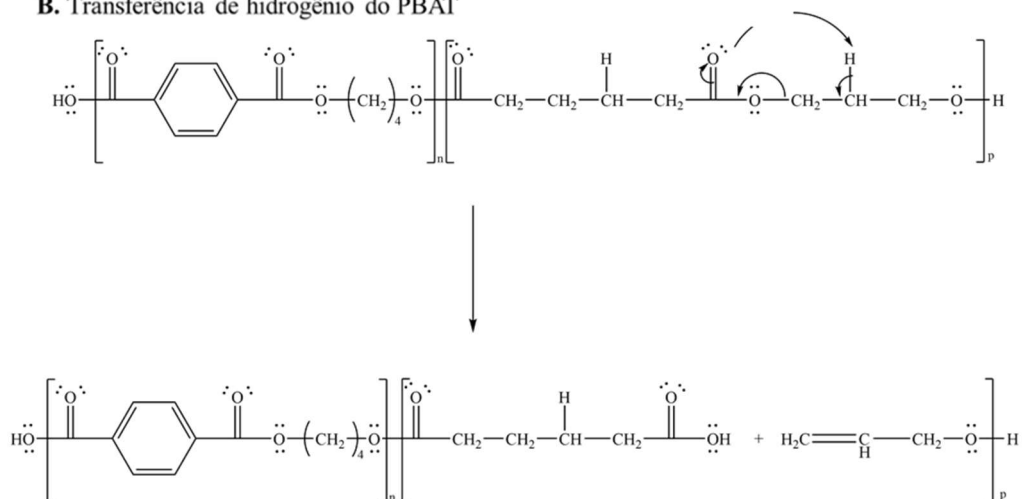
A degradação do PBAT é influenciada por fatores ambientais, como umidade, temperatura e presença de microrganismos ⁷⁰. Esses fatores facilitam a quebra das cadeias poliméricas do PBAT em moléculas menores, que eventualmente se transformam em água, dióxido de carbono (ou metano, em ambientes anaeróbicos) e biomassa, que podem ser assimiladas por microrganismos, levando a uma decomposição completa do material em substâncias que são menos prejudiciais ao ambiente^{86,87}.

A degradação do PBAT pode seguir dois caminhos distintos, observados na Figura 10: um biológico, através da ação enzimática de microrganismos como bactérias, fungos e algas presentes no meio ambiente, e outro abiótico, que inclui processos como degradação térmica e hidrólise química. Na via não enzimática, a despolimerização do PBAT ocorre de maneira aleatória, sendo caracterizada principalmente pela clivagem das ligações éster, como ilustrado na Figura 10 A. Durante a degradação térmica, a principal reação envolve a cisão das ligações β -hidrogênio, em relação ao oxigênio da ligação éster, detalhada na Figura 10 B. Por outro lado, a hidrólise, um processo baseado na decomposição pela água, é apresentada na Figura 10 C. Esses mecanismos de degradação permitem a reintegração do PBAT ao ambiente de forma ecologicamente correta, destacando sua importância para a sustentabilidade ambiental^{21,60,70}.

A. Cisões da cadeia principal do PBAT



B. Transferência de hidrogênio do PBAT



C. Mecanismo de degradação hidrolítica do PBAT

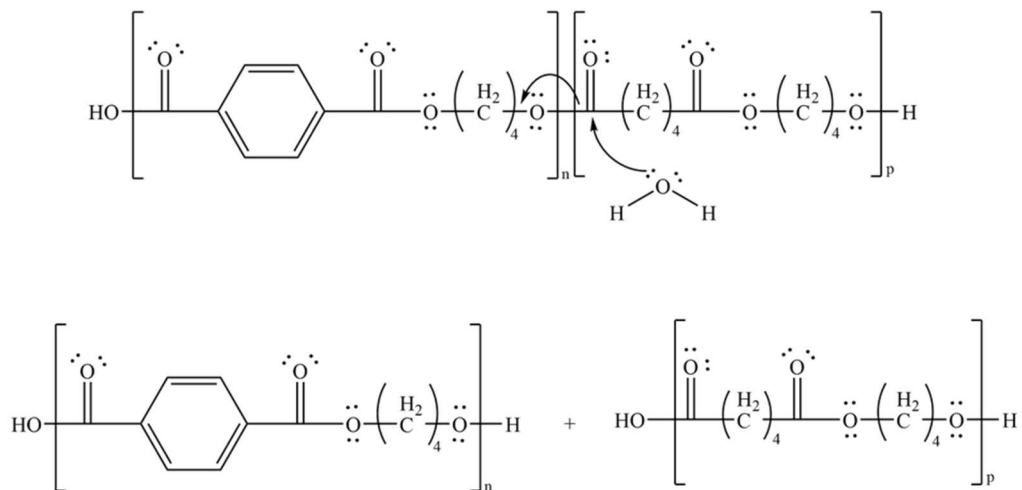


Figura 10. Mecanismos de degradação propostos do PBAT, adaptado.

Estudos específicos ressaltam a presença carboxila na estrutura do PBAT favorece a formação de complexo com o metal. Esta interação otimiza a exposição dos materiais fotocatalíticos à luz, maximizando a eficiência da degradação de poluentes⁶⁶. A habilidade do PBAT para estabelecer tais interações, juntamente com sua alta porosidade e flexibilidade, o posiciona como um candidato superior em comparação a outros polímeros biodegradáveis para

a fabricação de suportes fotocatalíticos. A eficácia do PBAT em incorporar materiais fotocatalíticos e promover interações químicas favoráveis com estes, reforça seu papel como um veículo promissor para aplicações de fotocatálise ambiental ^{14,60,83}.

Por ser um polímero biodegradável com propriedades únicas, vem sendo explorado em pesquisas recentes por sua capacidade de incorporar eficazmente materiais fotocatalíticos, como o TiO_2 ⁶⁹. A adição do TiO_2 no PBAT é particularmente relevante para o tratamento e decomposição de poluentes orgânicos em água, representando uma estratégia sustentável para mitigar a poluição e promover a purificação da água. A versatilidade do PBAT em tais aplicações é corroborada por estudos que apontam para sua eficácia em contextos variados, abrangendo a desintoxicação de efluentes industriais a melhorias na qualidade da água para consumo humano ^{17,60,86}.

LIMA, 2020, utilizou os filmes de compósitos PBAT/PLA/ TiO_2 , a partir da técnica da eletrofiação, para degradar o corante Vermelho Reativo BF-4B. Os estudos demonstraram que a membrana polimérica pode ser reutilizada mais de 4 vezes. A membrana chegou a degradar 94,0% do corante em 24 horas. MEDEIROS, 2023, também utilizou a técnica de eletrofiação para obtenção de fibras poliméricas PBAT/PLA, com os semicondutores rutilo dióxido de titânio ($\text{TiO}_2\text{-R}$) e óxido de ferro magnetita (Fe_3O_4), para promover a degradação do corante Reactive Red 195, mostrando uma eficiência de 64,0% em 24 horas.

KREETACHAT, 2013, e SILVA LIMA, 2023, também utilizaram PBAT/ TiO_2 em seu estudo com o objetivo de analisar a degradação fotocatalítica de compósitos biodegradáveis e corantes e obtiveram resultados promissores. Todos os trabalhos citados acima utilizam PBAT/ TiO_2 , mas todos usaram junção de outros semicondutores, o que pode levar a um custo mais elevado devido a quantidade de processos para se chegar ao produto final.

Existem poucos trabalhos que utilizam somente um tipo de polímero com um semicondutor, sendo um deles o de HEITMANN, 2019. Neste estudo os polímeros biodegradáveis estudados foram usados como suporte para a dispersão de nanopartículas de nióbio. Dentre os polímeros estudados, ressalta que o polímero PHB sofre degradação superficial, liberando hidroxilas que atuam efetivamente na fotocatálise para remoção de molécula orgânica do meio aquoso. Os polímeros investigados foram polipropileno (PP), poli(hidroxibutirato) (PHB) e poliuretano (WPU), que serviram de suporte para o catalisador baseado em oxi-hidróxido de nióbio ($\text{S}_2\text{-NbO}_2(\text{OH})$). A diferença na estrutura química das

cadeias poliméricas do PP, PHB e WPU influenciou diretamente as interações químicas entre o polímero e as nanopartículas.

Em outro estudo de HEITMANN, 2020, mostra que a atividade fotocatalítica do catalisador $\text{NbO}_2(\text{OH})$ pode ser mantida na remoção do corante mesmo imobilizada em uma matriz polimérica. O nanocompósito baseado em PHB, dentre os polímeros estudados, exibiu maior eficiência na remoção do corante azul de metileno (~90%), além de ser facilmente removido do meio aquoso, possibilitando as reações de reuso. O filme PHB apresentou remoção significativa do corante azul de metileno, e esse comportamento não pode ser explicada por um mecanismo de transferência eletrônica entre as bandas de condução e de valência já que se trata de um polímero não condutor. A hipótese considerada para explicar o desempenho do PHB envolveu sua degradação na presença de radiação UV e umidade. Conforme descrito na literatura, a fotodegradação do polímero ocorre inicialmente na superfície do PHB e o mecanismo envolve a formação de radicais oxigenados, incluindo HO^* .

A capacidade do PBAT de incorporar efetivamente materiais fotocatalíticos, aliada às suas propriedades mecânicas superiores e seu método de processamento, estabelece uma nova concepção de sistemas de tratamento de água que são tanto eficientes quanto sustentáveis⁸³. O PBAT apresenta duas desvantagens que o tornam menos competitivo para a utilização em larga escala, sendo seu custo mais alto comparado a outros polímeros e uma biodegradabilidade relativamente lenta. Para aumentar sua hidrofilicidade, reduzir o custo do produto final e torná-lo mais competitivo no campo industrial, tem-se pesquisado a mistura do PBAT com outros polímeros biodegradáveis.

3.6 TPS

O amido é um polímero natural, sendo um polissacarídeo biodegradável, renovável e atóxico, sendo encontrados em grãos de cereais, raízes, tubérculos, frutos e sementes. Demonstrando na Figura 11 é composto por duas macromoléculas diferentes, amilose (20-30%) e a amilopectina (70-80%), formado por um grande número de unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas⁸⁸.

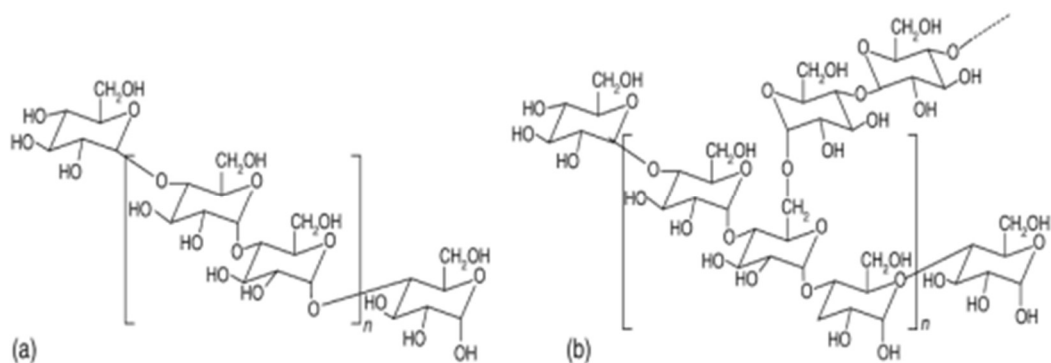


Figura 11. Estrutura química (a) Amilose, (b) amilopectina adaptado (STADING, Mats et al., 1998).

O amido é utilizado de muitas formas por ser uma matéria prima renovável, de baixo custo e passível de modificações química, física e biológica, sendo uma das fontes mais importantes de carboidratos na alimentação humana⁸⁹. O amido na sua forma granular, não contém características termoplásticas, é um material pouco flexível, quebradiço e não contém características necessárias para conferir plasticidade ao material final⁹⁰.

A conversão do grânulo de amido em amido termoplástico, no inglês *thermoplastic starch* – *TPS*, quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 90-180°C e na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido, conhecido como plastificação do amido nativo^{88,90,91}.

Tendo em vista a efetividade do sistema PBAT e do catalisador Oxi-Hidróxido de Nióbio com a adição do TPS na fotocatalise heterogênea, os testes iniciais tornam-se necessários para poder avaliar a forma que parâmetros como temperatura, concentração do poluente, área superficial do fotocatalisador, podem afetar a fotodegradação, com o propósito de aplicá-los na construção de um fotorreator em escala piloto. Sendo o objetivo deste trabalho verificar a eficiência da fotodegradação de soluções residuais por meio de processo oxidativo avançado, utilizando como catalisador oxi-hidróxido de nióbio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a confecção dos materiais utilizou-se poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT), nome comercial Ecoflex-F representado na Figura 12-A (Figura 12-A). e Oxi-Hidróxido De Nióbio representado na Figura 12-B (Figura 12-B).

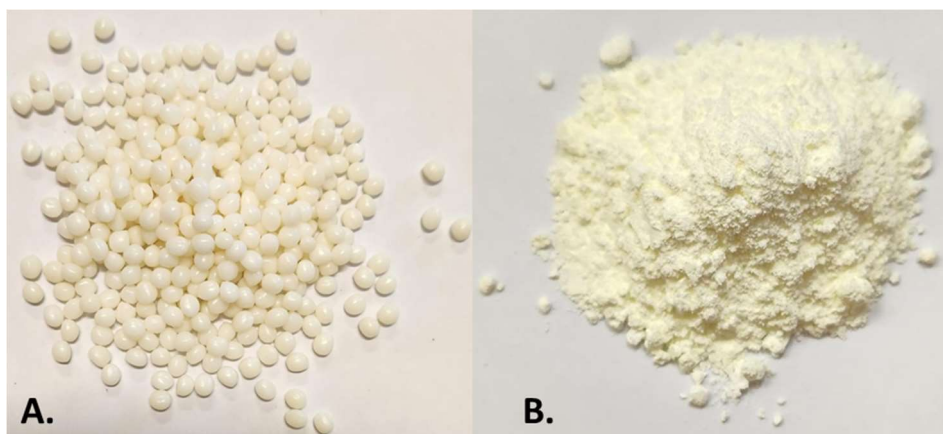


Figura 12. Fotografia dos materiais: (a) Pellet de PBAT; (b) Oxi-Hidróxido De Nióbio.

4.2 Síntese dos Catalisadores: Oxi-Hidróxido de Nióbio

Para a síntese do oxi-hidróxido de nióbio (S_2), foi utilizado como referência o trabalho de HEITMANN et al. (2018). Partiu-se de 46,2 mmol do precursor sal oxalato amoniacal de nióbio ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)_n$) fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Nióbio (CBMM). O sal de nióbio foi dissolvido em 100 mL de água destilada a 90 °C. Após total dissolução do sal, foi adicionado lentamente NH_4OH (5 mol L^{-1}) à solução até pH 7, para precipitação do oxi-hidróxido de nióbio. Em seguida, a suspensão foi mantida sob agitação constante por 12h para envelhecimento. Finalmente, o sólido branco resultante foi filtrado, lavado e seco em estufa a 60 °C por 12 horas. A esse material 300 mg foi adicionado 4 mL de peróxido de hidrogênio 30% e 80 mL de água a 25 °C. O sólido amarelo resultante foi filtrado, lavado com água destilada e seco a 60 °C por 12h.

4.3 Preparação dos Sistemas Polímero/ Catalisador

O compósito PBAT/ S_2 foi obtido a partir do poli(butileno adipato co-tereftalato) em forma de *pellets*. Pesou-se uma variação de 100 a 95 g do polímero e 0 a 5 g em massa do oxi-hidróxido de nióbio. Colocou-se as misturas em uma extrusora mono rosca (Thermoscientific- HAAKE - PolyLab QC) a velocidade da rosca de 50 rpm e uma temperatura zonas do cilindro foram

ajustadas em 100 °C nas zonas 1 e 4 e 120 °C nas zonas 2 e 3. Após a extrusão peletizou-se os materiais extrusados em um Pelletizador (Ax-plásticos).

Os *pellets* produzidos foram prensados em prensa hidráulica (CARVER modelo 3912). A prensagem das placas foi realizada com temperatura igual a 120 °C e força de 4 toneladas durante 3 minutos e resfriada em condições ambiente. Após prensados alguns dos materiais foram adicionados 0,2 g de catalisador na sua superfície.

As identificações dos materiais foram rotuladas como PBAT/S₂ (X:Y) ou PBAT/S₂_S₂ (X:Y) onde X identifica a porcentagem de polímero, Y referente à porcentagem de catalisador e _S₂ referente a catalisador colocado na superfície do material, às nomenclaturas utilizadas estão descritas na Tabela 02.

Tabela 02. Nomenclatura de cada sistema catalítico e porcentagem de cada matéria-prima.

Sistema	% PBAT	% S ₂	S ₂ na superfície (g)
PBAT (100)	100	0	0
PBAT_S ₂ (100)	100	0	0,2
PBAT/S ₂ (99:1)	99	1	0
PBAT/S ₂ _S ₂ (99:1)	99	1	0,2
PBAT/S ₂ (95:5)	95	5	0
PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	95	5	0,2
PBAT/S ₂ (95:5) CASTING	95	5	1

4.3.1 Filmes Via *Casting*

Para a preparação da adição do S₂ via *casting*, o PBAT já em placa foi adicionado na solução de oxi-hidróxido de nióbio na concentração de 2 % m/m. A solução foi colocada em agitação constante e aquecimento de aproximadamente 55 °C até completa dissolução durante 24 horas. A mistura foi vertida em placas de Petri de vidro e deixou-se evaporar o solvente em temperatura ambiente por 72 horas. Em seguida, os materiais foram levados à estufa a 60 °C por 24 horas.

4.4 Caracterização dos compósitos poliméricos

Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Análises FTIR foram realizadas para as amostras de PBAT com e sem catalisador foi obtida com Espectrofotômetro IRPrestige – 21, Shimadzu com acessório ATR. Obtendo-se os dados de FTIR através de espectros coletados em um intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com 30 varreduras.

4.4.2 Análise termogravimétrica

Os materiais processados bem como a matéria prima utilizada foram submetidas a análise termogravimétrica, realizadas em um equipamento analisador térmico DTG-60H, da marca Shimadzu. Aproximadamente 10,00 mg de cada amostra foram submetidos a um aquecimento da temperatura ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

O estudo por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizado usando o equipamento DSC-60 da marca Shimadzu. As amostras foram estudadas em célula de alumínio e atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL/min. Analisou-se as amostras por duas corridas de aquecimento: (i) aquecidas na primeira corrida em uma faixa de temperatura de 30 a 185 °C, manteve-se a temperatura final por 3 min, seguido de resfriamento até -30 °C; (ii) a partir de -30 °C até 190 °C. Utilizou-se, em todas as etapas, variação de temperatura igual a 10 °C/min.

4.5 Ensaios de Fotocatálise

Para a análise espectrofotométrica de remoção do azul de metileno pelo conjunto PBAT/S₂. A massa dos filmes poliméricos de 0,5 g foi utilizada em um sistema de agitação magnética de 330 rpm e coletado as amostras durante o tempo pré-estabelecidos de -60 a 120 minutos, sendo o -60 a 0 o tempo de adsorção do material e 0 a 120 o tempo de fotocatalise. A eficiência de oxidação foi monitorada com espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-M51 no comprimento de onda de 664 nm, característico do corante AM. Os testes catalíticos foram realizados a 25 °C utilizando 15 mL da solução de azul de metileno (20 mg L⁻¹). Foi utilizada lâmpada UV (λ = 254 nm) com potência de 15 W, como fonte de radiação.

Todos os dados foram tratados utilizando o software OriginPro 8. A concentração do azul de metileno foi calculada utilizando a curva de calibração. Para a obtenção da curva analítica de trabalho utilizou-se com concentrações de AM no intervalo entre 10 e 35 mg.L⁻¹,

preparadas por diluição com água destilada, a partir de uma solução estoque de 35 mg.L⁻¹. A porcentagem da eficiência de degradação (%) foi calculada para em todos os experimentos a partir dos dados espectrofotométricos utilizando-se a seguinte Equação:

$$\text{Fotodegradação}(\%) = \frac{C_0}{C - C_0} * 100. \quad \text{Equação 01}$$

Onde C₀ é a concentração determinada no final do processo de adsorção e C é a concentração no tempo de reação “t”, respectivamente. Os resultados foram expressos como porcentagem de remoção (representando tanto a remoção como a degradação na fotocatalise) que foi calculada a partir da concentração do poluente antes e depois do tratamento utilizando a equação 01.

5 RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos compósitos poliméricos

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para caracterizar os principais grupos funcionais do PBAT puro e compósitos do PBAT com $\text{NbO}_2(\text{OH})$ sendo representados por S_2 em diferentes proporções. Os espectros de FTIR de PBAT, $\text{NbO}_2(\text{OH})$ e suas misturas são mostrados na Figura 13.

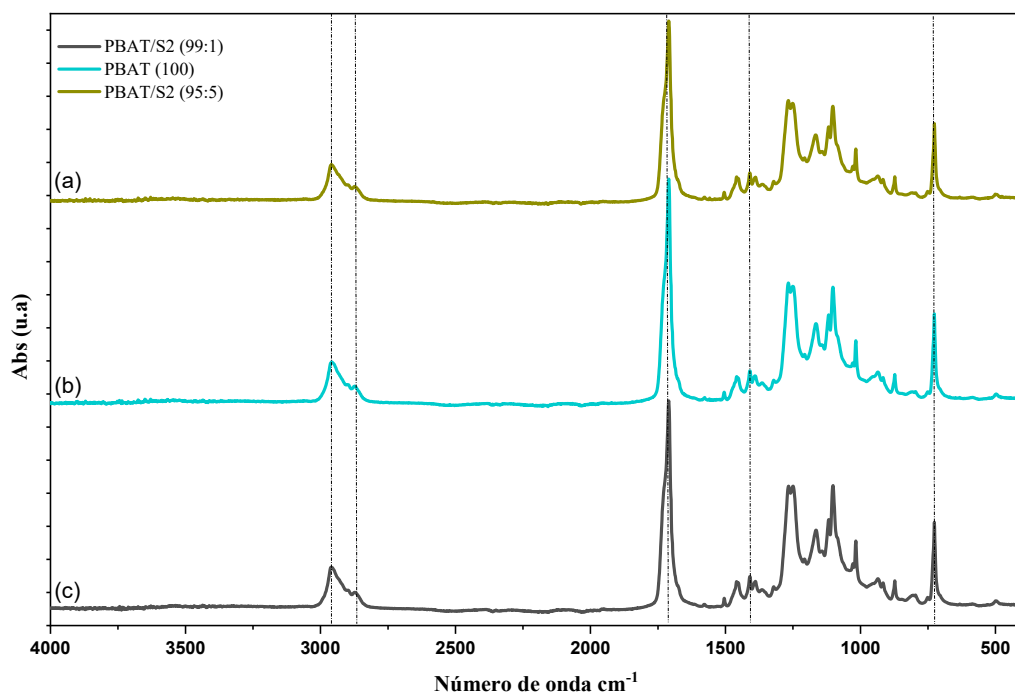


Figura 13. Espectros de absorção na região do Infravermelho do: (a) PBAT/ S_2 (99:1), (b) PBAT (100), (c) PBAT/ S_2 (95:5).

As principais bandas de absorção do PBAT, atribuídas aos estiramentos de CH dos grupos aromáticos e as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos $-\text{CH}_2$, são visualizadas em 2.960 e 2.873 cm^{-1} devido ao estiramento de CH dos grupos aromáticos e alifáticos em PBAT, respectivamente. Uma análise do espectro FTIR do PBAT foram verificadas bandas de absorção de alta intensidade em 1715 cm^{-1} , referente a ligações éster $\text{C}=\text{O}$ e em 1263 a banda $\text{C}-\text{O}$ de éster, respectivamente. Em 1600 , 1580 , 1500 e 1450 cm^{-1} observa-se a presença de bandas de absorção relacionadas às vibrações de estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos ($\nu\text{C}=\text{C}$), presentes nas cadeias do PBAT. Também é possível observar a presença de duas bandas de absorção relacionadas às vibrações de estiramento, uma mais intensa e mais larga do que a outra, em 1267 e 1106 cm^{-1} , que estão relacionadas às vibrações de estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ do grupo éster ($\nu\text{C}-\text{O}$). A banda entre 800 cm^{-1} é referente à

deformação da ligação -C-H, fora do plano do anel de fenileno, sendo, do anel aromático para substituído.

Com a adição do catalisador no interior do polímero não se observou alterações significativas nas bandas associadas à matriz polimérica. Já para materiais com catalisador adicionado na superfície do polímero foram observadas bandas associadas ao catalisador como observado na Figura 14. Isso ocorre, visto que a técnica ATR é considerada uma análise de superfície, já que a penetração da radiação na amostra é limitada a poucos nanômetros.

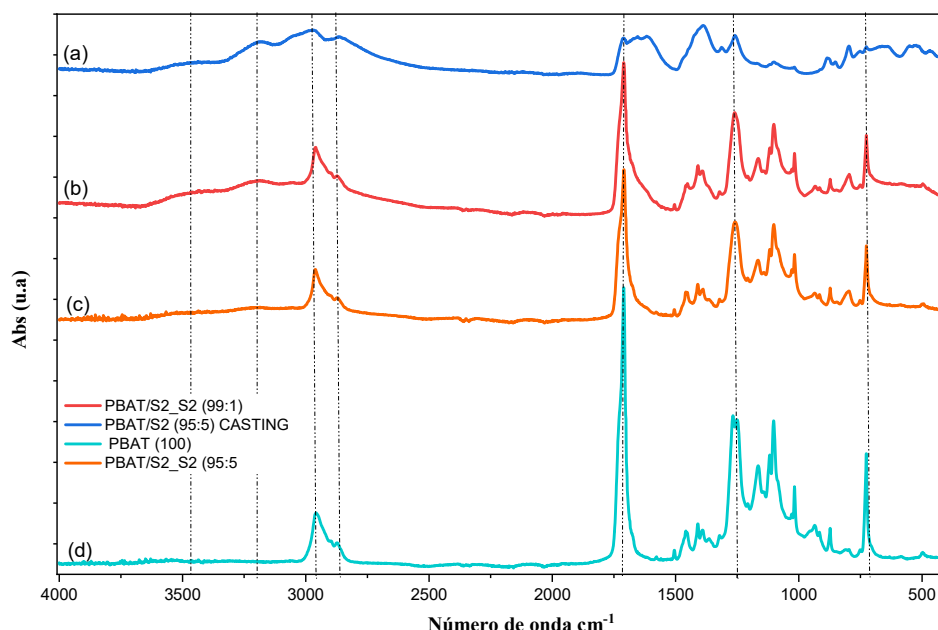


Figura 14. Espectros de absorção na região do Infravermelho do: (a) PBAT/S₂ (95:5) CASTING, (b) PBAT/S₂_S₂ (99:1), (c) PBAT/S₂_S₂ (95:5) e (d) PBAT (100).

O espectro de FTIR (Figura 14 (a-c)) apresenta bandas características do catalisador. As bandas que aparecem nas regiões de 3518 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento OH da superfície do catalisador Oxi-Hidróxido de Níbio e 3165 cm⁻¹, devido ao estiramento das hidroxilas ligadas ao metal, Nb-OH. A banda em 3302 cm⁻¹ está relacionada com a vibração de deformação dos grupos O-H que podem ser da estrutura do catalisador ou da água adsorvida na sua superfície. Observa-se também que a banda em 1710 cm⁻¹ possui menor intensidade relativa em comparação ao espectro do PBAT puro. As bandas referências do polímero, como em 1260 cm⁻¹, observadas no espectro de FTIR do PBAT puro (Figura 14 (d)), aparecem deslocadas para 1270 cm⁻¹ no espectro da Figura 14 (a-c). Esses resultados sugerem a formação de interações químicas entre o polímero e o catalisador envolvendo os grupos C=O do polímero e provavelmente OH do catalisador. Para este estudo, a espectroscopia vibracional revelou-se uma ferramenta útil na distinção entre compostos que possuem catalisadores em sua superfície e aqueles

que não os contêm. Além disso, foi viável na identificação da presença de interações entre o polímero e o catalisador, como demonstrado nas bandas do espectro da (Figura 14 (a)) onde a se tem banda de 850 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Nb-O e às vibrações angulares correspondentes ao Nb-O-Nb, que também podem se observa picos correspondentes á vibrações do nióbio na região de $500\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$.

Realizou-se a caracterização térmica das amostras por meio da análise da curva termogravimetria (TGA) e da termogravimetria derivada (DTG) do material puro e nanocompósitos baseados em nióbio. O efeito da concentração das partículas de oxi-hidróxido de nióbio nas propriedades térmicas do PBAT foi avaliado. Na Figura 15 estão representadas as curvas de TGA e as suas derivadas do PBAT puro e seus nanocompósitos de nióbio.

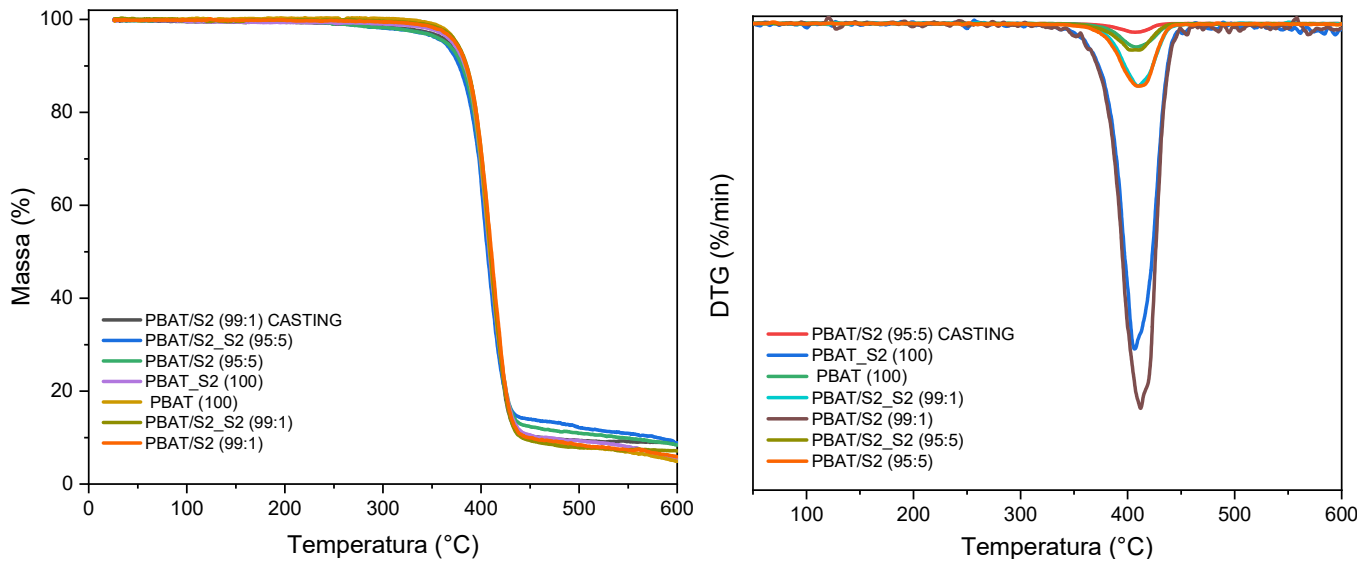


Figura 15. Curvas de (a) TGA e (b) DTG do PBAT puro e nanocompósitos PBAT/S₂_S₂, obtidas por diferentes concentrações e métodos de preparação.

A degradação de todas as amostras ocorreu em uma única etapa de perda de massa. As temperaturas T_{onset} e T_{endset} , associadas aos eventos térmicos do PBAT não variaram significativamente com a adição de catalisador, conforme observado nos dados da Tabela 03.

Tabela 03. Parâmetros da análise térmica do PBAT e dos compósitos PBAT/S2 obtidos pela análise de TGA e curva DTG.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm (%)
PBAT/S ₂ (95:5) CASTING	342	451	85
PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	342	452	86
PBAT/S ₂ (95:5)	343	450	88
PBAT/S ₂ (100)	341	453	90
PBAT (100)	342	453	91
PBAT/S ₂ _S ₂ (99:1)	341	452	91
PBAT/S ₂ (99:1)	340	452	90

A curva TGA do PBAT, Figura 15 (a), demonstra um estágio de decomposição térmica, apresentando uma perda de massa de $\sim 90\%$, com taxa máxima de degradação em torno de 453°C , semelhante ao observado por outros autores⁹². Para os nanocompósitos com concentração mais elevada do catalisador, observa-se uma redução na porcentagem de massa perdida, que chega a atingir aproximadamente 85% , correspondendo ao teor de catalisador acrescentado, quando comparado a curva de degradação do polímero puro. As temperaturas de taxa máxima decomposição ($T_{\text{máx}}$) foram obtidas a partir das curvas de DTG, conforme mostrada na Figura 15 (b). A $T_{\text{máx}}$ e T_{endset} foram de $\sim 412^\circ\text{C}$ e 453°C , respectivamente para o material puro e para o PBAT com nanocompósitos. Nota-se que a presença de S_2 não influencia significativamente nos valores de $T_{\text{máx}}$ e T_{endset} . Observa-se, na Figura 15, que com o aumento do teor de partículas de nióbio nos filmes tem-se também um aumento gradual da porcentagem de resíduo, indicando a presença do catalisador nos materiais. Além disso, observou-se que a adição do catalisador não favoreceu a estabilidade térmica da matriz polimérica. Portanto, a processabilidade dos compósitos PBAT/ S_2 não é significativamente afetada pela adição do catalisador.

A análise de calorimetria exploratória diferencial obtidas do 2º aquecimento das amostras são mostradas na Figura 16(a) e a curva de resfriamento na Figura 16 (b), sendo utilizadas para explorar o evento de fusão da matriz polimérica pura e contendo nanopartículas de oxi-hidróxido de nióbio. Os parâmetros como temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade relativa (X_c) dos materiais estão apresentados na Figura 16 (a) e (b).

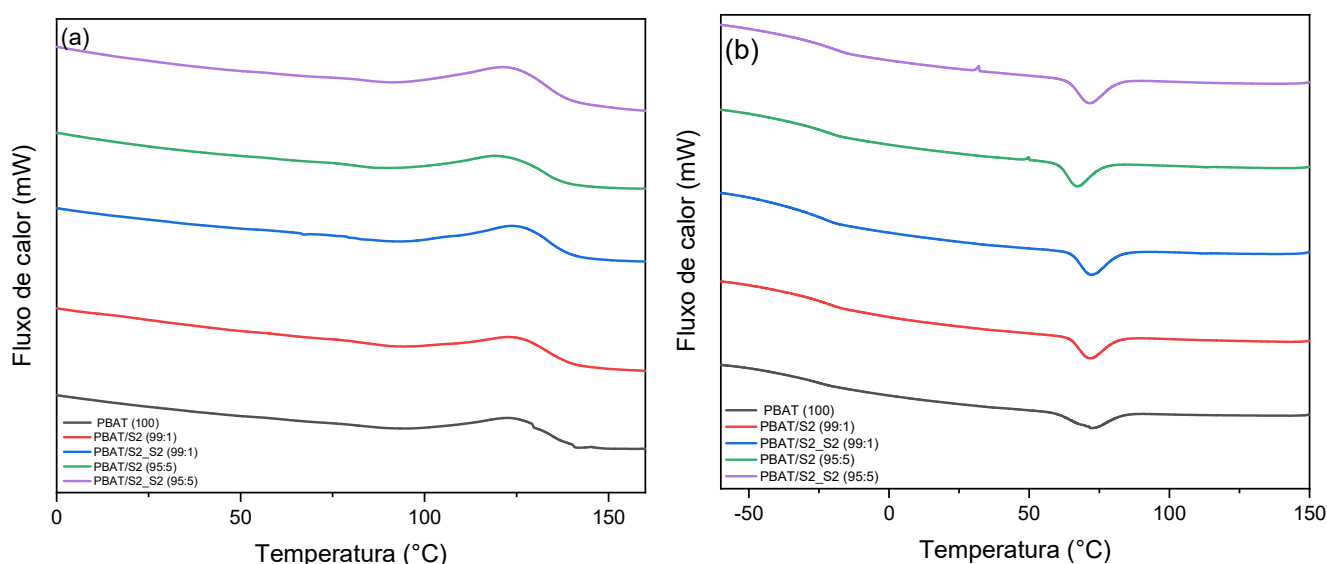


Figura 16. Curvas de DSC durante o segundo aquecimento e o resfriamento da matriz polimérica pura e com nanopartículas de oxi-hidróxido de nióbio.

Os picos nas curvas de PBAT e do compósito PBAT/S₂ observados na Figura 16(a) correspondem à fusão cristalina da fase monoclinica do PBAT ⁹³. A temperatura de fusão para os materiais PBAT/S₂_S₂ (95:5), PBAT/S₂ (95:5), PBAT/S₂ (100) e PBAT/S₂ (99:1) não teve diferenças significativas quando comparados ao polímero PBAT puro. O PBAT apresenta T_m de 120 °C no 2° aquecimento e o valor de temperatura de fusão quando se tem a incorporação das nanopartículas de oxi-hidróxido de nióbio no polímero, varia para 116 °C. O grau de cristalinidade teve um discreto aumento e uma baixa na temperatura quando adicionando as nanopartículas de S₂, sugerem que essas nanopartículas podem estar atuando como agentes nucleantes ou modificando a cinética de cristalização do polímero. Indicando que as nanopartículas podem alterar as interações moleculares no polímero, facilitando ou retardando o processo de cristalização, sendo que alguns pesquisadores obtiveram resultados semelhantes ^{21,66}.

Tabela 04. Propriedades térmicas obtidas para as curvas de DSC do 2° Aquecimento para o PBAT puro e nanocompósitos PBAT/S₂.

Amostras	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c DSC (%)
PBAT 100%	120	9	7
PBAT 99%	116	11	8
PBAT 99% + Ct Sup	120	11	8
PBAT 95%	116	10	8
PBAT 95% + Ct Sup	119	12	9

Observa-se a mesma tendência de resultados para o 1° resfriamento mostrado na Figura 16 (b), onde a TC de 77 °C e quando se tem a incorporação das partículas a temperatura varia de 72 a 76 °C, sendo um valor próximo da temperatura do polímero puro. O X_c praticamente se manteve igual, entre 11 e 12, para todas as amostras.

Tabela 05. Propriedades térmicas obtidas para as curvas de DSC do 1° Resfriamento para o PBAT puro e nanocompósitos PBAT/S₂.

Amostras	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c DSC (%)
PBAT 100%	77	16	11
PBAT 99%	76	18	12
PBAT 99% + Ct Sup	76	18	12
PBAT 95%	72	17	12
PBAT 99% + Ct Sup	76	17	12

A nanopartículas de $\text{NbO}_2(\text{OH})$ em uma proporção de 2% m/m e das condições de processamento utilizadas no estudo, observou-se que não houve interferências da adição do catalisador no polímero, devido aos resultados muito próximos ao polímero PBAT puro.

5.2 Remoção do corante pelo compósito S_2/PBAT utilizando espectrofotometria UV-Vis

A remoção do corante azul de metileno em solução aquosa foi avaliada na presença dos nanocompósitos de PBAT e oxi-hidróxido de nióbio em diferentes concentrações (0-5 % m/m), sendo o tempo de -60 a 0 minutos a avaliação da adsorção do material e de 0 a 120 a fotocatalise. Na Figura 17 está representada a curva cinética de remoção do corante.

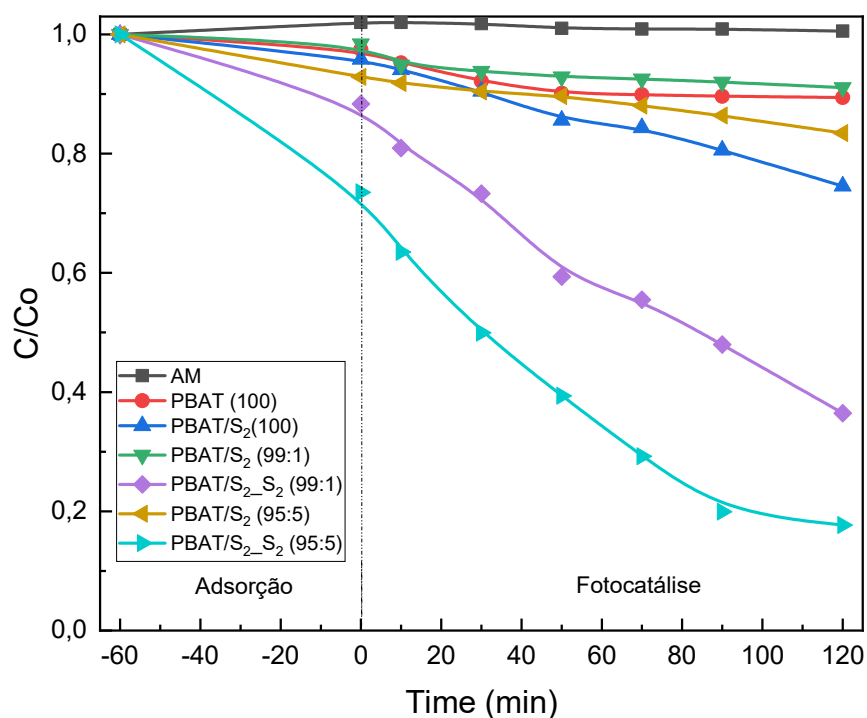


Figura 17. Curva da cinética de remoção do corante azul de metileno utilizando catalisadores a base de PBAT e óxido hidróxido de nióbio com diferentes concentrações de nanopartículas.

A remoção do azul de metileno por adsorção torna-se significativa ao incorporar S_2 no polímero, independente da forma em que é produzido o composto, chegando a ~26% de adsorção do corante utilizando o PBAT/ $\text{S}_2\text{-S}_2$ (95:5). Ao incorporar o catalisador na superfície da mistura de polímero e catalisador PBAT/ $\text{S}_2\text{-S}_2$ (95:5), a remoção do corante por adsorção foi superior ao material no qual o catalisador é apenas incorporado ao polímero PBAT/ S_2 (95:5) em que a remoção foi ~26 e ~8%, respectivamente, já quando se tinha somente o polímero, PBAT (100) a remoção de adsorção foi de somente ~3%.

Quando incorporado ao polímero e distribuído pela superfície do filme, o oxi-hidróxido de nióbio manteve sua capacidade de atuar como catalisador favorecendo a reação de fotocatalise. Sendo assim, o material se encontra mais exposto na matriz polimérica, conforme indicado pelos resultados de FTIR. O catalisador tem maior probabilidade de interagir com as moléculas do corante gerando pares elétron-buraco que vão se difundir para a superfície do sistema catalítico provocando maior taxa de remoção do azul de metileno.

Tabela 06. Porcentagem de remoção de AM avaliando a sua influência em diferentes concentrações.

Sistema	Remoção AM por adsorção	Remoção AM por fotocatalise
PBAT (100)	3%	10%
PBAT/S ₂ (100)	4%	25%
PBAT/S ₂ (99:1)	2%	10%
PBAT/S ₂ _S ₂ (99:1)	10%	66%
PBAT/S ₂ (95:5)	8%	17%
PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	26%	80%

Ao se incorporar o catalisador S₂ na matriz polimérica, como nos compostos PBAT/S₂ (99:1) e PBAT/S₂ (95:5), a fotocatalise é menos eficiente e a remoção do azul de metileno está em torno de ~10% e ~17%, respectivamente na Tabela 06. Isso ocorre, provavelmente, devido ao método de mistura do catalisador no polímero, uma vez que a mistura por termoprocessamento pode levar ao encapsulamento parcial ou total do S₂ pelo PBAT. Resultados similares foram apresentados por HEITMANN *et al.* (2018) que associou ao menor contato do catalisador com a solução do corante e com a radiação UV à redução da atividade fotocatalítica do catalisador no material. Esses resultados foram utilizados para polímeros com alta hidrofobicidade, como é o caso do PBAT.

A partir da Tabela 06, observa-se um aumento significativo da remoção do corante para nanocompositos com catalisador na superfície dos filmes. Para os nanomateriais PBAT/S₂_S₂(99:1), PBAT/S₂_S₂ (95:5) e PBAT_S₂ (100) os aumentos foram de 66%, 80% e 25%, respectivamente após 120 minutos de reação. Além disso, observa-se que a concentração de catalisador S₂ no polímero influencia a remoção do azul de metileno por fotocatalise. Com a concentração mais elevada de S₂ foi alcançada a maior taxa de remoção de cor.

Para encontrar a máxima remoção de AM por fotocatalise, os nanocompósitos PBAT/S₂ foram preparados a partir de 3 metodologias e as curvas cinéticas do AM obtidas estão

mostradas na Figura 18. Para produzir o PBAT/S₂ foi realizado uma mistura, via extrusão, entre os pellets e o pó da catalisador, o PBAT/S₂_S₂ além da mistura extrusada foi incorporado o catalisador em pó na superfície do filme e para preparar o PBAT/S₂_S₂ casting foi adicionado o filme de PBAT na solução do catalisador e deixado evaporar.

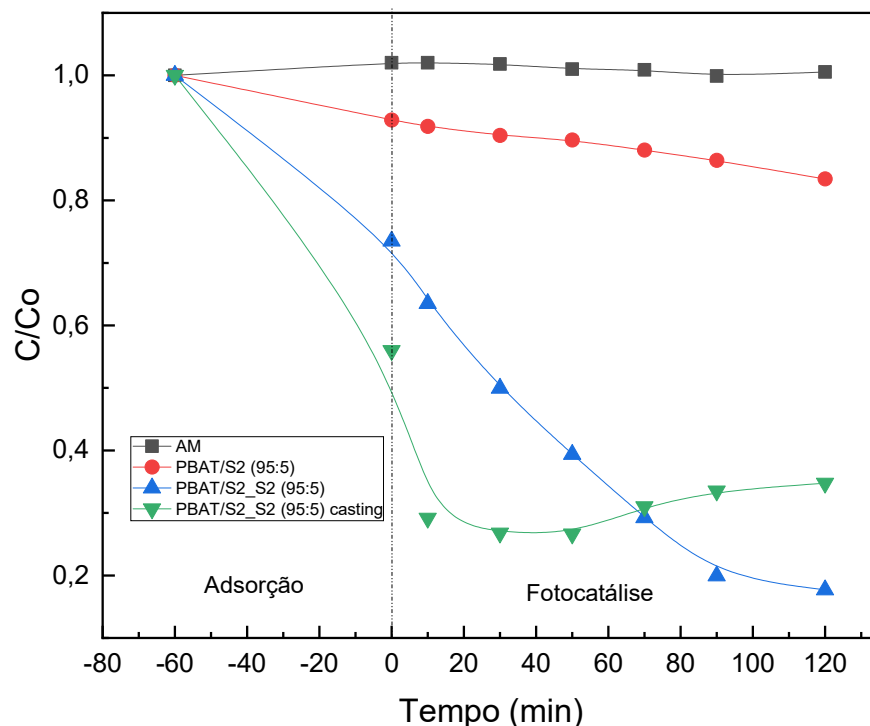


Figura 18. Curva da cinética de remoção do corante azul de metileno avaliando a influência da preparação dos materiais.

Na Tabela 07, também está representado o processo de adsorção, o PBAT/S₂_S₂ Casting obteve a maior remoção de AM ~45%, já com o PBAT/S₂ a adsorção foi de ~8% e PBAT/S₂_S₂ de ~26%. Os resultados de TGA revelaram que o teor de catalisador nos materiais com composição semelhante e preparados pelas diferentes técnicas é parecido, mostrando que não houve perdas significativa do catalisador no preparo das amostras. O preparo dos nanocompósitos pela técnica *Casting* não foi tão eficiente para dispersar o catalisador, mostrando um efeito ao contrário, ou seja, favorecendo a sua aglomeração, pois, que além da aglomeração houve perda de parte das nanopartículas de nióbio no material, mostrando que as nanopartículas não ficaram aderidas ao filme. Os resultados mostram que quanto maior a concentração de catalisador, maior será a aglomeração de suas partículas e, conseqüentemente maior será a o processo de adsorção. O catalisador apresenta em sua superfície grupos ácidos de Brønsted ligados ao nióbio, que são característicos dos oxi-hidróxidos. Esses grupos

apresentam afinidade com corante, em meio aquoso, e atuam de maneira a desprotonar, deixando a superfície carregada negativamente, favorecendo a adsorção do corante⁶⁶.

Tabela 07. Porcentagem de remoção de AM avaliando influência da preparação dos materiais.

Sistema	Remoção AM por adsorção	Remoção AM por fotocatalise
PBAT/S₂ (95:5)	8%	17%
PBAT/S₂_S₂ (95:5)	26%	80%
PBAT/S₂_S₂ (95:5) Casting	45%	65%

A remoção do corante apenas na presença da radiação UV também foi avaliada e observou-se que, após 120 minutos, o filme PBAT/S₂_S₂ (95:5) alcançou o melhor resultado ~80% de remoção. Já o filme PBAT/S₂_S₂ (95:5) Casting, que continha uma concentração maior de S₂ na sua superfície teve uma remoção de apenas ~65%, isso pode ter ocorrido devido a aglomeração das partículas do catalisador o que reduz a disponibilidade dos sítios ativos do catalisador, ou a perda do catalisador durante o processo. Foi observado também que com o decorrer do tempo o sistema PBAT/S₂_S₂ (95:5) Casting começou a soltar as partículas do catalisador no meio aquoso. Com isso o uso desse tipo de filme não foi recomendado quando comparado aos filmes preparados por processamento termomecânico, pois apresenta menor eficácia para mitigar o problema de recuperação do catalisador para o reuso. Após o processo de fotocatalise a filtração para retirada do composto de nióbio do meio continua sendo necessária.

A partir da análise da Figura 19 é possível observar a variação da concentração de AM ao longo do tempo na presença do filme PBAT/S₂ e seus precursores de forma isolada.

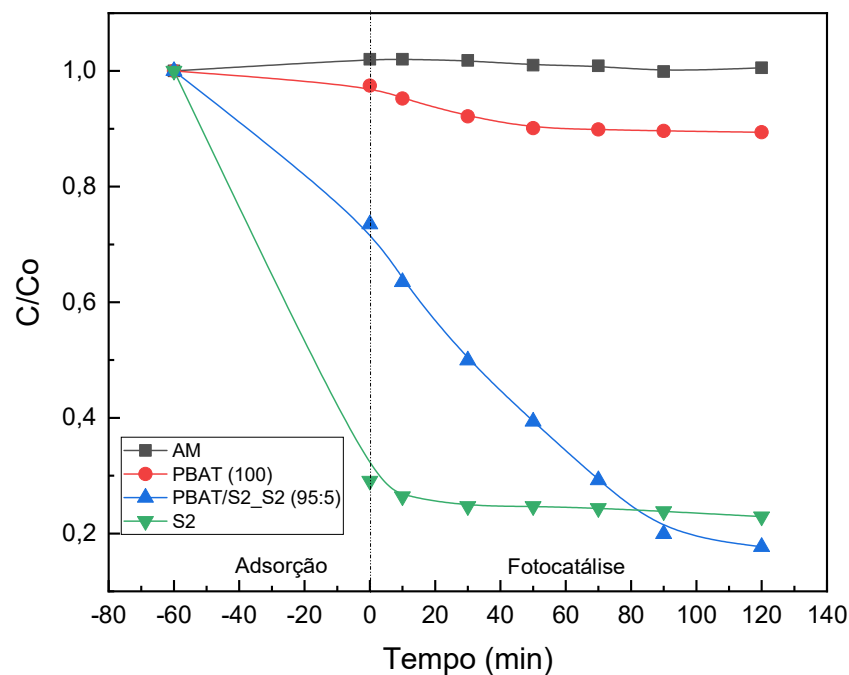


Figura 19. Curva da cinética de remoção do corante azul de metileno avaliando a influência dos materiais individualmente, PBAT e S₂.

Como apresentado na Tabela 08, o filme de PBAT/S₂_S₂ (95:5), apresentou a remoção final do corante de ~80%, em que aproximadamente 26% ocorrem devido ao processo de adsorção. Já o sistema contendo somente o catalisador S₂ - NbO₂OH, apresentou a remoção final do corante AM de ~77%, em que aproximadamente 70 % ocorre devido ao processo inicial de adsorção.

Tabela 08. Porcentagem de remoção de AM avaliando a influência dos materiais individualmente.

Sistema	Remoção AM por adsorção	Remoção AM por fotocatalise
PBAT (100)	3%	10%
PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	26%	80%
S ₂	70%	77%

A eficiência de remoção do corante na presença do filme PBAT/S₂_S₂ (95:5) é semelhante quando se emprega apenas o S₂ na forma de pó. Apesar disso, os resultados indicam que a remoção mais eficiente do corante azul de metileno se dá por meio da ação conjunta do polímero e do catalisador, devido a elevada capacidade de adsorção do S₂ em pó, 70%, já quando imobilizado na matriz polimérica a sua adsorção cai para 26%. Quando o catalisador foi imobilizado na matriz polimérica, eficiência do processo fotocatalítico foi melhorada

significativamente em comparação aquele realizado somente o na presença do catalisador em pó. A queda da adsorção no filme PBAT/S₂_S₂ (95:5) pode ser explicado pela matriz reduzir tanto a capacidade de aglomeração das partículas de S₂ quanto a disponibilidade dos sítios ativos que atuam na adsorção a partir da interação com os grupamentos químicos afins disponíveis na estrutura do corante, podendo reafirmar pelos gráficos de FTIR que houve uma interação entre o polímero e o catalisador, assim ajudando na redução da adsorção.

O PBAT apresentou uma discreta remoção de AM, sendo ~3% de adsorção e ~10% no processo de fotocatalise, essa remoção não pode ser explicada pelo mecanismo de transferência eletrônica entre as bandas de valência e condução, já que o PBAT é um polímero não conjugado e devido a isso não apresenta propriedades de um semicondutor. HEITMANN, *et al.*, 2019, observa que nas condições dos testes de fotocatalise, com presença da radiação UV e umidade, o polímero por ser degradado superficialmente, liberando radicais hidroxilas no seu mecanismo de degradação, que são gerados em baixas proporções, sendo responsáveis pela fotodegradação do corante. Validando que a matriz polimérica além de ser um suporte para o catalisador, atua na remoção do corante do meio. Com isso destaca-se que a utilização do polímero como imobilizador para o catalisador permite a fácil remoção do meio aquoso, apresentando a possibilidade de reuso do catalisador na fotocatalise.

Na Figura 20 são mostrados os filmes poliméricos de PBAT/S₂ preparados em diferentes concentrações antes da reação de fotocatalise. Em relação à coloração, observa-se que com o aumento da concentração do catalisador nota-se um leve amarelamento, quando comparado aos demais, sugerindo que o catalisador está distribuído pela amostra, já que sua coloração é amarela, e quanto maior a sua concentração no filme, mais evidente torna-se a cor amarela.

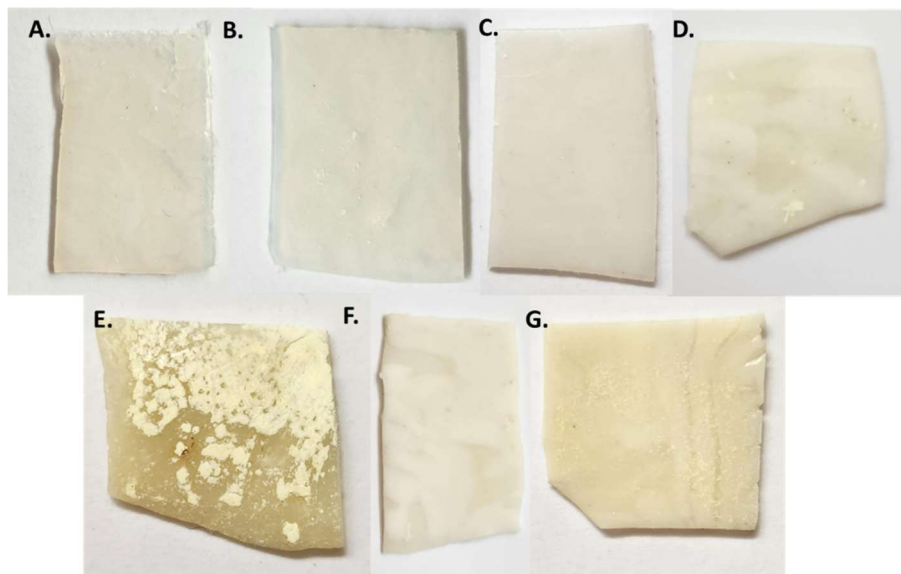


Figura 20. Filmes poliméricos antes da reação (a) PBAT (100), (b) PBAT/S₂ (100), (c) PBAT/S₂ (99:1), (d) PBAT/S₂_S₂ (99:1), (e) PBAT/S₂_S₂ (95:5) CASTING, (f) PBAT/S₂ (95:5) e (g) PBAT/S₂_S₂ (95:5).

A inclusão de S₂ potencializou a remoção do azul de metileno nos filmes de PBAT por adsorção, o efeito foi observado pelo aumento da coloração azul à medida que a concentração do catalisador aumentava, sendo observado nos filmes após a reação de fotocatalise (Figura 21). É possível avaliar macroscopicamente, partir da coloração azul, a distribuição do catalisador no polímero. A adição do catalisador na superfície do polímero, comparando os filmes antes e depois do processo de fotocatalise, indicam que se tem uma melhor dispersão e um efeito mais intenso da remoção do azul de metileno da solução.

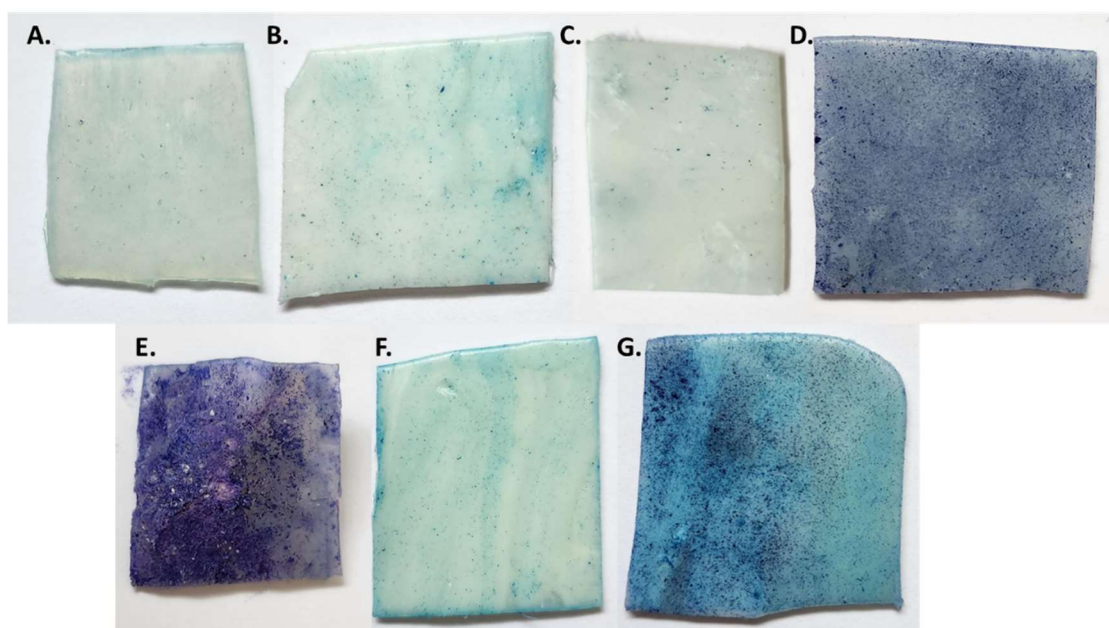


Figura 21. Filmes poliméricos após da reação (a) PBAT (100), (b) PBAT/S₂ (100), (c) PBAT/S₂ (99:1), (d) PBAT/S₂_S₂ (99:1), (e) PBAT/S₂ (95:5) CASTING, (f) PBAT/S₂ (95:5) e (g) PBAT/S₂_S₂ (95:5).

Entre os filmes PBAT (100) e PBAT_S₂ (100) observa-se uma coloração mais intensa atribuída ao filme que contém catalisador na superfície. Pode-se observar que os filmes PBAT/S₂ (99:1) e PBAT/S₂ (95:5) estão levemente azuis, mas quando comparados com os filmes PBAT/S₂_S₂ (99:1) e PBAT/S₂_S₂ (95:5), percebe a coloração azul mais forte e as aglomerações de partículas de S₂ mais evidentes. Essa observação suporta os resultados de que a adição de catalisador na superfície da amostra favorece o primeiro contato entre o contaminante e o catalisador, chegando a ~80% no filme PBAT/S₂_S₂ (95:5). Já no filme PBAT/S₂_S₂ (95:5) Casting, observa-se uma colocação mais intensa devido a adsorção do Nb da superfície, entretanto, o contato com a solução foi menor devido à aglomeração, das nanopartículas de catalisador, fazendo com que a eficiência de remoção do azul de metileno seja menor.

Os resultados indicaram que o filme PBAT/S₂_S₂ (95:5) têm grande potencial na fotocatalise heterogênea e são facilmente removidos do meio aquoso após a remoção do corante. Os nanocompósitos biodegradáveis desenvolvidos neste trabalho apresentaram um bom desempenho fotocatalítico, potencialmente para aplicações na fotocatalise em maior escala.

6 CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido mostra a utilização de oxi-hidróxido de nióbio suportado pelo biopolímero PBAT para a remoção de azul de metileno. O material fotocatalisador produzido e caracterizado revela-se promissor para aplicação na fotocatalise heterogênea. As caracterizações observadas no FTIR mostram a interação entre da matriz polímera com e sem a presença do catalisador. Na caracterização através do DSC e da TG a presença de S₂ não influencia na estrutura química e nas propriedades térmicas, assim a processabilidade dos compósitos PBAT/S₂ não é significativamente afetada pela adição do catalisador.

A partir dos resultados dos testes de fotocatalise foram alcançados resultados importantes: o catalisador de oxi-hidróxido de nióbio quando disperso na superfície do filme é mais eficiente do que somente incorporado ao polímero para a degradação do azul de metileno, sendo o sistema composto por 95% de PBAT 5% de oxi-hidróxido de nióbio e 0,2g de oxi-hidróxido de nióbio dispersos pela superfície do filme, apresentaram o melhor desempenho entre os sistemas de estudo, removendo 80% de corante em 120 minutos. Já os filmes com a adição de catalisador na superfície, obtido por meio do método Casting mostrou que houve uma perda de eficiência na remoção do azul de metileno, chegando a somente 60%, podendo ser explicado pela elevada concentração do catalisador, implicando na aglomeração das partículas. O filme contendo somente a matriz polimérica obteve uma remoção de 10%, colaborando para que o PBAT além de ser um suporte, ajuda também remoção do corante.

Com base na metodologia testada, o desenvolvimento de fotocatalisador à base de biopolímero suportado por NbO₂(OH) tem um potencial no avanço na remediação de águas residuais, minimizando os problemas relacionados à perda e reutilização do catalisador, por ser facilmente removido do meio aquoso. No geral, o papel do biopolímero como agente coadjuvante do NbO₂(OH) necessita de um estudo detalhado para compreender o mecanismo de fotodegradação. A maioria dos estudos fotocatalíticos atuais foram conduzidos apenas em escala laboratorial. A preparação em larga escala de fotocatalisador suportado por biopolímero ajudará a conhecer a viabilidade do processo.

CAPÍTULO 2 – ESTUDO DO TPS/PBAT PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são oriundos do descarte de resíduos industriais, sendo, cerca de 15% da produção mundial total é perdida durante o processo e liberada nos efluentes. A fotocatalise heterogênea apresenta-se como uma alternativa para a degradação de corantes^{66,91}. Porém, a recuperação do catalisador do meio aquoso torna-se um entrave para a sua aplicação em larga escala. Sendo assim, a incorporação do catalisador em matriz polimérica é considerada uma opção viável para o uso em fotocatalise heterogênea, devido a sua facilidade de recuperação e a possibilidade de reuso⁷⁷.

A crescente preocupação com a proteção ambiental está impulsionando uma transformação significativa no desenvolvimento de materiais. O foco em biodegradabilidade e segurança ambiental reflete uma mudança fundamental na forma como os materiais são projetados, usados e descartados⁹⁴. Embora existam desafios, as oportunidades para inovação e crescimento sustentável são vastas. Como resultado, nas últimas duas décadas, a indústria priorizou o uso de materiais ambientalmente seguros em materiais de embalagem para cumprir com o crescente número de políticas governamentais que visam reduzir a quantidade de resíduos gerados por plásticos não biodegradáveis^{94,95}.

Segundo TEIXEIRA, 2007 a vantagem do amido termoplástico em relação aos demais polímeros biodegradáveis é que o amido é proveniente de fontes renováveis, de baixo custo e de grande disponibilidade, biodegradável e pode ser processado em equipamentos comuns de plásticos convencionais. Então a combinação de amido termoplástico (TPS) com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) na fotocatalise representa uma abordagem inovadora e promissora para criar materiais mais sustentáveis e eficientes. O poli(butileno adipato-co-tereftalato) em misturas de amido se torna um material promissor, pois são totalmente biodegradável e de fácil fabricação^{87,96}.

Essa mistura é mais competitiva economicamente entre os vários plásticos biodegradáveis disponíveis, reúne as propriedades biodegradáveis e de baixo custo do TPS com a flexibilidade e resistência mecânica do PBAT, criando um material que pode ser empregado como suporte para catalisadores na fotocatalise⁹⁶. O PBAT misturado com TPS pode reduzir o preço do material para possivelmente fabricar produtos aceitáveis e vice-versa, ele também tem as vantagens de melhorar o processo de fabricação do material pensando assim em uma aplicação industrial^{89,97}.

Enfim, a utilização deste material à base de amido e técnica de processamento podem trazer uma nova geração de materiais que inevitavelmente desenvolverão aplicações ecologicamente corretas. Principalmente quando se considera a preocupação ambiental com o desenvolvimento de novas tecnologias para uso de produtos que não causem danos ambientais.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

Para a confecção dos materiais utilizou-se como fonte de amido, sendo Fécula de Mandioca de origem comercial da marca Pachá. A Figura 22 mostra a fécula utilizada na forma de um pó fino branco. Como plastificante foi utilizada Glicerina P.A. da marca Anidrol, com pureza $\geq 99,7\%$

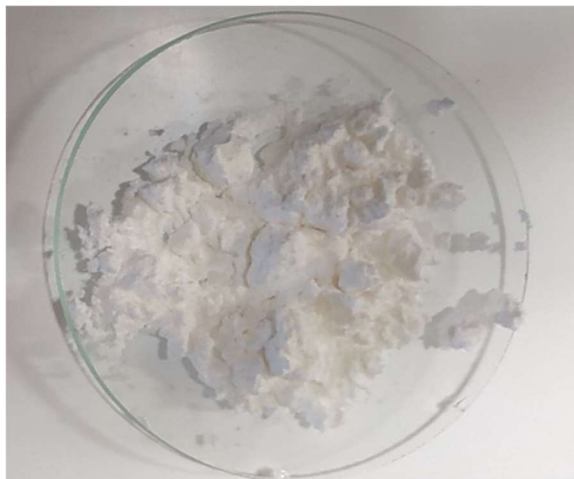


Figura 22. Fotografia da Fécula de mandioca.

2.2 Preparação dos compósitos polímeros/ catalisador

O amido termoplástico (TPS) foi elaborado a partir de um processamento dividido em três etapas. Primeiramente, realizou-se a pré-secagem da mandioca e a pré-secagem da glicerina, por uma hora, ambos a uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, em uma estufa de secagem da marca SOLAB, modelo SL-100. Na segunda etapa, foram adicionados $30\text{ }\% \text{m/m}$ de glicerina ao amido e homogeneizou-se a mistura. Por fim, misturou-se o catalisador e os pellets de PBAT e extrusou-se as misturas em uma extrusora mono rosca da marca Thermoscientific- HAAKE - PolyLab QC. A velocidade da rosca foi de 50 rpm e uma temperatura zonas do cilindro foram ajustadas em $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nas zonas 1 e 4 e $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ nas zonas 2 e 3. Após a extrusão peletizou-se os materiais extrusados em um Pelletizador de laboratório da marca Ax-plásticos.

Os *pellets* produzidos foram prensados em prensa hidráulica (CARVER modelo 3912). Os materiais foram colocados entre os filmes de Kapton. A prensagem foi realizada em várias etapas, todas com temperatura igual a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ com força de 4 toneladas durante 3 minutos. Em seguida as amostras obtidas foram resfriadas em condições ambiente. Alguns dos materiais prensados receberam $0,2\text{ g}$ de catalisador na sua superfície.

A identificação dos materiais foi realizada utilizando os rótulos, representados genericamente como: PBAT/TPS/S₂_S₂ (X:Y:Z) ou PBAT/S₂ (X:Y:Z). A letra identifica a porcentagem de polímero no total, X refere-se a porcentagem de PBAT, Y refere-se à porcentagem de catalisador e Z informa sobre a porcentagem de TPS em relação ao PBAT, _S₂ indica a quantidade de catalisador colocado na superfície do material. As nomenclaturas utilizadas estão descritas na Tabela 09.

Tabela 09. Nomenclatura de cada sistema catalítico contendo TPS e porcentagem de cada matéria-prima.

Sistema	Polímeros		% S ₂	S ₂ na superfície (g)
	% PBAT	% TPS		
PBAT/S ₂ /TPS (55:5:40)	55	40	5	0
PBAT/S ₂ /TPS _S ₂ (55:5:40)	55	40	5	0,2
PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20)	75	20	5	0
PBAT/S ₂ /TPS _S ₂ (75:5:20)	75	20	5	0,2
TPS	0	100	0	0

2.3 Caracterização dos Materiais Obtidos

A metodologia empregada nas técnicas FTIR, DSC e TGA para caracterização dos materiais obtidos segue as mesmas descrições apresentadas no Capítulo 1, item 4.4.

Foi realizado também a caracterização físico-química no qual foi avaliado o intumescimento dos materiais, sendo realizados em triplicata. O intumescimento ou inchamento do material polimérico foi realizado com um filamento de cada amostra que foi submerso em água contida num béquer, à temperatura de aproximadamente 25°C, durante 180 minutos. Previamente, filamento e recipiente foram submetidos a secagem em estufa, a 100 °C, por 60 minutos e pesagem, em balança analítica. O filamento foi fotografado antes de entrar em contato com a água com um microscópio digital. Finalizado o tempo do ensaio, a amostra foi retirada cuidadosamente do béquer, seca superficialmente a partir da rolagem do material sobre um guardanapo, pesada e fotografada.

O cálculo de intumescimento foi feito a partir da variação de massa dos filamentos, a partir da equação:

$$GI = \frac{M_f - M_o}{M_o} \times 100$$

Onde: GI - Grau de intumescimento M_f - Massa final (intumescida) M_o - Massa seca.

2.4 Ensaios de Fotocatálise

Os testes fotocatalíticos foram realizados seguindo a metodologia descrita no Capítulo 1, item 4.5.

2.4.1 Testes de reuso e avaliação da perda de eficiência

O reaproveitamento do sistema de melhor desempenho para degradação foi avaliado após o primeiro uso (1º ciclo). Após ser seco, o fotocatalisador foi utilizado novamente no processo, com nova solução de azul de metileno, sob as mesmas condições dos testes descritos no item 4.5, até o 3º ciclo de uso reuso.

2.5 Análise dos intermediários na reação de fotocatalise

As espécies químicas intermediárias formadas durante a oxidação do azul de metileno foram identificadas utilizando um espectrômetro de massa com ionização *eletrospray* da marca ION-TRAP LCQFleet (Thermo Scientific, San Jose, CA). As amostras foram analisadas através da introdução de alíquotas em fonte de ESI-MS, utilizando uma bomba de seringa a 15 L min⁻¹. As condições de ESI utilizadas foram: temperatura capilar de 275 °C, gás N₂, taxa de fluxo de 4 L min⁻¹, tensão de pulverização de 2 kV, e deslocamento da lente do tubo de 25 V.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Materiais

Os espectros obtidos para o PBAT puro, TPS e o compostos contendo oxi-hidróxido de nióbio estão mostrados na Figura 23.

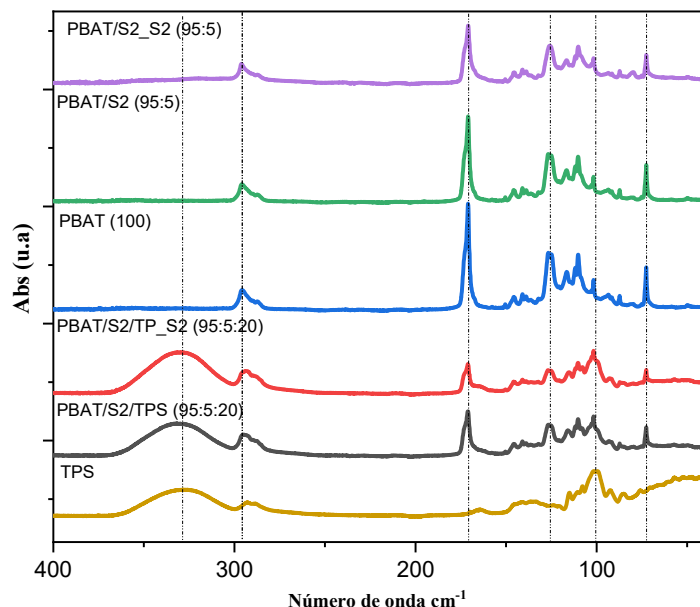


Figura 23. Espectros de absorção na região do Infravermelho do: PBAT/S₂_S₂ (95:1), PBAT/S₂ (95:1), PBAT (100), PBAT/TPS/S₂ (95:5), PBAT/TPS/S₂_S₂ (95:5) e TPS.

A banda observada no espectro de FTIR do PBAT, em 2960 cm^{-1} se deve à vibração de estiramento dos seus grupos -CH. As vibrações de deformação desses grupos foram associadas à banda em 1379 cm^{-1} . As bandas visualizadas em 1110 cm^{-1} e 848 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação simétricas de CH em anéis de benzeno. Contudo, as bandas mais intensas registradas no espectro dos PBAT são observadas 1712 cm^{-1} e 1263 cm^{-1} e correspondem às ligações dos grupos carbonila e C-O de éster, respectivamente.

Nas blendas TPS/PBAT, como mostrado na Figura 23 (d-e), bandas intensas são observadas em torno de 3300 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , diferindo-se dos espectros contendo apenas PBAT. Tais bandas correspondem, respectivamente, às vibrações de estiramento dos grupos -OH e C-O encontrados nas estruturas dos anéis glicosídicos do amido. Além disso, para o TPS observa-se uma banda fraca em torno de 1640 cm^{-1} que é correspondente a deformação angular dos grupos OH presente no material. Apesar da concentração de TPS ser maior do que a PBAT, as bandas relacionadas ao TPS aparecem com maior intensidade quando comparadas quando associadas ao PBAT, visto que o teor de amido nas amostras é menor quando comparado ao PBAT. Esse resultado sugere que pode haver uma maior concentração de TPS na superfície das

amostras, dado que a técnica utilizada, FTIR-ATR, favorece a detecção de grupos localizados na superfície dos filmes. Há uma limitação do poder de penetração do feixe na amostra. Com isso, alguns autores afirmam que a técnica ATR pode ser considerado uma técnica de superfície, embora o feixe penetre alguns nanômetros na amostra¹¹⁸.

Ao comparar os espectros “d” e “e”, é possível observar a presença de bandas na região entre 1750 e 1500 cm^{-1} no espectro do PBAT/S₂/TPS_S₂. Ao analisar o espectro de FTIR do PBAT/S₂_S₂ observou-se um discreto alargamento na banda visualizada nessa região em comparação com o espectro da amostra PBAT/S₂. Essas bandas podem ser associadas às vibrações de estiramento do C=O do PBAT e deformação do grupo O-H do óxido de nióbio, respectivamente. Vale destacar que, neste caso, o catalisador foi depositado na superfície do filme, assim como na amostra PBAT/S₂_S₂. No caso do PBAT puro, a banda resultante da absorção das cadeias poliméricas é mais intensa que no espectro da blenda TPS/PBAT, o que causa menor interferência das bandas derivadas da estrutura do S₂ no espectro da blenda.

As bandas que aparecem no espectro do oxi-hidróxido de nióbio nas regiões de 3518 cm^{-1} são atribuídas vibração de à vibração de estiramento do OH presente na superfície do catalisador e em 3165 cm^{-1} , ao estiramento das hidroxilas ligadas ao metal, Nb-OH. A banda em 1663 cm^{-1} está relacionada com à vibração de deformação dos grupos O-H que podem ser da estrutura do catalisador ou da água adsorvida na sua superfície¹¹¹.

As análises de degradação térmica (TGA) e a termogravimetria derivada (DTG) foram conduzidas para investigar o comportamento de degradação e perda de filmes TPS/PBAT, conforme mostrado na Figura 24.

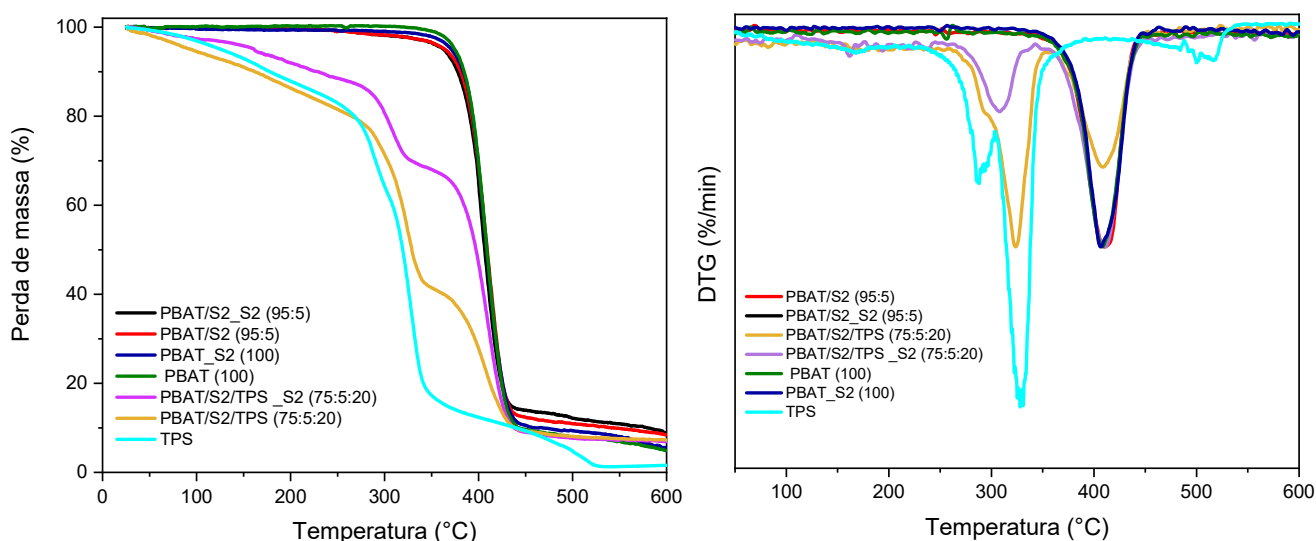


Figura 24. Curvas de TGA e DTG do PBAT e TPS puros e nanocompósitos PBAT/TPS/S₂_S₂, obtidas por diferentes concentrações e métodos de preparação.

Nas curvas termogravimétricas do PBAT, PBAT/S₂_S₂, e PBAT_S₂ observou-se uma única etapa de perda de massa, com valores muito próximos de T_{onset} (341-343 °C) e T_{endset} (450-453 °C). Esse resultado indica que a composição e a presença do S₂ não impactaram significativamente a estabilidade térmica do PBAT. O perfil de perda de massa (Δm_1) também é bastante semelhante, variando de 86% a 91%, o que sugere que ainda que haja interações entre o PBAT e o S₂ a integridade térmica da matriz polimérica é mantida.

As curvas termogravimétricas da amostra PBAT/TPS mostram processos de degradação em três etapas para os materiais a base de amido. No intervalo entre 100 e 165 °C foi observada uma perda de massa de 15% para PBAT/S₂/TPS_S₂ e 20% para PBAT/S₂/TPS, associada à eliminação de umidade, bem como à volatilização parcial do glicerol. A taxa de degradação e a temperatura de pico de perda são maiores para o primeiro material citado. A presença do catalisador na superfície reduziu a capacidade de absorção de umidade do material, quando comparado ao similar sem catalisador na superfície.

Para o TPS são observados 3 eventos térmicos, sendo o primeiro ocorrendo de forma acoplada referente a perda de umidade bem como a liberação de compostos de baixa massa molecular. Já o segundo evento corresponde a decomposição das macromoléculas que constituem o amido apresentando uma maior perda de percentual de massa neste evento. O terceiro evento é associado à decomposição da matéria residual do amido.

A adição de TPS no PBAT introduz uma segunda etapa de degradação que não está presente nas curvas das amostras compostas somente em PBAT e S₂, e, portanto, foi associada à degradação do TPS. Os valores registrados de T_{onset} são 230 °C e 232 °C, para as amostras PBAT/S₂/TPS e PBAT/S₂/TPS_S₂, respectivamente. A presença do TPS resulta em redução da estabilidade térmica das misturas em comparação aos materiais a base de PBAT. Também foi verificado que, para a amostra PBAT/S₂/TPS, as perdas de massa foram de 20%, possivelmente associadas à degradação do TPS e à matriz polimérica principal. A amostra PBAT/S₂/TPS_S₂, que contém o catalisador na superfície, apresenta resultados semelhantes, mas com uma perda de massa Δm_1 (60%) mais acentuada na primeira etapa, além disso, a presença do catalisador parece influenciar a degradação do TPS, acelerando a perda de massa na primeira fase, mas sem alterar drasticamente o comportamento do PBAT na segunda fase. Já o PBAT sem a mistura do TPS degradou-se em uma única etapa.

Tabela 10. Parâmetros da análise térmica do PBAT e dos compósitos PBAT/S₂ obtidos pela análise de TGA e curva DTG.

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Δm ₁ (%)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Δm ₂ (%)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Δm ₂ (%)
PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	342	452	86	-	-	-	-	-	-
PBAT/S ₂ (95:5)	343	450	88	-	-	-	-	-	-
PBAT S ₂ (100)	341	453	90	-	-	-	-	-	-
PBAT (100)	342	453	91	-	-	-	-	-	-
PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20)	232	321	30	331	440	30	-	-	-
PBAT/S ₂ /TPS_S ₂ (75:5:20)	230	329	15	341	445	55	-	-	-
TPS	75	200	16,2	298	341	67,5	493	524	13,4

As temperaturas de taxa máxima decomposição (T_{máx}) foram obtidas a partir das curvas de DTG, conforme mostrada na Figura 24(b). A T_{máx} na faixa de ~ 412 a 453 °C, respectivamente para o material puro e para o PBAT com nanocompósitos sem a adição de TPS. Já a mistura de PBAT/TPS os picos de T_{máx} foram em 322 °C, 408 °C, e quando adicionado catalisador a superfície do material os picos T_{máx} foram em 306 °C e 410 °C. Mesmo havendo um deslocamento faixa a adição do S₂ não parece modificar significativamente a degradação do PBAT/TPS. Portanto, a processabilidade dos compósitos PBAT/TPS/S₂ não é significativamente afetada pela adição do catalisador.

A análise de calorimetria exploratória diferencial obtidas do 2º aquecimento das amostras são mostradas na Figura 25(a) e a curva de resfriamento na Figura 25(b), sendo utilizadas para explorar o evento de fusão da matriz polimérica PBAT, PBAT/TPS contendo nanopartículas de oxi-hidróxido de nióbio. Os parâmetros como temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade relativa (X_c) dos materiais estão apresentados na Tabela 11.

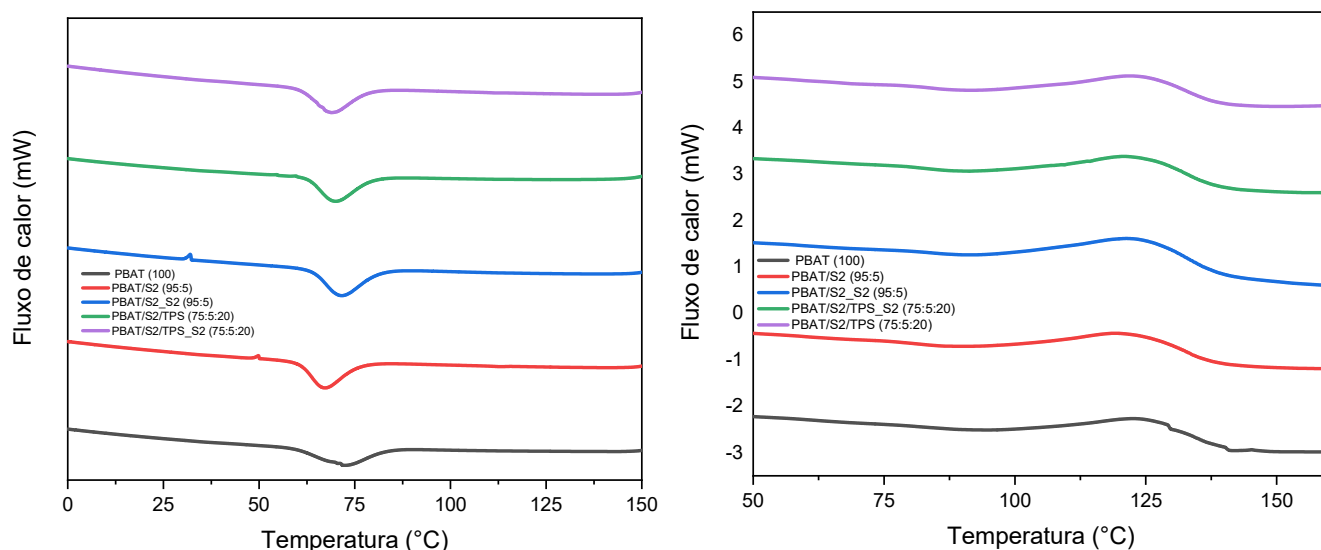


Figura 25. Curvas de DSC durante o segundo aquecimento e o resfriamento da matriz polimérica pura e PBAT/TPS com nanopartículas de oxi-hidróxido de nióbio.

Assim como discutido no tópico 5.1 do Capítulo 1, a temperatura de fusão para os materiais com PBAT/S₂_S₂ (95:5), PBAT/S₂ (95:5), PBAT/S₂ (100), não teve diferenças significativas quando comparados a mistura de PBAT/TPS. O PBAT puro apresenta T_m de 120 °C e no 2° aquecimento, já quanto se tem a mistura de polímeros PBAT/TPS o valor de temperatura de fusão varia para 117 °C. O grau de cristalinidade teve um discreto aumento em relação ao PBAT/TPS.

Tabela 11. Propriedades térmicas obtidas para as curvas de DSC do 2° Aquecimento para o PBAT puro e nanocompósitos PBAT/TPS/S₂.

Amostras	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c DSC (%)
PBAT (100)	120	9	7
PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20)	119	11	8
PBAT/S ₂ /TPS_S ₂ (75:5:20)	117	8	10
PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	116	10	8
PBAT/S ₂ (95:5)	119	12	9

Observa-se a mesma tendência de resultados para o 1° resfriamento mostrado na Figura 25(b), onde a temperatura é de 77 °C para o polímero puro PBAT e quando se tem PBAT/TPS a temperatura varia entre 75 e 76 °C, valor bem próximo ao polímero puro. O grau de cristalinidade teve um pequeno aumento para PBAT/TPS, mas muito próximo ao PBAT puro, sendo assim, indicando que não houve interferências da adição do catalisador no polímero.

Tabela 12. Propriedades térmicas obtidas para as curvas de DSC do 1º Resfriamento para o PBAT puro e nanocompósitos PBAT/S₂.

Amostras	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c DSC (%)
PBAT (100)	77	16	11
PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20)	76	16	14
PBAT/S ₂ /TPS _S ₂ (75:5:20)	75	13	12
PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	72	17	12
PBAT/S ₂ (95:5)	76	17	12

3.2 Remoção do corante pelo compósito PBAT/TPS/S₂ utilizando Espectrofotometria UV-Vis

As curvas cinéticas para a remoção do corante estão na Figura 27. Elas foram obtidas após a adição dos sistemas catalíticos com PBAT/TPS e 2% m/m de catalisador. O intervalo de -60 a 0 min mostra o tempo de adsorção do corante pela matriz. Nesse período, a luz UV permaneceu desligada para evitar a degradação do corante. No tempo zero, a luz UV foi ligada, iniciando a reação fotocatalítica.

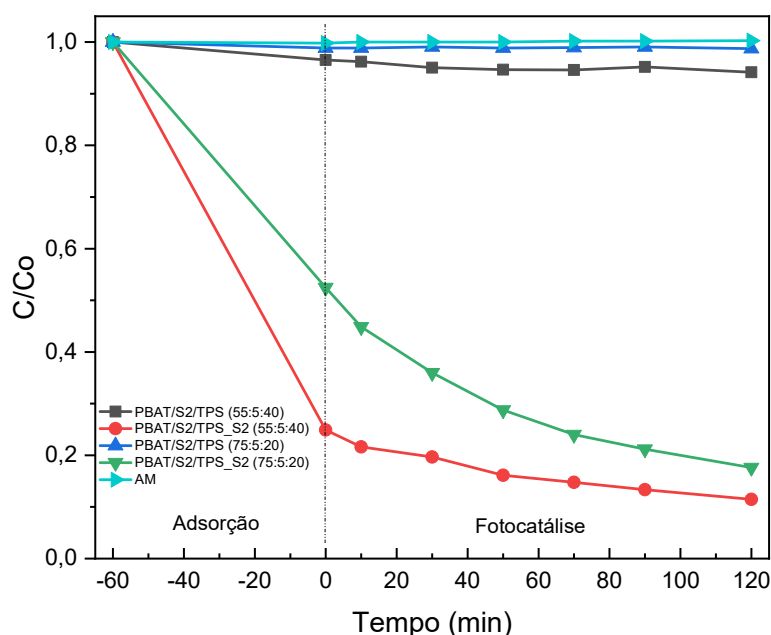


Figura 26. Redução da concentração do azul de metileno do meio aquoso em função do tempo por diferente concentração de TPS na matriz polimérica.

A remoção do azul de metileno por adsorção é limitada para material sem catalisador na superfície, sendo ~ 4 e 2% para PBAT/S₂/TPS (55:5:40) e PBAT/S₂/TPS (75:5:20), respectivamente. No entanto, com a incorporação do catalisador na superfície, a remoção por

adsorção aumenta significativamente, chegando a 74% para PBAT/S₂/TPS_S₂ (55:5:40) e 45% para PBAT/S₂/TPS_S₂ (75:5:20). Esse aumento na remoção por absorção é maior com concentrações mais elevadas de TPS na matriz polimérica, o que pode ser atribuído ao um caráter hidrofílico do TPS. O aumento no teor de glicerol provoca um aumento na absorção de umidade do TPS e os valores máximos de absorção aumentaram significativamente com o aumento dos valores de umidade⁹⁸.

Tabela 13. Porcentagem de remoção de AM avaliando a influência em diferentes concentrações de TPS.

Sistema	Remoção AM por adsorção	Remoção AM por fotocatalise
PBAT/S ₂ /TPS (55:5:40)	4%	6%
PBAT/S ₂ /TPS_S ₂ (55:5:40)	74%	85%
PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20)	2%	3%
PBAT/S ₂ /TPS_S ₂ (75:5:20)	45%	83%

A utilização do TPS no sistema PBAT/S₂ para remoção do corante azul de metileno resultou na remoção de ~ 85 e 83%, sendo PBAT/S₂/TPS_S₂ (55:5:40) e PBAT/S₂/TPS_S₂ (75:5:20), ambos em 120 minutos de reação. No sistema PBAT/S₂/TPS_S₂ (55:5:40) processo de adsorção foi responsável por 74% dos 85%. Já o sistema PBAT/S₂/TPS_S₂ (75:5:20), com 20% de TPS, foi a melhor opção. Ele atingiu 45% de remoção por adsorção e 83% pela fotocatalise, conforme mostrado na Tabela 13.

As curvas da cinética de remoção do corante, obtidas utilizando os compósitos PBAT/S₂/TPS (75:5:20) e PBAT/S₂, são mostradas na Figura 27. É importante verificar que facilitar a preparação do sistema e reduzir seu custo, ajudam a aumentar a possibilidade da sua aplicação em escala industrial.

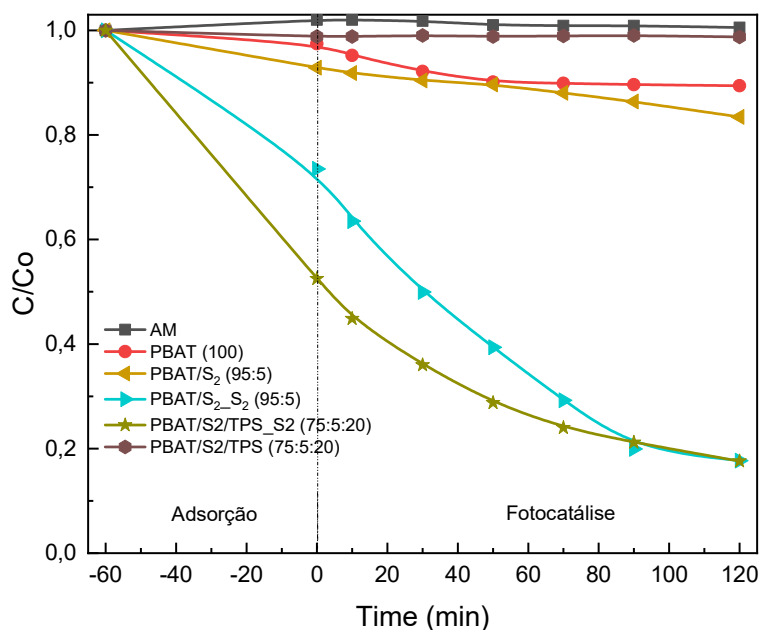


Figura 27. Redução da concentração do azul de metileno do meio aquoso em função do tempo por influência de diferentes matrizes poliméricas.

Como mostrado na Tabela 14, a remoção do corante por adsorção é maior para o sistema com catalisador na superfície, com valores de ~ 45 PBAT/S₂/TPS _S₂ (75:5:20) e 26%, para o PBAT/S₂_S₂ (95:5). Nos sistemas sem catalisador na superfície, o melhor valor alcançado foi de ~ 8% para PBAT/S₂ (95:5). Esse efeito está relacionado à capacidade de a matriz polimérica recobrir as nanopartículas do catalisador. Apesar da maior adsorção da matriz com TPS, o desempenho final do PBAT/S₂/TPS_S₂ (75:5:20) foi semelhante ao do PBAT/S₂_S₂ (95:5), sendo ~ 83 e 80%, respectivamente. Isso acontece porque a superfície torna-se mais hidrofílica e aumentam a capacidade de formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água e o azul de metileno.

Tabela 14. Porcentagem de remoção de AM avaliando a influência em diferentes matrizes poliméricas.

Sistema	Remoção AM por adsorção	Remoção AM por fotocatalise
PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20)	2%	3%
PBAT/S ₂ /TPS _S ₂ (75:5:20)	45%	83%
PBAT/S ₂ (95:5)	8%	17%
PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	26%	80%
PBAT (100)	3%	10%

As curvas da cinética de remoção do corante, obtidas utilizando os compósitos PBAT/20TPS/S₂ e PBAT/S₂, foram submetidos a 5 ciclos de reuso por 120 minutos. A concentração de remoção do corante da solução durante o reuso está representada na Figura 28.

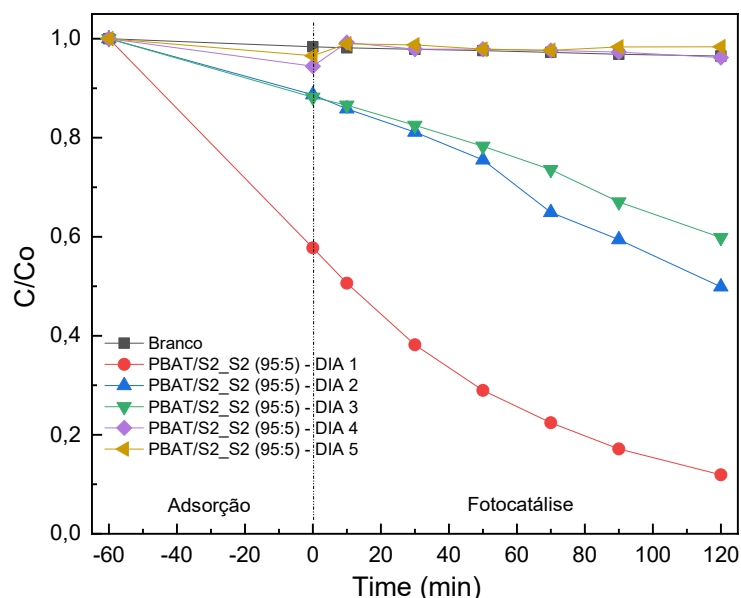


Figura 28. Redução da concentração do azul de metileno do meio aquoso em função do tempo após sucessivos reuso da matriz.

Tabela 15. Porcentagem de remoção de AM avaliando sucessivos reuso da matriz.

Sistema PBAT/S ₂ _S ₂ (95:5)	Remoção AM por adsorção	Remoção AM por fotocatalise
DIA 1	45%	83%
DIA 2	12%	50%
DIA 3	12%	40%
DIA 4	5%	6%
DIA 5	3%	5%

Nos testes de reuso do fotocatalisador, o material pôde ser utilizado com comprovação de atividade fotocatalítica por pelo menos 2 horas, ao longo dos três ciclos, com diminuição de eficiência em 30% no 2º ciclo, e 40% no 3º ciclo em comparação ao 1º ciclo. Já no 4º e 5º ciclo verificou-se que não se teve uma remoção do azul de metileno significativa, ficando abaixo de 6%. Sendo assim durante os 3 primeiros reuso a remoção do corante teve uma pequena diminuição, mas chegando a 50% de remoção como mostrado na Tabela 15, o filme PBAT/S₂_S₂ (95:5) após o 4 reuso perde a capacidade de remoção do corante.

3.3 Análise dos intermediários na reação de fotocatalise

Foi monitorada por ESI(+)-MS a degradação do azul de metileno realizado pelo sistema catalítico contendo o catalisador de nióbio incorporado em PBAT. Intermediários de fotocatalise foram identificados nos espectros de ESI/MS representado na Figura 29.

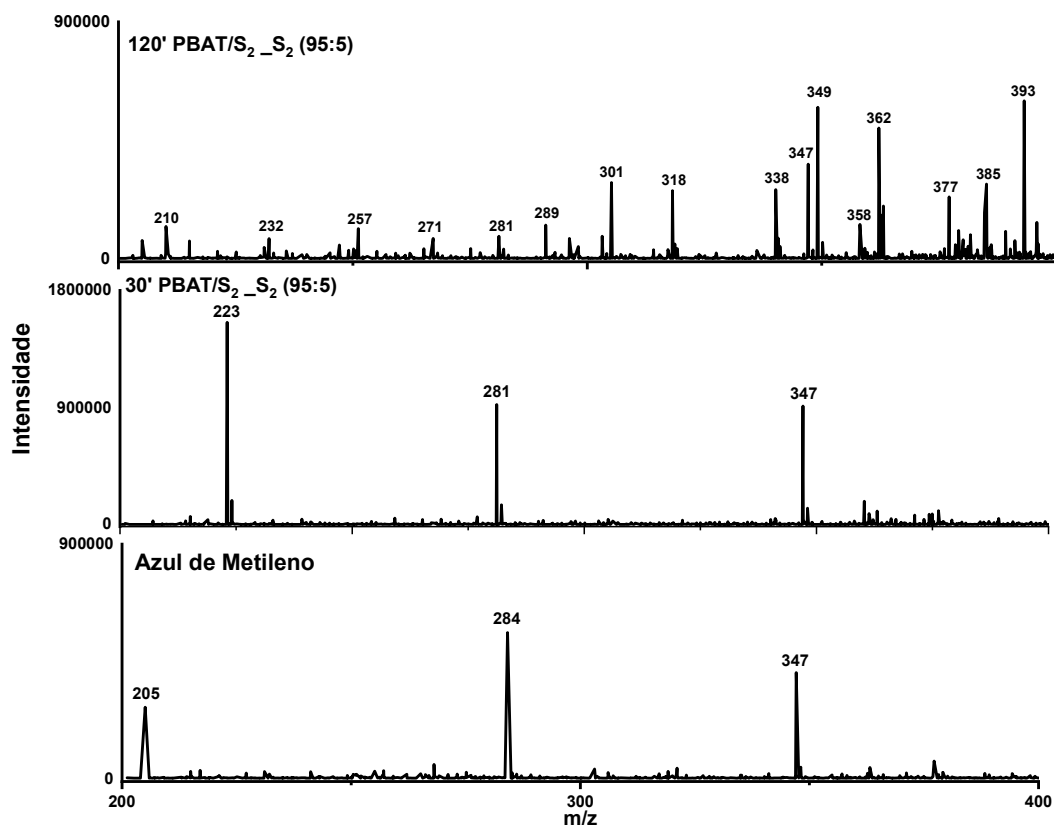


Figura 29. ESI(+)-MS da solução de azul de metileno padrão, empregando o catalisador PBAT/S₂_S₂ (95:5) sob radiação UV após 30 e 120 min da reação de fotocatalise.

No espectro ESI-MS da solução inicial, foi observado um sinal mais intenso em $m/z = 284$, atribuído à molécula do azul de metileno¹²⁰. Após 30 minutos de reação na presença do sistema catalítico, a intensidade do pico em $m/z = 284$ foi reduzida, acompanhada pelo surgimento de novos picos em $m/z = 281$ e $m/z = 223$. O pico em $m/z = 347$ permaneceu presente em ambos os espectros mencionados.

A análise do espectro obtido após 2 horas de processo fotocatalítico revelou a presença de diversos picos, juntamente com a redução nas intensidades relativas dos picos previamente identificados. Os picos em $m/z = 257$ e $m/z = 271$ estão associados ao início do processo de degradação da molécula orgânica, indicando a desmetilação do azul de metileno¹²¹. Por sua vez, os sinais em $m/z = 218$ e $m/z = 240$, juntamente com outros picos em massas menores que a do azul de metileno, são evidências de que a molécula sofreu degradação. Esses resultados

sugerem um estágio avançado de oxidação, que precede o processo de mineralização completa da substância⁹⁹.

Além disso, foi avaliada também por ESI(+)-MS a degradação do azul de metileno realizada na presença do catalisador de nióbio incorporado na material PBAT/TPS. Os espectros ESI-MS obtidos estão representados na Figura 30. *ESI(+)-MS da solução de azul de metileno padrão, empregando o catalisador PBAT/S₂/TPS_S₂ (75:5:20) sob radiação UV após 30 e 120 min da reação de fotocatalise.*

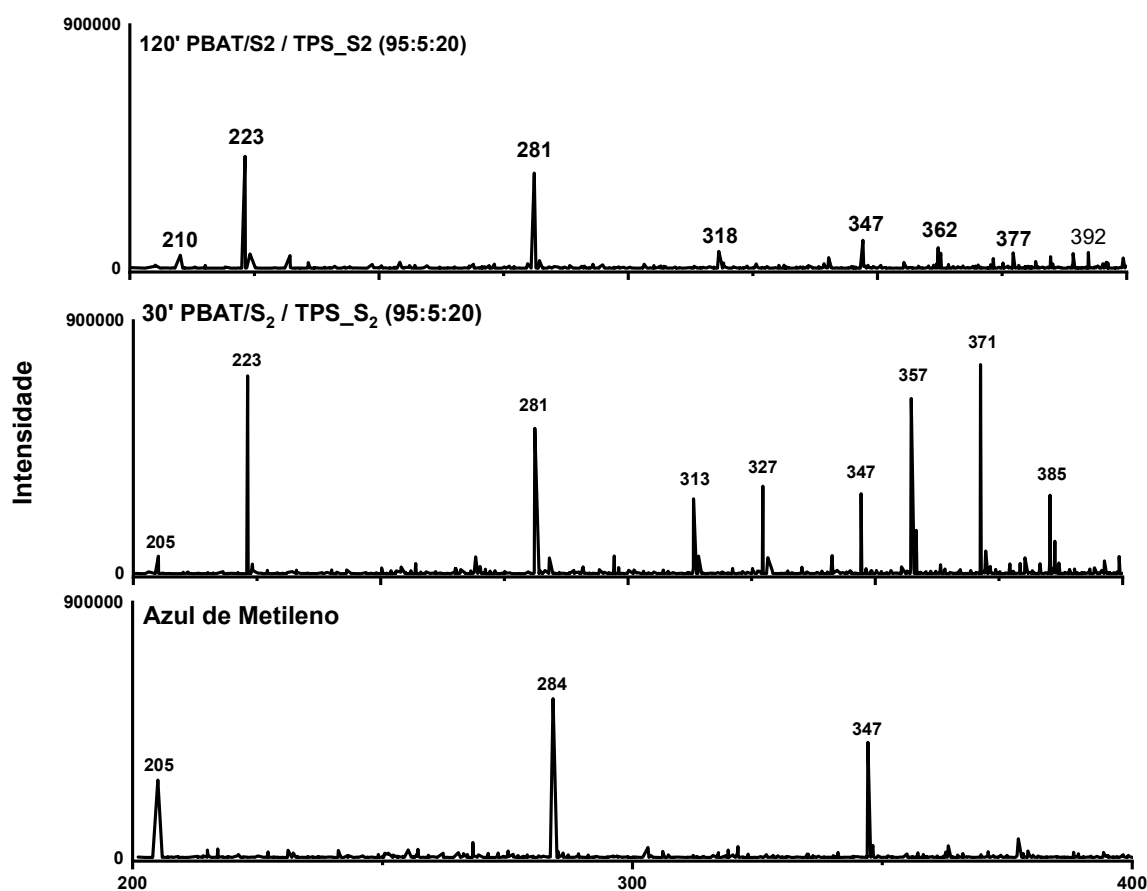


Figura 30. ESI(+)-MS da solução de azul de metileno padrão, empregando o catalisador PBAT/S₂/TPS_S₂ (75:5:20) sob radiação UV após 30 e 120 min da reação de fotocatalise.

Novamente, na solução inicial, observou-se o sinal mais intenso em $m/z = 284$, atribuído à molécula do azul de metileno. Após 30 minutos da reação, a intensidade do pico em $m/z = 284$ foi significativamente reduzida, acompanhada pelo surgimento de diversos novos picos em $m/z = 371, 357, 347, 327, 313, 281$ e 223 . Na análise realizada após 2 horas de reação, verificou-se uma diminuição contínua na intensidade dos picos, indicando a ocorrência de reações de desmetilação e hidroxilação da molécula de azul de metileno, seguidas pelo processo

de ruptura do anel aromático. Os sinais em $m/z = 301$ e $m/z = 318$ sugerem a ocorrência de sucessivas hidroxilações na estrutura do corante.

Já na análise após 2 h da reação a intensidade dos picos continuou diminuindo, mostrando a ocorrência de reações de desmetilação e hidroxilação da molécula de AM seguida pelo processo de ruptura do anel. Os sinais $m/z = 301$ e $m/z = 318$, sugerem sucessivas hidroxilações. Esses resultados indicam que os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) são gerados diretamente durante o processo de fotocatalise e se incorporam à estrutura do azul de metileno, promovendo sua oxidação^{77,99}.

Comparando os resultados obtidos para os dois sistemas catalíticos, PBAT/S₂ e PBAT/S₂/TPS, observou-se que ambos foram eficazes na degradação do azul de metileno, evidenciada pela redução significativa do pico em $m/z = 284$ e pelo surgimento de novos picos associados aos intermediários de degradação. No entanto, o sistema PBAT/S₂/TPS apresentou um perfil mais diversificado de intermediários, como demonstrado pelos picos adicionais em $m/z = 371, 357, 327, 313, 301$ e 318 , indicando maior ocorrência de reações de hidroxilação e desmetilação. Esse comportamento sugere que a adição de TPS ao sistema catalítico proporcionou maior geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), promovendo degradação mais avançada e acelerada do azul de metileno, incluindo a ruptura do anel aromático. Dessa forma, a inclusão de TPS no sistema catalítico pode ser considerada um fator determinante para aumentar a eficiência e profundidade do processo de degradação fotocatalítica.

Um outro ponto a ser considerado é que os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) formados no meio podem degradar moléculas próximas, mesmo sem a necessidade de estas estarem adsorvidas na superfície do catalisador. Contudo, é importante destacar que esses os processos de adsorção e fotocatalise podem coexistir, dificultando a separação clara entre os mecanismos envolvidos. Além disso, na fotocatalise heterogênea, é possível que o analito seja inicialmente adsorvido e acumulado na superfície do catalisador, permitindo que os radicais hidroxila formados posteriormente promovam sua degradação. Esses processos envolvem fenômenos complexos em nível molecular, e uma análise detalhada é fundamental para esclarecer os mecanismos predominantes, permitindo uma interpretação mais precisa dos resultados experimentais e da eficiência catalítica.

3.4 Estudo do intumescimento

A medida do intumescimento foi avaliada a partir da análise da massa após permanência do material por 3h em água. Na Tabela 16 apresenta a fotografia dos filamentos de

PBAT/S₂/TPS (75:5:20) após o ensaio de intumescimento e na Tabela 17 estão descritos os valores das massas encontradas após o ensaio.

Tabela 16. Fotografias dos filamentos PBAT/S₂/TPS (75:5:20) em triplicada durante o ensaio de intumescimento.

Tempo (min)	Materiais	
	PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20)	PBAT/S ₂ (95:5)
0		
180		

Tabela 17. Tabela dos valores encontrados dos filamentos PBAT/S₂/TPS (75:5:20) em triplicada durante o ensaio de intumescimento.

Material	Massa inicial (mg)	Massa após 1h (mg)	Massa após 2h (mg)	Massa após 3h (mg)	Massa final (mg)	Grau de intumescimento (%)
PBAT/S ₂ /TPS (75:5:20)	22,8	23,1	23,2	23,2	23,8	3,92
PBAT/S ₂ (95:5)	26,8	26,9	26,9	26,9	26,9	0,49

O filamento de PBAT/S₂ (95:5) apresentou um grau de intumescimento de 0,49%, valor relativamente pequeno e assim mantendo suas dimensões e massa estáveis na escala avaliada. Com a adição de TPS, foi observada uma diferença no grau de intumescimento do composto PBAT/S₂/TPS (75:5:20), alcançando variação de massa 3,92%, nas análises realizadas. A adição de TPS promoveu um aumento na hidrofobicidade em comparação ao material contendo somente PBAT. Contudo, a proporção de PBAT (hidrofóbico) é maior que a de TPS (hidrofílico) o que pode limitar a absorção de água no composto como um todo, equilibrando a tendência ao intumescimento.

Outro ponto relevante refere-se à disponibilidade dos grupos hidrofílicos na estrutura do TPS para interagir com moléculas de água. Segundo Hoffman *et al.*, quando um material começa a absorver água, os grupos hidrofílicos mais polares são inicialmente hidratados, estabelecendo interações diretas com as moléculas de água. Posteriormente, grupos menos polares também podem interagir com as moléculas de água. Os grupos polares do amido também podem estar envolvidos em interações com as hidroxilas do S₂, do glicerol ou com grupos polares do próprio PBAT e menos disponíveis para interagir com a água e com azul de metileno.

O intumescimento observado no material PBAT/S₂/TPS pode ter promovido o surgimento de microambientes hidratados na superfície e no interior da matriz polimérica. Esses microambientes provavelmente facilitaram a interação inicial entre o azul de metileno e os grupos hidrofílicos disponíveis no material, favorecendo tanto a absorção quanto a difusão do corante em direção aos sítios catalíticos ativos. Essa maior acessibilidade aos sítios catalíticos pode ter desempenhado um papel importante na eficiência do processo de degradação fotocatalítica, conforme evidenciado pelos resultados de ESI-MS.

4 CONCLUSÃO

Este estudo produziu com sucesso filmes PBAT/TPS/S₂ usando a extrusão. A análise TGA e DTG revelou que o polímero TPS estava incorporado a matriz polimérica do PBAT e o resultados do DSC e FTIR mostraram que o uso dessa matriz não alterou as propriedades do material. Os parâmetros não mostraram que o teor de amido modificado na blenda teve alterações das propriedades mecânicas do PBAT. O teste mostrou que o intumescimento somente da amostra de PBAT foi de 0,49% e com a adição de TPS teve um aumento sendo de 3,92%, mas ainda mantendo estabilidade dimensional e a integridade estrutural do material.

A presença de TPS nos filmes os tornou hidrofóbicos, aumento da capacidade de adsorção do material. A incorporação do TPS promoveu aumento da adsorção do corante quando comparado aos demais sistemas catalíticos, porém a remoção do corante foi semelhante ao sistema correlato sem TPS. O sistema PBAT/S₂/TPS _S₂ (95:5:20), onde se utilizou 20% de TPS na matriz polimérica de PBAT se obteve resultados parecidos com o sistema PBAT/S₂ _S₂ (95:5), onde se teve ~ 83 e 80% de remoção de azul de metileno, respectivamente.

Os resultados mostram um aumento na eficiência do processo catalítico após a dispersão do catalisador na superfície, independente da composição da matriz polimérica. A vantagem da adição de TPS no PBAT está relacionada à redução no custo da matriz polimérica. Além disso, o teste de reuso se torna promissor para a reutilização das placas, a estabilidade do compósito foi observada após a reutilização do sistema PBAT/S₂ _S₂ (95:5) por três ciclos sucessivos de reuso tendo uma remoção de 60% de azul de metileno no terceiro ciclo.

A acessibilidade em conjunto com as boas propriedades mecânicas torna interessante a adição de TPS no processo de preparação dos filmes de PBAT/TPS, tornando este compósito muito interessante como um material promissor alinhado às novas tendências em cuidados ambientais. Posto isso, conclui-se que os resultados apresentados neste trabalho também contribuem de maneira inédita para explicar a atuação de uma matriz polimérica TPS/PBAT no processo de oxidação do corante azul de metileno por fotocatalise.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Balakrishnan A, Appunni S, Chinthala M, et al. Biopolymer-supported TiO₂ as a sustainable photocatalyst for wastewater treatment: a review. *Environmental Chemistry Letters* 2022; 20: 3071–3098.
2. Hojjati-Najafabadi A, Mansoorianfar M, Liang T, et al. A review on magnetic sensors for monitoring of hazardous pollutants in water resources. *Science of the Total Environment*; 824. Epub ahead of print 10 June 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153844.
3. *DEGRADAÇÃO REDUTIVA DE AZO-CORANTES UTILIZANDO-SE FERRO METÁLICO REDUCTIVE DEGRADATION OF AZO-DYES BY METALLIC IRON* CLÁUDIO LIMA DE SOUZA.
4. Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*; 717. Epub ahead of print 15 May 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
5. Catanho M, Roger G, Malpass P, et al. *AValiação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis*. 2006.
6. Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment* 2011; 409: 4141–4166.
7. Da PB, Sales P, De Fotocatalisador D, et al. *E MICROFOTORREATOR TUBULAR IRRADIADO ATRAVÉS DE UMA FACE*. 2010.
8. Rauf MA, Ashraf SS. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* 2009; 151: 10–18.
9. Tian D, Zhou H, Zhang H, et al. Heterogeneous photocatalyst-driven persulfate activation process under visible light irradiation: From basic catalyst design principles to novel enhancement strategies. *Chemical Engineering Journal*; 428. Epub ahead of print 15 January 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131166.
10. Akerdi AG, Bahrami SH. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering*; 7. Epub ahead of print 1 October 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103283.
11. Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* 2011; 277: 1–14.
 12. De Doutorado T. *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE HZSM-5 MODIFICADA POR METAIS PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA*. 2014.
 13. Joseph A, Vijayanandan A. Review on support materials used for immobilization of nano-photocatalysts for water treatment applications. *Inorganica Chimica Acta*; 545. Epub ahead of print 24 January 2023. DOI: 10.1016/j.ica.2022.121284.
 14. Borges SS, Xavier LPS, Da Silva AC, et al. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. *Quim Nova* 2016; 39: 836–844.
 15. Rodrigues Oviedo L, Pâmela &, Muraro CL, et al. Synthesis and characterization of nanozeolite from (agro)industrial waste for application in heterogeneous photocatalysis. DOI: 10.1007/s11356-021-15815-0/Published.
 16. Luckachan GE, Pillai CKS. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ* 2011; 19: 637–676.
 17. Ainali NM, Kalaronis D, Evgenidou E, et al. Insights into Biodegradable Polymer-Supported Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Remediation. *Macromol* 2021; 1: 201–233.
 18. Ferreira HS, Do M, Rangel C. *NANOTECNOLOGIA: ASPECTOS GERAIS E POTENCIAL DE APLICAÇÃO EM CATÁLISE*. 1860.
 19. Wei ZQ, Hou S, Lin X, et al. Unexpected Boosted Solar Water Oxidation by Nonconjugated Polymer-Mediated Tandem Charge Transfer. *J Am Chem Soc* 2020; 142: 21899–21912.
 20. Houas A, Lachheb H, Ksibi M, et al. *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*. 2001.

21. Ferreira F V, Cividanes LS, Gouveia RF, et al. An overview on properties and applications of poly (butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. *Polym Eng Sci* 2019; 59: E7–E15.
22. Dhas PGTN, Gulyas H, Otterpohl R. Impact of Powdered Activated Carbon and Anion Exchange Resin on Photocatalytic Treatment of Textile Wastewater. *J Environ Prot (Irvine, Calif)* 2015; 06: 191–203.
23. Cunha DGF, Calijuri M do C, Lamparelli MC, et al. Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005-2009). *Engenharia Sanitária e Ambiental* 2013; 18: 159–168.
24. Natarajan S, Bajaj HC, Tayade RJ. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences (China)* 2018; 65: 201–222.
25. Kant R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat Sci (Irvine)* 2012; 04: 22–26.
26. Rammohan G, Nadagouda MN. *Send Orders for Reprints to reprints@benthamscience.net Green Photocatalysis for Degradation of Organic Contaminants: A Review*. 2013.
27. Crini G, Torri G, Lichtfouse E, et al. Dye removal by biosorption using cross-linked chitosan-based hydrogels. *Environmental Chemistry Letters* 2019; 17: 1645–1666.
28. Benkhaya S, Harfi S El, Harfi A El. *Classifications, properties and applications of textile dyes: A review*. 2017.
29. Selvaraj V, Swarna Karthika T, Mansiya C, et al. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *Journal of Molecular Structure*; 1224. Epub ahead of print 15 January 2021. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129195.
30. Pang YL, Abdullah AZ. Current status of textile industry wastewater management and research progress in malaysia: A review. *Clean - Soil, Air, Water* 2013; 41: 751–764.
31. Ramesh M, Muthuraman A. Flavoring and Coloring Agents: Health Risks and Potential Problems. In: *Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes*. Elsevier, 2018, pp. 1–28.

32. Stoppe ACR, Faiad JC, Cunha LMP, et al. *REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE COCO VERDE E CARVÃO ATIVADO*, <https://proceedings.science/p/114601>.
33. Lima A, Gracetto A, Biondo CEG, et al. *EFEITO DO SOLVENTE SOBRE AS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DO AZUL DE METILENO*.
34. Oliveira SP, Silva WLL da, Viana RR. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica* 2013; 59: 338–344.
35. Professor G, Singh Co-Guide SK, Albino Kumar P. *Design and Performance Evaluation of Functionalized Polymer Packed Continuous Reactor for Treating Industrial Dye, Methylene Blue*. 2014.
36. Uma Revisão do Uso de Processos Oxidativos Avançados para Descoloração de Águas Residuais de Efluentes.
37. Skorb E V., Ustinovich EA, Kulak AI, et al. Photocatalytic activity of TiO₂:In₂O₃ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *J Photochem Photobiol A Chem* 2008; 193: 97–102.
38. Szliszka E, Czuba ZP, Domino M, et al. Ethanolic Extract of Propolis (EEP) Enhances the Apoptosis- Inducing Potential of TRAIL in Cancer Cells. *Molecules* 2009; 14: 738–754.
39. Machín A, Cotto M, Ducongé J, et al. Artificial Photosynthesis: Current Advancements and Future Prospects. *Biomimetics*; 8. Epub ahead of print 1 July 2023. DOI: 10.3390/biomimetics8030298.
40. Zhu S, Wang D. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*; 7. Epub ahead of print 6 December 2017. DOI: 10.1002/aenm.201700841.
41. Averkiev A. ‘*Journal of Economics and Social Sciences*’ Charge transfer and heat in photocatalysis, <http://jess.esrae.ru/>.
42. Antonopoulou M. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis for the Treatment of Pharmaceutical Industry Wastewaters: A Review. *Toxics*; 10. Epub ahead of print 1 September 2022. DOI: 10.3390/toxics10090539.
43. Ziolek M. *Niobium-containing catalysts-the state of the art*. 2003.

44. Molinari R, Lavorato C, Argurio P, et al. Overview of photocatalytic membrane reactors in organic synthesis, energy storage and environmental applications. *Catalysts*; 9. Epub ahead of print 1 March 2019. DOI: 10.3390/catal9030239.
45. Guo Z, Liu B, Zhang Q, et al. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. *Chemical Society Reviews* 2014; 43: 3480–3524.
46. Ferreira LEM, Ribeiro RSA, Madriaga VGC, et al. A BRIEF OVERVIEW ON SINGLE-ATOM CATALYSIS: CONCEPTS AND APPLICATIONS. *Quimica Nova* 2022; 45: 194–206.
47. Zhang J, Zhang Y, Lei Y, et al. Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO₂: a HRTEM study. *Catal Sci Technol* 2011; 1: 273–278.
48. Zakria HS, Othman MHD, Kamaludin R, et al. Immobilization techniques of a photocatalyst into and onto a polymer membrane for photocatalytic activity. *RSC Adv* 2021; 11: 6985–7014.
49. Bora L V., Mewada RK. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017; 76: 1393–1421.
50. Al-Mamun MR, Kader S, Islam MS, et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *J Environ Chem Eng* 2019; 7: 103248.
51. Marschall R. Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Adv Funct Mater* 2014; 24: 2421–2440.
52. Qu Y, Duan X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chem Soc Rev* 2013; 42: 2568–2580.
53. Processos oxidativos avançados fundamentos e aplicação ambiental.
54. Kubacka A, Fernández-García M, Colón G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical Reviews* 2012; 112: 1555–1614.
55. Augugliaro V, Litter M, Palmisano L, et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* 2006; 7: 127–144.

56. Aanchal, Barman S, Basu S. Complete removal of endocrine disrupting compound and toxic dye by visible light active porous g-C₃N₄/H-ZSM-5 nanocomposite. *Chemosphere*; 241. Epub ahead of print 1 February 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124981.
57. Gaur N, Dutta D, Singh A, et al. Recent advances in the elimination of persistent organic pollutants by photocatalysis. *Frontiers in Environmental Science*; 10. Epub ahead of print 30 November 2022. DOI: 10.3389/fenvs.2022.872514.
58. Li J, Wu N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review. *Catalysis Science and Technology* 2015; 5: 1360–1384.
59. Cun W, Jincai Z, Xinming W, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts. *Appl Catal B* 2002; 39: 269–279.
60. Venkatesan R, Rajeswari N. TiO₂ nanoparticles/poly (butylene adipate-co-terephthalate) bionanocomposite films for packaging applications. *Polym Adv Technol* 2017; 28: 1699–1706.
61. Wang L, Wei H, Fan Y, et al. One-dimensional CdS/ α -Fe₂O₃ and CdS/Fe₃O₄ heterostructures: epitaxial and nonepitaxial growth and photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009; 113: 14119–14125.
62. Roza G. *Titanium*. The Rosen Publishing Group, Inc, 2008.
63. Chagas P, Oliveira HS, Mambrini R, et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. *Appl Catal A Gen* 2013; 454: 88–92.
64. Modernização no Planalto Central do Brasil mineração e logística no Roteiro da Missão Cruls.
65. Hoshida L. *ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO NIÓBIO SUBMETIDO À IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO EM ALTA TEMPERATURA*, <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3SUF22L>.
66. Heitmann AP, Rocha IC, Pereira IM, et al. Nanoparticles of niobium oxyhydroxide incorporated in different polymers for photocatalytic degradation of dye. *Journal of Polymer Research*; 26. Epub ahead of print 1 July 2019. DOI: 10.1007/s10965-019-1824-3.

67. Heitmann AP, Patrício PSO, Coura IR, et al. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. *Appl Catal B* 2016; 189: 141–150.
68. Likodimos V. Advanced photocatalytic materials. *Materials* 2020; 13: 821.
69. De Andrade F V., De Lima GM, Augusti R, et al. A new material consisting of TiO₂ supported on Nb₂O₅ as photocatalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous medium. *J Environ Chem Eng* 2014; 2: 2352–2358.
70. Yamamoto M, Witt U, Skupin G, et al. Biodegradable aliphatic-aromatic polyesters:“Ecoflex®”. *Biopolymers Online: Biology• Chemistry• Biotechnology• Applications*; 4.
71. Anchieta J, Filho S. *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA*. 2019.
72. Romário Da Silva W. *‘Preparação e aplicações de catalisadores heterogêneos suportados em compósitos nanoestruturados de carbono’*.
73. Enesca A, Cazan C. Polymer Composite-Based Materials with Photocatalytic Applications in Wastewater Organic Pollutant Removal: A Mini Review. *Polymers*; 14. Epub ahead of print 1 August 2022. DOI: 10.3390/polym14163291.
74. Serpone N, Borgarello E, Harris R, et al. Photocatalysis over TiO₂ supported on a glass substrate. *Solar Energy Materials* 1986; 14: 121–127.
75. Geng A, Xu L, Gan L, et al. Using wood flour waste to produce biochar as the support to enhance the visible-light photocatalytic performance of BiOBr for organic and inorganic contaminants removal. *Chemosphere* 2020; 250: 126291.
76. *Biodegradable Polymer-Supported Titanium Dioxide Photocatalysts*.
77. Heitmann AP, Rocha IC, de Souza PP, et al. Photoactivation of a biodegradable polymer (PHB): Generation of radicals for pollutants oxidation. *Catal Today* 2020; 344: 171–175.
78. De Doutorado T, Morais G, Carvalho DE, et al. *UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA/INSTITUTO DE FÍSICA*.
79. Taghizadeh A, Taghizadeh M, Jouyandeh M, et al. Conductive polymers in water treatment: A review. *Journal of Molecular Liquids*; 312. Epub ahead of print 15 August 2020. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113447.
80. Wang L, Fu X, He J, et al. Application Challenges in Fiber and Textile Electronics. *Advanced Materials*; 32. Epub ahead of print 1 February 2020. DOI: 10.1002/adma.201901971.

81. Ibanez JG, Rincón ME, Gutierrez-Granados S, et al. Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors. *Chem Rev* 2018; 118: 4731–4816.
82. Aparecida Da M, Spinacé S, De Paoli MA. *A TECNOLOGIA DA RECICLAGEM DE POLÍMEROS*. 2005.
83. Liu K, Tran H, Feig VR, et al. Biodegradable and stretchable polymeric materials for transient electronic devices. *MRS Bull* 2020; 45: 96–102.
84. Perez Silva L, Freire São Paulo RS. *UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química MODIFICAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE TiO₂ VISANDO A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POLUENTES VIA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA*.
85. Singh S, Mahalingam H, Singh PK. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General* 2013; 462–463: 178–195.
86. Qiu S, Zhou Y, Waterhouse GIN, et al. Optimizing interfacial adhesion in PBAT/PLA nanocomposite for biodegradable packaging films. *Food Chem*; 334. Epub ahead of print 1 January 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127487.
87. Jian J, Xiangbin Z, Xianbo H. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 2020; 3: 19–26.
88. Olivato JB, Marini J, Pollet E, et al. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay. *Carbohydr Polym* 2015; 118: 250–256.
89. González Seligra P, Eloy Moura L, Famá L, et al. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. *Polym Int* 2016; 65: 938–945.
90. Diyana ZN, Jumaidin R, Selamat MZ, et al. Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: A review. *Polymers (Basel)* 2021; 13: 1396.
91. Meng M, Wang S, Xiao M, et al. Recent Progress in Modification and Preparations of the Promising Biodegradable Plastics: Polylactide and Poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Sustainable Polymer & Energy* 2023; 1: 10006.

92. Kaialle C, Nascimento S. *ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO NATURAL EM FILMES DE POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT) PURO E ADITIVADO COM ALECRIM.*
93. Li L, Ji Y, Zhang Q, et al. Structural evolution and phase transition of uniaxially stretched poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) films as revealed by in situ synchrotron radiation small and wide angle X-ray scattering. *CrystEngComm* 2019; 21: 118–127.
94. Grimaud DA, da Silva JBA, Lemos PVF, et al. Effect of Addition of Cross-Linked Starch on the Properties of Degraded PBAT Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films. *Polymers (Basel)* 2023; 15: 3106.
95. Medeiros AR, Lima F da S, Rosenberger AG, et al. Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/Poly (lactic acid) Polymeric Blends Electrospun with TiO₂-R/Fe₃O₄ for Pollutant Photodegradation. *Polymers (Basel)* 2023; 15: 762.
96. Chang C-J, Venkatesan M, Cho C-J, et al. Thermoplastic starch with poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends foamed by supercritical carbon dioxide. *Polymers (Basel)* 2022; 14: 1952.
97. Schlemmer D, Sales MJA, Resck IS. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros* 2010; 20: 6–13.
98. Amido termoplástico.
99. Awais M, Khursheed S, Tehreem R, et al. pH regulated rapid photocatalytic degradation of methylene blue dye via niobium-nitrogen co-doped titanium dioxide nanostructures under sunlight. *Appl Catal A Gen* 2022; 643: 118764.

6 ANEXO

ANEXO A

CURVA ANALÍTICA COM CONCENTRAÇÕES DE AM

Na Figura 31 tem-se a curva de calibração obtida com base na absorbância de cada solução em torno do comprimento de onda de 264 nm por espectrofotometria e na *Tabela 18* suas informações.

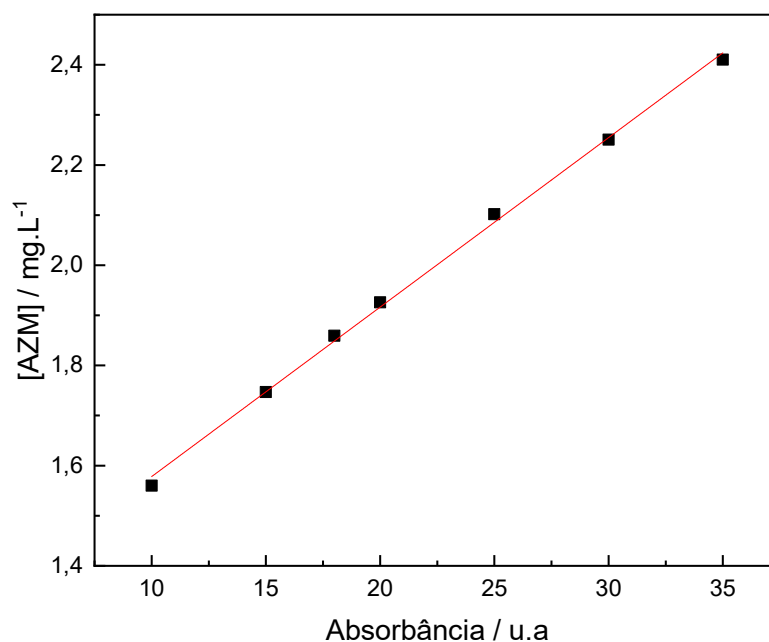


Figura 31. Curva de calibração via UV-Vis para o AM com base na absorbância em 264 nm.

Os testes de remoção do azul de metileno foram acompanhados por meio de espectroscopia UV-Vis, sendo representado pela curva cinética. O período de -60 a 0 minutos corresponde ao tempo de adsorção do corante pelo sistema. Durante esse intervalo, a luz UV permaneceu desativada para evitar a degradação do corante. No tempo 0 minutos da reação a luz foi ligada, iniciando assim a reação fotocatalítica.

Tabela 18. Dados da Curva de calibração do AM.

Equação	$y = a + b \cdot x$
Intercept	$1,23985 \pm 0,01539$
Slope	$0,03383 \pm 6,60649E^{-4}$
R	0,9981