

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**FILMES COMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO-CO-
HIDROXIVALERATO APLICADOS À FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

LUANA ANDREIA SCHWENDLER

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**FILMES COMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO-CO-
HIDROXIVALERATO APLICADOS À FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

LUANA ANDREIA SCHWENDLER

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Filmes compósitos de polihidroxibutirato-co-hidroxicvalerato aplicados à fotocatalise heterogênea*, elaborada por Luana Andreia Schwendler como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Prof^ª. Dr^ª. Liliana Amaral Feris

Prof^ª. Dr^ª. Tiele Caprioli Machado

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos docentes, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Química e da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que trabalham diariamente pela educação pública e de qualidade.

À Capes pelo apoio financeiro.

À minha orientadora, Prof^a Marla Azário Lansarin, pelos ensinamentos, incentivo, apoio e pela excelente supervisão durante a realização deste trabalho.

Aos colegas de LARET, Bianca, Camila, Crissiê, Fernanda, Kevin e Janice pelos ensinamentos, trocas de ideias e momentos de descontração.

Aos meus amigos e à minha família e em especial aos meus pais, Auri e Vanderleni, pelo apoio, compreensão e incentivo.

Enfim, à todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu atingisse este objetivo.

RESUMO

A Fotocatálise Heterogênea é uma das alternativas para o tratamento de águas contaminadas com espécies químicas recalcitrantes e esse processo, usando o fotocatalisador em suspensão, tem sido muito estudado. No entanto, a recuperação das partículas de catalisador após o seu uso onera demasiadamente, constituindo um obstáculo para que seja empregado em larga escala. A imobilização do fotocatalisador é uma possível solução para esse problema e os suportes poliméricos são interessantes devido à versatilidade desses materiais. O presente trabalho tem por objetivo sintetizar filmes compósitos ambientalmente amigáveis, usando uma matriz polimérica e semicondutores, para serem aplicados no tratamento de águas contaminadas por meio da fotocatalise heterogênea. Para isto, um polímero proveniente de fonte renovável e biodegradável foi escolhido, o polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV). Como a grande maioria dos trabalhos previamente publicados emprega clorofórmio para a solubilização do PHBV, investigou-se um solvente mais amigável ambientalmente. Para isso, calcularam-se os parâmetros de solubilidade do PHBV e construiu-se o mapa de solubilidade do polímero, incluindo cinco solventes distintos. Exceto pelo clorofórmio, dentre as substâncias avaliadas experimentalmente (acetato de etila, acetona, ácido acético, butanol), somente o ácido acético glacial foi capaz de solubilizar completamente o PHBV permitindo, simultaneamente, a formação de um filme para posterior aplicação. Na sequência, filmes compósitos de PHBV foram produzidos pela técnica de separação de fases induzida pelo uso de não-solvente (NIPS) utilizando água como não-solvente. Por fim, estudou-se a imobilização dos fotocatalisadores dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e bismutato de sódio (NaBiO_3) em filmes de PHBV. O emprego de compósitos de PHBV/ TiO_2 resultou na degradação, em 90 minutos sob radiação solar e em solução aquosa, de aproximadamente 72% do azul de metileno (concentração inicial de 12 mg L^{-1}) e 18% de fenol (concentração inicial de 50 mg L^{-1}). Além disso, verificou-se que a imersão dos compósitos de PHBV/ TiO_2 em solução de NaOH aumenta a sua hidrofiliabilidade e os torna negativamente carregados. Quando mantidos sob radiação visível durante 90 minutos, compósitos de PHBV/ NaBiO_3 , preparados por deposição do semicondutor, degradaram cerca de 80% do azul de metileno (12 mg L^{-1}) e 42% do fenol (50 mg L^{-1}). Os resultados demonstram a potencial aplicabilidade dos compósitos para o tratamento de águas por meio da fotocatalise heterogênea.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, compósitos poliméricos, biopolímero

ABSTRACT

Heterogeneous Photocatalysis is one of the alternatives for the treatment of contaminated water containing recalcitrant species and this process, using the photocatalyst in suspension, has been extensively studied. However, the recovery of catalyst particles after their use is too burdensome, constituting an obstacle to its use on a large scale. Photocatalyst immobilization is a possible solution to this problem and polymeric supports are an interesting alternative due to the versatility of these materials. This work aims to synthesize environmentally friendly composite films, using a polymer matrix and semiconductors, to be applied in the treatment of contaminated water through heterogeneous photocatalysis. Thus, a polymer from a renewable and biodegradable source was chosen, the poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV). Since most of the published works employ chloroform to solubilize PHBV, a more environmentally-friendly solvent was investigated. Thus, the solubility parameters of PHBV were calculated and the solubility map of the polymer was constructed including five different solvents. Except for chloroform, among the substances experimentally evaluated (ethyl acetate, acetone, acetic acid, butanol), only glacial acetic acid was able to completely solubilize the PHBV, simultaneously allowing the formation of a film for subsequent application. Next, composite films of PHBV were produced by the non-solvent induced phase separation technique (NIPS) using water as a non-solvent. Finally, the immobilization of titanium dioxide (TiO_2), zinc oxide (ZnO), and sodium bismuthate (NaBiO_3) photocatalysts in PHBV films was studied. The use of PHBV/ TiO_2 composites resulted in the degradation, in 90 minutes under solar radiation and in aqueous solution, of approximately 72% of methylene blue (initial concentration of 12 mg L^{-1}) and 18% of phenol (initial concentration of 50 mg L^{-1}). Furthermore, it was found that immersion of PHBV/ TiO_2 composites in NaOH solution increases their hydrophilicity and makes them negatively charged. When kept under visible radiation for 90 minutes, PHBV/ NaBiO_3 composites, prepared by semiconductor deposition, degraded about 80% of the methylene blue (12 mg L^{-1}) and 42% of the phenol (50 mg L^{-1}). The results demonstrate the potential applicability of these composites for water treatment through heterogeneous photocatalysis.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, polymeric composites, biopolymer

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Excitação de uma partícula de catalisador sob irradiação de luz.....	19
Figura 2.2 - Estrutura química do PHBV.....	23
Figura 2.3 - Mapa de solubilidade do Polihidroxibutirato.....	25
Figura 2.4 - Morfologias originadas por diferentes processos de separação de fases.....	28
Figura 2.5 - Etapas do método de inversão de fases e imersão em banho de não-solvente.....	28
Figura 2.6 - Estrutura química do corante AM.....	34
Figura 2.7 - Estrutura química de a) RZ; b) RF.....	34
Figura 3.1 - Etapas de preparação dos compósitos de TiO ₂	39
Figura 3.2 - Ilustração das etapas de preparação de compósitos de PHBV/NaBiO ₃ por deposição.....	40
Figura 3.3 - Aparato onde foram realizados os experimentos fotocatalíticos.....	44
Figura 3.4 - Esquema da preparação de amostras para detecção de fenol pelo método colorimétrico.....	45
Figura 4.1 – Mapa de solubilidade para o PHBV, obtido a partir dos parâmetros de solubilidade calculados do polímero.....	49
Figura 4.2 - Adsorção de AM por compósitos de PHBV/TiO ₂ (TiO ₂ _ini) tratado com diferentes concentrações de NaOH.....	52
Figura 4.3 - Efeito qualitativo do tratamento alcalino no filme compósitos de TiO ₂ _ini quanto à hidroflicidade superficial.....	53
Figura 4.4 - Difractogramas de Raios -X de (a) filme de PHBV, (b) filme compósito TiO ₂ _ini sem tratamento, (c) filme compósito TiO ₂ _ini tratado e (d) fotocatalisador TiO ₂ .	
Figura 4.5 - Micrografias em ampliação de 2000 X de filme compósito TiO ₂ _ini a) sem tratamento alcalino b) tratados com NaOH.....	53
Figura 4.6 - Curvas de análise termogravimétrica do filme de PHBV e filmes compósitos TiO ₂ _ini não tratados e tratados com NaOH. (a) Perda de massa e (b) Derivada da perda de massa.....	55
Figura 4.7 - Espectros Infravermelho com transformada de Fourier filmes compósitos TiO ₂ _ini.....	55
Figura 4.8 - Ampliação do Espectros Infravermelho com Transformada de Fourier, detalhando (a) a hidrólise de agrupamentos carbonila (b) a formação de ligações carboxílicas e (c) a formação de agrupamentos hidroxila na superfície dos compósitos	

tratados. As linhas pretas correspondem aos compósitos sem tratamento alcalino e as linhas azuis aos compósitos TiO ₂ _ini tratados.....	56
Figura 4.9 - Determinação do pH _{pcz} para polímero e filme compósito TiO ₂ _ini com e sem tratamento alcalino.....	57
Figura 4.10 - Efeito da concentração de PHBV na solução de preparo na atividade fotocatalítica de compósitos de PHBV/TiO ₂ , com diferentes frações mássicas de catalisador. Condições da reação fotocatalítica: 100 mL de AM 12 mg L ⁻¹ , compósitos de 20 cm ² , lâmpada de simulação solar.....	58
Figura 4.11 - Micrografias de compósitos de PHBV/TiO ₂ com concentração volumétrica de polímero de 0,15 g mL ⁻¹ e diferentes frações mássicas de TiO ₂	59
Figura 4.12 - Resultados de degradação fotocatalítica de 100 mL de solução AM, 12 mg L ⁻¹ por compósitos de PHBV/TiO ₂ contendo diferentes frações mássicas de semicondutor sob radiação solar (5,5 mW cm ⁻²)	60
Figura 4.13 - Atividade fotocatalítica de compósitos contendo diferentes quantidades de TiO ₂ tratados e não-tratados alcalinamente. Molécula-alvo: 100 mL de AM 12 mg L ⁻¹ ..	61
Figura 4.14 - Ensaio fotocatalítico de reuso dos compósitos TiO ₂ _Opt tratados na degradação de 100 mL de AM 12 mg L ⁻¹ sob lâmpada solar.....	62
Figura 4.15 - Ensaios de degradação fotocatalítica do corante AM contendo agentes sequestrantes. Concentração e volume iniciais de AM: 12 mg L ⁻¹ e 100 mL, respectivamente.....	63
Figura 4.16 - Degradação fotocatalítica de fenol sob iluminação de lâmpada de simulação solar. Concentração inicial de fenol 50 mg L ⁻¹ , volume inicial 100 mL e pH natural da solução (~ 6,5).....	65
Figura 4.17 - Ensaios de reuso do compósito TiO ₂ _Opt não tratado na degradação fotocatalítica de fenol. Concentração e volume iniciais da solução de fenol: 50 mg L ⁻¹ e 100 mL, respectivamente.....	66
Figura 4.18 - Microscopias de compósitos TiO ₂ _Opt antes e após 5 reações fotocatalíticas de degradação de fenol em diferentes ampliações. (a) antes da reação, 2.000X; (b) antes da reação, 10.000X; (c) após 5 reações, 2.000X e (d) após 5 reações, 10.000X.....	66
Figura 4.19 - Espectros de transformada de Fourier de compósitos TiO ₂ _Opt após uma e 5 reações de degradação fotocatalítica do fenol.....	67
Figura 4.20 - Difractogramas de raios -X de compósitos TiO ₂ _Opt (a) antes e (b) após 5 reações de degradação de fenol.....	68
Figura 4.21 - Comparação entre a atividade fotocatalítica de filme de PHBV, compósitos de PHBV e ZnO preparados por mistura e deposição e o TiO ₂ _Opt. Massa de ZnO adicionada aos compósitos por deposição: 1g. Área do compósito exposta à radiação 20 cm ² . Molécula alvo: AM, 12 mg L ⁻¹ . Volume inicial: 100 mL.....	69

Figura 4.22 - Microscopias eletrônicas de varredura de compósitos de PHBV/ZnO em diferentes ampliações preparados por deposição e por mistura no polímero.....	70
Figura 4.23 - Curvas de TGA de compósitos de PHBV/ZnO preparados por mistura na matriz polimérica e por deposição.....	71
Figura 4.24 - Curvas de variação da massa de compósitos de PHBV/ZnO preparados por mistura na matriz polimérica e por deposição.....	71
Figura 4.25 - Espectros de transformada de Fourier de compósitos de PHBV/ZnO preparados por (a) mistura no polímero e (b) deposição.....	72
Figura 4.26 - Difratoograma de raios X de compósitos de PHBV/ZnO preparados por (a) mistura na matriz polimérica e (b) deposição do semiconductor. Difratoograma de ZnO em pó mostrado no canto superior direito.....	73
Figura 4.27 - Micrografias em diferentes ampliações de compósitos de PHBV/NaBiO ₃ preparados por mistura na matriz polimérica contendo diferentes quantidade de NaBiO ₃	74
Figura 4.28 - Difratoogramas de raios-X de (a) NaBiO ₃ em pó, (b) filme de PHBV e (c) compósito de NaBiO ₃ preparado por mistura na matriz polimérica.....	75
Figura 4.29 - Variação da coloração de solução de NaBiO ₃ em ácido acético (0,1 g mL ⁻¹) mantida sob agitação magnética e aquecida a 75°C.....	76
Figura 4.30 - Difratoogramas de raios-X de (a) NaBiO ₃ em pó e (b) sólido obtido a partir da agitação de NaBiO ₃ em ácido acético aquecido a 75°C durante 3 horas.....	77
Figura 4.31 - Curvas de TGA de compósitos de PHBV/NaBiO ₃ preparados por mistura na matriz polimérica.....	77
Figura 4.32 - Curvas de espectroscopia de transformada de Fourier de (a) filme de PHBV e (b) compósito de PHBV/NaBiO ₃ preparado por mistura na matriz polimérica.....	78
Figura 4.33 - Micrografias de compósitos de PHBV/NaBiO ₃ preparados por deposição do fotocatalisador em ampliação de 100X e 2.000X.....	79
Figura 4.34 - Curvas de espectroscopia de transformada de Fourier de compósitos PHBV/NaBiO ₃ preparados por mistura no polímero e por deposição.....	79
Figura 4.35 - Curvas de TGA de compósitos de PHBV/NaBiO ₃ preparados por deposição do semiconductor.....	80
Figura 4.36 - Resultados de degradação fotocatalítica de 100 mL de solução de AM sob radiação visível em compósitos de PHBV/NaBiO ₃ preparados por deposição do semiconductor.....	81
Figura 4.37 - Degradação fotocatalítica de fenol sob radiação visível. Comparação dos resultados de fotólise, filme de PHBV, compósito de PHBV/NaBiO ₃ por deposição e o	

fotocatalisador NaBiO₃ slurry. Volume e concentração inicial de fenol: 100 mL e 50 mg L⁻¹, respectivamente.....83

Figura 4.38 - Ensaio de reuso dos compósitos de PHBV/NaBiO₃ por deposição na degradação fotocatalítica de 100 mL e solução de fenol 50 mg L⁻¹ sob radiação visível...84

Figura 4.39 - Comparação entre os resultados de degradação fotocatalítica de 100 mL de AM 12 mg L⁻¹ para os diferentes compósitos desenvolvidos neste trabalho. Ensaio sob radiação solar para compósitos contendo TiO₂ e ZnO e sob radiação visível para amostras com NaBiO₃.....85

Figura 4.40 - Comparação entre os resultados de degradação fotocatalítica de 100 mL de fenol 50 mg L⁻¹ utilizando TiO₂_Opt, compósitos de NaBiO₃ por deposição e filmes de PHBV. Ensaio sob radiação solar para compósitos TiO₂_Opt e sob radiação visível para amostras com NaBiO₃ por deposição.....86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação relativa dos solventes utilizados nesse trabalho de acordo com o guia de seleção GSK.....	26
Tabela 2.2 - Relação dos compósitos que utilizam PHAs como matriz polimérica para a imobilização de fotocatalisadores e aplicação em fotocatalise heterogênea.	33
Tabela 3.1 - Lista de reagentes utilizados nesse trabalho.....	36
Tabela 3.2 - Lista dos equipamentos utilizados no trabalho.....	37
Tabela 3.3 - Agentes sequestradores empregados neste trabalho.....	47
Tabela 4.1 - Ensaio de solubilização do PHBV para diferentes solventes (Concentração mássica de PHBV: 0.02 g mL ⁻¹).....	49
Tabela 4.2 - Resultados de análise de área superficial para compósitos de PHBV/TiO ₂ ...	60
Tabela 4.3 - Adsorção do corante AM prévia ao ensaio fotocatalítico em compósitos sem e com tratamento alcalino. Concentração inicial e volume da solução de AM: 12 mg L ⁻¹ e 100 mL, respectivamente.....	61
Tabela 4.4 - Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica de AM e RZ em compósitos TiO ₂ _Opt sem e com tratamento alcalino.....	64
Tabela 4.5 - Adsorção de solução de corante AM durante tempo de escuro em ensaios utilizando compósitos de PHBV/NaBiO ₃ por deposição.....	81
Tabela 4.6 - Variação da massa de compósitos de NaBiO ₃ por deposição após sucessivos ensaios de reuso na degradação de 100 mL do corante AM 12 mg L ⁻¹ sob radiação visível.....	82
Tabela 4.7 - Variação da massa de compósitos de NaBiO ₃ por deposição após ensaios de reuso na degradação sob radiação visível de 100 mL solução de fenol 50 mg L ⁻¹	84
Tabela A1 - Unidades repetitivas de cada um dos grupos constituintes do PHBV 18,25 mol %.....	98
Tabela A2 - Funções molares para os grupos constituintes do PHBV pelo método de Hoftyzer-Van Krevelen.....	99
Tabela A3 - Funções molares para estimação dos parâmetros de solubilidade pelo método de Hoy.....	100
Tabela A4 - Parâmetros de solubilidade para o PHBV obtidos pelos métodos de Hoftyzer-Van Krevelen e Hoy e a média de ambos os resultados.....	101

LISTA DE ABRIVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
Cpol	Concentração mássica de polímero
DRX	Difração de raios-X
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
Eg	Energia de <i>band gap</i>
EIPS	Separação de fases induzida por evaporação
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier
GSK	GlaxoSmithKline
HV	Hidroxivalerato
k_{obs}	Constante de taxa de reação observada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIPS	Separação de fases induzida por não-solvente
pcz	Ponto de carga zero
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PHBHHx	Poli (hidroxibutirato-co-hidroxihexanoato)
PHBV	Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato
RF	Resofurina
RZ	Resazurina
TGA	Análise termogravimétrica
TiO ₂ _Opt	Compósito otimizado de PHBV/TiO ₂
TIPS	Separação de fases induzida por temperatura
VIPS	Separação de fases induzida por vapor
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Fotocatálise heterogênea.....	19
2.2 Fotocatalisadores	20
2.2.1 Fotocatalisadores ativos no UV	20
2.2.2 Fotocatalisadores de Bismuto.....	21
2.3 Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato.....	22
2.4 Compósitos poliméricos de semicondutores	26
2.5 Modificação superficial de polímeros	29
2.6 Compósitos poliméricos aplicados à fotocatalise heterogênea.....	31
2.7 Informações gerais sobre as espécies químicas utilizadas no trabalho	34
2.7.1 Azul de metileno.....	34
2.7.2 Resazurina	34
2.7.3 Fenol.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Reagentes, Materiais e Equipamentos	36
3.2 Ensaio preliminar.....	37
3.2.1 Natureza do solvente	37
3.2.2 Técnica de preparação dos filmes.....	38
3.2.3 Adição de agente porogênico	38
3.3 Método de preparação dos compósitos poliméricos.....	39
3.3.1 Compósitos de PHBV/TiO ₂	39
3.3.2 Compósitos de PHBV/ZnO	40
3.3.3 Compósitos de PHBV/NaBiO ₃	41
3.3.4 Investigação de mudança estrutural no NaBiO ₃	41
3.4 Tratamento superficial.....	42
3.5 Caracterização dos compósitos.....	42
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura	42
3.5.2 Difração de raios X.....	42
3.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	42
3.5.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	42
3.5.5 Área superficial específica.....	43

3.6	Ensaio fotocatalítico	43
3.6.1	Realização dos experimentos fotocatalíticos	44
3.7	Ensaio para determinar o tempo de escuro	46
3.8	Ensaio de fotólise	46
3.9	Ensaio com o fotocatalisador em suspensão	46
3.10	Ensaio de reuso	46
3.11	Ensaio com agentes sequestrantes	47
3.12	Determinação do ponto de carga zero (pcz)	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Ensaio preliminar	48
4.1.1	Solubilização do polímero	48
4.1.2	Metodologia de preparo dos filmes	50
4.1.3	Espessura do filme	50
4.1.4	Concentração mássica de polímero na solução de preparo (C_{pol})	50
4.1.5	Agente porogênico	51
4.2	Compósitos de PHBV/TiO ₂	51
4.2.1	Efeito do tratamento alcalino	52
4.2.2	Concentração de polímero na solução de preparo do filme (C_{pol})	57
4.2.3	Efeito da fração mássica de catalisador no compósito	58
4.2.4	Reuso dos compósitos tratados na degradação de AM	62
4.2.5	Investigação preliminar do mecanismo da reação	62
4.2.6	Efetividade do tratamento alcalino para diferentes contaminantes	63
4.2.7	Degradação fotocatalítica de fenol	64
4.3	Compósitos de PHBV/ZnO	68
4.4	Compósitos de PHBV/NaBiO ₃	73
4.4.1	Compósitos de PHBV/NaBiO ₃ por mistura na matriz polimérica	73
	Investigação de mudança estrutural de NaBiO ₃ em meio ácido	76
4.4.2	Compósitos de PHBV/NaBiO ₃ por deposição	78
4.5	Comparando os diferentes materiais	84
	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	87
5.	REFERÊNCIAS	89
	APENDICE A – ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DO PHBV	98
	APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS	102
B1.	Degradação de azul de metileno 12 mg L ⁻¹ sob radiação solar	102

B2. Degradação de fenol 50 mg L ⁻¹ sob radiação solar.....	103
B3. Degradação de azul de metileno 12 mg L ⁻¹ sob radiação visível.....	104
B4. Degradação de fenol 50 mg L ⁻¹ sob radiação visível.....	104

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda de recursos naturais motivada, principalmente, pela industrialização e aumento da população tem causado sérios danos ao planeta. Estima-se que seriam necessários 1,7 planetas Terra para suprir a necessidade anual de recursos da população mundial. Desta forma, é imperativa a busca por tecnologias renováveis e que minimizem o impacto ambiental (GLOBAL FOOTPRINT NETWORK, 2021).

O termo “química verde” surgiu no início da década de 1990 como um conjunto de princípios a serem considerados no desenvolvimento de produtos e processos químicos. Dentre os princípios da química verde estão: a prevenção da geração de resíduo, o favorecimento do uso de substâncias químicas menos nocivas, o uso de matérias-primas renováveis, o desenvolvimento de processos energeticamente eficientes, a utilização de catalisadores para promover reações mais seletivas e o desenvolvimento de produtos que não persistam no meio ambiente (ANASTAS; EGHBALI, 2010).

A fotocatalise heterogênea emergiu como uma tecnologia verde (HERRMANN *et al.*, 2007). O processo pode ser aplicado em áreas diversas como na produção de combustíveis, síntese de compostos com alta seletividade, superfícies autolimpantes e na degradação de poluentes orgânicos e recalcitrantes, utilizando condições brandas de operação (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Os fotocatalisadores mais amplamente estudados são dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO). No entanto, estes semicondutores apresentam energias de band gap superiores a 3 eV, sendo ativos somente sob radiação ultravioleta (QI *et al.*, 2017; ZHANG, *et al.*, 2018).

As pesquisas estão sendo direcionadas ao desenvolvimento de semicondutores com apropriada atividade fotocatalítica e que sejam ativos sob radiação visível (HONG E CHEN, 2014). Neste sentido, fotocatalisadores à base de bismuto tem se mostrado uma promissora alternativa (MENG; ZHANG, 2016; ZHANG, L. *et al.*, 2020). Dentre eles, o bismutato de sódio, um óxido comercialmente disponível, foi previamente empregado em suspensão na degradação de corantes (KAKO *et al.*, 2007; YU *et al.*, 2009) e fenóis (DING *et al.*, 2016; TAKEI *et al.*, 2017) sob radiação visível, com excelentes resultados.

Em reações fotocatalíticas em que o semicondutor se encontra em suspensão, (*slurry*), tem-se a necessidade de recuperação das partículas de fotocatalisador do meio

reacional. As operações unitárias necessárias para recuperação e regeneração do semicondutor possuem alto custo e podem limitar a aplicação da tecnologia (GOUTHAM *et al.*, 2019). A imobilização do fotocatalisador em suportes pode ser uma solução para esse problema. Dentre os inúmeros materiais previamente estudados como suporte para fotocatalisadores, matrizes poliméricas apresentam potencial aplicação devido à sua versatilidade (HONG E CHEN, 2014). Compósitos poliméricos de semicondutores podem ser preparados por diferentes métodos, visando a obtenção de um material com as características desejáveis.

No entanto, a maioria dos trabalhos utiliza polímeros oriundos do petróleo como suporte para o semicondutor. Visto que a produção de compósitos de plásticos petroquímicos e semicondutores pode acarretar futuros problemas com a disposição do material após o uso, esta pesquisa propõe a utilização de um polímero biodegradável como suporte para o fotocatalisador. O polihidroxibutirato-co-hidroxicvalerato (PHBV) é um polímero sintetizado por bactérias, biocompatível e biodegradável (LUIZA *et al.*, 2019). Por apresentar propriedades físicas similares ao polipropileno, o PHBV é um potencial substituto aos plásticos provenientes do petróleo (RIVERA-BRISO; SERRANO-AROCA, 2018).

O presente trabalho tem por objetivo sintetizar filmes compósitos ambientalmente amigáveis, usando uma matriz polimérica como suporte para o fotocatalisador, para serem aplicados no tratamento de águas contaminadas por meio da fotocatalise heterogênea. A concepção dos compósitos foi baseada nos princípios da química verde. Para isto, solventes alternativos aos halogenados foram estudados quanto à síntese de filmes de PHBV, visando a substituição de substâncias nocivas à saúde e ao meio ambiente.

Compósitos de PHBV e três diferentes semicondutores comerciais foram preparados: dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e bismutato de sódio (NaBiO_3). A influência de diferentes parâmetros na morfologia, propriedades e atividade fotocatalítica dos compósitos serão avaliados quanto à degradação de poluentes em meio aquoso.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura contendo os principais aspectos sobre fotocatalise heterogênea, semicondutores e preparação de compósitos poliméricos. O Capítulo 3 é dedicado à

descrição da metodologia de obtenção dos compósitos e realização dos ensaios fotocatalíticos. O Capítulo 4 trata da discussão dos resultados obtidos neste trabalho, bem como a caracterização dos compósitos sintetizados. E, por último, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e sugestões para a continuidade da pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

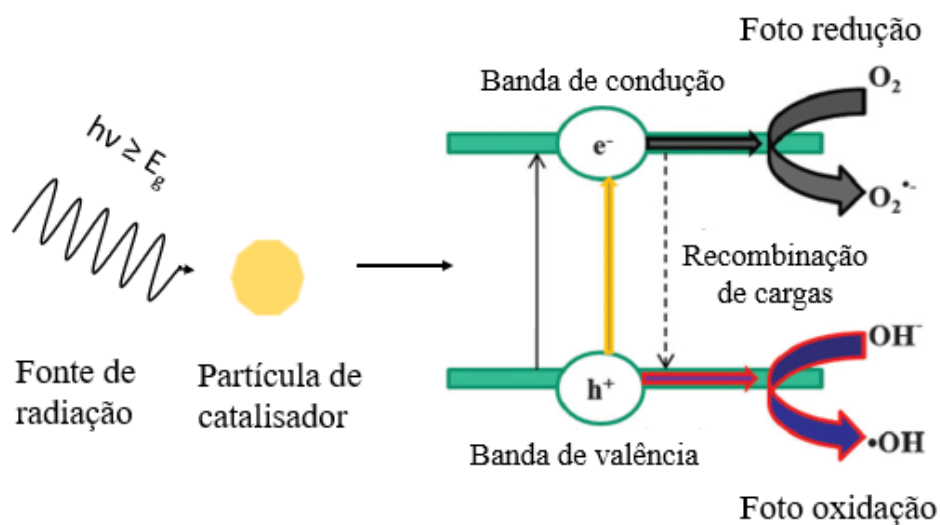
Após uma breve revisão sobre fotocatalise, neste tópico são apresentados os semicondutores empregados no presente estudo e algumas técnicas para imobilização desses materiais em matrizes poliméricas. Além disso, é feito um apanhado dos resultados encontrados na literatura relativos aos trabalhos envolvendo o uso de polihidroxicanoatos como suporte para o fotocatalisador e sua aplicação na degradação de contaminantes por meio da fotocatalise heterogênea.

2.1 Fotocatálise heterogênea

Desde os pioneiros trabalhos publicados nas décadas de 1960-70 (DOERFFLER; HAUFFE, 1964a; b; FUJISHIMA; HONDA, 1972), a fotocatalise heterogênea vem atraindo a atenção de pesquisadores do mundo inteiro por ser uma tecnologia facilmente empregável nas mais diversas áreas, como na produção de combustíveis, síntese orgânica, e degradação de compostos emergentes.

Essa tecnologia usa uma propriedade dos semicondutores: quando esses materiais são irradiados com fótons de energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, elétrons são excitados e se deslocam para a banda de condução, deixando uma vacância positiva na banda de valência (HERRMANN *et al.*, 2007). Tal pode ser visto na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Excitação de uma partícula de catalisador sob irradiação de luz



Fonte: Adaptado de (COLMENARES; LUQUE, 2014)

A fotocatalise heterogênea pode ocorrer por dois mecanismos distintos: direta ou indiretamente. No mecanismo direto, a oxidação do composto ocorre na lacuna positiva do catalisador. Na fotocatalise indireta, há a formação de radicais, como o radical hidroxila, que devido ao considerável potencial de oxidação, são capazes de mineralizar os poluentes orgânicos. Esses mecanismos ocorrem simultaneamente e as condições que favorecem um em detrimento de outro ainda não foram completamente esclarecidas.

Comparado a outros métodos convencionais de oxidação química, a fotocatalise é economicamente mais atrativa, pois usa temperaturas mais brandas e materiais mais baratos.

2.2 Fotocatalisadores

2.2.1 Fotocatalisadores ativos no UV

Os semicondutores que apresentam energias de *band gap* superiores a 3 eV são excitados apenas na presença de radiação UV. Dentre eles, o dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO) são os mais amplamente empregados como fotocatalisadores. Ambos possuem propriedades como alta atividade fotocatalítica, baixo custo e atoxicidade (QI *et al.*, 2017; ZHANG, *et al.*, 2018).

O ZnO é considerado ambientalmente amigável e biocompatível, favorecendo a sua aplicação em diversas áreas sem riscos para a saúde humana e meio ambiente (MAURO *et al.*, 2017). Em pressão atmosférica, a fase cristalina termodinamicamente estável do ZnO é a estrutura hexagonal wurzita. O ZnO é fracamente solúvel em água (1,6 – 6,5 mg L⁻¹); no entanto, em meio fortemente ácido ou alcalino e na presença de alguns íons complexos, a solubilidade deste semicondutor aumenta drasticamente (LEITNER, *et al.*, 2018).

O TiO₂ apresenta as formas cristalinas anatase, rutilo, brookita e monocíclico; no entanto, somente as duas primeiras formas são amplamente empregadas em estudos de fotocatalise. A estrutura anatase proporciona melhor atividade fotocatalítica pela menor recombinação elétron-lacuna e pela alta capacidade de absorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas; a forma rutilo é mais estável termodinamicamente (GNASER, *et al.* 2004; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; VERBRUGGEN, 2015).

O fotocatalisador comercial AEROXIDE® TiO₂ P25 é composto por aproximadamente 75% da forma cristalina anatase e 25% de rutilo. Um estudo recente mostrou que a atividade fotocatalítica deste semicondutor comercial é superior à das fases cristalinas anatase e rutilo, quando utilizadas puras (TICHAPONDWA; NEWMAN; KUBHEKA, 2020).

A baixa afinidade do TiO₂ a poluentes orgânicos hidrofóbicos pode ser uma limitação para a sua aplicação na área ambiental. Além disso, apesar de o semicondutor ser bastante eficaz quando exposto à radiação UV, o espectro solar compreende apenas 3-5% dessa radiação; enquanto a radiação visível corresponde a 45-50% da luz vinda do sol.

Desta maneira, diversos estudos vêm sendo direcionados para a modificação do TiO₂ no sentido de fazê-lo efetivo sob radiação solar. Algumas das abordagens utilizadas são a dopagem, modificação por corantes, acoplamento e modificação superficial por metais nobres (GARCIA-MUÑOZ *et al.*, 2020; LIN *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2020; SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013). Contudo, os dopantes podem servir como sítios para a recombinação de pares elétron-lacuna reduzindo, assim, a eficiência quântica (LIU, J. *et al.*, 2013).

Paralelamente, a síntese de novos fotocatalisadores estáveis, eficientes e ativos sob radiação visível vem sendo investigada. Dentre as substâncias já estudadas, alguns óxidos apresentaram atividade fotocatalítica sob radiação visível, como por exemplo, InVO₄, BiVO₄, Bi₂MoO₆, WO₃ e Bi₂WO₆ (GHOSH, 2018).

No presente documento serão abordados mais detalhadamente os fotocatalisadores a base de bismuto que, por serem excitados sob radiação visível, foram escolhidos para a realização desse trabalho.

2.2.2 Fotocatalisadores de Bismuto

Como já informado, os fotocatalisadores a base de bismuto apresentam energias de *band gap* inferiores a 3 eV. Além disso, sua estrutura eletrônica, que consiste em orbitais de hibridização O 2p e Bi 6s, possui banda de valência mais dispersa, favorecendo a mobilidade das lacunas fotogeradas e auxiliando as reações de oxidação (MENG; ZHANG, 2016).

O bismutato de sódio é um óxido de bismuto pentavalente comercialmente disponível. É frequentemente utilizado como matéria prima na síntese de catalisadores de bismuto. Seus orbitais hibridizados Na 3s e O 2p apresentam larga dispersão, sugerindo que os elétrons fotoexcitados possuem alta mobilidade nas bandas sp, o que pode acarretar na supressão da recombinação elétron-lacuna e, conseqüentemente, relativamente alta atividade fotocatalítica do material em relação a semicondutores contendo bismutatos trivalentes (KAKO *et al.*, 2007).

No trabalho de Kako et al. (2007), NaBiO₃. nH₂O foi aquecido para remoção da água e posteriormente utilizado em suspensão na degradação do corante de azul de metileno (AM). O material apresentou excelente atividade fotocatalítica, com remoção completa de grupos cromóforos em apenas 10 minutos sob radiação visível. Takei et al. (2011) obtiveram resultados similares para a degradação de AM em seu trabalho, no qual testaram diversos bismutatos pentavalentes. O bismutato de sódio também se mostrou efetivo quanto à degradação fotocatalítica de fenol, com remoção de cerca de 80% do carbono orgânico total em 120 minutos sob radiação visível.

A degradação fotocatalítica do corante Rodamina B sob radiação visível e utilizando NaBiO₃. 2H₂O comercial aquecido a temperaturas entre 100 e 200 °C foi estudada por Yu et al. (2009). No entanto, o aquecimento do semicondutor resultou em uma piora da atividade fotocatalítica em relação à amostra sem aquecimento, indicando que a água cristalina contida no catalisador tem efeito positivo na foto oxidação de poluentes.

2.3 Polihidroxitirato-co-hidroxiclerato

Os polihidroxicleratos (PHA) são poliésteres lineares que contêm ácidos hidroxicleráticos em sua cadeia; são sintetizados e intracelularmente armazenados por inúmeros organismos procariotos (BRAUNEGG; LEFEBVRE; GENSER, 1998). Cerca de 150 PHAs já foram identificados e este número continua a aumentar por meio da modificação química dos PHAs de ocorrência natural (TAN *et al.*, 2014).

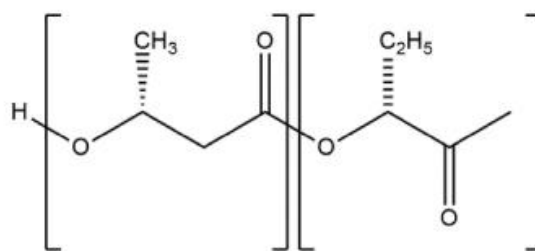
Os poliésteres são produzidos quando os microrganismos estão em condições nutricionais de deficiência de elementos como nitrogênio, fósforo, magnésio e enxofre e na presença de excesso de carbono. Além disso, são altamente sustentáveis, uma vez que esses compostos são transformados por microrganismos presentes na água e solo em água

e dióxido de carbono, quando na presença de oxigênio, ou em metano sob condições anaeróbias (RIVERA-BRISO; SERRANO-AROCA, 2018).

O primeiro polihidroxicanoato identificado e caracterizado foi o polihidroxiacetato (PHA). O polímero é altamente cristalino e compatível com diversas aplicações tecnológicas. No entanto, sua limitada estabilidade térmica e a dificuldade de processamento reduzem a sua aplicabilidade (LUIZA et al., 2019).

Uma estratégia para aumentar a processabilidade do PHB é a partir da copolimerização com o hidroxivalerato (HV), produzindo o polihidroxiacetato-co-hidroxivalerato (PHBV). O aumento do teor de HV no copolímero acarreta em uma melhora na ductibilidade e flexibilidade do polímero (LUIZA et al., 2019) e uma diminuição da cristalinidade e da temperatura de fusão (AVELLA et al., 2000; SHANG et al., 2012). Na Figura 2.2 é mostrada a estrutura química do PHBV.

Figura 2.2 - Estrutura química do PHBV



Fonte: LUIZA et al., 2019

O fato de o PHBV possuir propriedades físicas similares às do polipropileno o torna uma interessante alternativa ao uso de plásticos derivados de petróleo (AVELLA et al., 2000). Além disso, o polímero é altamente biodegradável, não-tóxico e biocompatível. Dentre as suas características mais proeminentes, ainda estão sua cristalinidade, insolubilidade em água, resistência à radiação ultravioleta e relativamente alta resistência à degradação hidrolítica (RIVERA-BRISO; SERRANO-AROCA, 2018).

A biocompatibilidade do PHBV permite que o polímero seja extensivamente empregado no campo da medicina em aplicações como enxertos cardíacos, suturas absorvíveis, guias para a recuperação de tecidos e ossos e na dosagem de medicamentos. Além disso, também é um promissor material para o uso em embalagens alimentícias, cosméticos, produtos de higiene e agricultura (RIVERA-BRISO; SERRANO-AROCA, 2018; LUIZA et al., 2019) .

Apesar das grandes expectativas geradas pelo PHBV, seu uso ainda permanece limitado devido ao alto custo de produção. No entanto, a comunidade científica vem buscando alternativas para produzir o material com um preço mais competitivo. Os principais parâmetros a serem aperfeiçoados são: o descobrimento de novas linhagens de bactérias capazes de acumular maiores quantidades de PHBV, a redução dos custos de extração do polímero e o desenvolvimento de rotas fermentativas mais eficientes, utilizando fontes alternativas de substrato (RIVERA-BRISO; SERRANO-AROCA, 2018). Estudos recentes mostraram que o metano é uma potencial fonte de carbono para a produção biotecnológica do polímero, reduzindo assim os custos de produção em aproximadamente 30% (LIU, L. *et al.*, 2020).

A solubilidade dos homopolímeros de PHA é, em geral, muito baixa. O tipo de solvente afetará a taxa de cristalização e, conseqüentemente, o desempenho final de membranas destes materiais (GALEGO; MIGUENS; SÁNCHEZ, 2002). Para produzir filmes com boas propriedades mecânicas, é necessário o uso de um solvente com parâmetros de solubilidade similares aos do polímero (ANBUKARASU; SAUVAGEAU; ELIAS, 2015).

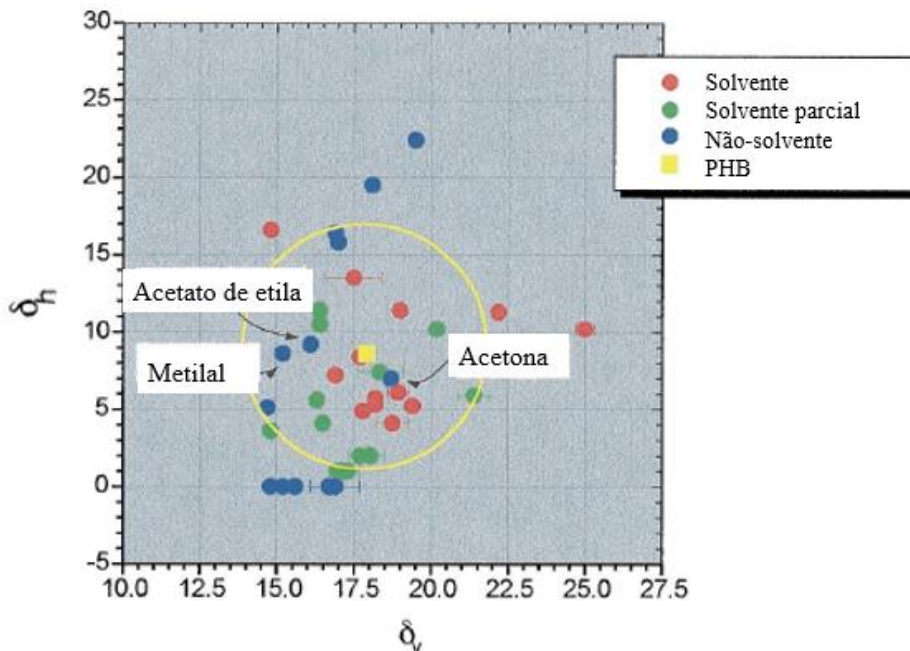
Hansen (2007) propôs que a solubilidade de um polímero em um solvente pode ser determinada através de parâmetros baseados em três coordenadas que representam as características de dispersão (δ_d), polares (δ_p) e ligações de hidrogênio (δ_h) da substância. A partir destes parâmetros é possível obter uma região denominada mapa de solubilidade.

De acordo com Bagley et al. (1971) essa região pode ser esboçada em um gráfico de duas dimensões, considerando-se que os parâmetros δ_d e δ_p são similares e introduzido o parâmetro δ_v , (tal que $\delta_v^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2$). A região de solubilidade é obtida a partir do diagrama com as coordenadas (δ_v , δ_h), considerando-se os parâmetros de solubilidade do polímero como o centro do círculo e o raio de 8,5 unidades (TERADA; MARCHESSAULT, 1999). Na Figura 2.3 é mostrado o mapa de solubilidade para o polímero PHB.

Clorofórmio é um dos solventes mais compatíveis e comumente empregados na solubilização de PHAs. No entanto, esse solvente é uma das substâncias químicas mais nocivas à saúde humana e ao meio ambiente. Além disso, a grande afinidade do polímero com o clorofórmio pode acarretar na reminiscência de traços do solvente no material, mesmo após longo tempo, o que poderia ser um grande risco à saúde humana quando

utilizado em aplicações médicas ou alimentícias (ANBUKARASU; SAUVAGEAU; ELIAS, 2015).

Figura 2.3 - Mapa de solubilidade do Polihidroxibutirato



Fonte: Traduzido e adaptado de (TERADA; MARCHESSAULT, 1999).

Os guias de seleção de solventes, tem auxiliado pesquisadores na busca por substâncias menos nocivas para síntese de compostos. A metodologia GlaxoSmithKline (GSK) para a seleção de solventes foi inicialmente publicada em 1998 e desde então vem recebendo atualizações (CURZONS; CONSTABLE; CUNNINGHAM, 1999; HENDERSON et al., 2011; ALDER et al., 2016;). A abordagem consiste no ranqueamento dos solventes comumente mais utilizados, relativos uns aos outros, baseados em suas questões de custo ambiental, de saúde e segurança (HENDERSON *et al.*, 2011).

Na Tabela 2.1, estão incluídos os solventes utilizados neste trabalho de acordo com a ordem crescente de periculosidade. A classificação final das substâncias foi baseada em critérios de disposição, ambientais, saúde humana e segurança e as cores verde, amarelo e vermelho representam os impactos baixo, médio e alto, respectivamente.

De maneira a produzir materiais seguindo os princípios da química verde, algumas prerrogativas devem ser levadas em consideração, como por exemplo: a substituição de solventes convencionais por menos nocivos ao meio ambiente e ao ser humano, utilização

de matérias primas provenientes de fontes renováveis e o emprego de matérias primas biodegradáveis (SZEKELY *et al.*, 2014).

Tabela 2.1 - Classificação relativa dos solventes utilizados nesse trabalho de acordo com o guia de seleção GSK

Solvente	Classificação guia GSK
Água	Menos nocivo
1-Butanol	Menos nocivo
Etanol	Menos nocivo
Acetato de etila	Menos nocivo
Acetona	Mais nocivo
Ácido acético	Mais nocivo
Clorofórmio	Mais nocivo

Fonte: Adaptado de (ALDER *et al.*, 2016)

2.4 Compósitos poliméricos de semicondutores

A utilização de fotocatalisadores suportados em polímeros vem se mostrando uma alternativa promissora para aplicações em fotocatalise heterogênea. Suportes poliméricos apresentam diversos benefícios como baixo custo, flexibilidade, ampla disponibilidade, boa durabilidade e consideráveis propriedades térmicas e mecânicas.

A imobilização de fotocatalisadores elimina a necessidade de recuperação do semicondutor após a reação fotocatalítica, o que implica em uma redução dos custos do processo com operações unitárias de separação e da perda das partículas de catalisador (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013).

No entanto, os compósitos poliméricos têm a desvantagem de reduzir drasticamente a área superficial do catalisador, e o recobrimento das partículas de semicondutor pelo polímero restringem a quantidade de sítios ativos expostos o que pode acarretar na redução da taxa de reação.

De acordo com Singh, Mahalingam, Singh (2013) um bom suporte polimérico deve ter as seguintes características: grande afinidade entre o semicondutor e o polímero, a atividade fotocatalítica não deve ser afetada pelo suporte, considerável área superficial,

afinidade para a adsorção dos poluentes a serem degradados e estabilidade contra a deterioração química. Além disso, a lixiviação do catalisador deve ser evitada.

O método de preparação do nanocompósito possui grande influência sobre as propriedades resultantes do material. Os métodos mais empregados são: mistura em solução, mistura por fusão e preparação *in situ* (HONG e CHEN, 2014).

O método de mistura em solução, também denominado técnica de inversão de fases, é o mais utilizada comercialmente por sua versatilidade e por possibilitar a obtenção de filmes com morfologias distintas. Esse método consiste na solubilização do polímero em um solvente adequado, seguida pela precipitação da solução polimérica por diferentes métodos, dependendo da morfologia de membrana desejada (WANG et al., 2011).

Durante o processo de inversão de fases, uma solução polimérica termodinamicamente estável é transformada para um estado sólido de maneira controlada. Esta solidificação é precedida pela separação do líquido em duas fases: uma fase rica e uma pobre no polímero. A fase rica em polímero solidificará e formará a matriz polimérica. A fase pobre em polímero é responsável pela formação dos poros da membrana. A separação da solução polimérica em duas fases líquidas pode ser induzida por: evaporação controlada (EIPS), precipitação térmica (TIPS), precipitação da fase vapor (VIPS) e precipitação por imersão em banho de não-solvente (NIPS) (HOŁDA; VANKELECOM, 2015). A Figura 2.4, ilustra as morfologias originadas a partir da difusão solvente/não-solvente ocorrida de forma lenta e rápida.

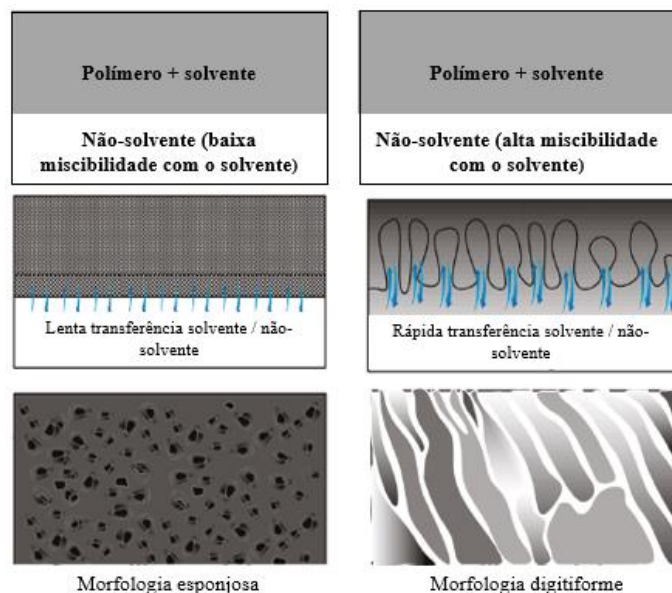
O método de precipitação por imersão em banho de não solvente (NIPS) consiste na dissolução do polímero em solvente seguida de deposição da solução polimérica sobre um suporte que é então imerso em um banho de coagulação. As etapas do processo estão ilustradas na Figura 2.5.

A precipitação ocorre devido à troca de solvente e não-solvente e a estrutura da membrana obtida resulta de uma combinação de transferência de massa e separação de fases. Quanto maior a afinidade entre solvente e não-solvente, mais rápida a separação de fases, o que favorece a formação de membranas mais porosas.

O banho de imersão pode conter somente o não-solvente bem como uma mistura de solvente e não-solvente. Esta mistura pode controlar a taxa de transferência de massa

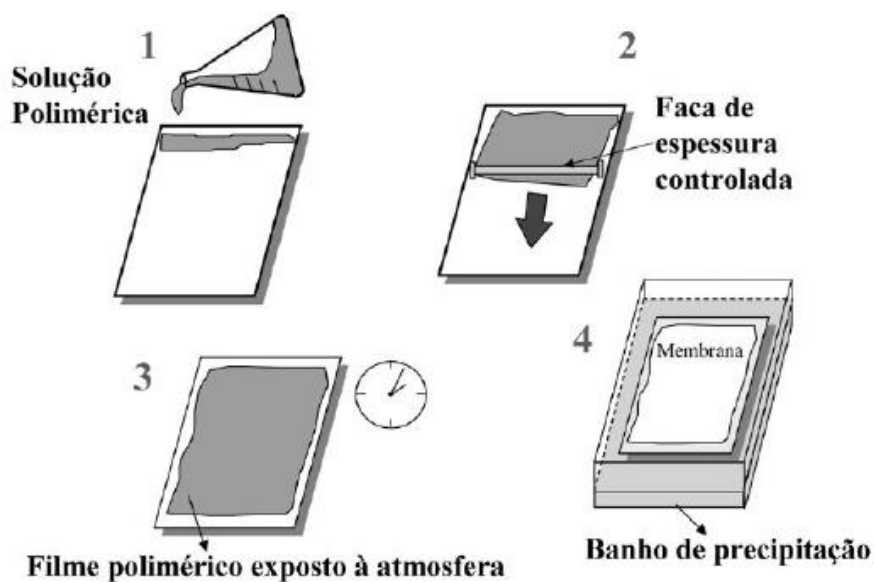
entre solvente e não solvente, tornando a formação da membrana mais lenta e, conseqüentemente menos porosa e mais densa (MULDER, 1996).

Figura 2.4 - Morfologias originadas por diferentes processos de separação de fases



Fonte: Adaptado e traduzido de (GUILLEN *et al.*, 2011).

Figura 2.5 - Etapas do método de inversão de fases e imersão em banho de não-solvente



Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006)

Com o objetivo de sintetizar compósitos com características otimizadas para aplicação em fotocatalise heterogênea, ou seja, com elevada área superficial, deseja-se

obter filmes com uma estrutura porosa. Desse modo, o par solvente e não-solvente deve ser escolhido de acordo com a afinidade entre as duas substâncias e as características desejadas do material.

2.5 Modificação superficial de polímeros

Apesar de ser um polímero com potencial aplicação em diversas áreas, o uso do PHBV é limitado devido à sua alta hidrofobicidade. A hidrofiliabilidade do polímero pode limitar a quantidade de poluentes orgânicos em meio aquoso a serem adsorvidos no material. Alguns pesquisadores demonstraram que uma maior adsorção do poluente leva à maior atividade fotocatalítica do compósito. Este fato deve-se à formação de uma interface de contato entre suporte e catalisador. Deste modo, o suporte serviria como uma armadilha para a adsorção do poluente; subsequentemente os poluentes adsorvidos seriam eficientemente transferidos para a superfície do catalisador e degradados fotocataliticamente (NGUYEN *et al.*, 2020).

O propósito do tratamento superficial é a modificação da camada exterior de um polímero pela inserção de alguns grupos funcionais na superfície de maneira a aumentar propriedades de barreira, molhabilidade, adesão a outros materiais ou interação com ambiente biológico (FABBRI; MESSORI, 2017). Diversas técnicas de modificação superficial foram previamente aplicadas para o aumento da hidrofiliabilidade de polímeros, como a hidrólise superficial (GARCÍA-GARCÍA *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2002), técnicas de enxerto (MA *et al.*, 2003), o tratamento com plasma (FERREIRA *et al.*, 2009) e o tratamento com radiação UV (SHANGGUAN *et al.*, 2006).

Filmes poliméricos expostos à radiação ultravioleta direta perderão suas propriedades mecânicas e se tornarão quebradiços (SHANGGUAN *et al.*, 2006). O tratamento com plasma mostrou-se efetivo quanto ao aumento da hidrofiliabilidade. No entanto, essa técnica não é permanente, uma vez que a superfície do material tende a voltar ao estado não tratado em um curto período de tempo (KE *et al.*, 2017). O método de enxerto superficial é uma abordagem simples, mas a interação entre o interior do polímero e as moléculas ativas é, geralmente, muito fraca e, além disso, a superfície é instável (MA *et al.*, 2003).

A modificação química superficial altera a funcionalidade química, carga, molhabilidade e/ou morfologia da superfície polimérica sem influenciar nas propriedades

do interior do material (KE *et al.*, 2017). A maioria dos tratamentos químicos são realizados em via úmida, onde o polímero é submerso ou coberto com a substância para modificar suas propriedades superficiais. Esse procedimento é efetivo devido à penetração do solvente nos poros matriz polimérica, possibilitando assim a aplicação do método em larga escala e com significativamente baixo custo (NEMANI *et al.*, 2018).

Tratamentos químicos quebram as ligações de ésteres na superfície dos PHAs, alterando os estados químicos superficiais, energia livre e morfologia dos filmes (KE *et al.*, 2017). O uso de substâncias alcalinas mostrou-se um método efetivo para melhorar propriedades de molhabilidade e adesão em superfícies poliméricas. As maiores vantagens da técnica são a simplicidade e baixo custo (SHEN, F.; ZHANG; WEI, 2009).

Diversos autores trataram quimicamente a superfície de polihidroxialcanoatos de maneira a obter as características desejadas do material. No trabalho de Zhao *et al.* (2002), o efeito de lipases e hidróxido de sódio no tratamento superficial de filmes de PHB e poli(hidroxibutirato-co-hidroxihexanoato) (PHBHHx) foi realizado com o objetivo de aumentar a adesão de células para a aplicação em engenharia de tecidos. A utilização de lipases conferiu ao filme de PHB uma superfície livre de poros. A imersão em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 N por 60 minutos a 60°C reduziu o tamanho dos poros e tornou a superfície do filme mais irregular.

O efeito do envelhecimento de filmes de PHBHHx tratados alcalinamente foi previamente estudado (SHEN, F.; ZHANG; WEI, 2009). Os compósitos foram tratados com solução de NaOH 2 M por 60 e 90 minutos, secos e armazenados. O tratamento conferiu ao compósito uma superfície com maior quantidade de grupos polares hidroxila e carbonila. No entanto, os radicais hidroxila produzidos pelo tratamento com NaOH são altamente instáveis e tem potencial para se rearranjarem através do interior do material para um estado de menor energia enquanto segmentos de cadeia não tratados do interior do material tendem a migrar para a superfície. Esse efeito de envelhecimento do material tratado pode ser mitigado através do armazenamento do compósito em baixa temperatura e em ambiente hidrofílico.

2.6 Compósitos poliméricos aplicados à fotocatalise heterogênea

Desde os primeiros estudos envolvendo a imobilização de semicondutores em matrizes poliméricas, datados de 1997, diferentes polímeros foram estudados como suporte para fotocatalisadores. É possível encontrar na literatura extensivas revisões bibliográficas relativas à imobilização de diferentes partículas semicondutoras em suportes poliméricos (ARIF *et al.*, 2020; BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016; MELINTE; STROEA; CHIBAC-SCUTARU, 2019; PARK, 2017; SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013; ZHANG, H. *et al.*, 2016).

Na recente revisão de Sarkar, *et al.* (2020) são tratados aspectos sobre a síntese de compósitos de biopolímeros para aplicação em fotocatalise heterogênea. O artigo faz uma extensiva revisão sobre os trabalhos publicados nos últimos anos relacionados à imobilização de metais e semicondutores em polímeros de origem vegetal, animal e proveniente de micro-organismos. No entanto, o artigo de revisão não contempla o estudo de polihidroxicarboxilatos.

O trabalho de Yew *et al.* (2006) foi pioneiro na utilização PHAs como suporte de TiO_2 para aplicação em fotocatalise heterogênea. Os compósitos de PHB foram produzidos através da técnica de EIPS e avaliados quanto à biodegradabilidade e degradação do corante AM. O ensaio fotocatalítico foi realizado a partir da adição dos compósitos e solução de corante em uma placa de Petri, que foi exposta à radiação solar. Houve a degradação de 96% do corante após 60 minutos. No entanto, o volume reacional de apenas 20 mL, a retirada periódica de alíquotas de 2 mL, evaporação da solução e o uso da radiação solar, fazem com que este experimento seja de difícil reprodutibilidade e passível de erros causados por fatores não controláveis.

O momento da adição das partículas de semicondutor foi estudado por Sridewi *et al.* (2011). Os compósitos produzidos pela adição simultânea do TiO_2 e PHB, procedida pela solubilização do polímero em clorofórmio por 24 horas apresentaram melhor distribuição das partículas e atividade fotocatalítica significativamente maior do que os compósitos preparados a partir da adição do fotocatalisador à solução polimérica previamente solubilizada. O material foi testado quanto à degradação fotocatalítica de AM, bem como do efluente industrial contendo corante batique e resultou em descoloração total da solução para ambos os efluentes em 180 minutos sob radiação solar.

Pacheli et al. (2018) constatou que o filmes de PHB sem a adição de partículas de semicondutor degradaram aproximadamente 80% AM em 120 minutos sob radiação UV. Uma vez que o PHB é um polímero não condutor, a remoção de corante não poderia ser explicada pelo mecanismo de transferência eletrônica entre as bandas de valência e condução. A hipótese apresentada pelos autores para explicar a performance do PHB envolveria a sua degradação na presença de radiação UV e umidade. No entanto, tal concentração de polímero ($3,3 \text{ g L}^{-1}$) seria de difícil escalabilidade, uma vez que o PHB ainda possui um custo de produção relativamente elevado, o que dificultaria a aplicação do polímero no tratamento de efluentes em larga escala. Além disso, os experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando 0,5 g de filmes de PHB preparados por EIPS em 15 mL de solução de AM de concentração 20 mg L^{-1} . A retirada periódica de alíquotas do meio reacional para análises espectrofotométricas e a possibilidade de evaporação da solução sob irradiação de lâmpada UV também fazem este estudo ser passível de erros.

O estudo sobre uso de PHAs como matriz polimérica para imobilização de fotocatalisadores é recente e ainda foi pouco explorado. No entanto, trabalhos previamente publicados apresentam resultados promissores para a aplicação do material para a oxidação de contaminantes. Uma relação dos trabalhos publicados envolvendo compósitos de PHAs aplicados à degradação de compostos emergentes é apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Relação dos compósitos que utilizam PHAs como matriz polimérica para a imobilização de fotocatalisadores e aplicação em fotocatalise heterogênea.

Polímero	Fotocatalisador	Método	Molécula alvo/ concentração (ppm)	Quantidade compósito	Radiação/ Intensidade	Volume/ (mL)	Degradação (%)/ tempo (min)	Fotólise (%) / tempo (min)	Referência
PHB	TiO ₂	EIPS	MB/0,32	-	Solar	20	96 / 60	-	(YEW <i>et al.</i> , 2006)
PHB	TiO ₂	EIPS	MB/3,74	63,62 cm ²	Solar	30	91 / 180	0	(SRIDEWI <i>et al.</i> , 2011)
PHB	NbO ₂ (OH)	EIPS	MB / 20	0,5 g	Visível	15	70 / 120	-	(HEITMANN <i>et al.</i> , 2016)
PHB	-	EIPS	MB / 20	0,5 g	UV	15	80 / 120	30 / 120	(PACHELI <i>et al.</i> , 2018)
PHB	CuS	EIPS	Triclorofenol / 100	-	UV/Vis	20	99 / 120	70 / 300	(ISMAIL <i>et al.</i> , 2018)
PHB	NbO ₂ (OH)	EIPS	MB / 20	0,5 g	UV	15	90 / 90	30 / 90	(HEITMANN, <i>et al.</i> , 2019)

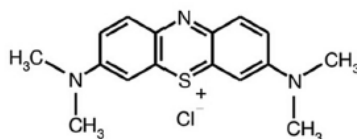
2.7 Informações gerais sobre as espécies químicas utilizadas no trabalho

Nesta seção são abordados alguns aspectos gerais sobre os contaminantes empregados neste trabalho.

2.7.1 Azul de metileno

O AM é um corante catiônico heterocíclico aromático, utilizado em indústrias biológicas, químicas e de têxteis (TICHAPONDWA; NEWMAN; KUBHEKA, 2020). Além disso, o corante já foi amplamente estudados em aplicações medicinais como na cura de feridas (SHEN, X. *et al.*, 2020), inativação dos vírus da dengue e Chikungunya de plasma sanguíneo (FRYK *et al.*, 2016) e como potencial inibidor da replicação do coronavírus (GENDROT *et al.*, 2020). A estrutura química do AM é mostrada na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Estrutura química do corante AM.

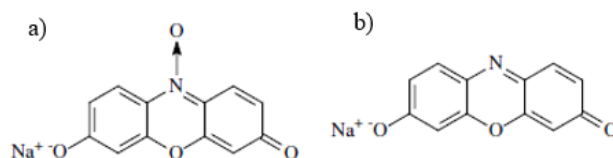


Fonte: (TICHAPONDWA; NEWMAN; KUBHEKA, 2020)

2.7.2 Resazurina

Frequentemente utilizado na testagem de materiais biológicos, a resazurina (RZ) é um corante aniônico de coloração azul escuro. A maioria das aplicações da RZ é baseada no fato de que o corante, ao sofrer redução, transforma-se em resofurina (RF), de coloração rosa. (PORCAL; PREVITALI; BERTOLOTTI, 2009). As estruturas químicas da RZ e da RF são mostradas na Figura 2.7.

Figura 2.7 - Estrutura química de a) RZ; b) RF.



Fonte: (PORCAL; PREVITALI; BERTOLOTTI, 2009)

Alguns trabalhos publicados utilizaram RZ como um indicador da eficiência fotocatalítica de superfícies autolimpantes (MILLS; WELLS, 2015; SCIMONE *et al.*, 2021). Considerando a habilidade de microrganismos viáveis de reduzir RZ para RF, o método relaciona a mudança de cor com o número de microrganismos viáveis em uma superfície antibacteriana fotocataliticamente ativa (SCIMONE *et al.*, 2021). Na presente dissertação, no entanto, utilizou-se o corante RZ devido ao seu caráter aniônico, ou seja, somente para fins de comparação com o corante catiônico do AM.

2.7.3 Fenol

Fenol e seus derivados são amplamente empregados no setor industrial e estas substâncias são frequentemente descartadas em efluentes sem qualquer tratamento (MOHAMED; WONG; TAN, 2011). Estes contaminantes impõem séria ameaça à ecossistemas e à saúde humana, devido ao seu caráter inerte, toxicidade, efeitos disruptores endócrinos e comportamento carcinogênico (SHANMUGAM, 2014).

O fenol é resistente a muitos dos tradicionais tratamentos biológicos de efluentes. Além disso, abordagens como a adsorção são inefetivas porque simplesmente transferem a substância para outro meio, sem que haja a degradação ou mineralização destes contaminantes orgânicos (MOHAMED; WONG; TAN, 2011). Assim, a fotocatalise heterogênea é uma abordagem promissora para o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos.

Essa espécie química vem sendo utilizada como molécula teste para determinação da eficiência de fotocatalisadores há muitos anos (MOHAMED; WONG; TAN, 2011; REDDY *et al.*, 2016; SHANMUGAM, 2014; TAKEI *et al.*, 2017). Na presente dissertação foi usada por ser incolor, o que dirime as dúvidas que surgem quando se usa a degradação de corantes como indicadores de atividade fotocatalítica.

Uma maneira de permitir a detecção de fenol e fenol orto e meta substituído consiste na reação com 4-aminoatipirina (APHA, 1998). O método fotométrico direto forma um composto colorido, permitindo a determinação da concentração de fenol na amostra em aparelho espectrofotômetro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são listados os materiais e equipamentos utilizados no estudo, bem como a metodologia empregada no desenvolvimento dos compósitos.

3.1 Reagentes, Materiais e Equipamentos

Na Tabela 3.1, encontram-se listados os principais reagentes utilizados no trabalho. Na Tabela 3.2 estão detalhados os equipamentos empregados.

Tabela 3.1 - Lista de reagentes utilizados nesse trabalho

Material	Pureza	Estado físico	Marca
PHBV (18,25% de hidroxivalerato)	> 99%	Sólido	Biocycle
Dióxido de titânio	-	Sólido	Aeroxide
Óxido de zinco	-	Sólido	Merck
Bismutato de sódio diidratado	-	Sólido	Neon
Ácido acético glacial	-	Líquido	Neon
Azul de metileno	-	Sólido	Neon
Resazurina	-	Sólido	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	-	Sólido	Neon
Fenol	-	Sólido	Neon
Cloreto de amônio	-	Sólido	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio	-	Líquido	Neon
4-Aminoantipirina	-	Sólido	Sigma-Aldrich
Ferricianeto de potássio	-	Sólido	Neon
Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)	> 99%	Sólido	Merck
Álcool isopropílico	-	Líquido	Neon
Oxalato de potássio	-	Sólido	Neon
Cloreto de sódio	-	Sólido	Neon
Ácido clorídrico	-	Líquido	Anidrol

Tabela 3.2 - Lista dos equipamentos utilizados no trabalho

Equipamento	Informações	Utilização
Agitador magnético	Fisatom	Preparo dos filmes e reações
pHmetro	Digimed (DM-22)	Medidas de pH
Banho termostático	Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46, 40 L	Controle da temperatura de reação
Ultrassom	Maxi Clean modelo 1400	Dispersão das partículas de catalisador
Estufa	De Leo	Secagem das amostras
Radiômetro	Instrutherm (MRUR202)	Calibração da lâmpada de simulação solar
Piranômetro	KIMO® Instruments (SL100)	Calibração da lâmpada de radiação visível
Espectrofotômetro UV-Vis	PG Instruments (T80)	Análise dos poluentes

3.2 Ensaios preliminares

Como este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de compósitos poliméricos utilizando solventes alternativos ao clorofórmio, fez-se necessária a realização de experimentos preliminares para a determinação das condições que levam a solubilização do polímero (natureza do solvente, concentração, temperatura e tempo), bem como dos parâmetros inerentes à preparação dos filmes, de maneira a produzir compósitos otimizados para aplicação em fotocatalise heterogênea.

3.2.1 Natureza do solvente

Os potenciais solventes para o PHBV, determinados a partir do seu mapa de solubilidade, foram investigados. Os testes foram realizados em recipientes de vidro com tampa onde adicionou-se 0,1 g de polímero em 5 mL de solvente. A mistura foi mantida sob agitação magnética a temperatura abaixo da temperatura de ebulição dos solventes por até 5 horas. Após a solubilização, as amostras foram dispostas em placas de Petri e o solvente foi evaporado em temperatura ambiente.

3.2.2 Técnica de preparação dos filmes

Os compósitos foram preparados por mistura em solução seguida de inversão de fases, tendo sido avaliados dois métodos diferentes para a precipitação do filme: EIPS e NIPS.

Para a preparação de filmes por EIPS, a solução polimérica solubilizada foi disposta sobre placa de Petri, previamente aquecida a 80°C e o solvente foi evaporado em estufa à mesma temperatura. Esta temperatura foi escolhida pois um estudo previamente publicado mostrou que as propriedades mecânicas de compósitos de PHB preparados com ácido acético pioram com o aumento da temperatura de evaporação (ANBUKARASU; SAUVAGEAU; ELIAS, 2015).

Nos compósitos preparados por NIPS utilizou-se um espalhador de aço inoxidável para dispor a solução polimérica sobre uma superfície de vidro. A técnica baseou-se em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (DOSSIN ZANROSSO; PIAZZA; AZÁRIO LANSARIN, 2018; ZANROSSO; PIAZZA; LANSARIN, 2019).

3.2.3 Adição de agente porogênico

Com o objetivo de tornar os compósitos de PHBV mais porosos e, assim, com maior área superficial disponível, foram realizados ensaios com a adição de agente porogênico. A adição de cloreto de sódio (NaCl) mostrou-se efetiva quanto ao aumento da porosidade de compósitos de PHBV em estudo publicado (WANG *et al.*, 2013).

Foram acrescentadas partículas de NaCl classificadas granulometricamente entre 53 e 106 µm. Optou-se por utilizar estes tamanhos de partícula para garantir que as mesmas não arranhariam a faca de espalhamento, causando o arraste das partículas, o que comprometeria o preparo dos filmes e a posterior utilização do espalhador. As frações mássicas de 0,5, 1,0 e 1,5 (g NaCl / g PHBV) foram adicionadas ao final da etapa de solubilização do polímero e a mistura foi mantida sob agitação magnética durante 15 minutos para garantir uma mistura homogênea. Então, a solução polimérica foi disposta sobre placa de vidro e espalhada com espessura controlada. A seguir, os filmes foram mantidos em água destilada para remoção do NaCl da matriz polimérica. A água de imersão foi trocada até que a condutividade estivesse próxima a zero, relativo à condutividade da água destilada.

3.3 Método de preparação dos compósitos poliméricos

Uma vez definidos os parâmetros para a solubilização do polímero e o método de preparação do compósito, procedeu-se o estudo da composição ótima do material para a aplicação em fotocatalise heterogênea. A metodologia de preparo de cada um dos compósitos, com os diferentes fotocatalisadores utilizados no trabalho, está descrita nos próximos tópicos. Previamente ao preparo, polímero e catalisador foram secos em estufa a 60°C por 6 horas para remoção de umidade.

3.3.1 Compósitos de PHBV/TiO₂

O fotocatalisador TiO₂ foi primeiramente disperso em ácido acético através da agitação magnética, por 30 minutos, seguida de ultrassonificação por 60 minutos. Adicionou-se o PHBV à solução, que foi mantida sob agitação magnética em banho aquecido a 75°C por 5 horas para garantir completa solubilização do polímero. Prosseguiu-se com o espalhamento da solução sobre uma placa de vidro com o auxílio de um espalhador com espessura molhada controlada. Houve a evaporação do solvente a temperatura ambiente durante 5 minutos e, a seguir, a imersão do compósito em banho de água destilada, onde foi mantido até o dia seguinte, quando procedeu-se a secagem em estufa a 30°C. Uma esquematização do preparo dos compósitos de PHBV/TiO₂ é mostrada na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Etapas de preparação dos compósitos de TiO₂



3.3.2 Compósitos de PHBV/ZnO

Método 1: Os compósitos contendo o fotocatalisador ZnO foram inicialmente preparados com a mesma metodologia dos compósitos de TiO₂, que foi desenvolvida neste trabalho. Assim, materiais com a fração mássica de 0,15 e 0,30 (grama de ZnO por grama de PHBV) foram preparados e tiveram sua atividade fotocatalítica avaliada quanto à degradação de AM sob lâmpada de simulação solar.

Método 2: Além disso, uma metodologia alternativa para preparação dos compósitos foi proposta, a qual está ilustrada na Figura 3.2, e neste texto será denominada *preparação por deposição do fotocatalisador*. O método de preparo dos compósitos por deposição consiste na solubilização do PHBV em ácido acético a 75 °C por 5 horas. O polímero é então espalhado sobre placa de vidro à espessura de 150 µm. Rapidamente, o semicondutor, previamente seco e pesado, é espalhado com o auxílio de uma peneira sobre o filme polimérico ainda úmido. O catalisador é depositado sobre uma área constante de filme, com o auxílio de um molde retangular de 13 x 16 cm. Aguarda-se 5 minutos para evaporação do solvente e, então, o compósito é imerso em banho de água destilada, onde é mantido por 16 horas. Após, os compósitos são secos em estufa a 30 °C e armazenados em embalagens plásticas.

Figura 3.2 - Ilustração das etapas de preparação de compósitos de PHBV por deposição do fotocatalisador.



3.3.3 Compósitos de PHBV/NaBiO₃

Método 1: Em ensaios preliminares preparou-se os compósitos de PHBV/NaBiO₃ com a mesma metodologia dos compósitos de TiO₂. No entanto, constatou-se que a solução polimérica contendo NaBiO₃ que, no início da solubilização do polímero apresentava-se amarelada, tornou-se esbranquiçada com o passar do tempo. Uma vez que este processo pode indicar alguma mudança no NaBiO₃ em meio ácido, procedeu-se a investigação de uma potencial mudança na estrutura do semiconductor, que será descrita no item 3.3.4.

Método 2: Esta metodologia consiste na dispersão do catalisador e solubilização do polímero em recipientes distintos, evitando que o catalisador fique exposto ao meio ácido aquecido por um longo período.

O polímero foi solubilizado com concentração mássica de 0,20 g mL⁻¹ durante 5 horas sob agitação em banho aquecido a 75°C. Em um frasco à parte, procedeu-se a dispersão do catalisador em ácido acético a partir da agitação por 15 minutos seguida de ultrassonificação por 30 minutos. Essa suspensão de catalisador foi adicionada ao polímero solubilizado e agitada durante 10 minutos. A quantidade de ácido acético utilizada na dispersão do catalisador foi o correspondente para que a concentração mássica de polímero na solução final seja de 0,15 g mL⁻¹. Após, a solução polimérica foi espalhada na espessura molhada de 150 µm. Os compósitos obtidos foram mantidos em água destilada por 16 horas e secos em estufa a 30°C. Os materiais preparados por esta metodologia serão denominados compósitos de PHBV/NaBiO₃ por mistura na matriz polimérica.

Método 3: Esta metodologia foi denominada preparo por deposição do fotocatalisador, e foi descrita no item 3.2.2. Os compósitos foram preparados pela deposição de 1g de NaBiO₃ sobre o filme polimérico utilizando uma peneira de 80 mesh.

3.3.4 Investigação de mudança estrutural no NaBiO₃

11,5 g de NaBiO₃ foram adicionadas a 15 mL de ácido acético. A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida a 75°C por 3 horas. Após, a solução foi disposta sob placa de Petri aquecida para evaporação do solvente. O sólido remanescente foi lavado com água destilada duas vezes e o solvente foi evaporado por aquecimento. O pó resultante foi seco em estufa, macerado e peneirado para caracterização de DRX.

3.4 Tratamento superficial

Os compósitos produzidos foram tratados superficialmente através de sua imersão em solução de hidróxido de sódio em concentrações de 0,5, 1 e 3 M durante 30 minutos. A seguir procedeu-se a lavagem dos filmes com água destilada e a secagem em estufa a 30°C. Após secos, os compósitos foram armazenados em embalagens plásticas.

3.5 Caracterização dos compósitos

Os compósitos sintetizados contendo os diferentes semicondutores foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e área superficial específica.

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras foram obtidas a partir do microscópio eletrônico JEOL JSM 6060 do Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS, e no Microscópio Eletrônico de Varredura – Espectroscopia de Energia Dispersiva EVO® LS 10 Zeiss, da Universidade do Vale do Taquari. Em ambas as análises a tensão de trabalho empregada foi de 10kV e as amostras foram metalizadas com ouro.

3.5.2 Difração de raios X

As análises foram realizadas em um difratômetro Bruker, modelo D2 phaser, usando como fonte de raios - X $\text{CuK}\alpha$ e um gerador de tensão de 30 kV. As amostras foram escaneadas na faixa de 2θ de 5° a 80°, com incremento de 0,02°.

3.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

As análises de FTIR foram realizadas em um aparelho espectrofotômetro de absorção molecular na região do infravermelho próximo e médio, modelo Frontier, marca Perkin Elmer entre 600 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} .

3.5.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em aparelho SDT Q600 produzido pela *TA Instruments*, utilizando nitrogênio líquido na vazão de 10 mL min^{-1} . A temperatura empregada nas análises foi entre 30 e 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} .

3.5.5 Área superficial específica

As análises de área superficial específica foram obtidas utilizando um equipamento NOVA 4200e fabricado por Quantachrome. A partir das curvas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas as curvas de distribuição de tamanho e volume de poros dos materiais aplicando-se o método BJH (Barret, Joyner e Halenda). A área específica dos materiais foi calculada usando-se o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

3.6 Ensaio fotocatalítico

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados em um reator do tipo batelada. A representação esquemática do sistema é mostrada na Figura 3.3.

O aparato experimental para a realização dos experimentos fotocatalíticos consiste basicamente em um recipiente de boro silicato, o qual possui um suporte para a fixação do compósito polimérico de modo que o filme permaneça perpendicular à fonte de radiação. Além disso, o aparato conta com um termopar para verificação de temperatura, borbulhador de ar e sistema cateter-seringa que permite a coleta de amostras.

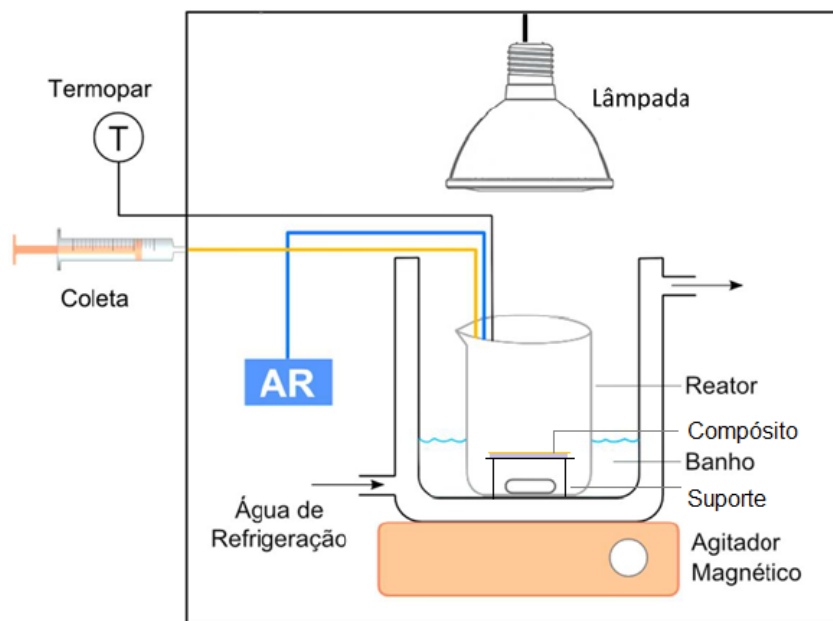
O reator é disposto sobre um agitador magnético e todo o sistema é mantido dentro de uma caixa de madeira revestida internamente com material refletivo, com o intuito de evitar perdas de radiação para o exterior.

O volume reacional consiste em 100 mL de solução de concentração 12 mg L⁻¹, para os corantes AM e RZ e 50 mg L⁻¹ nas reações envolvendo a degradação de fenol, para comparação com trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisa (VARGAS E SILVA, 2007; ZANROSSO; PIAZZA; LANSARIN, 2019). As soluções de contaminantes foram mantidas em seu pH natural, que consiste na faixas de 6,5 – 7,5 para as soluções de AM e RZ e 5,5 - 6,5 para a solução de fenol.

Compósitos em formato quadrado de 20 cm² de área foram dispostos sobre o suporte acoplado ao reator.

A fonte de irradiação consiste em lâmpada de simulação solar, para os experimentos envolvendo os fotocatalisadores TiO₂ e ZnO; uma lâmpada que emite apenas na região da radiação visível foi utilizada nos experimentos envolvendo NaBiO₃.

Figura 3.3 - Aparato onde foram realizados os experimentos fotocatalíticos



FONTE: Adaptado de RIBEIRO (2016).

3.6.1 Realização dos experimentos fotocatalíticos

Os experimentos de degradação fotocatalítica foram realizados conforme procedimento descrito a seguir.

Preparação

1. Ajuste da fonte de radiação. Para a lâmpada de simulação solar utiliza-se o aparelho radiômetro e a irradiação é calibrada para $5,5 \text{ mW cm}^{-2}$. A lâmpada do espectro visível é foi ajustada à altura equivalente à radiação de 600 W m^{-2} , calibrada com piranômetro.
2. Pesagem do composto.
3. Acoplamento do composto no suporte e pesagem.
4. Medida do volume reacional da solução a ser degradada e adição da solução no reator.
5. Medida do pH da solução.
6. Coleta de alíquota para análise.
7. Introdução do cateter para coleta, termopar e mangueira de aeração no reator.
8. Acionamento da agitação magnética, borbulhamento e banho termostático.
9. Aguardar o tempo de escuro (descrito a seguir).

Reação

1. Coleta da alíquota de $t = 0$.
2. Acendimento da lâmpada.
3. Coletas em tempos pré-determinados.

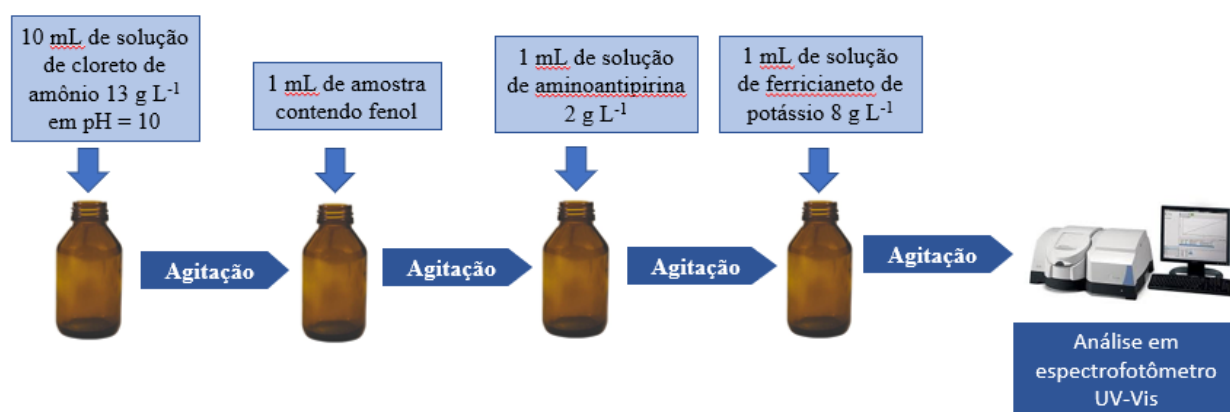
Preparação das amostras

As amostras dos corantes AM e RZ podem ser diretamente analisadas em aparelho espectrofotômetro, sem posterior tratamento. No entanto, a solução de fenol é incolor e as etapas descritas a seguir e ilustradas na Figura 3.4 se fazem necessárias para permitir a análise do poluente no equipamento.

Amostra contendo fenol

As amostras para determinação colorimétrica de fenol foram preparadas em frasco âmbar para prevenir a degradação da substância durante seu preparo. 10 mL de solução de cloreto de amônio 13 g L^{-1} ajustada a $\text{pH} = 10$ com hidróxido de amônio foi adicionada aos frascos âmbar. A seguir, adicionou-se as amostras coletadas ao frasco. 1 mL de solução de 4-aminoantipirina 2 g L^{-1} e 1 mL de solução de ferricianeto de potássio 8 g L^{-1} foram adicionadas. Os frascos foram manualmente agitados após a adição de cada uma das substâncias.

Figura 3.4 - Esquema da preparação de amostras para detecção de fenol pelo método colorimétrico



A concentração das soluções foi medida em aparelho espectrofotômetro no comprimento de onda de máxima absorvância de cada uma das substâncias: 500 nm para amostras contendo fenol, 600 nm para solução de RZ e 665 nm para AM.

3.7 Ensaio para determinar o tempo de escuro

Tempo necessário para que se alcance o equilíbrio de adsorção (tempo de escuro), mencionado no item anterior, foi determinado para cada tipo de compósito. Os ensaios foram realizados no mesmo aparato descrito na Figura 3.3, com a mesma metodologia, mas mantendo-se a amostra no escuro (lâmpada desligada e reator coberto). Periodicamente eram coletadas amostras da solução, as quais foram analisadas em espectrofotômetro. O ensaio era interrompido quando a solução atingia concentração constante

3.8 Ensaios de fotólise

Os ensaios de fotólise foram realizados como descrito no item 3.6.1, no aparato ilustrado na Figura 3.3, mas *na ausência de compósitos*, como um ensaio de referência.

3.9 Ensaios com o fotocatalisador em suspensão

Com o objetivo de comparar o efeito da imobilização do fotocatalisador na degradação fotocatalítica dos contaminantes, realizaram-se ensaios com os semicondutores em suspensão. Os experimentos foram realizados no mesmo aparato experimental apresentado na Figura 3.3. A quantidade de fotocatalisador empregada nestes ensaios foi aproximada pela massa de semicondutor contida no pedaço de compósito de 20 cm² empregada nos ensaios fotocatalíticos com o fotocatalisador imobilizado.

Para a obtenção da massa média de semicondutor em 20 cm² de compósito, considerou-se que: o fotocatalisador encontra-se uniformemente distribuído nas frações de filme e o compósito é constituído somente de polímero e semicondutor. Então, sabendo-se a composição com a qual o compósito foi preparado e a partir da massa média de três amostras de filme com 20 cm², obtém-se a quantidade de fotocatalisador a ser adicionada para o ensaio em suspensão.

3.10 Ensaios de reuso

Os ensaios de reuso foram realizados utilizando o mesmo aparato experimental e metodologia dos ensaios fotocatalíticos, exceto que a mesma amostra foi utilizada em

diversos ensaios. Após cada uma das reações fotocatalíticas, o compósito foi seco e pesado para avaliação da perda de massa da reação.

3.11 Ensaios com agentes sequestrantes

Os ensaios com agentes sequestrantes têm o objetivo de suprimir espécies responsáveis pela degradação fotocatalítica e, assim, inferir sobre o mecanismo predominante. A Tabela 3.3 mostra os sequestradores empregados bem como as espécies suprimidas.

Tabela 3.3 - Agentes sequestradores empregados neste trabalho.

Agente sequestrante	Concentração (mol L ⁻¹)	Espécie suprimida
Isopropanol	0,01	Radical hidroxila (•OH)
EDTA	0,01	Lacuna fotogerada (h ⁺)
Oxalato de potássio	0,01	Lacuna fotogerada (h ⁺)

3.12 Determinação do ponto de carga zero (pcz)

O pH no qual a superfície de um óxido é neutralizada é definido como o pH de carga zero (pH_{pcz}). O pH_{pcz} dos compósitos foi determinado a partir de método descrito na literatura (SOUZA et al., 2016). 20 mL de solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foram colocadas em frascos de vidro e o pH da solução ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 utilizando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Pedacos de 4 cm² de compósitos foram adicionados aos frascos e estes foram mantidos sob agitação em incubadora shaker por 24 horas, a 25°C e 150 rpm. Em seguida, realizou-se a leitura do pH da solução e avaliou-se a variação do pH em relação ao valor inicial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na síntese de compósitos ambientalmente amigáveis de PHBV para aplicação em fotocatalise heterogênea.

Primeiramente são discutidos os resultados dos ensaios preliminares, cruciais na determinação da metodologia a ser empregada na obtenção dos compósitos. A seguir, são apresentados os resultados relativos à degradação fotocatalítica de fenol e dos corantes AM e RZ bem como caracterizações dos compósitos para os diferentes fotocatalisadores estudados: TiO_2 , ZnO e NaBiO_3 .

4.1 Ensaios preliminares

4.1.1 Solubilização do polímero

A grande maioria dos estudos publicados utilizou clorofórmio como solvente para PHAs (YEW *et al.*, 2006; SRIDEWI, *et al.*, 2011; HEITMANN, *et al.*, 2019) . Para investigar solventes alternativos para o polímero, foram realizados testes preliminares para determinar as condições que seriam empregadas na solubilização do PHBV (tipo de solvente, concentração, temperatura e tempo).

Na Figura 4.1 é apresentado o mapa de solubilidade do PHBV, obtido a partir de seus parâmetros de solubilidade, cujo cálculo pode ser visto no Apêndice A. Utilizou-se o raio de 8,5 unidades para a construção do círculo de solubilidade, conforme previamente relatado (TERADA; MARCHESSAULT, 1999). Assim, alguns dos solventes contidos no círculo de solubilidade do PHBV foram avaliados quanto à solubilização do polímero e formação de um filme íntegro, que permitisse a posterior aplicação na degradação fotocatalítica de contaminantes. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.1.

Figura 4.1 – Mapa de solubilidade para o PHBV, obtido a partir dos parâmetros de solubilidade calculados do polímero

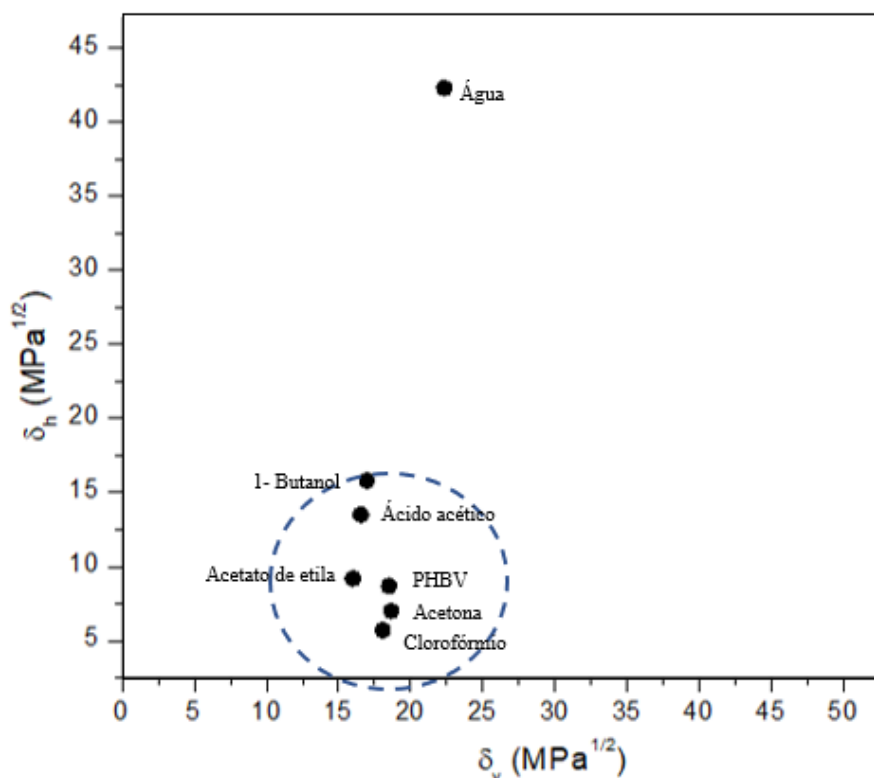


Tabela 4.1 - Ensaio de solubilização do PHBV para diferentes solventes.
(Concentração mássica de PHBV: 0.02 g mL⁻¹)

Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Solúvel	Formação de filme íntegro
Acetato de etila	50	5	Parcialmente solúvel	Não
Acetona	40	5	Solúvel	Não
Ácido acético	80	3	Solúvel	Sim
Butanol	72	5	Parcialmente solúvel	Não
Clorofórmio	40	1	Solúvel	Sim

Dentre os solventes estudados, o ácido acético e o clorofórmio foram capazes de solubilizar o polímero e apresentaram a formação de um filme íntegro após sua evaporação. Por coerência com o objetivo do trabalho, o ácido acético glacial foi escolhido para o prosseguimento aos experimentos.

4.1.2 Metodologia de preparo dos filmes

Foram testados dois métodos de preparo: EIPS e NIPS. No primeiro método, a solução polimérica solubilizada foi disposta em placa de Petri e mantida em estufa a 80°C até completa evaporação do solvente, o que levou 5h. Dos pontos de vista econômico e de produção em larga escala, este método é pouco factível devido ao custo energético e ao tempo de preparo. O método NIPS, por outro lado, necessitou menor tempo de preparo e gasto energético. Adicionalmente, possibilita maior controle das variáveis de síntese que influenciam na morfologia do filme. Além disso, os filmes produzidos por EIPS, apresentam uma estrutura menos porosa, tornando a aplicação do material para fotocatalise menos atrativa. Assim, com base nos ensaios preliminares e no que foi exposto acima, os filmes passaram a ser preparados pela técnica NIPS.

4.1.3 Espessura do filme

Uma vez definida a produção de compósitos pela técnica NIPS, avaliou-se a viabilidade do preparo de compósitos em diferentes espessuras molhadas. A faca de espalhamento empregada neste trabalho permite a preparação de filmes com espessura molhada de 50, 100, 150 e 200 μm . No entanto, compósitos preparados com espessura molhada de 50 e 100 μm ficaram muito frágeis, ocorrendo o aparecimento de fissuras no filme. Trabalhos publicados pelo presente grupo de pesquisa mostraram que o aumento de espessura molhada resulta em compósitos menos porosos e, conseqüentemente com menor atividade fotocatalítica (ZANROSSO; PIAZZA; LANSARIN, 2019). Desta forma, optou-se pela espessura molhada de 150 μm , por ser a menor espessura em que foi possível a obtenção de um filme manipulável.

4.1.4 Concentração mássica de polímero na solução de preparo (C_{pol})

Observou-se que a preparação dos filmes de PHBV, a partir de uma solução de polímero em ácido acético, é dificultada quando as concentrações de polímero na solução de preparo (C_{pol}) são superiores a 0,21 g mL^{-1} . Isto porque a solução polimérica torna-se muito viscosa, dificultando o espalhamento do polímero uniformemente sobre a placa de vidro. Além disso, para concentrações de PHBV inferiores a 0,15 g L^{-1} , os compósitos apresentam-se extremamente frágeis, o que dificulta seu manuseio e aplicação. Desta forma,

a concentração mássica de polímero nos compósitos preparados por NIPS pode ser variada somente entre 0,15 e 0,21 g mL⁻¹. A melhor concentração mássica de polímero na solução de preparo, dentro dessa faixa, foi determinada experimentalmente, conforme descrito no item 4.2.2.

4.1.5 Agente porogênico

Conforme previamente relatado, a adição de NaCl tem por objetivo tornar o compósito mais poroso, e conseqüentemente, com maior área superficial. No entanto, qualquer que fosse a fração mássica de sal, o uso de NaCl em compósitos de PHBV preparados por NIPS, tendo como ácido acético o solvente, tornou o material frágil. Como consequência, nesse trabalho, não foi feito uso de agente porogênico.

Esse resultado, no entanto, não descarta o uso de NaCl como agente porogênico quando o solvente e/ou a técnica de preparo forem diferentes. Nesse caso, parâmetros como concentração de polímero e granulometria do sal poderão ser avaliados. Além disso, poderiam ser usados outros agentes formadores de poro, como o polímero hidrofílico polivinilpirrolidona. No entanto, o estudo sistemático da técnica de uso desses agentes porogênicos (agente, fração mássica, forma de adição) está fora do escopo deste trabalho.

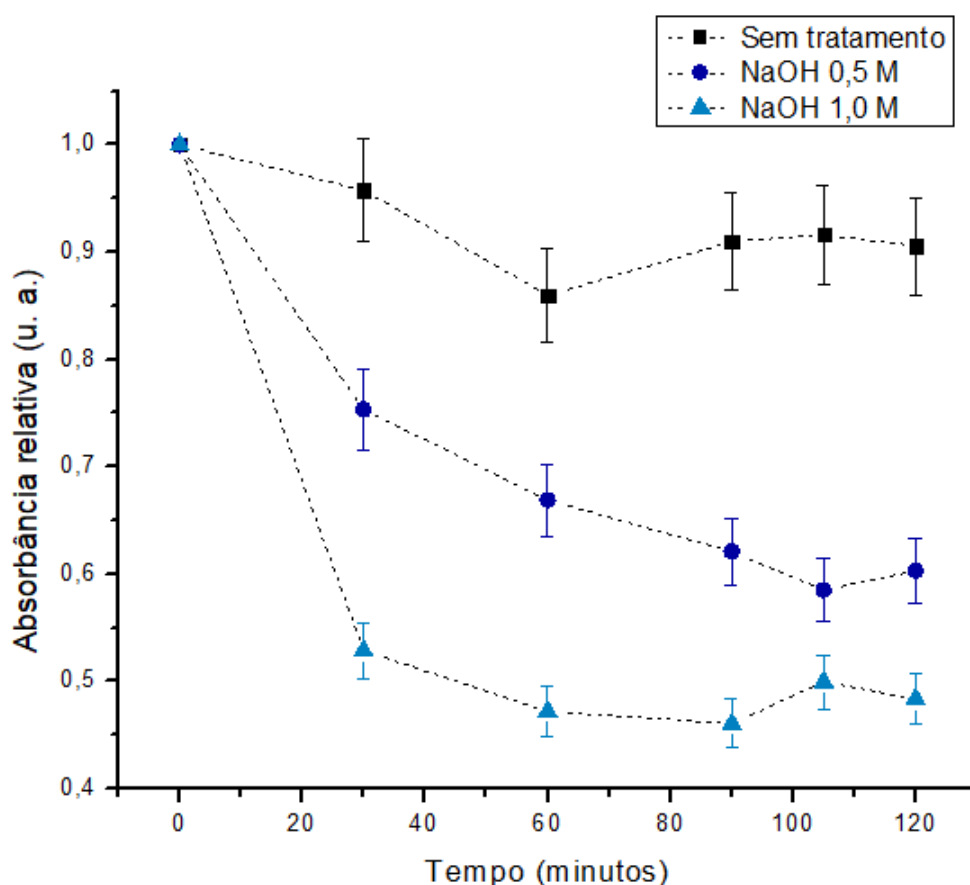
4.2 Compósitos de PHBV/TiO₂

Com base nos ensaios preliminares, compósitos de PHBV e TiO₂ foram preparados pela técnica de NIPS, usando-se ácido acético glacial como solvente para o polímero, espessura molhada de 150 µm, concentração mássica de polímero na solução de preparo (C_{pol}) em 0,15 g mL⁻¹, sem uso de agente porogênico e com a fração mássica de TiO₂ de 0,15 g g⁻¹. Esse material foi usado para investigar a influência do tratamento alcalino na atividade e estabilidade dos filmes compósitos e passa a ser chamado de TiO₂_ini.

4.2.1 Efeito do tratamento alcalino

O efeito do tratamento com NaOH no filme compósito TiO_2 _ini quanto à adsorção de AM foi avaliado usando-se a metodologia ‘tempo de escuro’, descrita no Capítulo 3, e está ilustrado na Figura 4.2. Pôde-se constatar que o tratamento tem efeito positivo quanto à adsorção de corante pelo compósito. Optou-se pelo tratamento alcalino com solução de NaOH em concentração 1 M, pois concentrações de NaOH superiores a essa tornaram o compósito frágil e de difícil manuseio, limitando a sua aplicabilidade. A partir da Figura 4.2 concluiu-se, ainda, que o equilíbrio de adsorção é alcançado em 90 minutos de ensaio, parâmetro que foi empregado em experimentos posteriores.

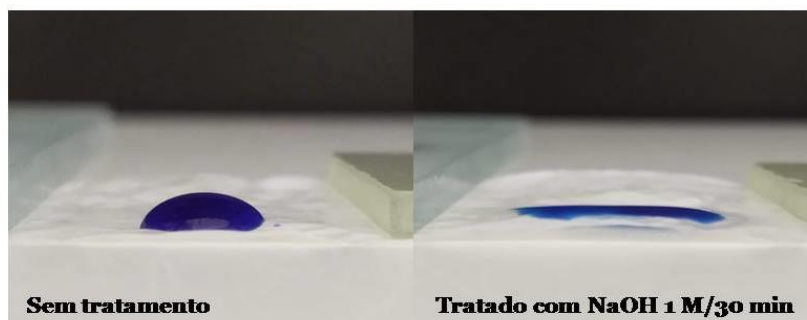
Figura 4.2 - Adsorção de AM por compósitos de PHBV/ TiO_2 (TiO_2 _ini) tratado com diferentes concentrações de NaOH.



Na Figura 4.3 é mostrado o efeito qualitativo do tratamento alcalino na superfície do filme compósitos TiO_2 _ini. Uma gota de solução AM com concentração 1 g L^{-1} foi disposta sobre os compósitos sem tratamento e tratados com NaOH 1 M durante 30 minutos. Percebe-se que, com o tratamento alcalino, houve uma redução do ângulo de contato formado entre a reta tangente a gota e a superfície. Tal resultado indica aumento

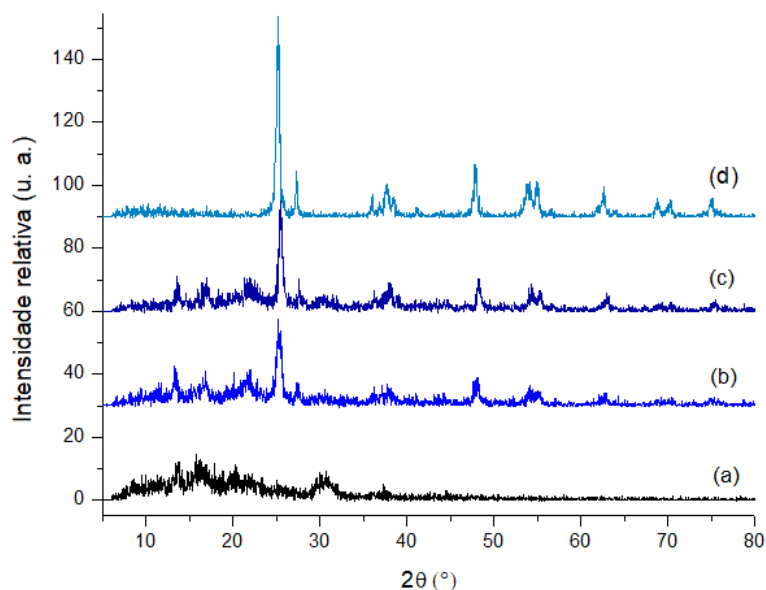
da hidrofiliçidade superficial do material, corroborando com os resultados previamente reportados (GARCÍA-GARCÍA *et al.*, 2013; SHEN, F.; ZHANG; WEI, 2009).

Figura 4.3 - Efeito qualitativo do tratamento alcalino no filme compósitos de TiO₂_ini quanto à hidrofiliçidade superficial.



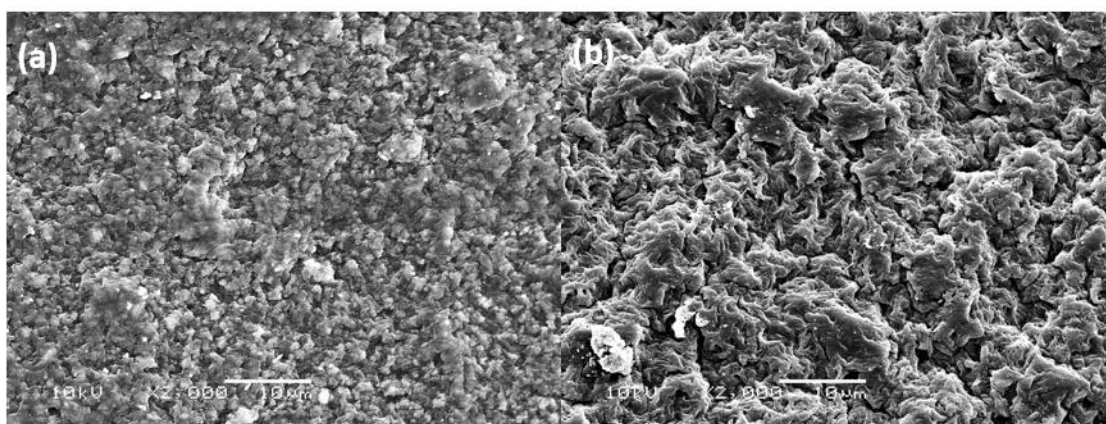
Os resultados de DRX para polímero, fotocatalisador, compósito sem e com tratamento alcalino estão mostrados na Figura 4.4. Percebe-se que os compósitos apresentam os picos correspondentes ao semiconductor, indicando que não houve mudanças na estrutura cristalina do TiO₂ com a imobilização no polímero. Além disso, nota-se que a intensidade dos picos relativos ao TiO₂ no difratograma do compósito tratado é ligeiramente maior em relação aos compósitos que não foram submetidos ao tratamento com NaOH. Tal fato pode ser devido a uma maior exposição das partículas do semiconductor originada pelo tratamento.

Figura 4.4 - Difratogramas de Raios -X de (a) filme de PHBV, (b) filme compósito TiO₂_ini sem tratamento, (c) filme compósito TiO₂_ini tratado e (d) fotocatalisador TiO₂.



Nas micrografias do compósito filme compósito TiO₂_ini (Figura 4.5) observa-se que o tratamento conferiu ao compósito uma superfície mais irregular. Esta observação foi previamente reportada por Shen *et al.* (2009), que concluiu que o tratamento com NaOH em filmes de PHBHHx tornou a superfície dos filmes mais áspera, em comparação com compósitos sem tratamento.

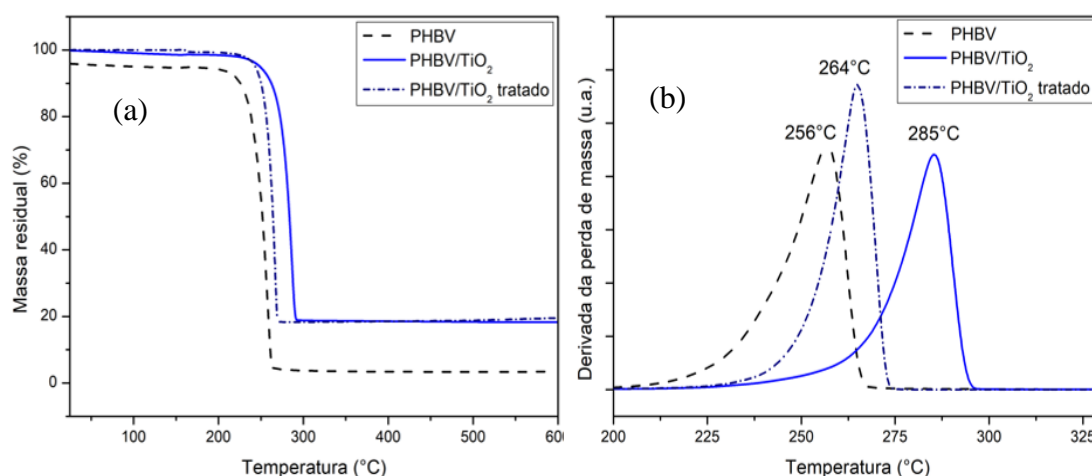
Figura 4.5 - Micrografias em ampliação de 2000 X de filme compósito TiO₂_ini a) sem tratamento alcalino b) tratados com NaOH.



A análise termogravimétrica do filme de PHBV, bem como dos filmes compósitos TiO₂_ini sem e com a realização de tratamento alcalino são mostrados na Figura 4.6. As curvas características de perda de massa, apresentadas na Figura 4.6 (a) mostram que a degradação dos filmes ocorre em uma etapa. Nota-se, também, a completa degradação do filme de polímero puro, indicada pela total perda de massa da amostra. Nos compósitos de PHBV/TiO₂, há a reminiscência de cerca de 18% da massa, indicando a presença do semicondutor.

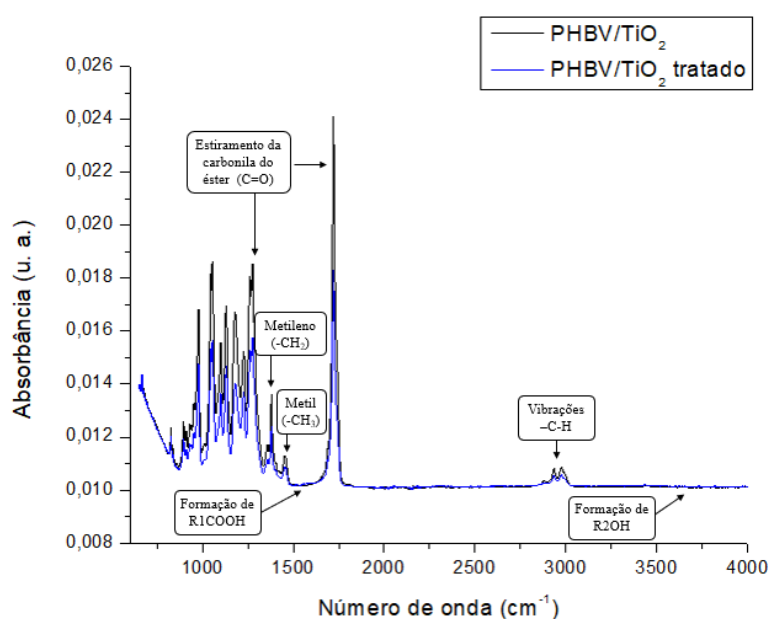
As temperaturas de degradação dos filmes, correspondentes à temperatura de máxima taxa de perda de massa, são mostradas na Figura 4.6(b). A adição do semicondutor ao compósito aumentou a estabilidade térmica dos filmes, corroborando com resultados da literatura (BUZAROVSKA *et al.*, 2009). Nota-se também que o tratamento alcalino resultou na diminuição da temperatura de degradação do compósito.

Figura 4.6 - Curvas de análise termogravimétrica do filme de PHBV e filmes compósitos TiO_2 _ini não tratados e tratados com NaOH. (a) Perda de massa e (b) Derivada da perda de massa.



As Espectroscopias no Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) de amostras submetidas, ou não, ao tratamento alcalino são mostradas na Figura 4.7. A imersão em NaOH foi provavelmente responsável por uma hidrólise dos grupos éster da superfície do compósito, caracterizadas pela diminuição da intensidade dos picos característicos do agrupamento carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) em 1270 e 1720 cm^{-1} .

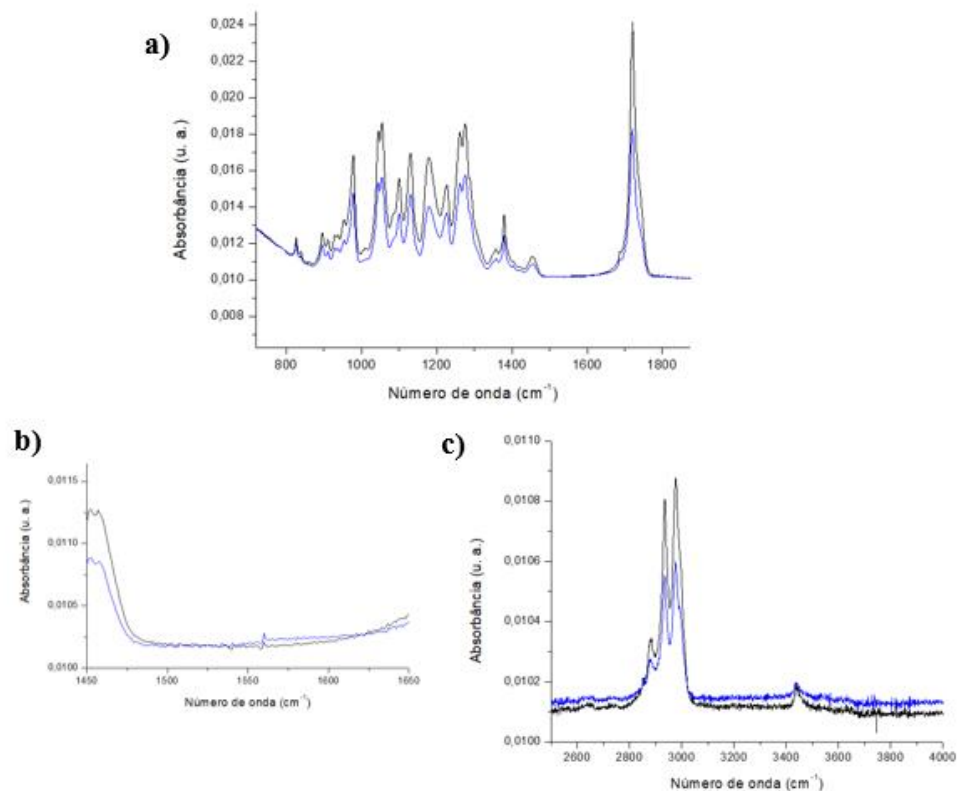
Figura 4.7 - Espectros Infravermelho com transformada de Fourier filmes compósitos TiO_2 _ini.



A ampliação do espectro nesta região é mostrada na Figura 4.8(a). Além disso, a imersão do filme em solução de NaOH levou a formação de grupos polares carboxila e

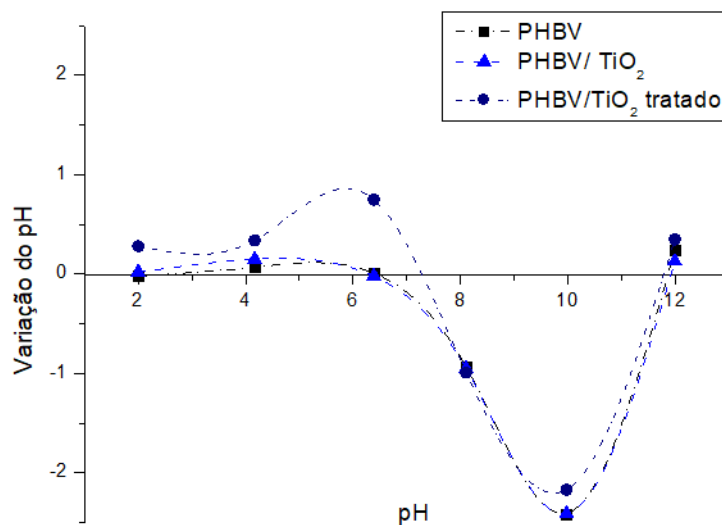
hidroxila na sua superfície, possivelmente tornando os compósitos mais hidrofílicos superficialmente. A formação dos agrupamentos carboxila, em aproximadamente 1550 cm^{-1} é mostrada na Figura 4.8(b) e dos agrupamentos hidroxila, entre $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ é apresentada na Figura 4.8(c). Os resultados são correspondentes aos encontrados na literatura (KARAHALILLO, 2015).

Figura 4.8 - Ampliação do Espectros Infravermelho com Transformada de Fourier, detalhando (a) a hidrólise de agrupamentos carbonila (b) a formação de ligações carboxílicas e (c) a formação de agrupamentos hidroxila na superfície dos compósitos tratados. As linhas pretas correspondem aos compósitos sem tratamento alcalino e as linhas azuis aos compósitos $\text{TiO}_2_{\text{ini}}$ tratados.



A Figura 4.9 mostra a variação do pH para polímero e filmes compósitos $\text{TiO}_2_{\text{ini}}$ com e sem tratamento quando submetidos a diferentes valores de pH sob 24 horas de agitação.

Figura 4.9 - Determinação do pH_{pcz} para polímero e filme composto TiO_2 _ini com e sem tratamento alcalino



Como pode ser observado na Figura 4.9, tanto o polímero quanto o filme composto TiO_2 _ini sem tratamento apresentam $\text{pH}_{\text{pcz}} = 6,40$. De acordo com Konstantinou, Albanis (2004), o ponto de carga zero do fotocatalisador TiO_2 (Aeroxide[®] P25) é 6,80. Para os compostos tratados com NaOH, o valor de pH_{pcz} obtido foi de 7,30. Este resultado mostra que o tratamento alcalino torna a superfície do composto mais negativamente carregada.

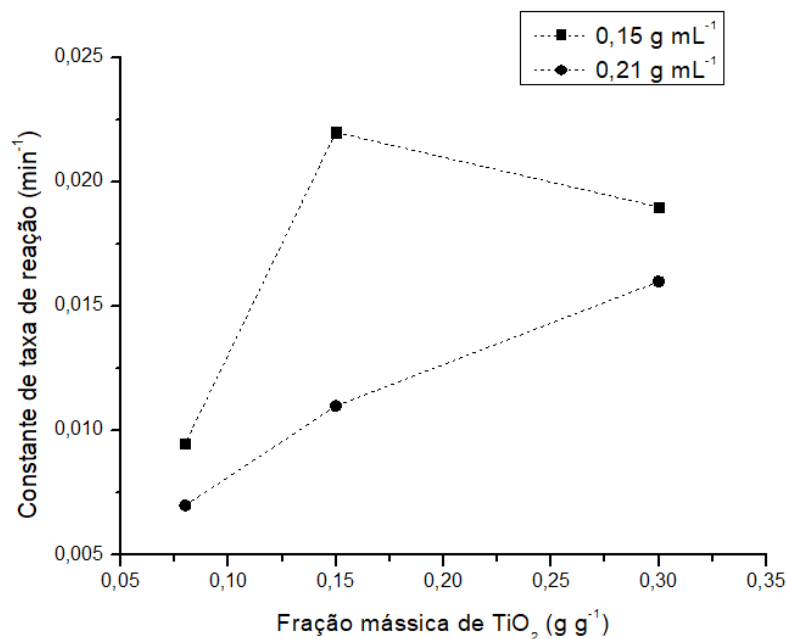
Sabe-se que para valores de pH menores do que pH_{pcz} , a superfície do composto estará positivamente carregada em meio ácido e, conseqüentemente, negativamente carregada em meio alcalino ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$). Esta característica afeta o processo fotocatalítico, uma vez que determinará a adsorção de espécies na superfície do catalisador (SOUZA *et al.*, 2016).

4.2.2 Concentração de polímero na solução de preparo do filme (C_{pol})

Na Figura 4.10 é apresentado o efeito de C_{pol} para compostos contendo diferentes frações mássicas de TiO_2 , tendo a constante de taxa de reação observada como variável de resposta. Compostos com menores C_{pol} apresentaram melhores resultados fotocatalíticos, para qualquer fração mássica de catalisador no filme. Isso pode ser explicado considerando que concentrações maiores de polímero na solução de preparo tendem a deixar o composto menos poroso (MULDER, 1996) e, ainda, o polímero pode

recobrir as partículas de semicondutor. Desta forma, optou-se pela continuação do trabalho mantendo-se C_{pol} em $0,15 \text{ g mL}^{-1}$. O efeito da quantidade de catalisador será discutido separadamente.

Figura 4.10 - Efeito da concentração de PHBV na solução de preparo na atividade fotocatalítica de filmes compósitos de PHBV/TiO₂, com diferentes frações mássicas de catalisador. Condições da reação fotocatalítica: 100 mL de AM 12 mg L^{-1} , compósitos de 20 cm^2 , lâmpada de simulação solar.



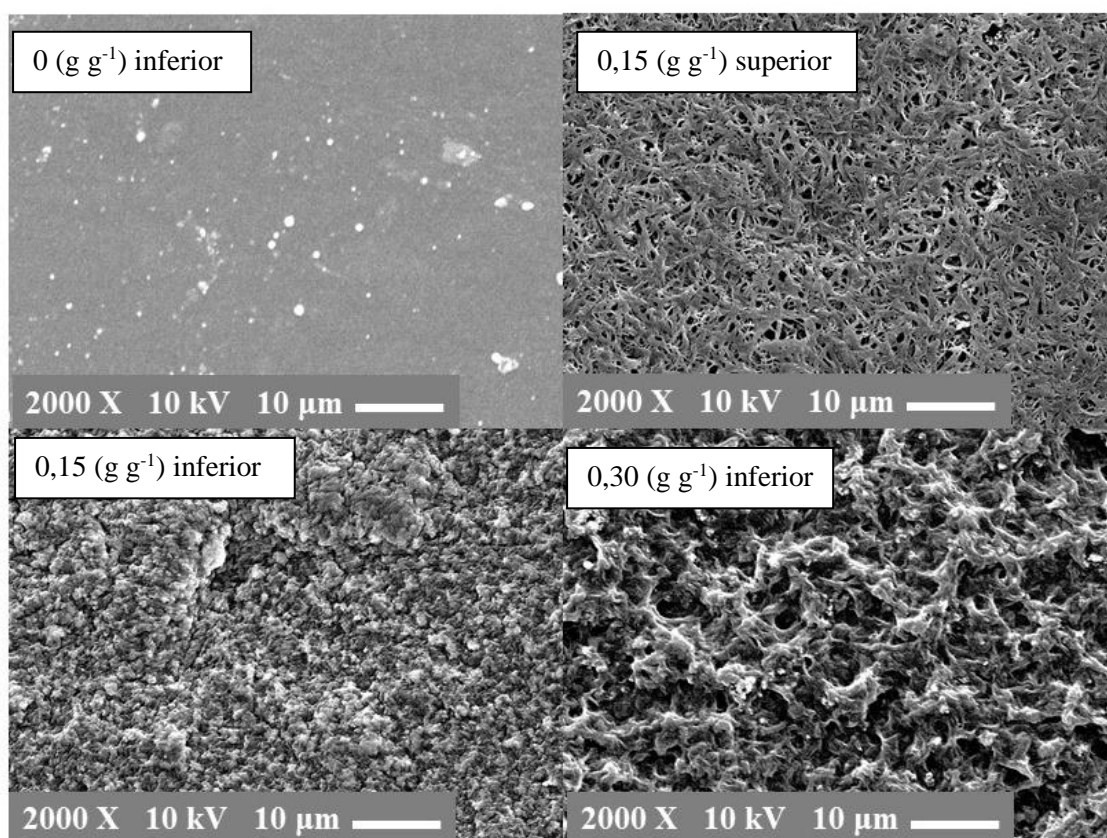
4.2.3 Efeito da fração mássica de catalisador no compósito

De acordo com Li et al. (2009) a adição de partículas de TiO₂ tem grande influência no mecanismo de formação do filme e na morfologia final do compósito. Na Figura 4.11 são mostradas as micrografias de compósitos de PHBV/TiO₂ contendo diferentes frações mássicas do semicondutor. O filme denominado branco, ou seja, sem a adição de TiO₂ apresenta uma superfície mais lisa, contendo apenas alguns pequenos resquícios de polímero não solubilizado. As micrografias das faces superior e inferior de compósitos contendo $0,15 \text{ (g g}^{-1}\text{)}$ de TiO₂ são apresentadas. As referências inferior e superior referem-se à posição do filme quando disposto sobre a placa de vidro no momento da preparação do compósito. A face superior apresenta estrutura mais porosa devida à difusão do não-solvente durante o processo de inversão de fases. Além disso, não é possível detectar visualmente a presença de partículas de semicondutor nesta face,

provavelmente devido à decantação das partículas. Na face inferior, nota-se a uniforme distribuição das partículas de TiO_2 na superfície do compósito. Ainda, nota-se que a face inferior se apresenta mais densa, o que era esperado, visto que esta face do compósito se encontrava em contato com a superfície de vidro que impedia a difusão do não-solvente e, assim, a formação de poros.

Compósitos de PHBV/ TiO_2 com fração mássica de TiO_2 de $0,30 \text{ (g g}^{-1}\text{)}$ também são mostrados na Figura 4.11. Nota-se que estes compósitos apresentam superfície mais porosa e com aglomerados de semiconductor, o que é comprovado com os resultados de área superficial BET, apresentados na Tabela 4.2. Uma hipótese para explicar a maior porosidade dos compósitos com maior fração mássica de TiO_2 seria que o semiconductor pode agir como um agente nucleante, acelerando a taxa de formação e crescimento da membrana, afetando o mecanismo de formação do filme (LI *et al.*, 2009). Além disso, o incremento de partículas de TiO_2 aumenta a viscosidade da solução polimérica, consequentemente alterando a taxa de formação do filme.

Figura 4.11 - Micrografias de compósitos de PHBV/ TiO_2 com concentração volumétrica de polímero de $0,15 \text{ g mL}^{-1}$ e diferentes frações mássicas de TiO_2 .

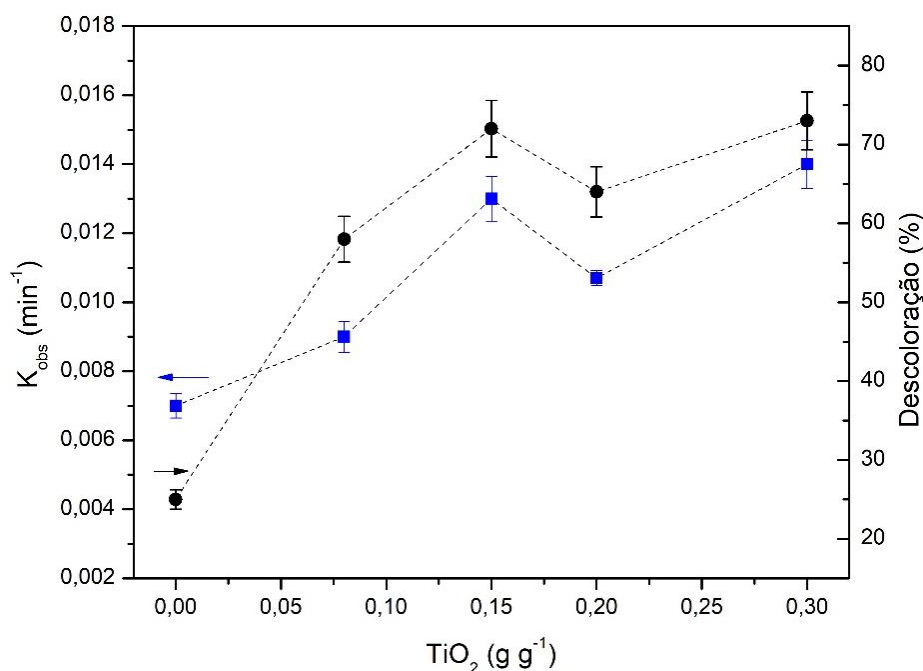


A atividade fotocatalítica de compósitos de PHBV/TiO₂ contendo diferentes frações mássicas de TiO₂ é ilustrada na Figura 4.12. Como previamente discutido, a face inferior do compósito contém maiores quantidades do semicondutor e foi a face exposta à radiação em todos os ensaios fotocatalíticos. Observa-se que a atividade fotocatalítica dos compósitos aumenta de modo aproximadamente linear nas frações mássicas de TiO₂ compreendidas entre 0 e 0,15 (g g⁻¹). No entanto, para cargas TiO₂ superiores a 0,15 (g g⁻¹) não houve um aumento da atividade fotocatalítica do compósito.

Tabela 4.2 - Resultados de análise de área superficial para compósitos de PHBV/TiO₂.

Compósito	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)
PHBV	0,000
PHBV/TiO ₂ 0,15 g g ⁻¹	0,201
PHBV/TiO ₂ 0,30 g g ⁻¹	4,443

Figura 4.12 - Resultados de degradação fotocatalítica de 100 mL de solução AM, 12 mg L⁻¹ por compósitos de PHBV/TiO₂ contendo diferentes frações mássicas de semicondutor sob radiação solar (5,5 mW cm⁻²).



Na Figura 4.13 são mostrados os resultados comparativos da degradação fotocatalítica do corante AM em compósitos contendo diferentes frações mássicas do

semicondutor sem tratamento e tratados com NaOH. A partir da fração mássica de TiO_2 de $0,15 \text{ (g g}^{-1}\text{)}$ não se observa melhora significativa no desempenho fotocatalítico. Tal resultado pode, também, ser relacionado à quantidade de corante adsorvido pelo compósito, parâmetro apresentado na Tabela 4.3. Nota-se que os compósitos com melhor atividade fotocatalítica adsorveram mais corante. Conforme previamente relatado, o tratamento com NaOH foi responsável pelo aumento da hidrofiliabilidade superficial do compósito permitindo maior adsorção da solução aquosa do corante pelo material.

Figura 4.13 - Atividade fotocatalítica de compósitos contendo diferentes quantidades de TiO_2 tratados e não-tratados alcalinamente. Molécula-alvo: 100 mL de AM 12 mg L^{-1} .

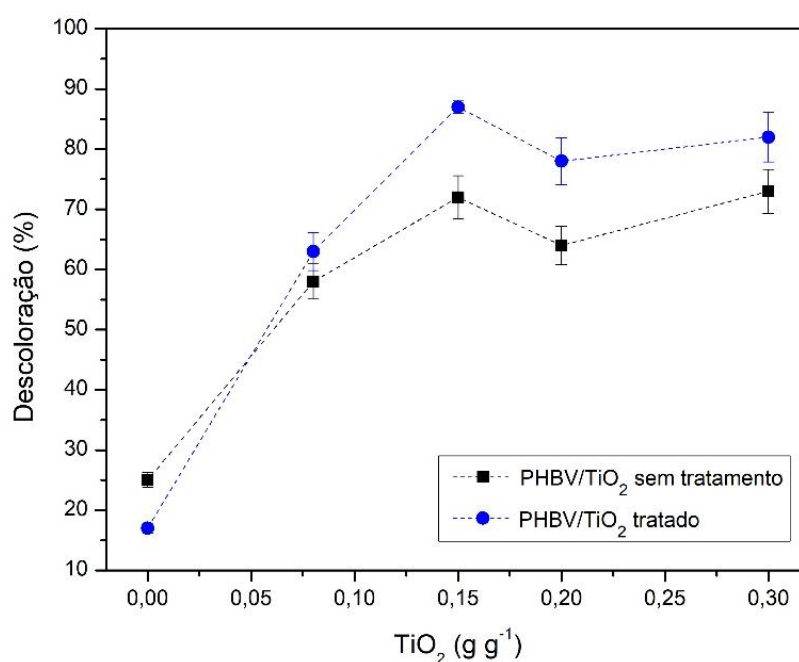


Tabela 4.3 - Adsorção do corante AM prévia ao ensaio fotocatalítico em compósitos sem e com tratamento alcalino. Concentração inicial e volume da solução de AM: 12 mg L^{-1} e 100 mL, respectivamente

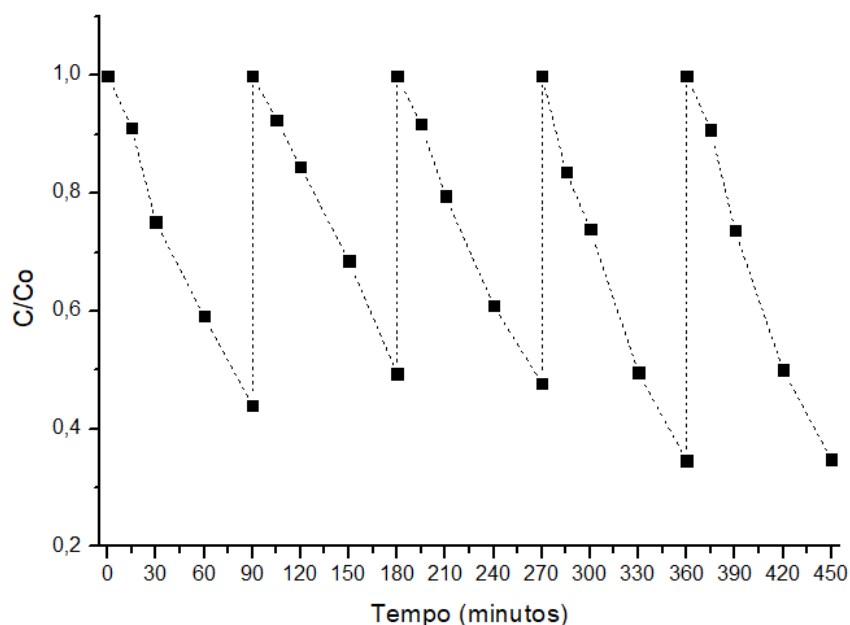
Fração mássica de TiO_2	Adsorção de AM (mg L^{-1})	
	Compósitos sem tratamento	Compósitos tratados
0,15	2,28	4,80
0,20	1,80	4,08
0,30	1,68	4,20

Em decorrência dos resultados até aqui apresentados, resolveu-se prosseguir esse trabalho utilizando o filme preparado com $0,15 \text{ g mL}^{-1}$ de PHBV e $0,15 \text{ g g}^{-1}$ de TiO_2 , espessura molhada de $150 \text{ }\mu\text{m}$ e sem adição de agente porogênico o qual passa a ser denominado compósito otimizado de TiO_2 e representado por $\text{TiO}_2\text{-Opt}$.

4.2.4 Reuso dos compósitos tratados na degradação de AM

A avaliação da atividade fotocatalítica do compósito $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ tratado após 5 usos é mostrada na Figura 4.14. A degradação do corante AM se manteve aproximadamente constante com o reuso. Após o quinto ensaio fotocatalítico os compósitos se tornaram bastante frágeis, impossibilitando seu uso subsequente.

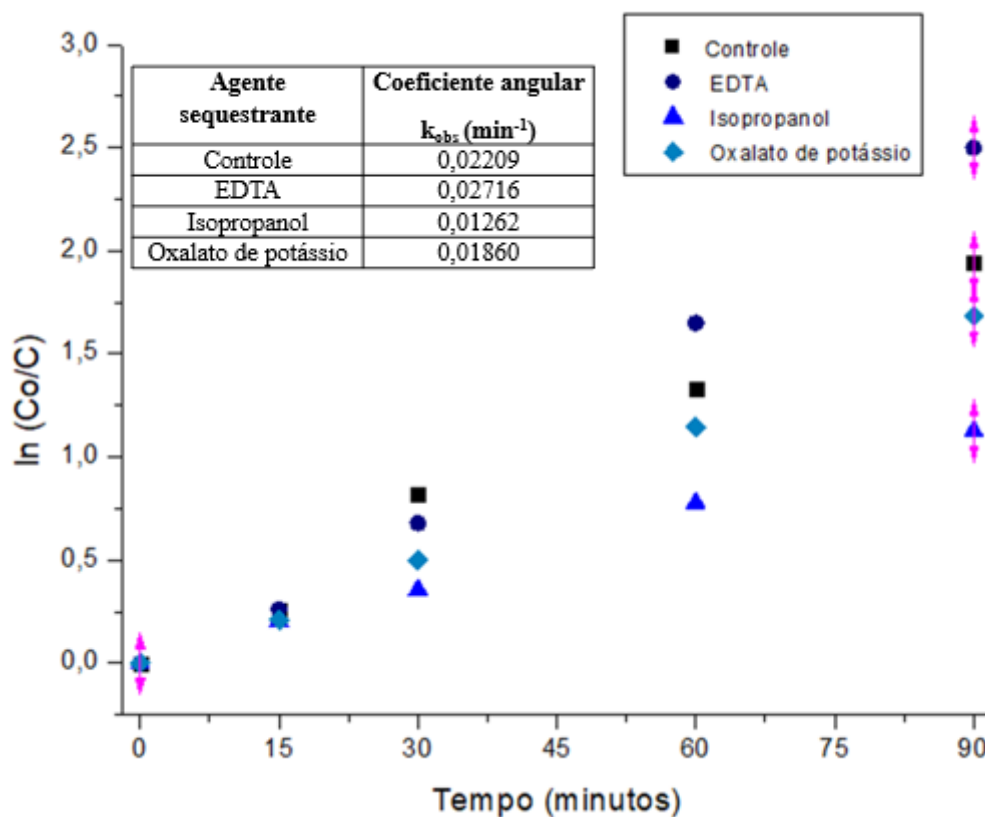
Figura 4.14 - Ensaio fotocatalítico de reuso dos compósitos $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ tratados na degradação de 100 mL de AM 12 ml L^{-1} sob lâmpada solar.



4.2.5 Investigação preliminar do mecanismo da reação

Uma investigação preliminar relativa ao mecanismo da degradação fotocatalítica de AM em compósitos $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ foi conduzida utilizando isopropanol, EDTA e oxalato de potássio como agentes sequestradores do radical de hidroxila e lacunas fotogeradas. Os resultados de $\ln(\text{Co}/\text{C}) \times \text{tempo}$ estão plotados na Figura 4.15, onde a inclinação da reta representa a constante de taxa de reação observada. Os dados denominados “controle” representam a reação fotocatalítica sem o uso sequestradores.

Figura 4.15 - Ensaios de degradação fotocatalítica do corante AM contendo agentes sequestrantes. Concentração e volume iniciais de AM: 12 mg L⁻¹ e 100 mL, respectivamente.



A partir da Figura 4.15, pode-se perceber que a adição de isopropanol, mesmo em pequena quantidade, suprime os radicais hidroxila, reduzindo pela metade a constante observada de taxa da reação fotocatalítica. O oxalato e o EDTA suprimem lacunas e, como pode ser visto, os resultados para oxalato estão dentro da margem de erro daqueles obtidos para o controle. O EDTA melhorou a taxa da reação através de mecanismo que necessitaria ser investigado; ficando claro, no entanto, que a supressão das lacunas não reduz a taxa. Assim, é possível concluir que o mecanismo predominante da reação é o da fotocatalise indireta.

4.2.6 Efetividade do tratamento alcalino para diferentes contaminantes

Sabendo-se que o tratamento alcalino apresentou efeito positivo na degradação do corante catiônico AM, avaliou-se também a efetividade do tratamento na degradação do corante aniônico RZ. Os resultados do estudo estão sumarizados na Tabela 4.4.

Como esperado, e esse ensaio foi realizado para comprovação, o tratamento alcalino apresentou efeito negativo na degradação de RZ. Tal fato deve-se à repulsão eletrostática entre o corante aniônico e a superfície do compósito, que se torna mais negativamente carregada com o tratamento alcalino. Por outro lado, observa-se um efeito favorável quando se degrada o corante catiônico AM (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004).

Tabela 4.4 - Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica de AM e RZ em compósitos TiO₂_Opt sem e com tratamento alcalino.

	Sem tratamento		Tratado	
	Adsorção (%)	Degradação (%)	Adsorção (%)	Degradação (%)
MB	15	72	40	86
RZ	0	86	0	78

4.2.7 Degradação fotocatalítica de fenol

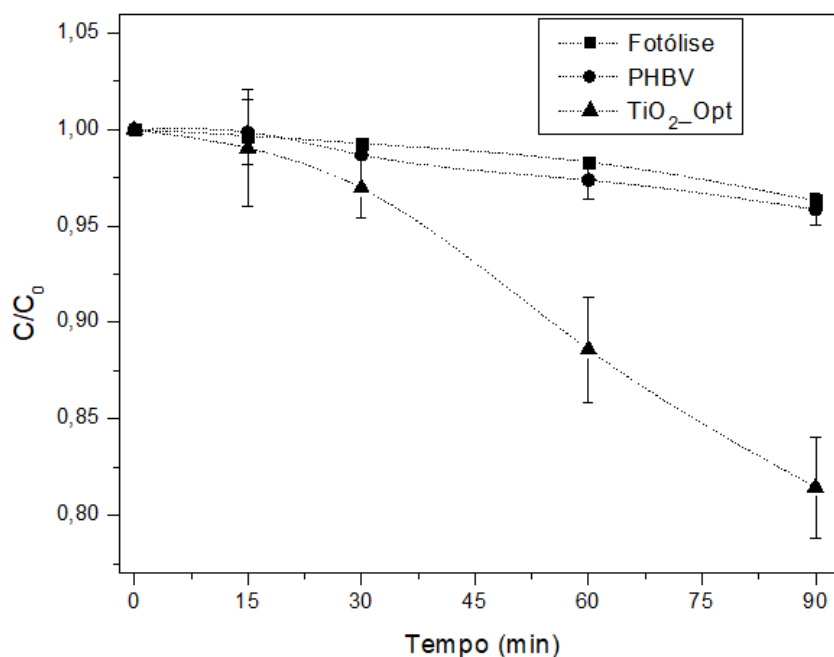
Com o objetivo de validar os compósitos desenvolvidos na degradação fotocatalítica com um contaminante incolor, estudou-se a degradação de fenol sob irradiação de lâmpada de simulação solar. Como o fenol é uma molécula com natureza ácida fraca ($pK_a = 10$), a adsorção da substância é desfavorecida em pH alcalinos (CHANNA *et al.*, 2019). Como previamente discutido, o tratamento alcalino torna a carga superficial do compósito mais negativa, o que desfavoreceria a degradação de fenol. Desta forma, nos experimentos envolvendo a degradação da substância foi empregado o compósito TiO₂_Opt sem tratamento alcalino.

Na Figura 4.16 são mostrados os resultados de degradação fotocatalítica de fenol para a fotólise, filme sem catalisador (PHBV) e compósito TiO₂_Opt. O compósito TiO₂_Opt apresentou atividade fotocatalítica cerca de 500% superior à fotólise sob irradiação de lâmpada de simulação solar e aproximadamente, 440% superior ao filme sem semicondutor.

Para fins comparativos, realizou-se a degradação fotocatalítica de fenol com o fotocatalisador em suspensão. Para isto, realizou-se um ensaio com a massa aproximada de semicondutor contida em 20 cm² do compósito TiO₂_Opt. Desta forma, utilizou-se 65 mg, de TiO₂, nestes ensaios. A degradação média de fenol nos ensaios, realizados em

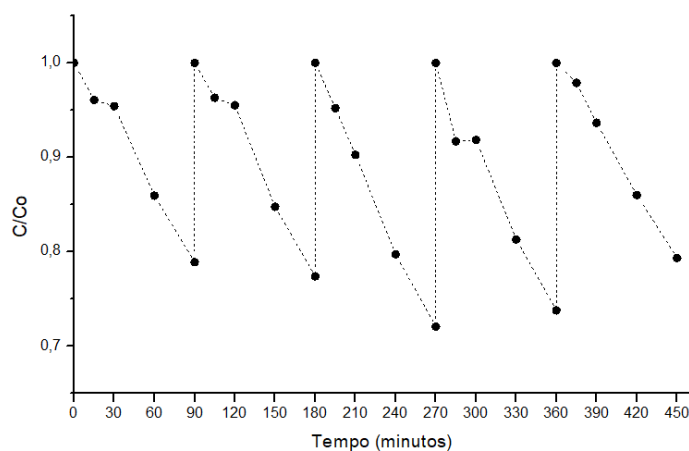
triplicata, foi de $36,8 \pm 4,1\%$, o que é aproximadamente o dobro da degradação dos compósitos imobilizados. O resultado é coerente com o esperado, visto que a imobilização do fotocatalisador no polímero diminui a área superficial das partículas de semicondutor.

Figura 4.16 - Degradação fotocatalítica de fenol sob iluminação de lâmpada de simulação solar. Concentração inicial de fenol 50 mg L^{-1} , volume inicial 100 mL e pH natural da solução ($\sim 6,5$).



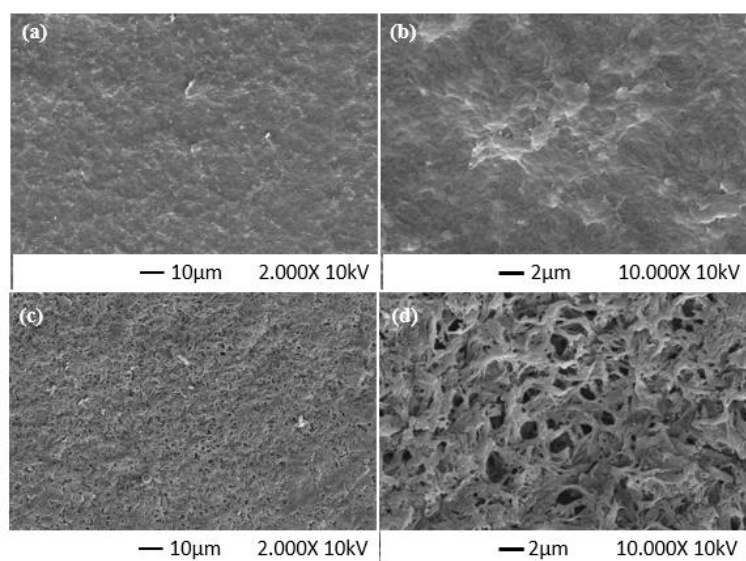
O desempenho do compósito $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ nos ensaios de reuso para a degradação fotocatalítica de fenol é mostrado na Figura 4.17. O filme não apresentou redução na degradação nos cinco usos, indicando que não houve desativação do semicondutor. Além disso, os compósitos apresentaram uma pequena melhora da atividade fotocatalítica com o reuso. Os compósitos tornaram-se frágeis com o reuso, impossibilitando posterior reutilização após o quinto uso.

Figura 4.17 - Ensaio de reuso do compósito $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ não tratado na degradação fotocatalítica de fenol. Concentração e volume iniciais de fenol: 50 mg L^{-1} e 100 mL , respectivamente.



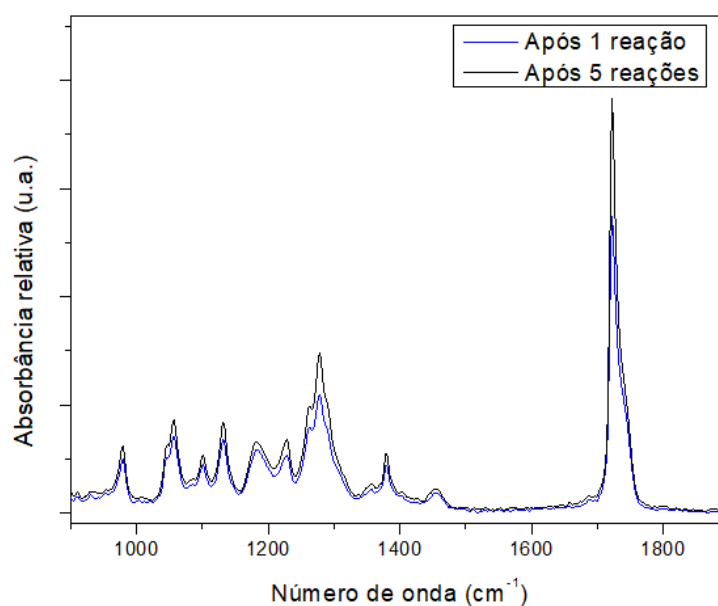
Na Figura 4.18 são apresentadas as micrografias de $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ antes (Figuras 18 (a) e (b)) e após (Figuras 18 (c) e (d)) cinco reações de degradação de fenol. Observa-se que os compósitos empregados em várias reações fotocatalíticas sucessivas apresentam uma estrutura mais porosa, possivelmente devido a degradação superficial do polímero. A degradação superficial do polímero e aumento da porosidade superficial do compósito podem explicar, também, o pequeno aumento da atividade fotocatalítica dos compósitos com o reuso do filme, uma vez que a desta forma as partículas de fotocatalisador estariam mais expostas.

Figura 4.18 - Microscopias de compósitos $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ antes e após 5 reações fotocatalíticas de degradação de fenol em diferentes ampliações. (a) antes da reação, $2.000\times$; (b) antes da reação, $10.000\times$; (c) após 5 reações, $2.000\times$ e (d) após 5 reações, $10.000\times$.



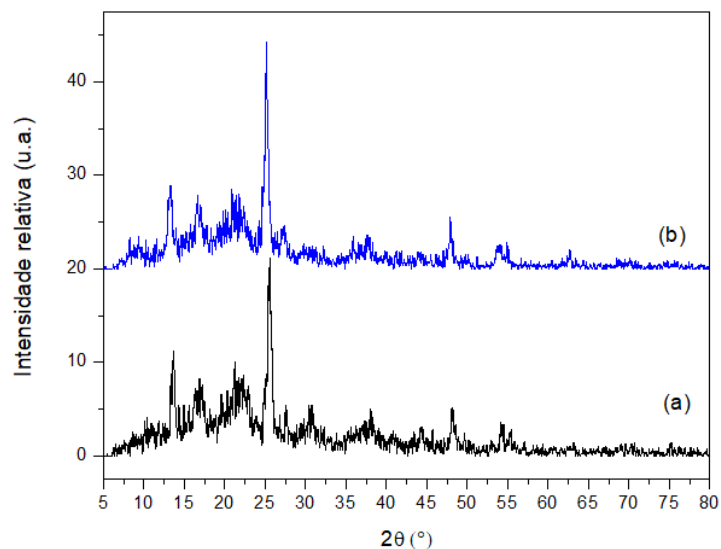
A Figura 4.19 mostra os espectros de transformada de Fourier para os compósitos TiO₂_Opt após uma e 5 reações de degradação fotocatalíticas de fenol. Não há mudanças significativas nos dois espectros. No entanto, nota-se que houve um pequeno aumento na intensidade dos picos característicos de agrupamentos carboxila em 1270 e 1720 cm⁻¹, indicando provável aumento da hidroflicidade superficial dos compósitos pelo incremento de agrupamentos polares no filme.

Figura 4.19 - Espectros de transformada de Fourier de compósitos TiO₂_Opt após uma e 5 reações de degradação fotocatalítica do fenol



Difratogramas de raios-X do compósito TiO₂_Opt antes e após 5 reações de degradação de fenol são apresentados na Figura 4.20. Percebe-se que não há mudanças significativas na estrutura dos filmes e os picos característicos do TiO₂ são mantidos, o que comprova a estabilidade do filme.

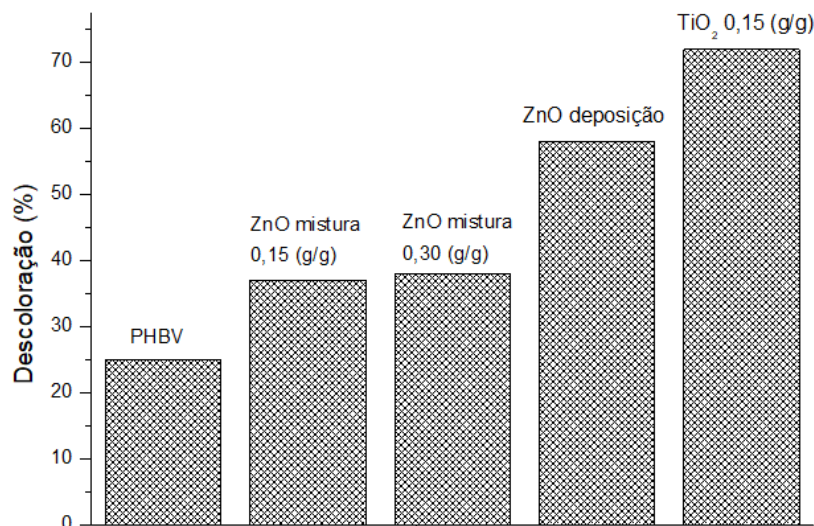
Figura 4.20 - Difratogramas de raios -X de compósitos TiO₂_Opt (a) antes e (b) após 5 reações de degradação de fenol.



4.3 Compósitos de PHBV/ZnO

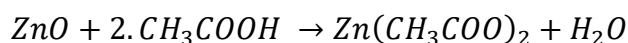
Os compósitos de PHBV contendo ZnO foram preparados por dois métodos diferentes: pela mistura do semiconductor na matriz polimérica e pela deposição do ZnO sobre filme de PHBV. Conforme mostrado na Figura 4.21, os compósitos de ZnO apresentaram atividade fotocatalítica inferior ao compósito TiO₂_Opt, ambos avaliados quanto à degradação de AM e sem a realização de tratamento alcalino.

Figura 4.21 - Comparação entre a atividade fotocatalítica de filme de PHBV, compósitos de PHBV e ZnO preparados por mistura e deposição e o TiO₂_Opt. Massa de ZnO adicionada aos compósitos por deposição: 1g. Área do compósito exposta à radiação 20 cm². Molécula alvo: AM, 12 mg L⁻¹. Volume inicial: 100 mL.



Os resultados de 0,15 (g/g) e 0,30 (g/g) foram obtidos usando-se compósitos nos quais o ZnO foi adicionado ao polímero solubilizado em ácido acético durante sua preparação. A baixa atividade fotocatalítica dos compósitos de ZnO deve-se, provavelmente, à solubilização do fotocatalisador em meio ácido. O ZnO, como um óxido básico, reage com o ácido acético formando acetato de zinco e água, de acordo com a Equação 1 (FESHCHENKO; TSINOVOI; TAINOV, 2013). Antes da realização dos experimentos, a possibilidade de ataque ao catalisador pelo ácido foi levantada, mas esperava-se que a reação fosse mais lenta e não ocorresse significativamente durante o tempo de preparo.

Equação 1 - Reação de neutralização do ZnO em ácido acético



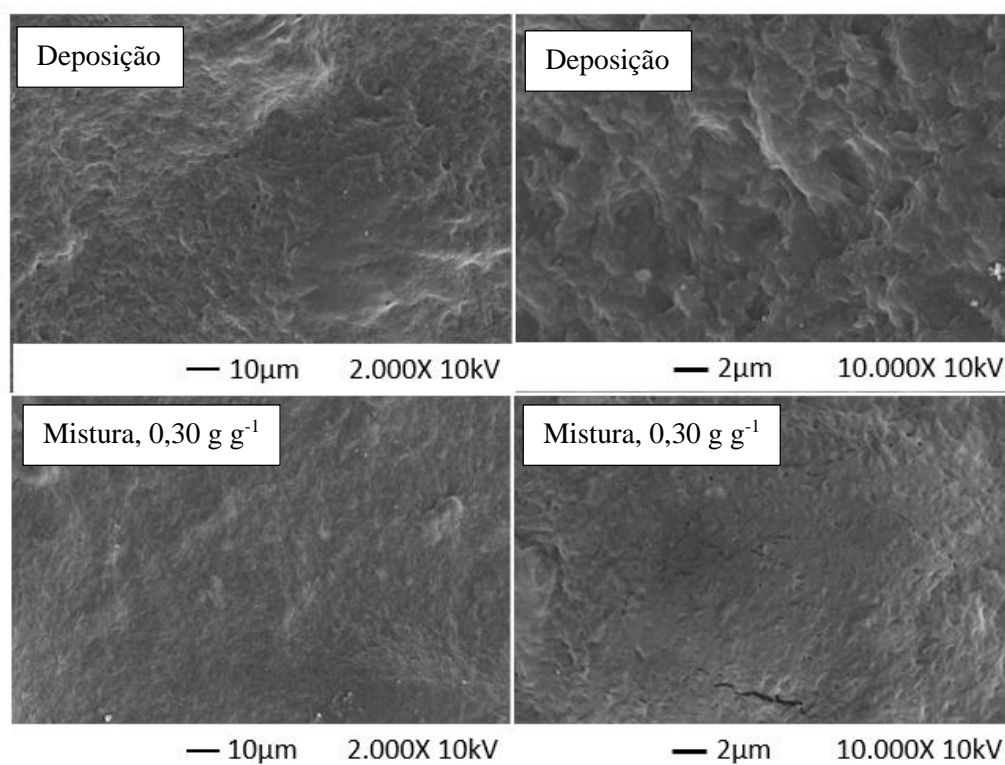
Fonte: (FESHCHENKO; TSINOVOI; TAINOV, 2013)

O método de preparação por deposição do semicondutor foi pensado para minimizar o tempo de contato entre o ZnO e o ácido acético e, assim, verificar se houve a neutralização do semicondutor durante a preparação do compósito por mistura na matriz polimérica. Nos compósitos de ZnO preparados por deposição do semicondutor,

apresentaram atividade fotocatalítica superior aos compósitos misturados à matriz polimérica. Tal fato pode ser explicado pela possibilidade de as partículas de ZnO mais superficiais não terem reagido com o ácido acético.

As micrografias de compósitos de PHBV/ZnO preparados pelas duas metodologias são mostrados na Figura 4.22. Os filmes preparados por deposição do semicondutor apresentaram estrutura mais rugosa do que os compósitos preparados por mistura no polímero. Além disso, em ambas as metodologias de preparo não é possível verificar a presença de partículas do semicondutor.

Figura 4.22 - Microscopias eletrônicas de varredura de compósitos de PHBV/ZnO em diferentes ampliações preparados por deposição e por mistura no polímero.



As curvas de TGA para os compósitos de PHBV/ZnO preparados pelos métodos de mistura e deposição são apresentados na Figura 4.23. Em ambos os casos, a perda de massa ocorre em uma única etapa. Nos compósitos preparados por mistura a massa residual é aproximadamente nula. Para o compósito preparado por deposição, nota-se a reminiscência de cerca de 70% da massa inicial do compósito. Tal fato indica a presença e o teor do semicondutor na amostra.

A partir das curvas de variação da massa dos compósitos, ilustradas na Figura 4.24, conclui-se que os filmes preparados por mistura na matriz polimérica são ligeiramente mais estáveis termicamente do que os compósitos preparados por deposição do fotocatalisador.

Figura 4.23 - Curvas de TGA de compósitos de PHBV/ZnO preparados por mistura na matriz polimérica e por deposição.

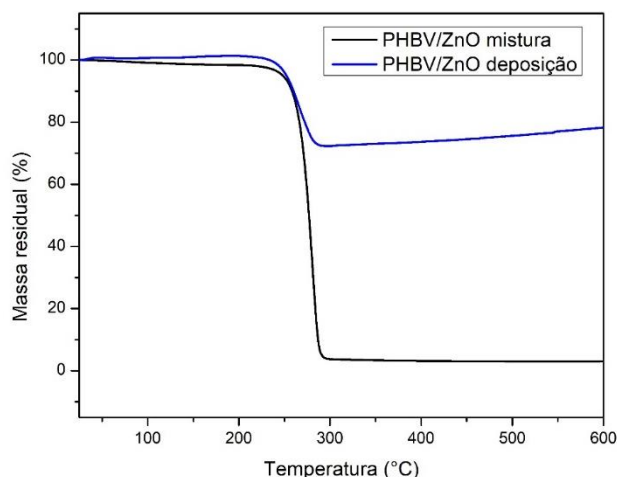
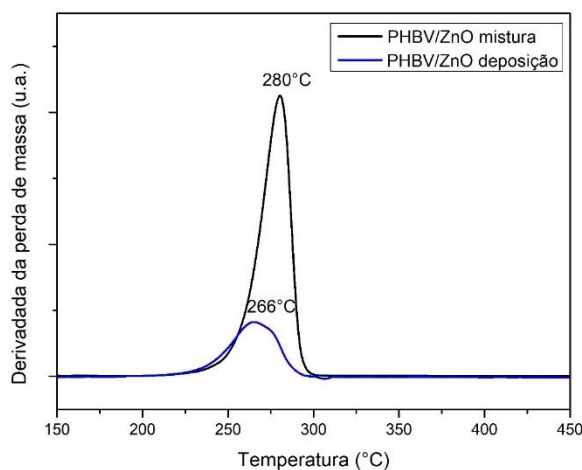


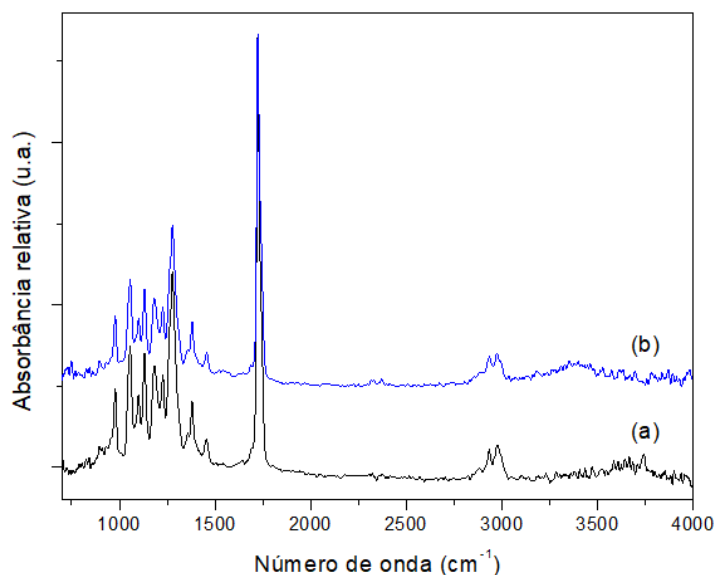
Figura 4.24 - Curvas de variação da massa de compósitos de PHBV/ZnO preparados por mistura na matriz polimérica e por deposição.



Nos espectros de transformada de Fourier dos compósitos de PHBV/ZnO preparados pelas duas técnicas são mostrados na Figura 4.25. Os espectros dos compósitos de PHBV/ZnO preparados pelas duas metodologias são bastante similares, pois os principais picos resultantes correspondem ao polímero. Ligações Zn-O apresentam picos em números de onda inferiores a 600 cm^{-1} , região do espectro não contemplada nesta análise. Nota-se que os compósitos obtidos por deposição apresentam

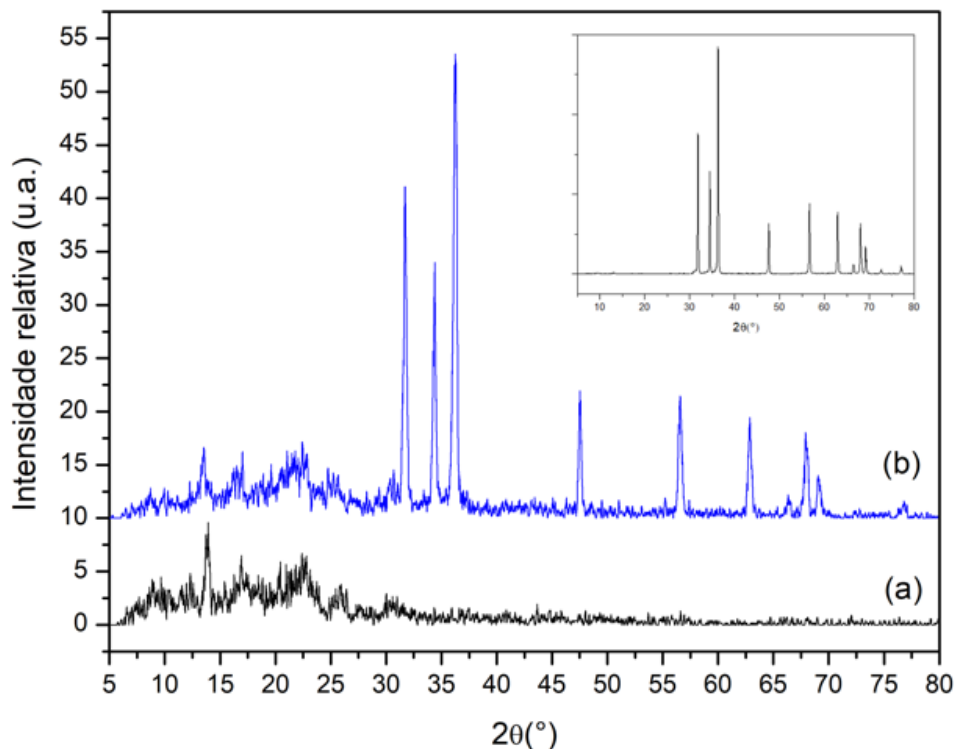
a banda correspondente a agrupamentos hidroxila na região de aproximadamente 3400 cm^{-1} . Mesmo em pequena intensidade, a banda pode indicar a presença de ZnO na amostra (HOSSEINI; BABAEI, 2017).

Figura 4.25 - Espectros de transformada de Fourier de compósitos de PHBV/ZnO preparados por (a) mistura no polímero e (b) deposição



Na Figura 4.26 é mostrado o difratograma dos compósitos de PHBV/ZnO preparados por mistura na matriz polimérica e por deposição do ZnO. Pode-se perceber que os picos relativos ao fotocatalisador desaparecem do compósito preparado por mistura, confirmando a hipótese de que houve a neutralização do ZnO pelo solvente durante preparo do compósito. Desta forma, optou-se pela descontinuidade dos estudos envolvendo os compósitos de ZnO,

Figura 4.26 - Difratoograma de raios X de compósitos de PHBV/ZnO preparados por (a) mistura na matriz polimérica e (b) deposição do semiconductor. Difratoograma de ZnO em pó mostrado no canto superior direito.



4.4 Compósitos de PHBV/NaBiO₃

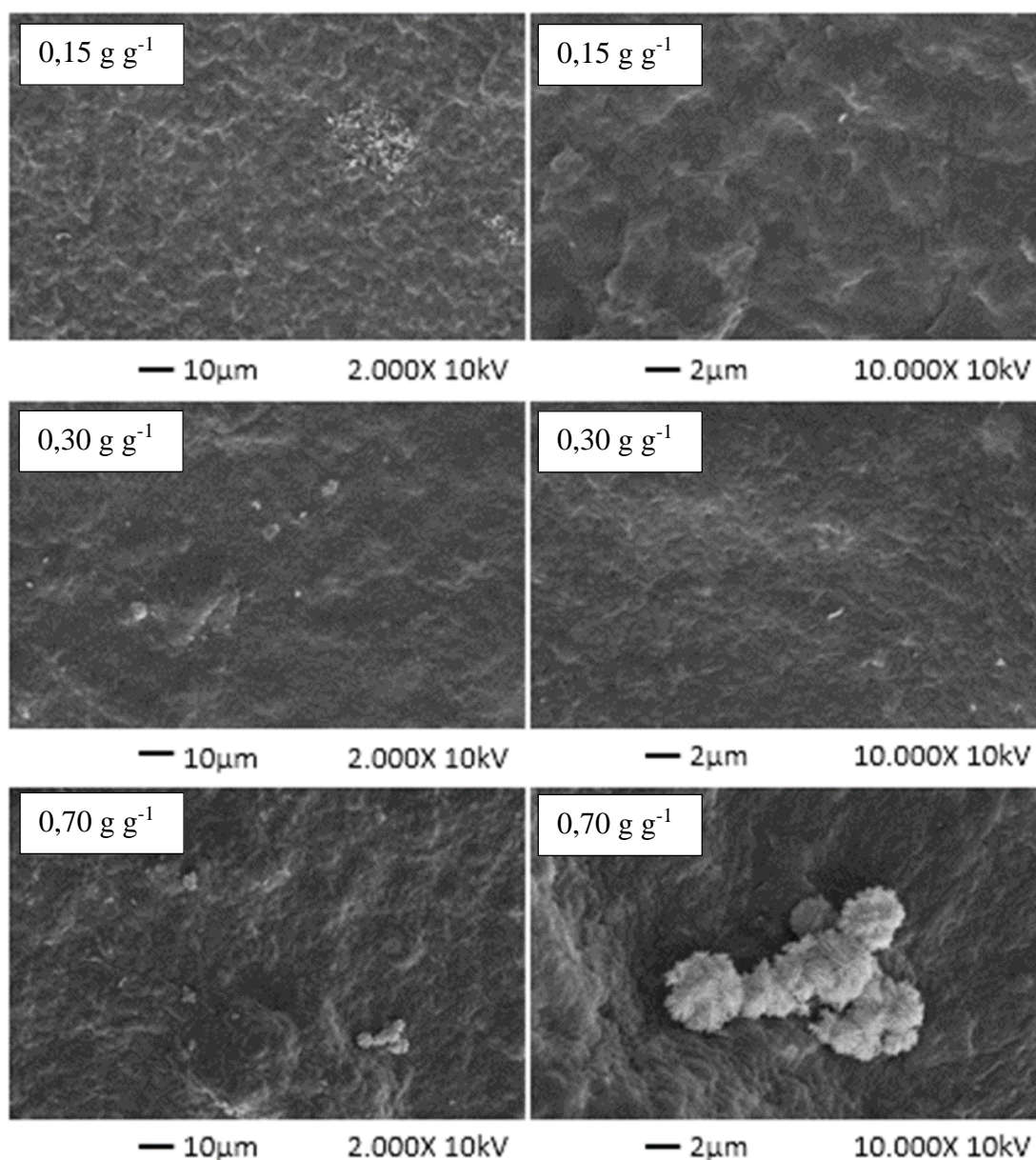
Os compósitos de PHBV contendo NaBiO₃ foram preparados por duas metodologias distintas: pela mistura na matriz polimérica e por deposição do semiconductor sobre filme polimérico. Nas próximas seções são discutidos os resultados obtidos em cada uma das metodologias.

4.4.1 Compósitos de PHBV/NaBiO₃ por mistura na matriz polimérica

Compósitos contendo diferentes frações mássicas de NaBiO₃ foram preparados pela mistura na matriz polimérica e suas micrografias são apresentadas na Figura 4.27. Nota-se que os compósitos contendo a menor carga de semiconductor apresentam a superfície mais porosa. O aumento da massa de NaBiO₃ reduz a porosidade superficial do compósito, até que, nos compósitos contendo a fração mássica de NaBiO₃ de 0,7 (g g⁻¹), nota-se o aglomeramento de partículas de semiconductor na superfície do compósito.

Os compósitos preparados foram avaliados quanto à degradação fotocatalítica de 100 mL de solução de AM 12 mg L^{-1} sob radiação visível. Observou-se que, mesmo a adição de quantidades crescentes de NaBiO_3 não resultaram na melhora da atividade fotocatalítica do material. Compósitos contendo as frações mássicas de NaBiO_3 de 0,15, 0,30 e 0,70 (g g^{-1}) degradaram 14%, 10% e 12% da solução de AM, respectivamente. Filmes de PHBV sem fotocatalisador foram responsáveis pela degradação de 10% de AM, indicando que a adição do semiconductor no compósito não resultou em maior degradação da solução de contaminante.

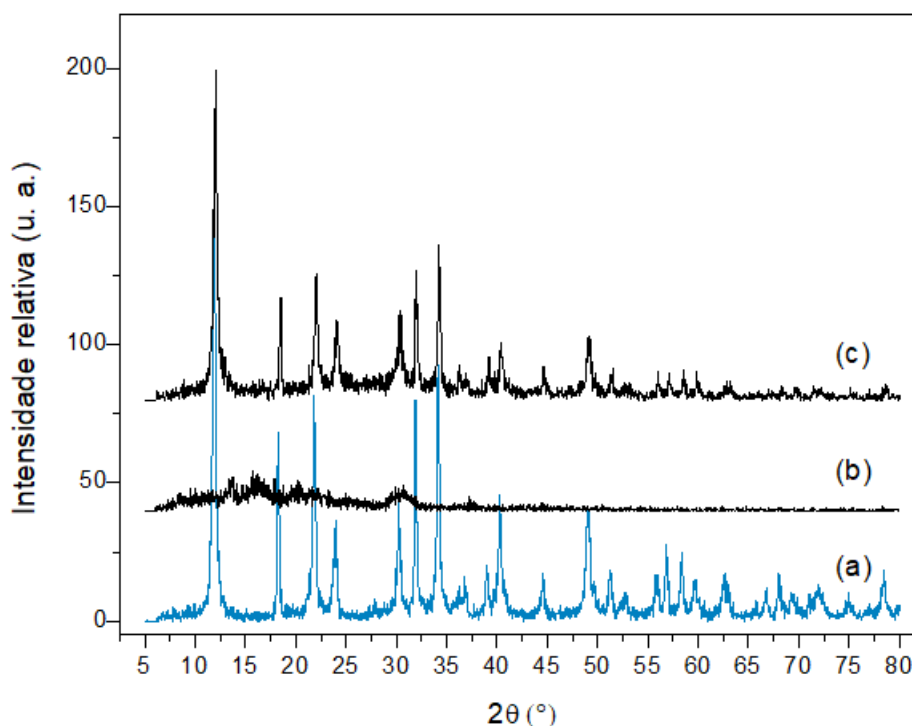
Figura 4.27 - Micrografias em diferentes ampliações de compósitos de PHBV/ NaBiO_3 preparados por mistura na matriz polimérica contendo diferentes quantidade de NaBiO_3 .



O baixo desempenho dos compósitos de NaBiO_3 por mistura levantaram a suspeita sobre a possível mudança estrutural no fotocatalisador, acarretada pelo contato com ácido acético durante o preparo dos compósitos. Assim, os compósitos de NaBiO_3 por mistura no polímero foram analisados por DRX e os resultados, comparados ao semicondutor em pó e o filme sem fotocatalisador são mostrados na Figura 4.28. Os compósitos de NaBiO_3 preparados por mistura na matriz polimérica apresentam os picos característicos do semicondutor, indicando que, pelo menos uma parte do NaBiO_3 adicionado ao polímero manteve sua estrutura cristalina após a imobilização no PHBV.

No entanto, simultaneamente percebeu-se durante a preparação dos filmes uma mudança de coloração da solução de polímero e fotocatalisador quando, por erro experimental, o semicondutor permaneceu por um tempo maior sob aquecimento na solução ácida de PHBV solubilizado. Assim, optou-se pela investigação sobre uma possível ataque ácido no NaBiO_3 mantendo-o em ácido acético sob aquecimento por tempo superior ao do preparo dos compósitos.

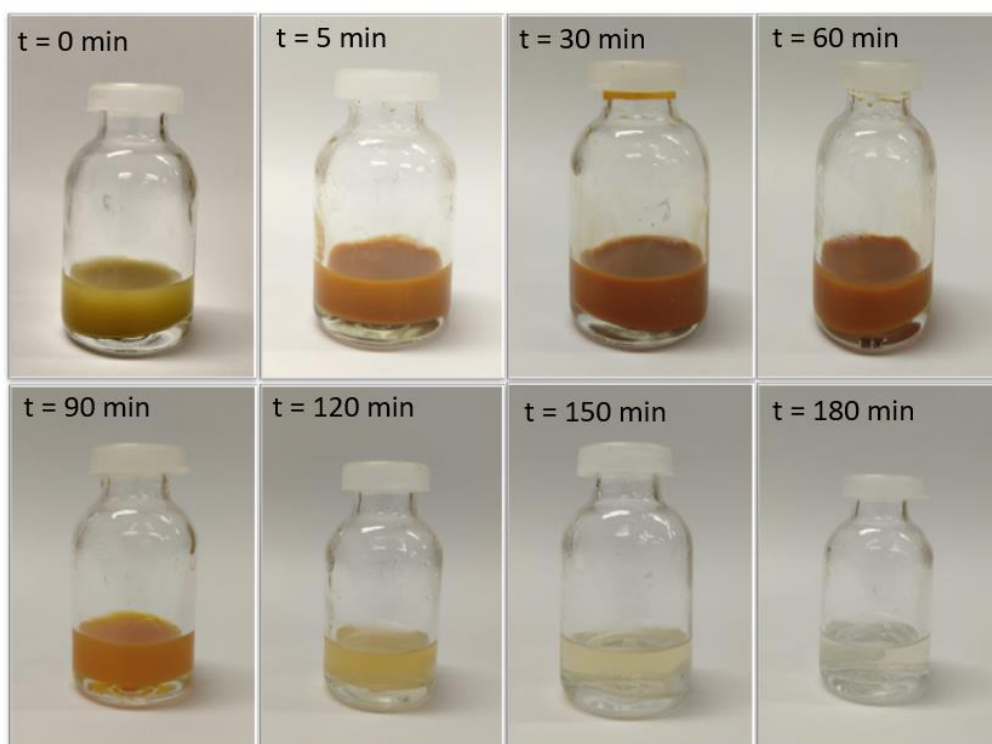
Figura 4.28 - Difratomogramas de raios-X de (a) NaBiO_3 em pó, (b) filme de PHBV e (c) compósito de NaBiO_3 preparado por mistura na matriz polimérica.



Investigação de mudança estrutural de NaBiO_3 em meio ácido

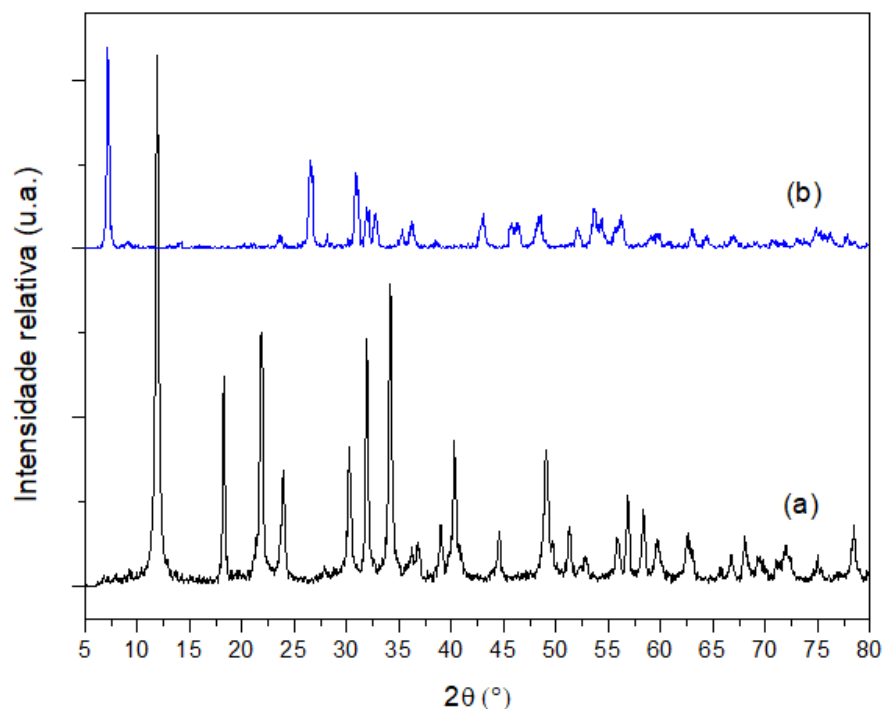
Na preparação dos compósitos de NaBiO_3 por mistura na matriz polimérica, percebeu-se que, ao deixar a solução polímero, ácido e semiconductor por tempo superior a 60 minutos sob agitação e em aquecimento, a solução apresentava mudança de coloração de amarelo-alaranjado para amarelo-claro, até que, com o passar do tempo sob aquecimento, a mistura polimérica tornava-se incolor. A mudança de coloração da solução foi acompanhada com o passar do tempo e é mostrada na Figura 4.29.

Figura 4.29 - Variação da coloração de solução de NaBiO_3 em ácido acético ($0,1 \text{ g mL}^{-1}$) mantida sob agitação magnética e aquecida a 75°C .



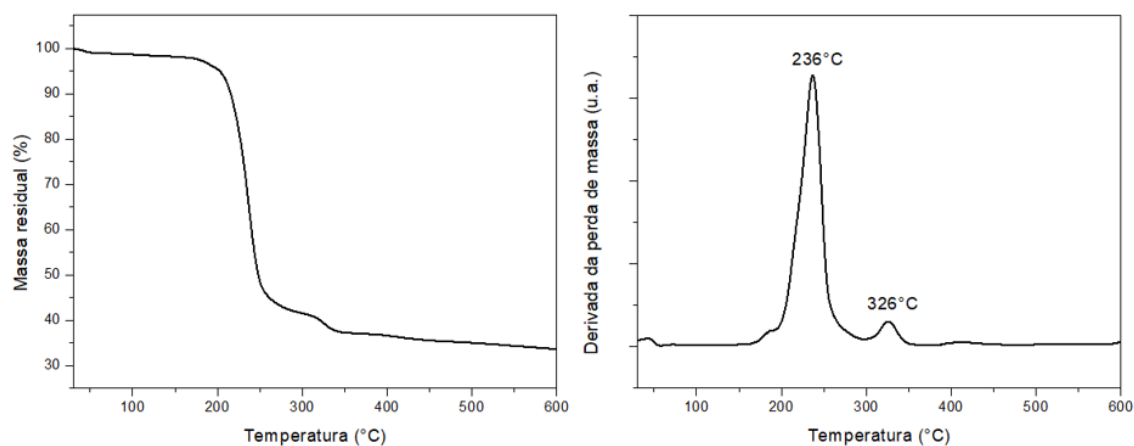
O sólido obtido pela mistura de NaBiO_3 em ácido acético foi caracterizado por difração de raios-X e o resultado, comparado com o pó de NaBiO_3 é mostrado na Figura 4.30. Nota-se que os picos característicos do NaBiO_3 não estão presentes no difratograma do sólido obtido pela mistura de NaBiO_3 em ácido acético, indicando a mudança do semiconductor em meio ácido, o que explicaria a sua baixa atividade fotocatalítica. O estudo da transformação sofrida pelo NaBiO_3 é de grande importância para futuras aplicações do semiconductor em reações fotocatalíticas, no entanto, está fora do escopo desse trabalho.

Figura 4.30 - Difratogramas de raios-X de (a) NaBiO_3 em pó e (b) sólido obtido a partir da agitação de NaBiO_3 em ácido acético aquecido a 75°C durante 3 horas



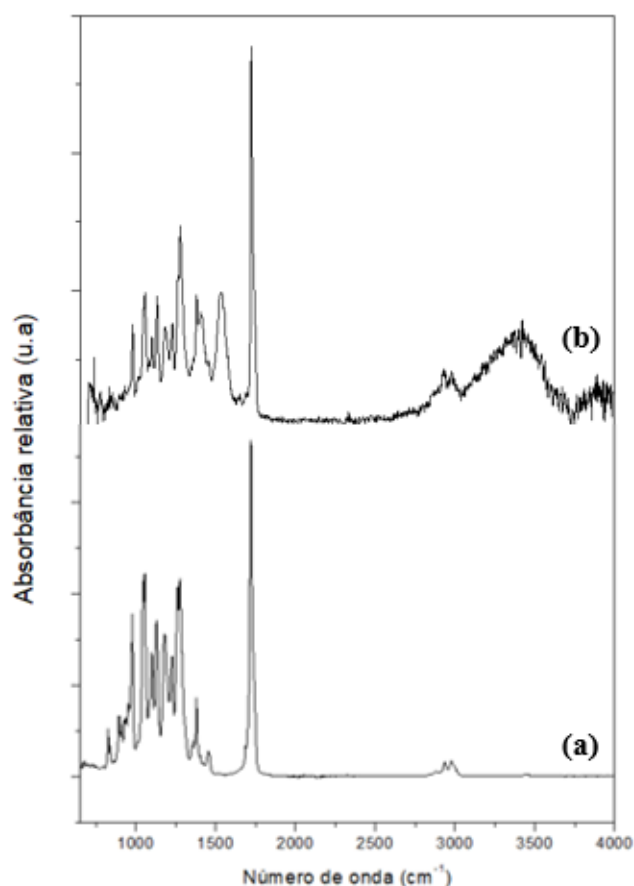
A estabilidade térmica dos compósitos de PHBV/ NaBiO_3 preparados por mistura no polímero foi avaliada por TGA e os resultados são apresentados na Figura 4.31. Nota-se que a perda de massa ocorre em duas etapas: a primeira provavelmente pela degradação do polímero e a segunda por uma possível mudança da partícula imobilizada na matriz polimérica. Percebe-se, ainda a reminiscência de cerca de 35% de massa residual após o aquecimento.

Figura 4.31 - Curvas de TGA de compósitos de PHBV/ NaBiO_3 preparados por mistura na matriz polimérica



A Figura 4.32 apresenta um comparativo entre os espectros de transformada de Fourier do polímero, Figura 4.32(a), e compósito de PHBV/NaBiO₃ por mistura no polímero Figura 4.32(b). Nota-se que, no compósito de polímero e semicondutor, há o surgimento de bandas características de grupos hidrofílicos, como de agrupamentos carboxila, em 1550 cm⁻¹, e hidroxila, entre 3200-3500 cm⁻¹.

Figura 4.32 - Curvas de espectroscopia de transformada de Fourier de (a) filme de PHBV e (b) compósito de PHBV/NaBiO₃ preparado por mistura na matriz polimérica.

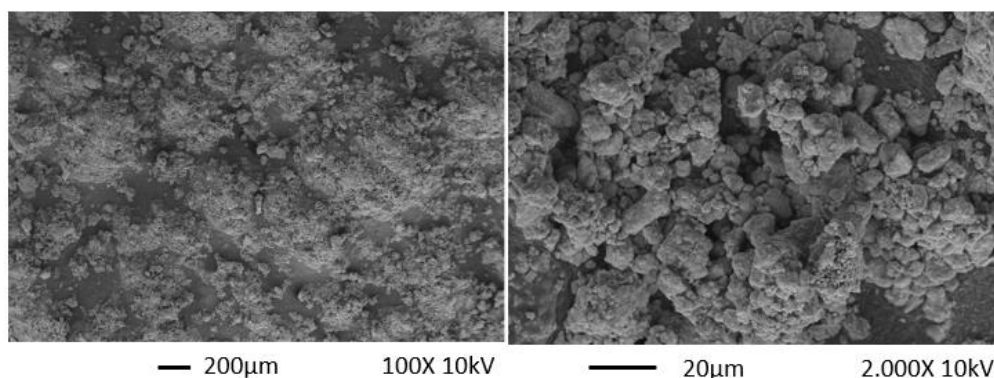


4.4.2 Compósitos de PHBV/NaBiO₃ por deposição

Procurando-se elevar a atividade fotocatalítica de compósitos de PHBV/NaBiO₃, investigou-se o desempenho do fotocatalisador quando imobilizado ao polímero por deposição das partículas. Estes compósitos foram avaliados quanto à degradação de AM e fenol e sua estabilidade foi investigada em ensaios de reuso. Além disso, os compósitos foram caracterizados por MEV, FTIR e TGA.

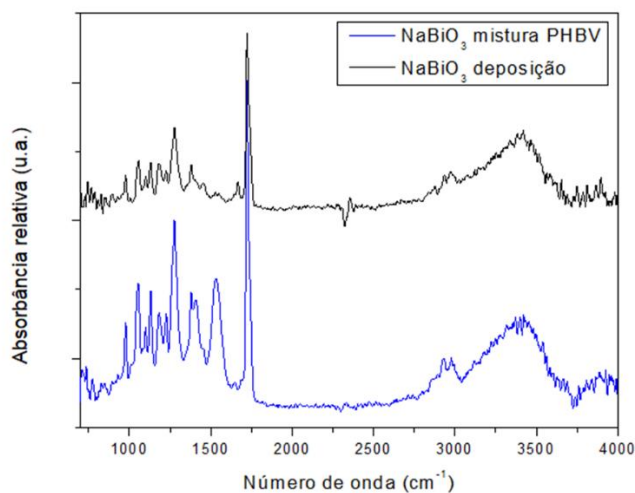
Na Figura 4.33 são mostradas micrografias dos compósitos de PHBV/ NaBiO_3 preparados por deposição. Conforme esperado, as partículas de semiconductor apresentaram-se aglomeradas na superfície do compósito, visto que o método de preparação destes compósitos consiste na deposição das partículas do semiconductor.

Figura 4.33 - Micrografias de compósitos de PHBV/ NaBiO_3 preparados por deposição do fotocatalisador em ampliação de 100X e 2.000X.



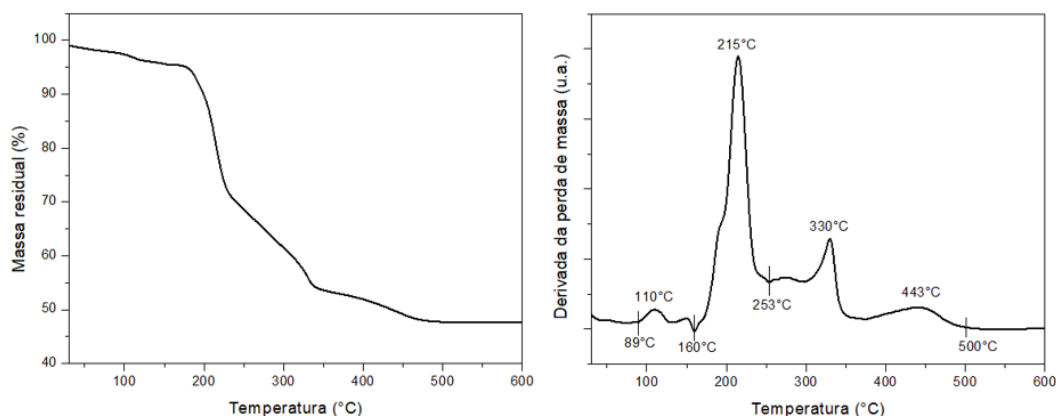
A Figura 4.34 apresenta as curvas de FTIR de compósitos de PHBV/ NaBiO_3 preparados por mistura na matriz polimérica e por deposição do semiconductor. Os espectros dos compósitos preparados pelas duas técnicas são similares. Em ambos os compósitos há a presença da banda característica do agrupamento hidroxila em $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. O aparecimento do agrupamento -OH pode ser devido ao fato de bismutato de sódio comercial, empregado neste trabalho ser di-hidratado. Nota-se que nos filmes preparados por deposição, os picos relativos ao PHBV apresentam menor intensidade.

Figura 4.34 - Curvas de espectroscopia de transformada de Fourier de compósitos PHBV/ NaBiO_3 preparados por mistura no polímero e por deposição



As curvas de TGA de compósitos de PHBV/NaBiO₃ por deposição são mostradas na Figura 4.35. Quatro etapas principais caracterizam a decomposição térmica do compósito. Inicialmente, o fotocatalisador NaBiO₃ perde a água adsorvida em sua superfície à temperatura inferior a 89°C. Então, entre 89 e 160°C, ocorre a conversão do fotocatalisador NaBiO₃·2H₂O em NaBiO₃·xH₂O, pela perda de água cristalina (FENG *et al.*, 2019). O maior pico de taxa de perda de massa é caracterizado pela decomposição do polímero, que ocorre entre 160 e 253°C. A perda de massa entre 253 e 500°C é possivelmente relacionada à decomposição de NaBiO₃·xH₂O em NaBiO₂ gradualmente liberando oxigênio (YU *et al.*, 2009). Este resultado indica que há decomposição de NaBiO₃ em bismuto trivalente à temperatura superior a 253°C (FENG *et al.*, 2019).

Figura 4.35 - Curvas de TGA de compósitos de PHBV/NaBiO₃ preparados por deposição do semiconductor

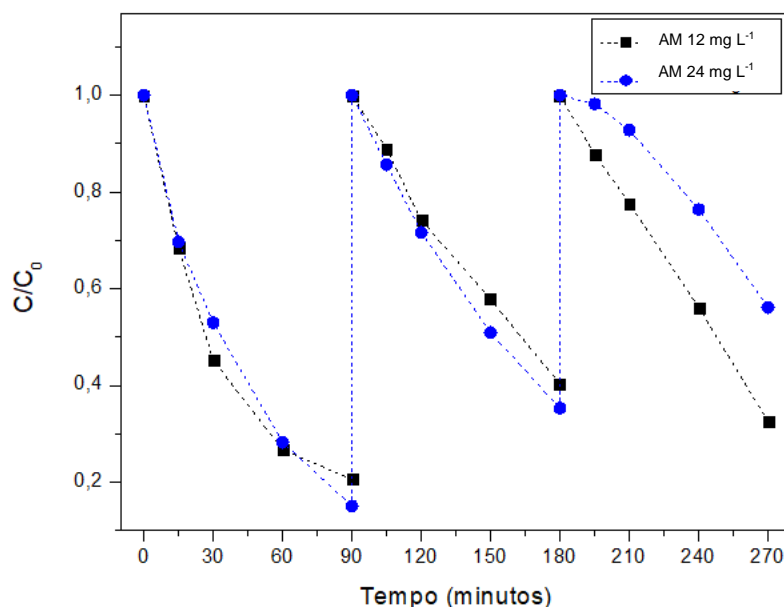


Os compósitos de PHBV/NaBiO₃ foram avaliados quanto à degradação fotocatalítica do corante AM sob radiação visível. Os experimentos foram inicialmente realizados utilizando 100 mL de solução de corante à concentração de 12 mg L⁻¹. No entanto, notou-se que cerca de 80% da concentração do corante era adsorvida pelo compósito durante o tempo de escuro. Assim, a ínfima concentração remanescente de AM na solução não seria comparável aos resultados fotocatalíticos previamente obtidos. Desta forma utilizou-se, também, a concentração inicial de AM de 24 mg L⁻¹ nos ensaios de degradação. Os resultados de degradação fotocatalítica de AM com ambas as concentrações iniciais do corante são mostrados na Figura 4.36. Nestes ensaios, o mesmo compósito foi reutilizado em três ensaios fotocatalíticos subsequentes.

Nota-se que o comportamento das duas curvas de degradação do corante é bastante similar. A degradação do corante é bem significativa no primeiro ensaio, para as

duas concentrações iniciais de contaminante. No entanto, nos ensaios subsequentes, observa-se uma piora da atividade fotocatalítica do material. Durante esses ensaios observou-se uma redução da adsorção de corante pelo material durante o tempo de escuro. Estes dados são apresentados na Tabela 4.5.

Figura 4.36 - Resultados de degradação fotocatalítica de 100 mL de solução de AM sob radiação visível em compósitos de PHBV/NaBiO₃ preparados por deposição do semicondutor.



Uma possibilidade levantada para a considerável diminuição da adsorção de corante a partir do segundo uso do compósito pode ser devida à redução de cerca de 10% da massa do compósito no primeiro ensaio fotocatalítico de reuso. A perda de massa do compósito durante o ensaio fotocatalítico pode estar relacionada ao desprendimento das partículas de semicondutor fracamente aderidas à superfície do filme polimérico. Conforme apresentado na Tabela 4.6, após o segundo e terceiro ensaios fotocatalíticos a perda de massa do compósito foi significativamente menor.

Tabela 4.5 - Adsorção de solução de corante AM durante tempo de escuro em ensaios utilizando compósitos de PHBV/NaBiO₃ por deposição

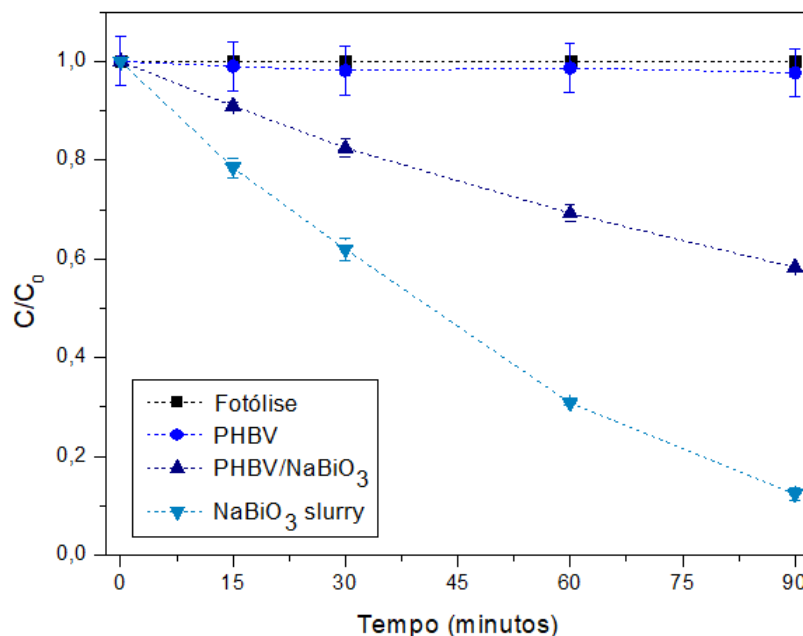
Ensaio fotocatalítico (n°)	Adsorção do corante durante tempo de escuro (%)	
	MB 12 mg L ⁻¹	MB 24 mg L ⁻¹
#1	78	63
#2	12	27
#3	13	17

Tabela 4.6 - Variação da massa de compósitos de NaBiO₃ por deposição após sucessivos ensaios de reuso na degradação de 100 mL do corante AM 12 mg L⁻¹ sob radiação visível. Perda de massa relativa à massa inicial do compósito em cada um dos ensaios.

Amostra	Massa inicial compósito (g)	Massa após ensaio (g)	Perda de massa (%)
Ensaio #1	0,1518	0,1359	10,5
Ensaio #2	0,1359	0,1315	3,2
Ensaio #3	0,1315	0,1296	1,4

Os resultados de degradação fotocatalítica de fenol sob radiação visível, são mostrados na Figura 4.37. No gráfico são apresentados os resultados comparativos entre fotólise, filmes de PHBV, os compósitos de PHBV por deposição e em ensaios utilizando as partículas de NaBiO₃ em suspensão. Os ensaios foram realizados pelo menos em duplicata. Nos ensaios de fotólise não foi possível detectar a degradação de fenol. Os filmes de PHBV apresentaram a degradação média de 2,3% do contaminante. A degradação de $42 \pm 0,5\%$ de fenol foi obtida em compósitos de PHBV/NaBiO₃ preparados por deposição. Este resultado foi bastante superior ao obtido na degradação da substância sob radiação solar e utilizando compósitos TiO₂_Opt, indicando a promissora aplicação do NaBiO₃ na degradação de contaminantes sob radiação visível. Nos ensaios utilizando 1 g L⁻¹ do semicondutor em suspensão a degradação de $87 \pm 2\%$ da concentração inicial da solução de fenol foi alcançada.

Figura 4.37 - Degradação fotocatalítica de fenol sob radiação visível. Comparação dos resultados de fotólise, filme de PHBV, compósito de PHBV/NaBiO₃ por deposição e o fotocatalisador NaBiO₃ slurry. Volume e concentração inicial de fenol: 100 mL e 50 mg L⁻¹, respectivamente.



A potencial estabilidade dos compósitos de PHBV/NaBiO₃ por deposição na degradação de fenol foi investigada em ensaios de reuso do compósito. Os resultados são mostrados na Figura 4.38. Observa-se que, no segundo uso a atividade fotocatalítica dos compósitos é reduzida aproximadamente à metade. No entanto, no terceiro uso do filme não se nota subsequentes perdas na atividade fotocatalítica.

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados de variação da massa do compósito antes e após cada um dos ensaios fotocatalíticos de reuso. Nos dois primeiros ensaios, a perda de massa da amostra correspondeu a cerca de 1% da massa inicial. No terceiro experimento a massa do compósito diminuiu em 4,2%. Os resultados, no entanto, confirmam a estabilidade dos compósitos após três ensaios de degradação fotocatalítica de fenol, visto que a perda de massa total do compósito nos três ensaios de reuso correspondeu a cerca de 6%.

Figura 4.38 - Ensaio de reuso dos compósitos de PHBV/NaBiO₃ por deposição na degradação fotocatalítica de 100 mL e solução de fenol 50 mg L⁻¹ sob radiação visível.

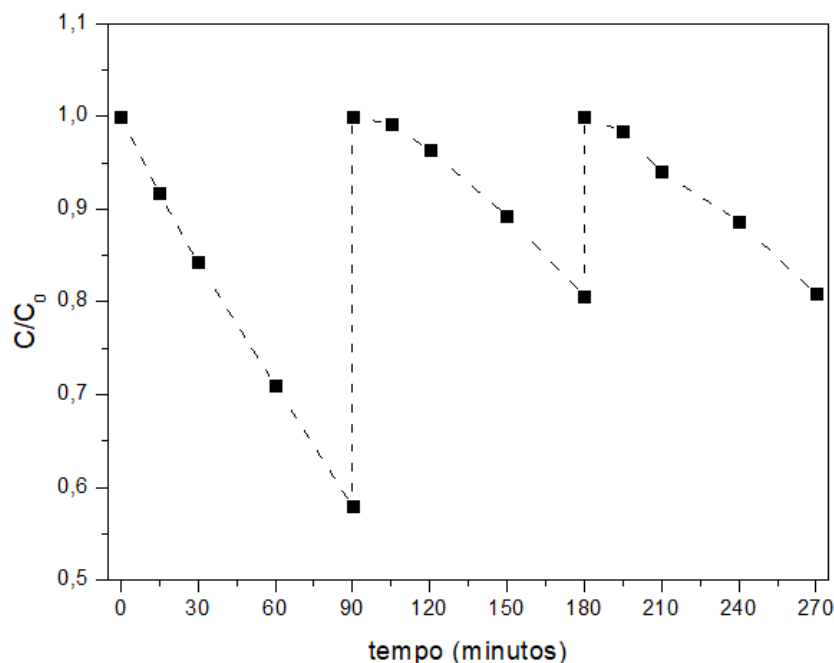


Tabela 4.7 - Variação da massa de compósitos de NaBiO₃ por deposição após ensaios de reuso na degradação sob radiação visível de 100 mL solução de fenol 50 mg L⁻¹.

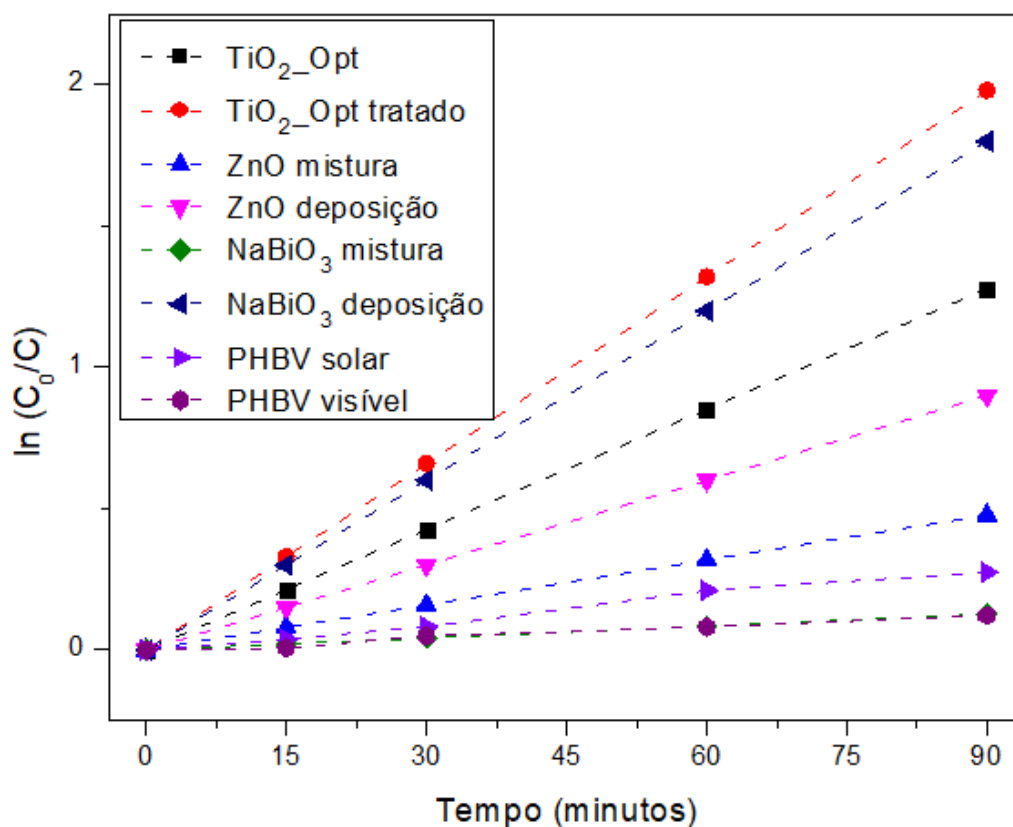
Amostra	Massa inicial do compósito (g)	Massa após ensaio (g)	Perda de massa (%)
Ensaio #1	0,1437	0,1420	1,1
Ensaio #2	0,1420	0,1410	0,7
Ensaio #3	0,1410	0,1350	4,2

4.5 Comparando os diferentes materiais

Nesta seção encontram-se reunidos e comparados os resultados obtidos na degradação de AM e fenol. Na Figura 4.39 são mostrados os resultados de degradação fotocatalítica de AM para os diferentes compósitos preparados no presente trabalho. A inclinação das retas corresponde ao valor das constantes de taxa de reação observadas, em min⁻¹. Cabe salientar que este gráfico é qualitativo pois diferentes fontes de radiação foram utilizadas: para os experimentos com compósitos contendo TiO₂ e ZnO utilizou-se uma lâmpada de simulação solar e nos experimentos com NaBiO₃, a fonte de radiação compreende o espectro visível.

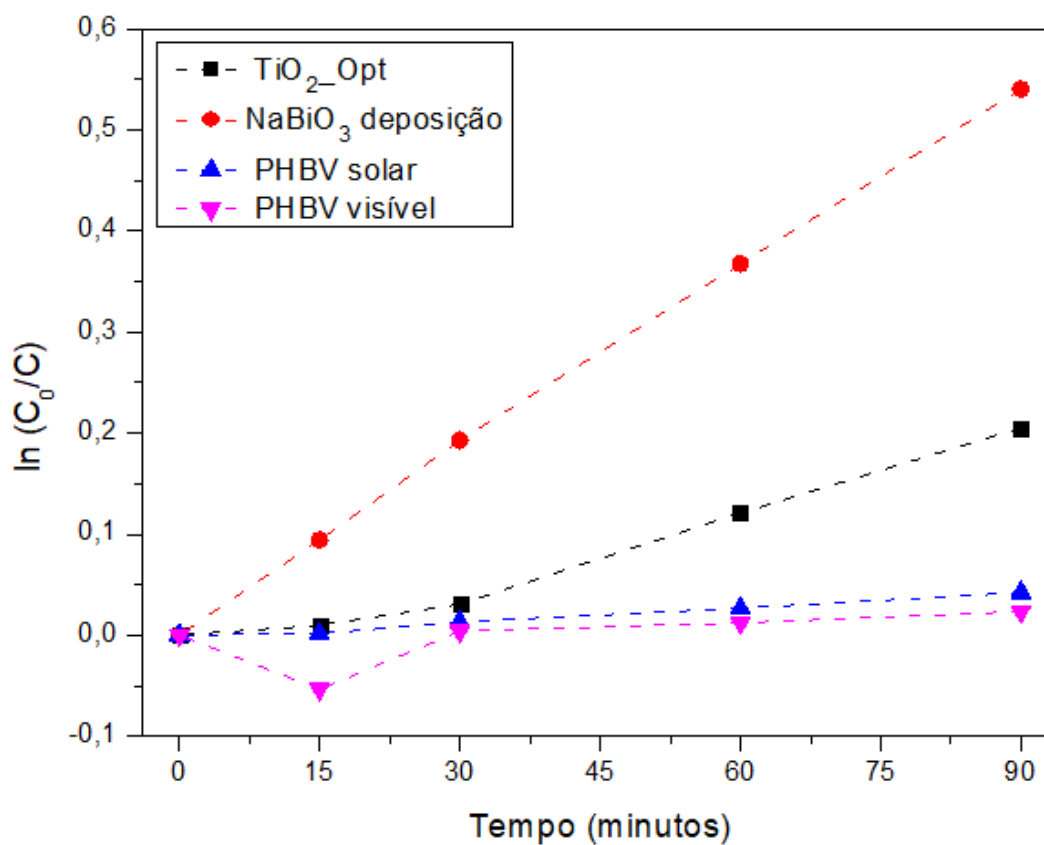
O compósito que apresentou a melhor atividade fotocatalítica na degradação do corante foi o $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ tratado. Compósitos de NaBiO_3 por deposição também apresentaram bom desempenho. Por outro lado, os compósitos de NaBiO_3 por mistura apresentaram atividade muito baixa; tanto que na Figura 4.39 as curvas de compósitos por mistura e do polímero puro coincidem.

Figura 4.39 - Comparação entre os resultados de degradação fotocatalítica de 100 mL de AM 12 mg L^{-1} para os diferentes compósitos desenvolvidos neste trabalho. Ensaio sob radiação solar para compósitos contendo TiO_2 e ZnO e sob radiação visível para amostras com NaBiO_3 .



Os resultados de degradação fotocatalítica de fenol sob radiação solar ou visível são apresentados na Figura 4.40. Nota-se que o compósito de NaBiO_3 apresentou atividade fotocatalítica superior ao compósito $\text{TiO}_2\text{-Opt}$. Tal fato é possivelmente devido à maior exposição das partículas de semiconductor no processo de preparação dos compósitos por deposição. Além disso, nos compósitos por deposição tem-se uma maior massa de fotocatalisador por reação fotocatalítica.

Figura 4.40 - Comparação entre os resultados de degradação fotocatalítica de 100 mL de fenol 50 mg L⁻¹ utilizando TiO₂_Opt, compostos de NaBiO₃ por deposição e filmes de PHBV. Ensaio sob radiação solar para compostos TiO₂_Opt e sob radiação visível para amostras com NaBiO₃ por deposição.



CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho, compósitos poliméricos contendo três diferentes semicondutores comerciais, TiO_2 , ZnO e NaBiO_3 , foram desenvolvidos para a aplicação em fotocatalise heterogênea. A concepção dos compósitos foi baseada nos princípios da química verde. Assim, foi escolhido um polímero biodegradável, o PHBV, tendo sido realizada uma busca por solventes menos nocivos ao meio ambiente para a preparação do material. O mapa de solubilidade do PHBV, aliado a experimentos, levou a escolha do ácido acético para esse fim. Salienta-se que o uso de ácido acético como solvente e água como não-solvente na síntese de filmes de PHBV pela técnica NIPS é uma inovação dessa dissertação e tem potencial para evitar a geração de toneladas de resíduos perigosos. Ao avaliar a influência de parâmetros de preparação dos compósitos na atividade fotocatalítica dos filmes, observou-se o que segue.

i) A substituição de solventes orgânicos halogenados, como o clorofórmio, por ácido acético na solubilização de PHBV é possível. Para isso, o processo deve ser realizado a temperaturas superiores a 70°C e com concentração mássica de polímero inferior a $0,21 \text{ g mL}^{-1}$.

ii) O compósito PHBV/ TiO_2 mais ativo foi obtido quando o filme foi preparado por NIPS, com $0,15 \text{ g mL}^{-1}$ de PHBV e $0,15 \text{ g g}^{-1}$ de TiO_2 , espessura molhada de $150 \mu\text{m}$ e sem adição de agente porogênico, o qual foi representado por $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ ao longo do trabalho. O uso desses materiais possibilitou a descoloração de 72% do corante azul de metileno (MB) presente em uma solução com concentração inicial de 12 mg L^{-1} , em 90 minutos sob radiação solar. Além disso, no mesmo tempo e sob a mesma radiação, degradaram $18,5 \pm 2,5\%$ do fenol presente em uma solução aquosa com 50 mg L^{-1} de concentração inicial. Tal resultado é cerca de 500% superior à fotólise solar e 440% maior do que em reação com filmes de PHBV sem semicondutor. Após cinco ensaios de reuso com AM, a atividade fotocatalítica do filme manteve-se aproximadamente constante.

Os ensaios de reuso do compósito $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ tornaram o filme mais poroso, o que se refletiu na maior degradação de solução de fenol com os sucessivos reusos, em relação ao primeiro ensaio de degradação de fenol.

iii) Uma investigação preliminar relativa ao mecanismo da degradação fotocatalítica de AM em compósitos $\text{TiO}_2\text{-Opt}$ foi conduzida utilizando agentes sequestradores do radical

de hidroxila e lacunas fotogeradas. Concluiu-se que o mecanismo predominante é o da fotocatalise indireta.

iv) O tratamento alcalino foi responsável por um aumento da hidroflicidade dos compósitos de PHBV/TiO₂, causado pelo aumento de agrupamentos polares na sua superfície. Além disso, o tratamento com NaOH tornou a superfície dos compósitos mais negativamente carregada, favorecendo a adsorção e degradação fotocatalítica do corante catiônico AM. Por outro lado, o tratamento teve efeito negativo na adsorção e degradação fotocatalítica do corante aniônico resazurina (RZ).

v) Compósitos de PHBV/ZnO preparados por deposição do semicondutor apresentaram atividade fotocatalítica superior aos compósitos preparados por mistura na matriz polimérica. Tal pode ser explicado pelo fato de ZnO sofrer reação de neutralização na presença ácido acético. No entanto, mesmo os compósitos de ZnO depositados sobre o polímero apresentaram atividade fotocatalítica inferior às obtidas para os compósitos de PHBV/TiO₂, ambos avaliados quanto à degradação de AM.

vi) Compósitos de PHBV/NaBiO₃ *preparados por mistura* na matriz polimérica apresentaram baixa atividade fotocatalítica, próxima à de filmes de PHBV sem o fotocatalisador. Tal fato se deve a mudanças na estrutura do semicondutor, provavelmente oriundas do contato com ácido acético. No entanto, quando os compósitos de PHBV/NaBiO₃ foram *preparados por deposição*, observou-se a degradação de cerca de 42% de fenol em 90 minutos sob radiação visível, demonstrando a potencial aplicação do compósito. Após três ensaios de reuso, a atividade fotocatalítica do filme decaiu pela metade e o material perdeu 6% da sua massa inicial.

Para a continuidade deste trabalho, sugere-se:

- A análise sobre a influência de agentes porogênicos como cloreto de sódio ou polivinilpirrolidona nas propriedades dos compósitos.
- Uma investigação sobre as mudanças estruturais do NaBiO₃ em meio ácido.
- A imobilização em PHBV de outros fotocatalisadores ativos no espectro visível, como, por exemplo, os bismutatos pentavalentes de potássio e lítio.

5. REFERÊNCIAS

- ALDER, Catherine M. *et al.* Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 18, n. 13, p. 3879–3890, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6gc00611f>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed., 1998.
- ANASTAS, Paul; EGHBALI, Nicolas. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b918763b>
- ANBUKARASU, Preetam; SAUVAGEAU, Dominic; ELIAS, Anastasia. Tuning the properties of polyhydroxybutyrate films using acetic acid via solvent casting. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 5, p. 1–14, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep17884>
- ARIF, Zeenat *et al.* **Recent advances in functionalized polymer-based composite photocatalysts for wastewater treatment**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2020. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818598-8.00003-1>
- AVELLA, M; MARTUSCELLI, E; RAIMO, M. Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 523-545, 2000.
- BAGLEY, E. B.; NELSON, T. P.; SCIGLIANO, J. M. Three-dimensional solubility parameters and their relationship to internal pressure measurements in polar and hydrogen bonding solvents. **Journal of Paint Technology**, v. 43, p. 35–42, 1971.
- BET-MOUSHOUL, E. *et al.* TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 283, p. 29–46, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.124>
- BRAUNEGG, Gerhart; LEFEBVRE, Gilles; GENSER, Klaus F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**, [S. l.], v. 65, n. 2–3, p. 127–161, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(98\)00126-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(98)00126-6)
- BUZAROVSKA, Aleksandra *et al.* Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/Titanium Dioxide Nanocomposites: A Degradation Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 3118-3124, 2009.
- CARR, Maewenn *et al.* Polyhydroxyalkanoate (PHA) based microfiltration membranes : Tailoring the structure by the non-solvent induced phase separation (NIPS) process. [S. l.], v. 204, n. July, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122813>
- CHANNA, Abdul Majid *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of removal of phenol from aqueous solution using surface engineered chemistry. **Heliyon**, [s. l.], v. 5, n. 6, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01852>
- COLMENARES, Juan Carlos; LUQUE, Rafael. Heterogeneous photocatalytic

nanomaterials: Prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 43, n. 3, p. 765–778, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cs60262a>

CURZONS, A. D.; CONSTABLE, D. C.; CUNNINGHAM, V. L. Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 82–90, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s100980050014>

DOERFFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis I: The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, 3, n. 2, p. 156-170, 1964a.

DOERFFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis II: The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, 3, n. 2, p. 171-178, 1964b

DOSSIN ZANROSSO, C.; PIAZZA, D.; LANSARIN, M. A. Polymeric hybrid films with photocatalytic activity under visible light. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 23, 2018.

DING, Yaobin; ZHOU, Ping; TANG, Heqing. Visible-light photocatalytic degradation of bisphenol A on NaBiO₃ nanosheets in a wide pH range: A synergistic effect between photocatalytic oxidation and chemical oxidation. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 291, p. 149–160, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.105>

FABBRI, P.; MESSORI, M. **Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2017. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00005-1>

FENG, Yuanting *et al.* Facile synthesis of sodium bismuthate dihydrate and its efficient visible - light photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 10543–10549, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01398-7>

FERREIRA, B. M. P. *et al.* Plasma surface treatments of poly(l-lactic acid) (PLLA) and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV). **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 806–813, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.07.026>

FESHCHENKO, I. A.; TSINOVOI, Yu N.; TAINOV, A. V. Preparation of extrapure zinc oxide and zinc acetate from diethylzinc. **Inorganic Materials**, [S. l.], v. 49, n. 1, p. 66–69, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0020168513010020>

FRYK, Jesse J. *et al.* Dengue and chikungunya viruses in plasma are effectively inactivated after treatment with methylene blue and visible light. **Transfusion**, [S. l.], v. 56, n. 9, p. 2278–2285, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/trf.13729>

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, 238, n. 5358, p. 37–+, 1972.

GALEGO, Norma; MIGUENS, Flavio C.; SÁNCHEZ, Rubén. Physical and functional characterization of PHASCL membranes. **Polymer**, [S. l.], v. 43, n. 10, p. 3109–3114,

2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00107-6)

GARCÍA-GARCÍA, José M. *et al.* The surface modification of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) copolymers to improve the attachment of urothelial cells. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 362–369, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.052>

GARCIA-MUÑOZ, Patricia *et al.* Activity enhancement pathways in LaFeO₃@TiO₂ heterojunction photocatalysts for visible and solar light driven degradation of myclobutanil pesticide in water. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 400, n. May, p. 123099, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123099>

GENDROT, Mathieu *et al.* Methylene blue inhibits replication of SARS-CoV-2 in vitro. **International Journal of Antimicrobial Agents**, [S. l.], v. 56, n. 6, p. 106202, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2020.106202>

GHOSH, S. **Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms and Applications**. Calcutá: Wiley VCH, 2018.

GLOBAL FOOTPRINT NETWORK, Global Footprint Network: Advancing the Science of Sustainability, c2021. Disponível em :< <https://www.footprintnetwork.org/our-work/ecological-footprint/>>. Acesso em: 02 set. de 2021.

GNASER, H.; HUBER, B.; ZIEGLER, C. Nanocrystalline TiO₂ for Photocatalysis. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 505-535, 2004.

GOUTHAM, R *et al.* **Supporting Materials for Immobilisation of Nanophotocatalysts Chapter 2 Supporting Materials for Immobilisation of Nanophotocatalysts**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-10609-6>

GUILLEN, Gregory R. *et al.* Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 50, n. 7, p. 3798–3817, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie101928r>

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HANSEN, C. M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. 2a. ed. Nova York: CRC Press, 2007.

HEITMANN, Ana P. *et al.* Applied Catalysis B : Environmental Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films : Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, [S. l.], v. 189, p. 141–150, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.031>

HEITMANN, Ana P. *et al.* Nanoparticles of niobium oxyhydroxide incorporated in different polymers for photocatalytic degradation of dye. [S. l.], 2019.

HENDERSON, Richard K. *et al.* Expanding GSK's solvent selection guide – embedding

sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 13, n. 4, p. 854–862, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0gc00918k>

HERRMANN, J. M. *et al.* Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 146, n. 3, p. 624–629, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.095>

HOŁDA, Agnieszka K.; VANKELECOM, Ivo F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 132, n. 27, p. 1–17, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.42130>

HONG, R. Y; CHEN, Q. Dispersion of inorganic nanoparticles in Polymer matrices: challenges and solutions. In: (Ed.) **Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials**: Springer, 2014. p. 1-38.

HOSSEINI, Seyed A.; BABAEI, Shabnam. Graphene oxide/zinc oxide (GO/ZnO) nanocomposite as a superior photocatalyst for degradation of methylene blue (MB)-process modeling by response surface methodology (RSM). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 299–307, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160176>

IBHADON, Alex Omo; FITZPATRICK, Paul. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. **Catalysts**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal3010189>

ISMAIL, Nur Irmaketyie; ABU BAKAR, Mohamad A.; ABU BAKAR, Noor Hana Hanif. Synthesis of poly(3-hydroxybutyrate)/copper sulfide composites films and their photocatalytic application. **Journal of Physical Science**, [S. l.], v. 29, p. 115–123, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.s1.15>

KAKO, Tetsuya *et al.* Decomposition of organic compounds over NaBiO₃ under visible light irradiation. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 19, n. 2, p. 198–202, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm0611284>

KARAHALILO, Zeynep. Antibacterial Nanostructured Polyhydroxybutyrate. [S. l.], p. 2253–2263, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jbn.2015.2106>

KE, Yu *et al.* Surface Modification of Polyhydroxyalkanoates toward Enhancing Cell Compatibility and Antibacterial Activity. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S. l.], v. 302, n. 11, p. 1–16, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mame.201700258>

KONSTANTINOU, Ioannis K.; ALBANIS, Triantafyllos A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>

LEITNER, Jindrich *et al.* Thermodynamic properties of nanostructured ZnO. **Applied Materials Today**. [S. l.], v. 10, p. 1–11, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.006>

- LI, Jing Feng *et al.* Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 255, n. 9, p. 4725–4732, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.139>
- LIN, Xiahui *et al.* Enhanced visible light photocatalysis of TiO₂ by Co-modification with Eu and Au nanoparticles. **Solid State Sciences**, [S. l.], v. 83, n. June, p. 181–187, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.007>
- LIU, Jianjun *et al.* Correlation of crystal structures and electronic structures with visible light photocatalytic properties of NaBiO₃. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 572, p. 101–105, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.040>
- LIU, Lu-yao *et al.* Biological conversion of methane to polyhydroxyalkanoate: Current advances, challenges, and perspectives. **Environmental Science and Ecotechnology**, [S. l.], p. 100029, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.esec.2020.100029>
- LUIZA, Marli *et al.* Journal of Drug Delivery Science and Technology Poly (3-hydroxybutyrate- co- 3-hydroxyvalerate) (PHBV): Current advances in synthesis methodologies , antitumor applications and biocompatibility. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [S. l.], v. 51, n. August 2018, p. 115–126, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.02.007>
- MA, Zuwei *et al.* Chondrocyte behaviors on poly-L-lactic acid (PLLA) membranes containing hydroxyl, amide or carboxyl groups. **Biomaterials**, [S. l.], v. 24, n. 21, p. 3725–3730, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00247-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00247-3)
- MAURO, Alessandro Di *et al.* Materials Science in Semiconductor Processing ZnO for application in photocatalysis : From thin films to nanostructures. [S. l.], v. 69, n. July 2016, p. 44–51, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>
- MELINTE, Violeta; STROEA, Lenuta; CHIBAC-SCUTARU, Andreea L. Polymer nanocomposites for photocatalytic applications. **Catalysts**, [S. l.], v. 9, n. 12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal9120986>
- MENG, Xiangchao; ZHANG, Zisheng. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S. l.], v. 423, p. 533–549, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.030>
- MILLS, Andrew; WELLS, Nathan. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Indoor and outdoor monitoring of photocatalytic activity using a mobile phone app . and a photocatalytic activity indicator ink (paii). “**Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**”, [S. l.], v. 298, n. x, p. 64–67, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.10.019>
- MOHAMED, Abdul Rahman; WONG, Chung Leng; TAN, Yong Nian. Photocatalytic degradation of phenol using immobilized TiO₂ nanotube photocatalysts. **Journal of Nanotechnology**, [S. l.], v. 2011, n. Cvd, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2011/904629>
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2a. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996.

NEMANI, Srinivasa Kartik *et al.* Surface Modification of Polymers: Methods and Applications. **Advanced Materials Interfaces**, [S. l.], v. 5, n. 24, p. 1–26, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/admi.201801247>

NGUYEN, Chi Hieu *et al.* Roles of adsorption and photocatalysis in removing organic pollutants from water by activated carbon–supported titania composites: Kinetic aspects. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 109, p. 51–61, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.02.019>

PACHELI, Ana *et al.* Photoactivation of a biodegradable polymer (PHB): Generation of radicals for pollutants oxidation. **Catalysis Today**, [S. l.], n. March, p. 0–1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.024>

PARK, Juhyun. Visible and near infrared light active photocatalysis based on conjugated polymers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 51, p. 27–43, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.022>

PORCAL, Gabriela V; PREVITALI, Carlos M.; BERTOLOTTI, Sonia G. Dyes and Pigments Photophysics of the phenoxazine dyes resazurin and resorufin in direct and reverse micelles. **Dyes and Pigments**, [S. l.], v. 80, n. 2, p. 206–211, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.05.014>

QI, Kezhen *et al.* Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 727, p. 792–820, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>

REDDY, Kakarla Raghava *et al.* Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts. **Polyhedron**, [s. l.], v. 120, p. 169–174, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.08.029>

RIBEIRO, C. S. **Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível**. 2016. (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

RIVERA-BRISO, Ariagna L.; SERRANO-AROCA, Á. Enhancement Strategies for Advanced Applications. [S. l.], p. 1–28, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym10070732>

SARKAR, Shrabana *et al.* Green polymeric nanomaterials for the photocatalytic degradation of dyes: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S. l.], 2020

SCIMONE, Antony *et al.* Talanta Development of a rapid method for assessing the efficacy of antibacterial photocatalytic coatings. **Talanta**, [S. l.], v. 225, n. December 2020, p. 122009, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122009>

SHANG, Longan *et al.* Thermal Properties and Biodegradability Studies of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 23–28, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0362-9>

SHANGGUAN, Ying Ying *et al.* The mechanical properties and in vitro biodegradation and biocompatibility of UV-treated poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). **Biomaterials**, [S. l.], v. 27, n. 11, p. 2349–2357, 2006. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.024>

SHANMUGAM, Saravanan R. Photocatalytic Degradation of Phenol and Phenol Derivatives Using a Nano-TiO₂ Catalyst: Integrating Quantitative and Qualitative Factors Using Response Surface Methodology. [*S. l.*], p. 1785–1806, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w6061785>

SHEN, Feng; ZHANG, Erlin; WEI, Zunjie. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Surface bio-modification of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) and its aging effect. [*S. l.*], v. 73, p. 302–307, 2009 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.05.032>

SHEN, Feng; ZHANG, Erlin; WEI, Zunjie. Surface bio-modification of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) and its aging effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [*S. l.*], v. 73, n. 2, p. 302–307, 2009 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.05.032>

SHEN, Xiaoxiao *et al.* Treatment of infected wounds with methylene blue photodynamic therapy: An effective and safe treatment method. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, [*S. l.*], v. 32, n. October, p. 102051, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.102051>

SHI, Ji *et al.* Modified TiO₂ particles for heterogeneous photocatalysis under solar irradiation. **Materials Letters**, [*S. l.*], v. 279, p. 128472, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128472>

SINGH, Seema; MAHALINGAM, Hari; SINGH, Pramod Kumar. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, [*S. l.*], v. 462–463, p. 178–195, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039>

SOUZA, Renata P. *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [*S. l.*], v. 329, p. 9–17, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.013>

SRIDEWI, Nanthini; TAN, Liu Tzea; SUDESH, Kumar. Solar Photocatalytic Decolorization and Detoxification of Industrial Batik Dye Wastewater Using P(3HB)-TiO₂ Nanocomposite Films. **Clean - Soil, Air, Water**, [*S. l.*], v. 39, n. 3, p. 265–273, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/clen.201000344>

SZEKELY, Gyorgy *et al.* Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: From fabrication to application. **Green Chemistry**, [*S. l.*], v. 16, n. 10, p. 4440–4473, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4gc00701h>

TAKEI, Takahiro *et al.* Journal of Solid State Chemistry Photocatalytic activities of various pentavalent bismuthates under visible light irradiation. [*S. l.*], v. 184, n. 2011, p. 2017–2022, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.004>

TAN, Giin Yu Amy *et al.* Start a research on biopolymer polyhydroxyalkanoate (PHA): A review. **Polymers**, [*S. l.*], v. 6, n. 3, p. 706–754, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym6030706>

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados**

Conceitos Teóricos. Campinas/SP. 3 2004.

TERADA, Mikio; MARCHESSAULT, R. H. Determination of solubility parameters for poly (3-hydroxyalkanoates). *[S. l.]*, v. 25, p. 207–215, 1999.

TICHAPONDWA, S. M.; NEWMAN, J. P.; KUBHEKA, O. Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Physics and Chemistry of the Earth**, *[S. l.]*, n. June, p. 102900, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102900>

VAN KREVELEN, Dirk Willem; NIJENHUIS, Klaas te. **Properties of Polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contribution.** 4ª edição. Amsterdam: Elsevier, 2009.

VARGAS E SILVA, F. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo Tipo Labirinto.** 2007. (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

VERBRUGGEN, Sammy W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, *[S. l.]*, v. 24, p. 64–82, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.001>

WANG, L. K. et al. **Membrane and Desalination Technologies.** New York: Humana Press, 2011.

WANG, Nana *et al.* Fabrication and characterization of bioactive β -Ca₂SiO₄/PHBV composite scaffolds. **Materials Science and Engineering C**, *[s. l.]*, v. 33, n. 4, p. 2294–2301, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.059>

WANG, Yunan; DENG, Kejian; ZHANG, Lizhi. Visible Light Photocatalysis of BiOI and Its Photocatalytic Activity Enhancement by in Situ Ionic Liquid Modification. *[s. l.]*, p. 14300–14308, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp2042069>

YEW, Saw Peng; TANG, Hui Ying; SUDESH, Kumar. Photocatalytic activity and biodegradation of polyhydroxybutyrate films containing titanium dioxide. **Polymer Degradation and Stability**, *[S. l.]*, v. 91, n. 8, p. 1800–1807, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.011>

YU, Kai *et al.* Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and mechanism. **Journal of Physical Chemistry A**, *[S. l.]*, v. 113, n. 37, p. 10024–10032, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp905173e>

ZANROSSO, Crissie Dossin; PIAZZA, Diego; LANSARIN, Marla Azário. Solution mixing preparation of PVDF / ZnO polymeric composite films engineered for heterogeneous photocatalysis. *[S. l.]*, v. 48417, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.48417>

ZHANG, Huabin *et al.* Engineering coordination polymers for photocatalysis. **Nano Energy**, *[S. l.]*, v. 22, p. 149–168, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.01.029>

ZHANG, J. et al. **Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications**. Singapura: Springer Nature, 2018.

ZHAO, K. *et al.* Effect of lipase treatment on the biocompatibility of microbial polyhydroxyalkanoates. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [S. l.], v. 13, n. 9, p. 849–854, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1016596228316>

APENDICE A – ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DO PHBV

A estimativa dos parâmetros de solubilidade de Hansen do PHBV foi realizada por duas técnicas distintas: o método de Hoftyzer-Van Krevelen e o método de Hoy. Porque ambas as metodologias apresentam acurácia similar (aproximadamente 10%), uma boa estimativa seria a aplicação de ambos os métodos, a partir da média dos resultados obtidos (VAN KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Os métodos de Hoftyzer-Van Krevelen e de Hoy baseiam-se na contribuição dos grupos para a estimação dos parâmetros de solubilidade. A diferença entre as duas metodologias se dá por diferentes métodos de cálculo e por valores de funções molares distintos (CARR *et al.*, 2020). Este método é utilizado para polímeros considerando-se a unidade repetitiva. Carr *et al.* (2020) calculou os parâmetros de solubilidade para o PHBV contendo 3 mol% de HV. Aqui, este cálculo será adaptado para a estimação dos parâmetros do PHBV constituído de 18,25 mol % de HV. Neste método, a média da unidade repetitiva é feita de um certo número de grupos funcionais. Na Tabela A1 é mostrado o número de unidades repetitivas do PHBV contando 18,25 mol %.

Tabela A1 - Unidades repetitivas de cada um dos grupos constituintes do PHBV 18,25 mol %

Grupos	Número de grupos por unidade de		
	HB	HV	PHBV (18,25 mol %)
-CH ₃	1	1	1
-CH ₂ -	1	2	1,1825
-CH<	1	1	1
-COO-	1	1	1

FONTE: Adaptado de Carr *et al.* (2020).

Método de Hoftyzer-Van Krevelen

Para o método de Hoftyzer-Van Krevelen, o volume molar da unidade é calculado de acordo com a equação A1, onde M_{CH_3} , M_{CH_2} , M_{CH} e M_{COO} representam as massas molares dos grupos e ρ_{PHBV} a massa específica do polímero, dada $1,25 \text{ g cm}^{-3}$, conforme literatura (RIVERA-BRISO; SERRANO-AROCA, 2018).

$$V_m = \frac{M_{CH_3} + 1,1825 * M_{CH_2} + M_{CH} + M_{COO}}{\rho_{PHBV}} = 70,84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (A1)$$

Na Tabela A2 são mostrados os valores das funções molares para os grupos utilizados no cálculo dos parâmetros de solubilidade.

Tabela A2 - Funções molares para os grupos constituintes do PHBV pelo método de Hoftyzer-Van Krevelen

Grupo	F_d (MJ ^{1/2} m ^{3/2} mol ⁻¹)	F_p^2 (MJ m ³ mol ⁻²)	E_h (J mol ⁻¹)
1 -CH ₃	420	0	0
1,1825 -CH ₂ -	319,27	0	0
1 -CH<	80	0	0
1 -COO-	390	240100	7000
Soma PHBV (Σ)	1209,27	240100	7000

Fonte: VAN KREVELEN; NIJENHUIS (2009)

Os parâmetros de solubilidade relacionados aos termos dispersivos (δ_d), polares (δ_p), de hidrogênio (δ_h) e total (δ_t) são obtidos a partir das equações A2, A3, A4 e A5, respectivamente.

$$\delta_d = \frac{\Sigma F_{di}}{V} = \frac{1209,27}{70,84} = 17,07 \text{ MPa}^{1/2} \quad (A2)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = \frac{\sqrt{240100}}{70,84} = 6,92 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{A3})$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{E_{hi}}{V}} = \sqrt{\frac{7000}{70,84}} = 9,94 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{A4})$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{(17,07)^2 + (6,92)^2 + (9,94)^2} = 20,93 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{A5})$$

Método de Hoy

O método de Hoy se difere do método de Hoftzyer-Van Krevelen em diversos aspectos. Na Tabela A3 são mostrados os valores das funções molares para os grupos, onde F_t representa a função de atração molar, F_p a componente molar, V o volume molar e Δ_T é a correção de Lydersen para não-idealidade.

Tabela A3 - Funções molares para estimação dos parâmetros de solubilidade pelo método de Hoy.

	F_t (MJ ^{1/2} m ^{3/2} mol ⁻¹)	F_p (MJ ^{1/2} m ^{3/2} mol ⁻¹)	Δ_T	V (cm ³ mol ⁻¹)
1 -CH ₃	303,5	0	0,022	21,55
1,1825 -CH ₂ -	318,1	0	0,024	18,39
1 -CH<	176	0	0,0013	9,56
1 -COO-	640	528	0,05	23,70
Soma PHBV (Σ)	1437,6	528	0,109	73,20

Fonte: VAN KREVELEN; NIJENHUIS (2009)

Além disso, o método de Hoy é baseado no uso das equações auxiliares A6 e A7 para predição dos parâmetros de solubilidade. α é o número de agregação molecular, que descreve a associação das moléculas, n é o número de unidades repetitivas por segmento de cadeia efetiva no polímero e B é o volume base, de valor 277 para monômeros.

$$\alpha = 777 \frac{\Delta_T}{V} = 777 \frac{0,109}{73,20} = 1,16 \quad (\text{A6})$$

$$n = \frac{0,5}{\Delta_T} = \frac{0,5}{0,109} = 4,58 \quad (\text{A7})$$

A componentes total, polar e de hidrogênio dos parâmetros de solubilidade são obtidas a partir das equações A8, A9 e A10, respectivamente.

$$\delta_t = \frac{\sum F_t + \frac{B}{n}}{V} = \frac{1437,6 + \frac{277}{4,58}}{73,20} = 20,46 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{A8})$$

$$\delta_p = \delta_t \left[\frac{\sum F_p}{\alpha \left(\sum F_t + \frac{B}{n} \right)} \right]^{1/2} = 20,46 \left[\frac{528}{1,16 \left(1437,6 + \frac{277}{4,58} \right)} \right]^{1/2} = 11,29 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{A9})$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha-1}{\alpha} \right)^{1/2} = 20,46 \left(\frac{1,16-1}{1,16} \right)^{1/2} = 7,56 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{A10})$$

A componente dispersiva é obtida a partir das demais componentes, conforme equação A11.

$$\delta_d = \sqrt{\delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2} = \sqrt{(20,46)^2 - (11,29)^2 - (7,56)^2} = 15,30 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{A11})$$

Desta forma, os parâmetros de solubilidade de Hansen para o PHBV contendo 18,25 mol % de HV são obtidos a partir da média dos resultados obtidos pelos métodos de Hoftzyer-Van Krevelen e Hoy. A Tabela A4 resume estes resultados.

Tabela A4 - Parâmetros de solubilidade para o PHBV obtidos pelos métodos de Hoftzyer-Van Krevelen e Hoy e a média de ambos os resultados.

Parâmetro	Hoftzyer-Van Krevelen	Hoy	Média
δ_d	17,07	15,30	16,18
δ_p	6,92	11,29	18,21
δ_h	9,94	7,56	8,75
δ_t	20,93	20,46	20,69

APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS

A seguir serão apresentados alguns dados experimentais obtidos na degradação fotocatalítica de AM e fenol. Os resultados apresentados representam a média da duplicata dos experimentos, exceto os resultados marcados com asterisco (*) que representam a triplicata dos resultados.

B1. Degradação de azul de metileno 12 mg L⁻¹ sob radiação solar

Tempo (min)	C/C ₀	
	Fotólise	PHBV
0	1,0000 ± 0,0000	1,0000 ± 0,0000
15	0,8948 ± 0,0273	0,9620 ± 0,0053
30	0,9011 ± 0,0136	0,9213 ± 0,0075
60	0,8425 ± 0,0031	0,8105 ± 0,0545
90	0,8545 ± 0,0103	0,7599 ± 0,709

Compósitos de PHBV/TiO ₂		
Fração mássica de TiO ₂ (g g ⁻¹)	k _{obs} (min ⁻¹)	
	Sem tratamento	Tratado
0,08	0,0091 ± 0,0001	0,0103 ± 0,0001
0,15	0,0142 ± 0,0006	0,0222 ± 0,0001
0,20	0,0107 ± 0,0002	0,0147 ± 0,0009
0,30	0,0149 ± 0,0002	0,0160 ± 0,0003

Slurry TiO ₂	
Concentração mássica de TiO ₂ (g L ⁻¹)	k _{obs} (**) (min ⁻¹)
0,065	0,1235 ± 0,0261

(**) 30 minutos de reação

Compósitos de PHBV/ZnO por mistura no polímero	
Fração mássica de ZnO (g g ⁻¹)	k _{obs} (min ⁻¹)
0,15	0,0049 ± 0,0000
0,30	0,0525 ± 0,0005

Compósitos de PHBV/ZnO por deposição	
Massa de ZnO (g)	k _{obs} (*) (min ⁻¹)
1	0,0097 ± 0,0012

B2. Degradação de fenol 50 mg L⁻¹ sob radiação solar

Tempo (min)	C/C ₀	
	Fotólise	PHBV
0	1,0000 ± 0,0000	1,0000 ± 0,0000
15	0,9968 ± 0,0016	0,9986 ± 0,0162
30	0,9928 ± 0,0008	0,9869 ± 0,0018
60	0,9832 ± 0,0023	0,9738 ± 0,0099
90	0,9631 ± 0,0016	0,9586 ± 0,0079

Compósito TiO₂_Opt	
Fração mássica de TiO ₂ (g g ⁻¹)	k _{obs} (*) (min ⁻¹)
0,15	0,0020 ± 0,0005

Slurry TiO₂	
Concentração mássica de TiO ₂ (g L ⁻¹)	k _{obs} (min ⁻¹)
0,065	0,0054 ± 0,0007

B3. Degradação de azul de metileno 12 mg L⁻¹ sob radiação visível

Tempo (min)	C/C ₀	
	Fotólise	PHBV
0	1,0000 ± 0,0000	1,0000 ± 0,0000
15	0,9505 ± 0,0041	0,9927 ± 0,0024
30	0,9882 ± 0,0007	0,9518 ± 0,0133
60	0,9616 ± 0,0066	0,9217 ± 0,0095
90	0,9367 ± 0,0114	0,8851 ± 0,0124

Compósitos de PHBV/NaBiO₃ por mistura no polímero	
Fração mássica de NaBiO ₃ (g g ⁻¹)	k _{obs} (min ⁻¹)
0,15	0,00145 ± 0,0004
0,30	0,0012 ± 0,0001
0,70	0,0014 ± 0,0001

Compósitos de PHBV/NaBiO₃ por deposição	
Massa de NaBiO ₃ (g)	k _{obs} (*) (min ⁻¹)
1	0,0197 ± 0,0005

B4. Degradação de fenol 50 mg L⁻¹ sob radiação visível

Tempo (min)	C/C ₀	
	Fotólise (*)	PHBV
0	1,0000 ± 0,0000	1,0000 ± 0,0000
15	0,9944 ± 0,0364	1,0055 ± 0,0157
30	1,0159 ± 0,0065	0,9960 ± 0,0146
60	1,0357 ± 0,0016	0,9879 ± 0,0015
90	1,0453 ± 0,0033	0,9769 ± 0,0108

Compósitos de PHBV/NaBiO₃ por deposição	
Massa de NaBiO ₃ (g)	k _{obs} (*) =(min ⁻¹)
1	0,00605 ± 0,0002

Slurry NaBiO₃	
Concentração mássica de NaBiO ₃ (g L ⁻¹)	k _{obs} (min ⁻¹)
1	0,0216 ± 0,0010