



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO-UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA-CCET
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUZIANE FREIRE MAIA

**BLENDAS Á BASE DE QUITOSANA E POLIACRILAMIDA REVESTIDAS COM
ZnO COMO CATALISADORES PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE
METILENO**

São Luís – MA

2017

LUZIANE FREIRE MAIA

**BLENDAS Á BASE DE QUITOSANA E POLIACRILAMIDA REVESTIDAS COM
ZnO COMO CATALISADORES PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE
METILENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química com área de concentração em Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

APROVADA EM: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra - DEQUI/UFMA

Profa. Dra. Adriana Barbosa Araújo - IFMA

Profa. Dra. Rita de Cássia Luz - DEQUI/UFMA

Maia, Luziane Freire.

BLENDAS Á BASE DE QUITOSANA E POLIACRILAMIDA REVESTIDAS
COM ZnO COMO CATALISADORES PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL
DE METILENO / Luziane Freire Maia. - 2017.

67 f.

Orientador(a): Cícero Wellington Brito Bezerra.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São
LuísMA, 2017.

1. Fotodegradação. 2. Óxido de zinco. 3.
Poliacrilamida. 4. Quitosana. I. Bezerra, Cícero
Wellington Brito. II. Título.

Homenagem Especial a minha família. Eu me orgulho muito por sentir que existe verdadeiro amor nos laços que nos têm mantido próximos. Tudo o que peço é que nós possamos continuar assim para sempre. Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as bênçãos concedidas, por iluminar meu caminho, sempre me protegendo e me dando forças para seguir em frente mesmo com todos os obstáculos que a vida nos apresenta. Aos meus pais, Manoel Maia (*in memorian*) e Francisca (*in memorian*), meus irmãos, Maria Barbara, Carlos Alberto, Walter, Fabio, Franciléa, Leidiane, Fernando, Gilmar, Vania e Raimundo Nonato por todo carinho, apoio, incentivo e suporte para a realização deste trabalho. Por todo amor que sempre me deram, por todas as oportunidades, por nunca negarem um esforço por um sonho meu. Por me mostrarem o caminho do bem, o caminho do sucesso, que com dedicação nós sempre alcançamos o que desejamos. A minha cunhada Maria Teresa e minha sobrinha Gabriela Maia por não me deixarem desistir e por sempre me lembrarem que assim que acaba um desafio, o outro já começa.

Ao meu querido orientador, Cícero, pela orientação, carinho, respeito e confiança. Pelo profissionalismo e competência, agradeço muito todo ensinamento agregado à minha formação. Pela alegria de viver e pelo amor à profissão, sempre um incentivo a mais para continuarmos nessa luta. Um exemplo de pessoa e profissional que é para mim.

À professora Jaciene Cardoso pelas colaborações, dicas, sugestões e auxílio prestados no desenvolvimento deste trabalho e por acrescentar parte do seu conhecimento.

Ao meu amigo Antonio, obrigada pelas risadas arrancadas e por todo o companheirismo durante essa jornada, você é um irmão que a Química me deu.

Às minhas amigas Carla Albuquerque e Marta Venancia, obrigada por toda amizade e carinho durante o mestrado. Sem vocês este caminho trilhado até aqui seria muito mais árduo e longo, amo vocês.

Às minhas amigas Rosiane Penha e Liane Miranda, por todo suporte me prestado durante a pesquisa, e pelas inúmeras conversas e desabafos durante a longa caminhada, meus dias foram mais felizes e leves por estarem com vocês. Quero a amizades de vocês por todo o meu caminhar.

Às minhas amigas da graduação, Clayane, Maria Jéssica, Nilmara Leal e Mayara Mondego por cada palavra de apoio, por torcerem e acreditarem em mim.

Agradeço a todos meus amigos da família LIM (Laboratório de Interfaces e Materiais), Suringo Falcão, Chirlene, Eliana Costa, Rayan, Andressa e Lucy Rose, onde em tão pouco tempo me acolheram tão bem. Sinto um carinho imenso por todos vocês.

A todos os meus professores, que me contribuíram a um nível de maturidade intelectual, e ensinamentos disponibilizados cada um de forma especial para minha formação profissional.

A CAPES pelo suporte financeiro concedido durante a realização desta pesquisa.

RESUMO

Corantes têxteis são reconhecidamente um problema ambiental, não apenas devido a quantidade enorme despejada anualmente em ambientes hídricos, mas também pelos riscos que representam à vida, em virtude da sua natureza química. Métodos eficientes e de baixo custo para o tratamento de efluentes e recuperação de áreas impactadas são necessários e cada vez mais pesquisados. Entre tais métodos, investigou-se a viabilidade da degradação fotocatalítica do corante Azul de Metileno (AM), a partir de soluções aquosas (5 e 15 mgL⁻¹), na presença e ausência de catalisadores preparados à base de quitosana-poliacrilamida (QT-P), dopados com Zn (QT-P/ZnO). A interação quitosana e poliacrilamida foi estudada em função do grau de desacetilação da quitosana (64, 82 e 90%), previamente obtidas a partir da desacetilação da quitina extraída de exoesqueletos de camarão. As heteroestruturas QT-P/ZnO foram caracterizadas por FTIR, XRD e MEV. Os experimentos de fotocatalise foram realizados considerando os efeitos do pH, do tempo de contato e da variação da massa. As amostras de AM foram irradiadas com lâmpada de vapor de mercúrio (luz negra, 50W mm⁻²) e a fotocatalise foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis, no comprimento de onda de 665 nm. Os resultados indicaram que a interação QT-P é favorecida pela desacetilação. Todos os materiais preparados apresentaram efeito catalítico, porém a heteroestrutura obtida a partir da quitosana com maior grau de desacetilação (QTC-P/ZnO) foi a mais eficiente: 99,2% (AM, 15 mg L⁻¹, 50 min) e 99,8 % (AM, 5 mg L⁻¹, 20 min).

Palavras chaves: Quitosana; poliacrilamida; fotodegradação; óxido de zinco

ABSTRACT

Textile dyes are recognized as a serious environmental problem due the huge quantity discharged annually in water environments, and its dangerous health risks. Efficient and low cost methods for effluent treatment and recovery of impacted areas are necessary and increasingly researched. The photocatalytic degradation is one of these methods, and this work investigated the feasibility of photocatalytic degradation of the methylene blue (AM) dye from aqueous solutions (5 and 15 mgL⁻¹) in the presence and absence of prepared catalysts (chitosan-polyacrylamide (QT-P), and chitosan-polyacrylamide doped with Zn, QT-P/ZnO). The chitosan and polyacrylamide interaction was studied as a function of the degree of deacetylation of chitosan (64, 82 and 90%), previously obtained from the deacetylation of chitin extracted from shrimp exoskeletons. The QT-P/ZnO heterostructures were characterized by FTIR, XRD and MEV. The photocatalysis experiments were performed considering the effects of pH, contact time and mass variation. AM samples were irradiated with mercury vapor lamp (black light, 50W mm⁻²) and photocatalysis was monitored by UV-Vis spectrophotometry, at the peak wavelength of 665 nm. The results indicated that QT-P interaction is favored by deacetylation. All the materials prepared showed a catalytic effect, but the heterostructure obtained from the chitosan with the highest degree of deacetylation (QTC-P/ZnO) was the most efficient: 99.2% (AM, 15 mg L⁻¹, 50 min) and 99.8% (AM, 5 mg L⁻¹, 20 min).

Keywords: Chitosan; Polyacrylamide; Photodegradation; zinc oxid

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas primárias da: (A) quitina e (B) da quitosana.....	15
Figura 2. Estrutura da acrilamida, poliacrilamida neutra, da aniônica e da catiônica, respectivamente	17
Figura 3. Representação esquemática do processo de Fotocatálise	21
Figura 4. Representação esquemática dos níveis energéticos nos materiais condutores, semicondutores e dielétricos.	23
Figura 5. Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita. Cátion (•), ânion (○).....	24
Figura 6. Fórmula estrutural do azul de metileno (AM).	26
Figura 7. Representação esquemática do processo de extração da quitina e obtenção da quitosana. ...	29
Figura 8. Representação esquemática do mecanismo de síntese das heteroestruturas QT-P/Zn.	33
Figura 9. Espectros vibracionais na região do infravermelho da quitina, obtida a partir do exoesqueleto do camarão, e das quitosanas derivadas: (A) quitina, (B) QTA, (C) QTB e (D) QTC.	35
Figura 10. Curvas condutométricas para determinação dos graus de desacetilação das quitosanas: a) QTA, b) QTB e c) QTC.	37
Figura 11. Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) quitosana C; (B) poliacrilamida e, (C) blenda, QTC-P.	38
Figura 12. Difratogramas de Raios-X da: (A) quitosana; (B) poliacrilamida; (C) QTA-P; (D) QTB-P e, (E) QTC-P.	39
Figura 13. Curvas da viscosidade reduzida em função da concentração das soluções dos polímeros quitosana e poliacrilamida e das interações de ambos (g.L^{-1}).	42
Figura 14. Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) Blenda (QTC-P); (B) ZnO e, (C) heteroestrutura QTC-P/ZnO (obtido partir da interação entre ambos e por tratamento térmico)	43
Figura 15. Difratogramas de Raios-X para: (A) QTC; (B) P; (C) ZnO; (D) QTA-P/ZnO; (E) QTB-P/ZnO e, (F) QTC-P/ZnO.....	44
Figura 16. Micrografias da (A) Poliacrilamida; (B) Quitosana, e (C) Blenda QTC-P. Nível de magnificação de 1000x.....	45
Figura 17. Fotólise do corante azul de metileno, em concentração de 15 mg L ⁻¹ em solução aquosa com pH 6,7.....	46
Figura 18. Degradação fotocatalítica do azul de metileno (15 mg L ⁻¹) por diversos materiais	46
Figura 19. Degradação fotocatalítica do azul de metileno (15 mg L ⁻¹) em solução aquosa por diversos materiais. a) Variação da taxa C/Co em função do tempo e b) % de fotodegradação do AM em função do tempo.....	47
Figura 20. Degradação fotocatalítica do azul de metileno em vários pH 4,1, 6,7 e 8,3.....	49
Figura 21. Degradação fotocatalítica do azul de metileno comparando vários pHs 4,1, 6,7 e 8,3.....	50
Figura 22. Degradação fotocatalítica do azul de metileno, variando a massa do catalisador	51
Figura 23. Degradação fotocatalítica do azul de metileno, variando a massa do catalisador	52
Figura 24. Degradação fotocatalítica do azul de metileno (5 mg L ⁻¹) por diversos catalisadores em primeiro reuso.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais processos oxidativos avançados.	20
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos POA.....	20
Tabela 3. Atribuições das principais transições vibracionais referentes aos grupos funcionais da Quitina e da Quitosana. Valores (cm^{-1}) obtidos a partir da Fig. 9.....	36
Tabela 4. Medidas de viscosidade da quitosana, poliacrilamida e das blendas obtidas a partir da interação de ambas.	41

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	10
SUMÁRIO	10
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1. Quitosana	16
2.2. Poliacrilamida	16
2.3. Blendas Poliméricas	17
2.4. Blendas poliméricas miscíveis	18
2.5. Blendas poliméricas imiscíveis	18
2.6. Processos Oxidativos Avançados (POA)	19
2.7. Fotocatálise heterogênea	20
2.8. Mecanismos para fotocatálise heterogênea	22
2.9. Semicondutores	23
2.10. O óxido de zinco	23
2.11. Corantes orgânicos.....	25
3. OBJETIVOS	27
3.1. Geral.....	27
3.2. Específicos.....	27
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	28
4.1. Materiais e Reagentes	28
4.2. Caracterizações	28
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	28
4.2.2. Difração de Raios X	28
4.2.3. Condutância.....	28
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura	28
4.2.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta- Visível.....	28
4.2.6. Testes de fotólise ou de fotodegradação.....	29
4.3. Extração da quitina e processo de preparação das quitosanas.....	29
4.4. Processo de Desmineralização.....	30
4.5. Processo de Desproteinação	30

4.6. Processo de Despigmentação.....	30
4.7. Desacetilação de quitina	30
4.8. Processo de purificação da quitosana.....	31
4.9. Titulação Condutimétrica	31
4.10. Preparação das blendas de quitosana – poliacrilamida.....	31
4.11. Medidas de viscosidade.....	31
4.12. Síntese dos fotocatalisadores (QT-P/ZnO).....	33
4.13. Curvas analíticas	34
4.14. Fotólise do corante	34
4.15. Ensaios da fotodegradação	34
4.16. Reuso do catalisador	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para as amostras de Quitina e Quitosanas.....	35
5.2. Grau de desacetilação das Quitosanas por Titulação Condutimétrica	36
5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para as blendas Quitosana-poliacrilamida	38
5.4 Difração de Raios X.....	39
5.5 Viscosidade.....	40
5.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para as heteroestruturas QT-P/ZnO	42
5.7 Microscopia eletrônica de varredura	44
5.8 Estudo de degradação fotocatalítica do corante.....	45
5.9 Estudo da concentração da solução	46
5.10 Estudo do pH.....	48
5.11 Estudo da variação da massa do catalisador	50
5.12 Reuso do catalisador	52
6 CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

Há uma crescente preocupação com a segurança ambiental, notadamente com relação à gestão dos recursos hídricos. Buscando superar o modelo predatório de exploração até então vigente, tal gestão considera não apenas os aspectos relacionados mais diretamente com racionalização do uso das águas e gerenciamento da demanda, mas também os mecanismos legais de proteção e conservação de mananciais e dos recursos hídricos em geral. Neste sentido, cada vez mais elaboram-se normas e critérios para uma série de parâmetros de qualidade de águas, bem como se estabelecem condições e padrões para o lançamento de efluentes em corpos aquáticos.

Dentre os poluentes mais nocivos, tanto pelo quantitativo de descarte como pela natureza química do material, enquadram-se os corantes têxteis. Em virtude da elevada absorvidade molar, mesmo em pequenas concentrações ($\ll 1$ ppm) já se tornam perceptíveis e alteram os mecanismos naturais de absorção e reflexão da luz, com consequências negativas para a atividade fotossintética e toda cadeia alimentar dela decorrente. Em virtude da sua natureza química, são classificados como cancerígenos e mutagênicos. Também são considerados altamente termo e foto estáveis, com elevados tempos de residência no meio ambiente (DONG *et al.*, 2007).

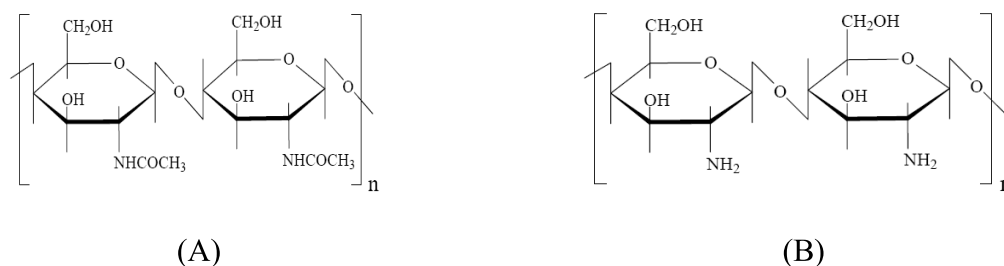
Há, portanto, um declarado interesse em se aumentar a eficiência do processo de tingimento, bem como de definir estratégias de recuperação e tratamento destes efluentes industriais, o que representa grande desafio para o setor industrial. Estes problemas e desafios também se estendem às indústrias de tintas em geral, plásticos e fábricas de papel (SHANNON *et al.*, 2008).

As principais técnicas de remoção destes corantes em efluentes incluem oxidação química, tratamento eletroquímico, separação por membrana, adsorção, fotocatalise, decomposição microbiológica, etc (NEUBERT *et al.*, 2014). Entre eles, a degradação fotocatalítica caracteriza-se por ser uma técnica eficiente, e com resultados excelentes para o tratamento de águas residuais contaminadas com poluentes orgânicos (ZHAO *et al.*, 2014, Nevathu *et al.*, 2013), por exemplo, mostraram que nanopartículas de ZnO dopadas com Se são eficientes catalisadores para a rápida fotodegradação do azul de tripano ($C_{34}H_{28}N_6O_{14}S_4$), sem gerar contaminação secundária e podendo ser reaproveitadas sem perdas efetivas na eficiência. Existem vários outros materiais semicondutores que atuam como fotocatalisadores para a

degradação de corantes orgânicos, destacando-se dentre eles: TiO_2 , SiO_2 , ZnO , CdS e Fe_3O_4 (KALAIIVANI *et al.*, 2016; CAO *et al.*, 2015).

Embora o TiO_2 tenha sido amplamente investigado como um dos fotocatalisadores mais ativos, o ZnO é reconhecido por ser um dos mais importantes e promissores, devido às suas vantagens únicas: baixo custo, elevada atividade fotocatalítica, elevada estabilidade e não toxicidade. Deste modo, o ZnO tem atraído muita atenção em estudos de foto oxidação de poluentes orgânicos e apresentado como alternativa adequada à substituição do TiO_2 , com semelhanças também no *gap* de energia, 3,2 eV, e no mecanismo fotocatalítico. (ILIEV *et al.*, 2010; SAKTHIVEL *et al.*, 2003; TIAN *et al.*, 2003; MUSLIM *et al.*, 2012; PAOLA *et al.*, 2012).

A produção eficiente de nanomateriais estruturados tem sido foco de um número cada vez maior de pesquisadores, principalmente por causa de suas propriedades incomuns, inclusive catalíticas (BASKOUTAS *et al.*, 2007) demonstraram que o ZnO poderia ser sintetizado com sucesso utilizando-se sais precursores de zinco e polissacarídeos como materiais de partida. Os polímeros naturais e seus derivados têm uma ampla gama de aplicação, em função da estrutura única, propriedades distintivas, atoxicidade e biodegradabilidade. Dentre os biopolímeros, a celulose, o amido e a quitina se destacam como os mais utilizados, não apenas em função das suas abundância e custo, mas também devido à excelente biocompatibilidade (CHEN *et al.*, 2002). Geralmente os polímeros contêm grupos funcionais (hidroxilo, carboxilo, amino, etc) os quais podem formar quelatos com íons de metais (a exemplo do Zn^{2+}) e, por adequada calcinação, formar nanoparticulados contendo ZnO . Muitos estudos têm comprovado a eficiência de dopagem da quitosana com semimetais desenvolvendo-se grande capacidade fotocatalítica (FARZANA *et al.*, 2015) analisaram esferas de quitosana impregnadas com óxido de zinco para remoção de rodamin B e azul de metileno (LINDA *et al.*, 2016) verificaram a atividade fotocatalítica do compósito de quitosana impregnado com CdO / NiO na degradação da rodamin B e obteve uma remoção de 90%. A quitosana é um heteropolissacarídeo (poli- β -1,4-N-acetil-D-glucosamina) obtido a partir da quitina por um processo de desacetilação (Fig. 1). Para valores superiores a 60 %, o biopolímero é classificado como quitosana. (LIMA *et al.*, 1995).

Figura 1. Representação das estruturas primárias da: (A) quitina e (B) da quitosana.

Fonte: Fonte: SANTOS, 2004.

Diferente de outros biopolímeros, como a celulose, a protonação dos grupamentos amino, torna a quitosana solúvel em meio ácido, permitindo a formação de um polímero catiônico e lhe conferindo vantagens especiais em algumas aplicações (AZEVEDO *et al.*, 2007; OKAMOTO *et al.*, 1995)

Embora a quitosana seja um material versátil e tenha encontrado uso potencial em muitas áreas, para algumas aplicações pode constituir-se em inconveniente o fato de ser um material quebradiço, absorver umidade, ou de ser solúvel em meio ácido. Entretanto, a quitosana pode ser convenientemente modificada e os seus derivados estruturais poderão ter as propriedades desejáveis realçadas (GONSALVES *et al.*, 2011).

Alguns trabalhos têm sido apresentados na literatura considerando a interação entre a quitosana e a poliacrilamida. Ambas são polieletrólitos e suas propriedades encontram aplicações em diversos campos, tais como biomedicina, farmácia, engenharia de tecidos, robótica, microfuidos para sensores, transportadores de fármacos, etc. (LEWANDOWSKA, 2015; SHAMSUDEEN *et al.*, 2012) A poliacrilamida é classificada como um polímero sintético, hidrossolúvel e de cadeia flexível. É um pó branco, higroscópico, contendo geralmente, 5-15% de umidade, de alta massa molar e amorfa. Pode ser sintetizado por reação em cadeia como polímero neutro, aniônico ou catiônico (SEYBOLD *et al.*, 1994). Dentre todos os polímeros sintéticos de uso comercial e solúveis em água, a poliacrilamida é o de maior uso, podendo ser empregados no tratamento de água, na indústria do papel, na mineração, etc, seja como floculante, agentes de controle reológico e ou aditivos (SARSENBEKULY *et al.*, 2016; DIDEHBAN, MAHTAB 2016; MA *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2010).

Neste trabalho, investigou-se a interação da quitosana com a poliacrilamida, em função do grau de desacetilação da quitosana, bem como a capacidade de atuarem como catalisadores, após quelação e calcinação com sais de zinco, na fotodegradação do corante, fármaco e indicador, azul de metileno.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Quitosana

A quitosana foi descoberta pelo professor C. Rouget em 1859, mediante reação de desacetilação da quitina com solução a quente de hidróxido de potássio. Além do método químico, o qual é mais extensivamente usado, a desacetilação também pode acontecer por meio enzimático (RINAUDO, 2015; CRAVEIRO *et al.*, 1999).

Em 1971 a quitosana foi produzida industrialmente pela primeira vez no Japão. Em 1986, o Japão já possuía quinze indústrias produzindo quitina e quitosana em larga escala (HIRANO *et al.*, 1999). O Japão e os EUA são os países que vem se sobressaindo como um dos maiores fabricantes e consumidores deste polímero. O Brasil encontra-se em 24^a lugar neste ranking. No que tange a modificação deste polímero destaca-se a China e a Índia (NUNES *et al.*, 2013).

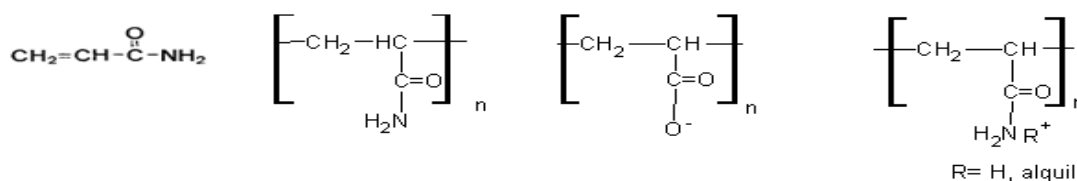
2.2. Poliacrilamida

Acrilamida, $H_2C=CHCONH_2$, é o mais simples e importante membro de uma série de aminas acrílicas e metacrílicas. O material começou a ser comercializado em 1954 e, desde então, tem alcançado mercados cada vez maiores. O termo poliacrilamida é empregado para designar os polímeros constituídos a partir deste monômero. Em geral, os polímeros contendo a acrilamida são homopolímeros, neutros e aniônicos, gerados pela hidrólise parcial dos grupamentos amida. Entretanto, podem também ser modificados quimicamente.

Como dito anteriormente, a poliacrilamida é classificada como um polímero sintético, amorfo, de alta massa molar, hidrossolúvel e de cadeia flexível, com umidade variando entre 5-15% de umidade. Entretanto, o caráter higroscópico pode ser favorecido com o aumento do caráter iônico do polímero (SEYBOLD *et al.*, 1994).

A poliacrilamida pode ser sintetizada por reação em cadeia como polímero neutro, aniônico ou catiônico (Fig. 2). Pode ainda ser obtida a partir da polimerização via radical, ou através da copolimerização entre dois ou mais monômeros.

Figura 2. Estrutura da acrilamida, poliacrilamida neutra, da aniônica e da catiônica, respectivamente



FONTE: Moura, 2009.

A poliacrilamida pode ser utilizada em várias aplicações industriais, tais como: no processo de tratamento de água, favorecendo a sedimentação de sólidos, nas operações de mineração, nos fluídos de perfuração, como controlador da mobilidade da água nas formulações empregadas para recuperação de petróleo, na veiculação de fármacos, de agrotóxicos e outros compostos na indústria agrícola, em solos para agricultura, na retenção de água em base arenoso, etc. (AZEVEDO *et al.*, 2002; MELANIE *et al.*, 2006; JUNG, *et al.*, 2013). Ainda em relação às suas aplicações, devido à alta viscosidade e elevado grau higroscópio, o polímero é também empregado em utensílios como fraldas descartáveis e absorventes íntimos, géis para eletroforese e outras aplicações bioquímicas (MARCONATO *et al.*, 2002; WALKER *et al.*, 2002; WEN, *et al.*, 2009).

2.3. Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas podem ser classificadas de acordo com os métodos empregados para a sua obtenção (UTRACKI *et al.*, 1989; AJJI *et al.*, 1989). Normalmente estes métodos compreendem obtenção por solução, por reticulados interpenetrantes (IPN, *Interpenetrating Polymer Network*) e por mistura no estado fundido. Para o primeiro caso, são preparadas soluções individuais dos polímeros em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções desejadas. As blendas obtidas por processos de reticulados poliméricos interpenetrantes são preparadas por uma mistura polimérica, na qual os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação. As blendas obtidas por processo de mecânica no estado fundido são preparadas pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido.

Somente a mistura entre os dois polímeros não garante a constituição de uma blenda com características desejadas. Uma das propriedades importantes a ser considerada em uma

blenda polimérica é a miscibilidade ou grau de interação entre seus componentes, o que corresponde ao nível de mistura molecular entre polímeros ou fases constituintes dos sistemas (HAGE, *et al.*, 2006).

As blendas poliméricas podem ser miscíveis, imiscíveis e/ou compatíveis. A miscibilidade é um termo relacionado com a capacidade dos constituintes da blenda se misturarem em escala molecular, formando uma fase única. A compatibilidade tem um caráter tecnológico, relacionado com as propriedades da mistura. A blenda é compatível quando ela apresenta as propriedades finais desejadas. Portanto uma blenda imiscível, que apresenta separação de fases, pode ser compatível (JUNIOR, 2008, ROJAS, 2010).

2.4. Blendas poliméricas miscíveis

As blendas são miscíveis quando as frações moleculares dos componentes poliméricos se misturam intensamente sem que tenha nenhuma segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular (UTRACKI *et al.*, 1989). A miscibilidade de dois componentes poliméricos quaisquer é função de alguns parâmetros: a compatibilidade entre eles, a proporção relativa em que se encontram, e as condições de temperatura e pressão a que são submetidos (MANO, 1991). A miscibilidade, ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema, determina direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido. A dispersão ao grau máximo, em nível molecular, acarreta a miscibilidade dos polímeros.

2.5. Blendas poliméricas imiscíveis

A blenda polimérica imiscível pode apresentar diferentes tipos de morfologias de fases, entre elas, uma fase dispersa numa matriz contínua, ou ambas as fases simultaneamente contínuas, conhecida como morfologia contínua (UTRACK *et al.*, 1999). Ao oposto das blendas miscíveis, em que a compatibilidade é total, existindo apenas uma fase, pode ocorrer que o sistema apresente mais de uma fase com compatibilidade parcial ou incompatibilidade total entre os seus componentes. Quando a afinidade química é muito pequena, a adição de um terceiro componente de ação compatibilizante é fundamental. Na mistura de dois componentes de natureza química distinta, de qualquer grandeza ou forma, para que aconteça uma interação,

é eficaz a existência de áreas de contatos entre eles. Quanto maior for essa extensão, tanto maior será a probabilidade de ocorrer uma interação de natureza física e ou química. Assim, em uma mistura polimérica, os componentes podem interagir somente na interface, ocorrendo mais de uma fase imiscível com compatibilidade parcial.

Há vários estudos que utilizam a interação da quitosana com poliacrilamida. Lewandowska (2015) estudou a miscibilidade e propriedades físicas da mistura de quitosana e poliacrilamida; Jung *et al* (2016) sintetizaram hidrogel funcional à base de poliacrilamida e quitosana para adsorção de petróleo. Farahani *et al* (2016) estudaram um sistema de liberação de fármaco através da interação da quitosana e poliacrilamida. Embora existam diversas pesquisas sobre a modificação da quitosana com poliacrilamida, muito ainda necessita ser estudado, especialmente com relação a natureza das suas interações.

2.6. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) compreendem métodos e tecnologias de tratamento de efluentes baseados na degradação dos contaminantes orgânicos em água, dióxido de carbono e resíduos inorgânicos, empregando de oxidantes fortes. Estes oxidantes, a exemplo do radical hidroxila, costumam ser espécies transitórias formadas ao longo do processo. São costumeiramente gerados através reações envolvendo ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores (dióxido de titânio, óxido de zinco) e/ou irradiação (UV-A, UV-B, Visível, Solar). Caso o sistema envolva a presença de catalisadores sólidos, ele será classificado como heterogêneos, enquanto que os demais sistemas são denominados de homogêneos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Na Tab. 1 estão sistematizados os principais sistemas de POA.

Tabela 1. Principais processos oxidativos avançados.

Irradiação	Processos Homogêneos	Processos Heterogêneos
Sem irradiação	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ - Processo Fenton	O ₃ /Catalisador
	H ₂ O ₂	
	O ₃	
	H ₂ O ₂ /O	
Com irradiação	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV - Processo fotoFenton	O ₃ /UV TiO ₂ /UV / H ₂ O ₂
	UV – Fotólise	
	H ₂ O ₂ / UV	
	O ₃ /UV	

Como recurso para tratamento de efluentes, os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens e de limitações em relação aos métodos convencionais baseados na simples transferência de fases. Na Tab. 2 estão resumidas as principais vantagens e desvantagens comumente relacionada na literatura (FIOREZE, 2014; MORAIS, 2005; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos POA

Vantagens	Desvantagens
• Decomposição de poluentes em compostos de baixo impacto ambiental; • Emprego no pré ou pós-tratamento para desinfecção de efluentes; • Mineralização de diferentes tipos de poluentes, abrangendo compostos refratários de difícil degradação biológica.	• Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia; • Assim como qualquer outro tratamento, a Oxidação Avançada não pode ser aplicada indiscriminadamente a qualquer tipo de resíduo; (MORAIS, 2005) • Geração de subprodutos;

2.7. Fotocatálise heterogênea

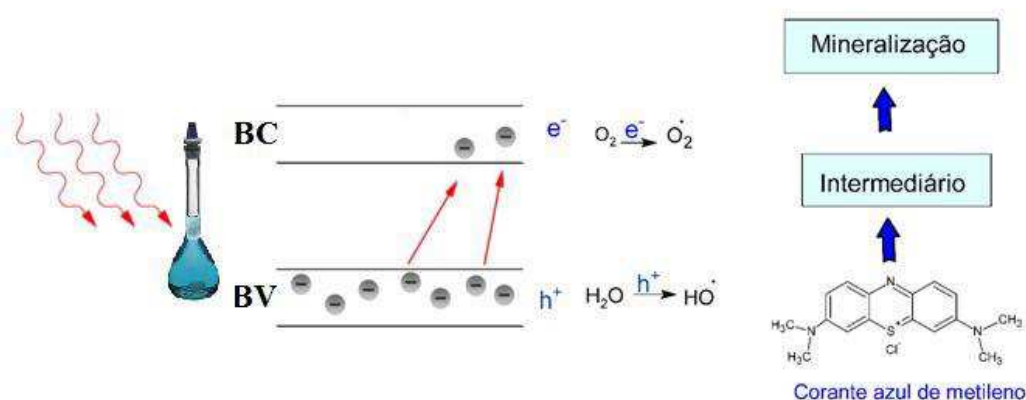
O termo fotocatálise foi inserido na literatura científica em 1930. Desde então, refere-se a parte da química que se ocupa com as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz, ou seja, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise (SAUER, 2006).

O primeiro estudo envolvendo a fotocatalise heterogênea e degradação de contaminantes foi publicado em 1976, por Fujishima e Honda, sendo gerado hidrogênio e oxigênio a partir da reação da água em suspensão com dióxido de titânio (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; ATUL *et al.*, 2013).

A fotocatalise heterogênea é uma técnica que além de conduzir a degradação de uma boa parte dos poluentes orgânicos, pode ser ainda aplicada com outros fins, tais como: síntese orgânica, fotorredução, transferência de hidrogênio, etc. (GAYA *et al.*, 2008; HOUAS *et al.*, 2001).

A oxidação dos poluentes por esta técnica pode ser alcançada mediante a presença e exposição à luz de partículas de materiais semicondutores, tais como: como sulfetos ou óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , WO_3 , V_2O_5). Neste processo, os poluentes orgânicos são transformados em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos com menor potencial tóxico (TEIXEIRA, 2004; WU *et al.*, 2001; RAUF *et al.*, 2010). Um semiconductor é caracterizado por apresentar uma diferença de energia (*band gap*) entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC). O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semiconductor por luz, em comprimento de onda específico solar ou artificial, promovendo a transição de elétrons de uma para outra banda, conforme a representação esquemática da mostrada na Fig. 3.

Figura 3. Representação esquemática do processo de Fotocatalise



Fonte: Próprio autor

2.8. Mecanismos para fotocatalise heterogênea

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Eq. 1).



A lacuna gerada na banda de valência reagirá com a água, produzindo o radical hidroxila (Fig. 3, Eq. 2) (BRITO, 2012).



Este radical por sua vez reagirá com o material orgânico presente na amostra, dando origem às reações de oxidação, com a produção do material orgânico oxidado (MO^*), segundo a Eq. 3 (BRITO, 2012).



As reações de redução ocorrem entre o elétron promovido para a banda de condução e o oxigênio molecular, produzindo o ânion superóxido (Fig. 3, Eq. 4) (BRITO, 2012).



A geração deste ânion superóxido evita a recombinação do par elétron lacuna, pois a recombinação deste resulta na desativação do processo e consequentemente produção de calor (Eq. 5) (BRITO, 2012).



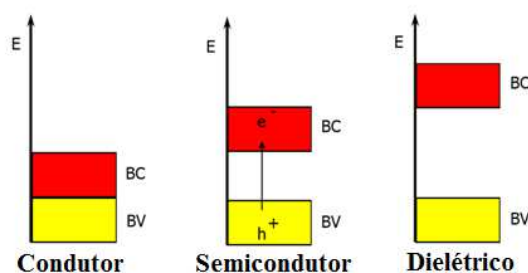
Onde: $h\nu$ = radiação ultravioleta; h_{BV^+} = lacuna da banda de valência; e_{BC^-} = elétron banda de condução; Δ = liberação de calor

2.9. Semicondutores

Na fotocatalise heterogênea, os semicondutores assumem importante papel, atuando como fotocatalisadores iniciais. Semicondutor é uma classificação que se dá para materiais consoante suas características elétricas. Além desta classe, as outras duas possíveis são: condutores e dielétricos (isolantes). Condutores são os materiais que facilmente permitem a passagem da corrente elétrica. Neles, os níveis de energias são consecutivos e não existe afastamento (*band gap*) entre as bandas de valência e de condução. Os dielétricos apresentam uma elevada diferença energética entre as duas bandas e somente conduzem a corrente elétrica em situação extrema, quando o campo elétrico externo for superior à rigidez elétrica do material. Os semicondutores apresentam um *band gap* que, na prática, possibilita o fluxo de elétrons entre as BV e BC. Bastam ser excitados foto ou termicamente para isso, gerando um par elétron-lacuna (e^-/h^+) (TEIXEIRA, 2004).

Na Fig. 4 estão apresentadas, esquematicamente, representações destes três materiais.

Figura 4. Representação esquemática dos níveis energéticos nos materiais condutores, semicondutores e dielétricos.



Fonte: (TEIXEIRA, 2004)

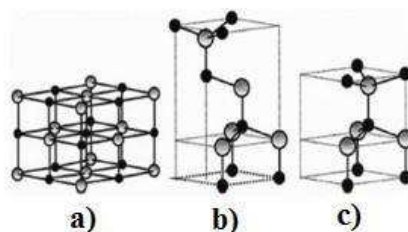
2.10. O óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo II–VI, com *band gap* da ordem de 3,37 eV, e elevada energia de ligação de éxcitons (60 meV). A não estequiometria por excesso de zinco é devido tanto à perda de oxigênio com formação da respectiva vacância, como ao posicionamento de átomos de zinco nos interstícios dos retículos, deixando em seu lugar

lacunas de zinco (OZGUR *et al.*, 2005). Os processos de migração de átomos através dos interstícios do retículo cristalino são capazes também de gerar defeitos. Estes defeitos recebem a denominação de nativos ou intrínsecos, e ocorrem também para o ZnO (JAGADISC *et al.*, 2006).

As estruturas cristalinas para o ZnO são do tipo wurtzita, blenda de zinco e sal de rocha (Fig. 5)

Figura 5. Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita. Cátion (•), ânion (○).



Fonte: (ÖZGÜR, *et al.* 2005).

Na estrutura wurtzita ou na blenda de zinco, cada ânion está contornado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro. Essa é uma característica típica das ligações sp^3 , em uma coordenação tetraédrica. Para o ZnO, a fase termodinamicamente mais estável, em condições padrão, é a fase wurtzita. A estrutura do tipo blenda de zinco só pode ser estabilizada mediante o aumento em substratos cúbicos. Já a estrutura do sal de rocha (NaCl) só pode ser alcançada sob pressões relativamente altas (ÖZGÜR *et al.*, 2005; HUANG *et al.*, 2007).

Devido aos inúmeros empregos e magníficas propriedades físicas e químicas do ZnO, ele é considerado um óxido multifuncional (SAHU *et al.*, 2013). Outra característica do ZnO é que ele, possivelmente, exibe a maior multiplicidade de morfologias, como por exemplo, nanofolhas, nanotubos, nanofitas, nanofios, etc. (RAGHUPATHI *et al.*, 2011).

Os nanocristais de ZnO têm sido amplamente estudados devido as possíveis aplicações como detectores de UV, emissores de luz, sensores, elevada atividade óptica, elétrica e luminescente, biosensores, etc. (WANG, 2004; ÖZGÜR, 2005). Como fotocalizadores, Rokesha *et al.* (2016) estudaram os processos avançados de oxidação foto-assistida para a degradação da rodamina B, utilizando materiais nanocompósitos à base de ZnO-Ag. Jia *et al.* (2015) investigaram a decomposição fotocatalítica e cinética de absorção de Cibacron 3G-P Amarelo Brilhante por ZnO, sob luz solar simulada, e Lin *et al.* (2014) estudaram a síntese de polissacáridos modificados com ZnO para fotodegradação de corantes.

2.11. Corantes orgânicos

No Brasil, os parâmetros para lançamento de efluentes em meios aquáticos são regulamentados pela resolução CONAMA Nº 430/2011

Corantes derivados de processos industriais, como fabricação de papel, tintas, indústria têxtil, galvanoplastia, fábrica de celulose, produção de alimentos e cosméticos, são as principais fontes de poluição da água para essa classe de contaminante. As difíceis estruturas aromáticas e as propriedades xenobióticas dos corantes os tornam difíceis de serem degradados (PARIDA *et al.*, 2010).

Os corantes catiônicos são classificados conforme a estrutura dos cromóforos ou dos heteroátomos presentes. Primeiramente os corantes catiônicos foram usados para tingir papel, pedras, algodão e, em seguida, para aplicações em biologia e indústria alimentícia. Corantes catiônicos podem ser agrupados a outros materiais para uso em processos de fotodegradação de poluentes orgânicos, eletrocatalise, células solares e biossensores (MELLO, 2010).

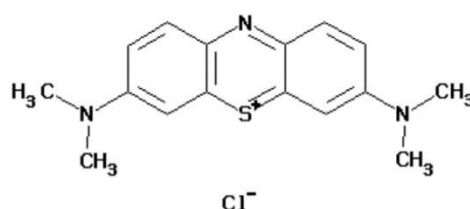
A abundância de cores produzidas por corantes orgânicos acontece devido à forte absorção de luz por parte das moléculas orgânicas, em comprimentos de onda na região da luz visível (400 a 700 nm). Os corantes são mais conhecidos como substâncias usadas para fornecer cores vibrantes aos tecidos e aos alimentos (KULA *et al.*, 2008; BROWN *et al.*, 2005). Apresentam dois tipos de elementos principais em sua estrutura: um grupo cromóforo, responsável pela cor, e um grupo funcional, que causa a sua fixação às fibras dos tecidos (DANCZUK, 2007).

Há vários tipos de grupos cromóforos, tais como: antraquinona, nitro e azo, sendo este último o grupo mais amplamente usado (60 %). Os azocorantes caracterizam-se por exibir um ou mais grupamentos –NN– unidos a sistemas aromáticos. O grupo funcional responsável pela fixação do corante nas fibras, possui também várias classificações. Como exemplos, citamos: ácido, direto, azóico, de enxofre, dispersos, branqueadores e reativos, sendo o último o mais utilizado em nível mundial (OTURAN *et al.*, 2015).

O azul de metileno (AM), Fig. 6, é um corante catiônico que, além de uma série de outras aplicações (medicina, biologia), é bastante empregado na indústria têxtil para o tingimento de tecidos de algodões e lãs. Como a grande maioria dos corantes têxteis, quando não tratado de forma adequada, o lançamento em rios e lagos afeta não só a transparência das

águas mas também limita a passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural provocando alterações na biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica do ecossistema. É também apresentado como agente mutagênico. (Kunz *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2012).

Figura 6. Fórmula estrutural do azul de metileno (AM).



Fonte: MILLS, 2012

Em muitos estudos acadêmicos, o azul de metileno tem sido empregado como corante modelo em testes de atividade fotocatalítica e de adsorção. Normalmente isto se deve em função da sua alta solubilidade em água (50 g L^{-1}), o conhecimento da sua composição (massa molar e pureza), alta absortividade molar, facilitando metodologias analíticas para acompanhamento do processo, como espectroscopia de absorção UV-Vis (MILLS, 2012).

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Avaliar a capacidade de fotodegradação de blendas à base de quitosana e poliacrilamida, incorporadas com ZnO, para a degradação do corante azul de metileno (AM).

3.2. Específicos

- Extrair a quitina a partir de exoesqueletos de camarão (*Macrobrachium rosenbergii*);
- Obter e caracterizar quitosanas, a partir da quitina, em vários graus de desacetilação (~60, 80 e 90%);
- Desenvolver rotas para a interação entre as quitosanas obtidas e a poliacrilamida (QT-P);
- Sintetizar e caracterizar heteroestrutura à base de QT-P e ZnO
- Comparar a influência de grau desacetilação da quitosana no processo de fotodegradação
- Caracterizar os materiais obtidos;
- Aplicar com fotocatalisadores do azul de metileno;

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes em grau analítico P.A. (Merck e Aldrich). A água deionizada foi utilizada em todos os experimentos.

As amostras de quitina foram extraídas de exoesqueletos de camarão *Macrobrachium rosenbergii* adquiridos no município de Raposa, MA-BR.

4.2. Caracterizações

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Bomem-Hartmann & Braun, modelo MB-séries, com transformada de Fourier, utilizando-se pastilha KBr, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.2. Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios-X foram realizados em um instrumento Shimadzu modelo XRD-7000, com utilização de uma voltagem de 40V, corrente 30 mA, cobre como fonte de radiação ($\text{CuK}\alpha$, $\alpha = 154,06 \text{ pm}$) e varredura de 1,4 a 70°, com variação de 5° min^{-1} .

4.2.3. Condutância

As variações de condutâncias foram medidas em um condutivímetro Digimed, modelo 21-D

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da Phenom, modelo Pro X, material suportado em fita de carbono.

4.2.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta- Visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro UV-vis (SHIMADZU, UV-2550), na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

4.2.6. Testes de fotólise ou de fotodegradação

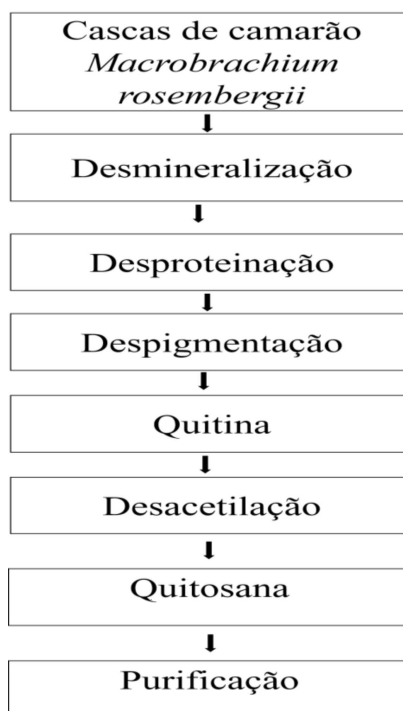
Os testes de fotólise ou de fotodegradação foram realizados em reator artificial equipado com lâmpada de vapor (Philips) de mercúrio luz negra, 4100 K, 250W mm⁻². A solução foi colocada num reator mantendo uma pressão de 25 ± 1 temperatura de 25°C.

4.3. Extração da quitina e processo de preparação das quitosanas.

O procedimento foi de acordo com Zelencova et al. (2015). Após a separação manual e lavagem dos exoesqueletos de camarão, para a remoção de resíduos de carne, ovas, etc, o material foi posto em bandejas para secar ao sol, por 3 h, e, em seguida, em estufa a 400 °C, por 24 h.

Seco o material, ele foi previamente triturado em um liquidificador, moído em um moinho de facas (TE-631 Tecnal) e peneirado a uma granulometria de 100 mesh com uma peneira de abertura de 0,150 mm. A quitina foi, então, extraída de acordo com o fluxograma descrito na Fig. 7.

Figura 7. Representação esquemática do processo de extração da quitina e obtenção da quitosana.



Fonte: Próprio autor

4.4. Processo de Desmineralização

Em linhas gerais, o processo de desmineralização foi realizado da seguinte forma: à 50 g do material moído e seco, foram adicionados 250 mL de solução de HCl 1,0 mol L⁻¹. A suspensão ficou sob agitação constante por 2 h sob temperatura ambiente. Após este tempo, o material foi filtrado e lavado, até que o sobrenadante apresentou pH próximo da neutralidade (pH $\approx$ 7). O sólido resultante foi seco em estufa, por 12 h, à temperatura de 40 °C.

4.5. Processo de Desproteinação

200 mL de uma solução 25% m/v de NaOH foram adicionados a 49 g do material desmineralizado e seco. A suspensão ficou sob agitação por 3 h, à temperatura de 50 °C, sendo, em seguida, filtrada à vácuo e lavada com água destilada até pH neutro. A secagem foi em estufa, a 40 °C, por 12 h.

4.6. Processo de Despigmentação

À massa seca e desproteínada obtida no item anterior, foram adicionados 200 mL de uma solução 1% m/v de NaClO. A suspensão ficou sob agitação por 8 h, à temperatura de 40°C, sendo em seguida filtrada, lavada e seca em estufa (40°C, 12 h).

4.7. Desacetilação de quitina

O sólido obtido nas operações anteriores foi armazenado em dessecador sob a denominação de quitina e devidamente caracterizado (FTIR). A partir dele foram obtidas, por desacetilação controlada, três amostras de quitosana, denominadas de amostras QTA, QTB e QTC). Em resumo, 5,0 g de quitina foram suspensos em 100 mL de solução 50% m/v de NaOH, sob condição de refluxo e agitação magnética (4 h para QTA; 8h para QTB e 12h para QTC, 100 °C). Após o sistema atingir a temperatura ambiente, o material resultante foi lavado com água destilada até pH neutro (pH $\approx$ 7). Em seguida, o material foi lavado com etanol e filtrado a vácuo. O sólido foi seco a temperatura ambiente por 2 h e, posteriormente, em estufa por 12 h a temperatura de 40 °C.

4.8. Processo de purificação da quitosana

As amostras de quitosana (QTA, QTB e QTC) foram purificadas dissolvendo-as em uma solução de ácido acético 0,5 mol L⁻¹ (agitação constante, temperatura ambiente) e filtração à vácuo, após 24 h. Aos sobrenadantes foram adicionados NH₄OH, até a total precipitação das quitosanas, as quais foram filtradas a vácuo, lavadas com água destilada até pH neutro, acetona e colocadas para secar a temperatura ambiente (2 h) e em estufa (40 °C, 12 h).

4.9. Titulação Condutimétrica

Aproximadamente 150 mg das amostras de quitosana foram solubilizadas em 50 mL de HCl 0,10 mol L⁻¹, sob agitação constante. Em seguida, alíquotas das soluções foram diluídas e tituladas com solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹, previamente padronizada.

4.10. Preparação das blendas de quitosana – poliacrilamida

Utilizou-se a metodologia descrita por Lewandowska (2015). Resumidamente, uma quantidade específica de quitosana (QT) foi dissolvida em solução de ácido acético 1% (v/v), sob agitação magnética constante e a temperatura ambiente. A poliacrilamida foi completamente solubilizada em NaCl 0,1 mol L⁻¹. À solução da poliacrilamida foi adicionada gota a gota à solução da quitosana, até a proporção de 50:50 v/v (quitosana: poliacrilamida), deixando o sistema sob agitação por 48 h. As blendas foram precipitadas a partir da adição de uma solução de metanol/amônia (7:3 v/v), filtradas, lavadas com água destilada até pH neutro, metanol, acetona, e secas em estufa a 50 °C, por 24 h. As amostras assim obtidas, QTA-P, QTB-P e QTC-P, foram armazenadas em dessecador, sob condição de vácuo.

4.11. Medidas de viscosidade

Os ensaios de viscosidade foram realizados em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske Routine (Herzoo, modelo HVB-438), acoplado a um banho ultratermostático (SL 152 da SOLAB).

Para as medidas de viscosidade, as amostras de quitosana (QTA, QTB e QTC) e poliácrilamida (P) foram solubilizadas separadamente e respectivamente, em 0,1 mol L⁻¹ CH₃COOH e 0,1 mol L⁻¹ NaCl mol L⁻¹. As blends (QTA-P, QTB-P e QTC-P) foram solubilizadas em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de CH₃COOH: NaCl. Diferentes concentrações foram empregadas (entre 2 a 6 g L⁻¹) e todas as medidas foram realizadas a 25± °C.

No capilar foram colocados 5 mL de amostra, cujo tempo de escoamento em segundos foi medido com o auxílio de um cronômetro digital. As medidas foram realizadas em duplicatas, sendo utilizada a média dos valores obtidos.

A determinação da viscosidade da solução polimérica em relação ao solvente puro é bastante comum no estudo de soluções diluídas de polímeros. A relação entre a viscosidade da solução polimérica (η) e a do solvente puro (η_0) é chamada de viscosidade relativa (η_r). O valor da viscosidade relativa pode ser determinado através de medidas do tempo de escoamento da solução polimérica (t) e do tempo de escoamento do solvente puro (t_0), em um viscosímetro, considerando que a densidade das soluções poliméricas diluídas é praticamente igual ao solvente puro (Eq. 6)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Eq. 6})$$

A viscosidade da solução polimérica também pode ser expressa pela viscosidade específica (η_{sp}), a qual está diretamente relacionada com a viscosidade relativa (η_r) pela seguinte equação (Eq. 7):

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (\text{Eq. 7})$$

Por sua vez, a viscosidade reduzida (η_{red}) é definida pela relação entre a viscosidade específica (η_{sp}) e a concentração da solução polimérica (c), conforme a Eq. 8:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (\text{Eq. 8})$$

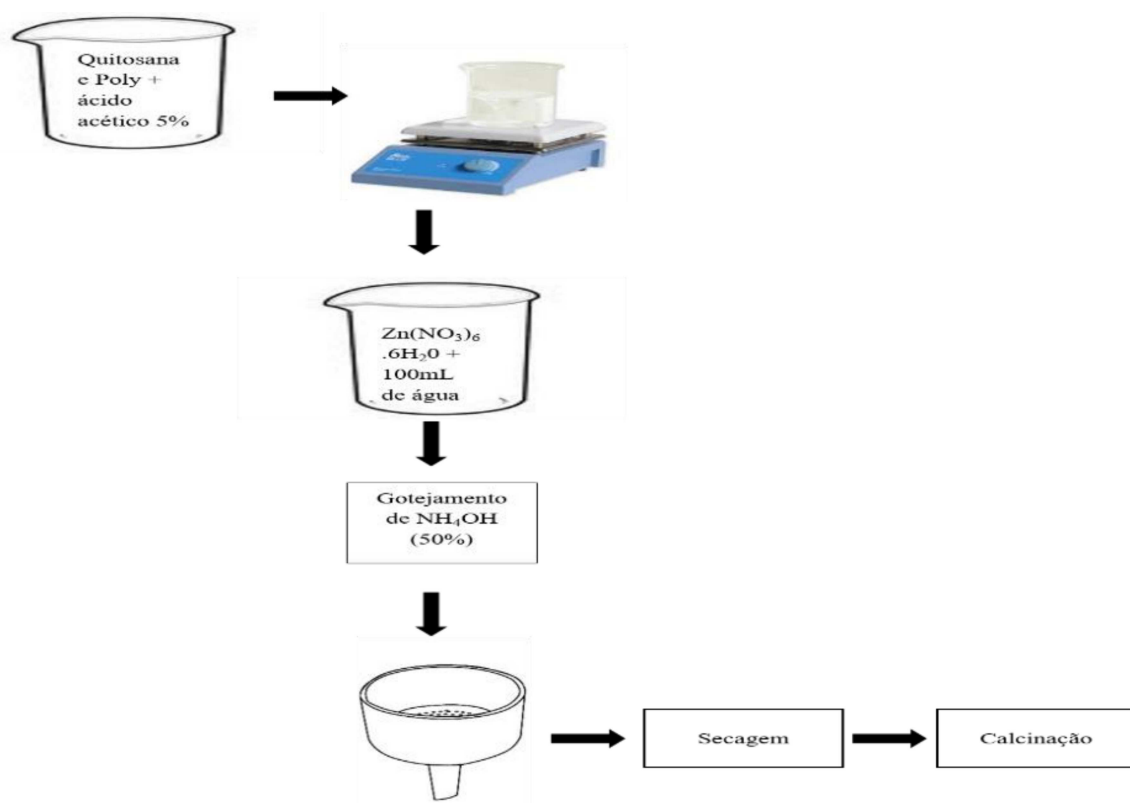
A viscosidade intrínseca $[\eta]$ da solução foi determinada por extrapolação da reta obtida por regressão linear (para $c = 0$) para o gráfico da viscosidade reduzida (η_{red}) em função da concentração (c) das soluções das amostras (Eq. 9) (ALSARRA *et al*, 2002).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (\text{Eq. 9})$$

4.12. Síntese dos fotocatalisadores (QT-P/ZnO)

A inserção do zinco nas blendas de quitosana-poliacrilamida foi realizada segundo a metodologia de Li *et al.* (2014), com pequenas modificações. O preparo do material foi realizado utilizando o método de complexação metal-quitosana com o período reacional de 6 h e temperatura de calcinação de 450 °C. 0,250 g das amostras QT (A, B, C)-P foram dissolvidos em 100 mL de ácido acético 5% v/v e acrescidos de 0,250 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Após 6 h sob constante agitação, os respectivos materiais (QTA-P/Zn, QTB-P/Zn e QTC-P/Zn) foram obtidos por precipitação com NH_4OH 50% v/v. Os sólidos foram filtrados, lavados com água destilada, secos em estufa por 12h, e calcinados a uma temperatura de 450 °C. O fluxograma da Fig. 8 apresentada, de forma resumida, as etapas seguidas no preparo destes materiais.

Figura 8. Representação esquemática do mecanismo de síntese das heteroestruturas QT-P/Zn.



Fonte: Próprio autor

4.13. Curvas analíticas

As curvas analíticas para a determinação do azul de metileno (AM) foram construídas a partir da leitura da absorbância ($\lambda = 664 \text{ nm}$) para uma série de soluções padrão do corante (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mg L^{-1}), obtidas a partir da diluição de uma solução estoque (10 mg L^{-1}), em meio aquoso e pH 6,8.

4.14. Fotólise do corante

100 ml da solução do corante AM (15 mg L^{-1}) foram irradiados sob luz UV (lâmpada de vapor de mercúrio luz negra, 4100K, 250W mm^{-2}) durante o intervalo de tempo 2 – 160 min. (ELENA *et al.*, 2014)

A percentagem de degradação foi obtida pela seguinte fórmula:

$$E_d = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde, E_d é a eficiência de degradação (%), C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}) e C é a concentração de corante no tempo t (mg L^{-1}).

4.15. Ensaio da fotodegradação

O mesmo procedimento empregado para a fotólise do AM foi realizado também na presença dos materiais preparados: QT (A, B, C)-P e QT(A,B,C)-P/Zn (ELENA *et al.*, 2014). Em resumo, 25 mg de cada catalisador preparado foram adicionados a 100 mL de uma solução aquosa contendo 15 mg L^{-1} de AM. Em seguida, a solução foi irradiada utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio luz negra, 4100K, 250W mm^{-2} . Os tempos de irradiação foram obtidos no intervalo 2 – 160 min, a concentração do corante AM monitorada por espectrofotometria na região Uv-Vis ($y = 0,373X + 0,021$, $R^2 = 0,993$) e a E_d calculada mediante Eq. 10.

4.16. Reuso do catalisador

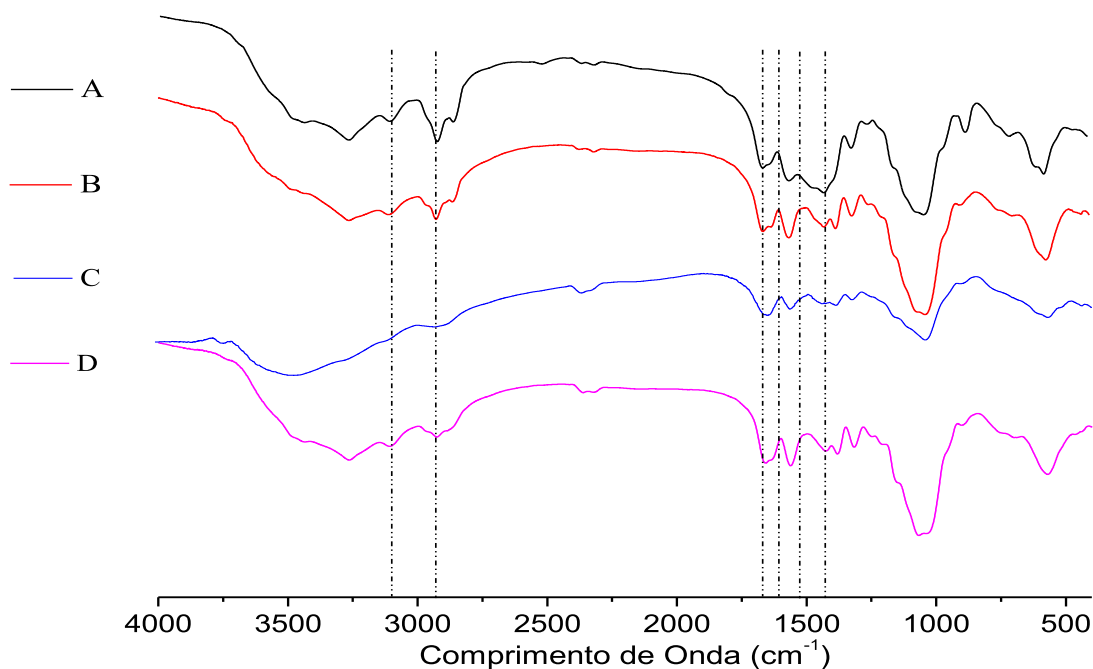
Um teste inicial foi realizado para avaliar a eficiência do primeiro reuso dos materiais preparados. Todos os materiais foram recuperados por centrifugação, lavados com metanol para remover os resíduos da reação, e secos a 120 °C, por 12h.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para as amostras de Quitina e Quitosanas

Na Fig. 9 estão apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho para a quitina, obtida a partir do exoesqueleto do camarão, e para as quitosanas (A, B e C) derivadas desta quitina. Na Tab. 3 são apresentadas as atribuições dos principais modos vibracionais observados, de acordo com a literatura (NEGREA *et al.*, 2015; PEARSON *et al.*, 1960).

Figura 9. Espectros vibracionais na região do infravermelho da quitina, obtida a partir do exoesqueleto do camarão, e das quitosanas derivadas: (A) quitina, (B) QTA, (C) QTB e (D) QTC.



Fonte: Próprio autor.

As estruturas da quitina e quitosana, como ilustradas na Fig. 1, são semelhantes, o que justifica semelhança nos respectivos espectros vibracionais. Assim, é possível identificar vários modos vibracionais comuns a estas matrizes, a exemplo das transições compreendidas na região espectral entre 3750 e 3000 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{NH})$, a banda relativa ao estiramento $\nu(\text{CH}_n)$, em 2926 cm^{-1} , e mesmo as bandas relativas

as amidas: amida I, em 1646 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, amida II em 1557 cm^{-1} $\delta(\text{NH})$, e da amida III, em 1380 cm^{-1} $\delta(\text{CO-NH})$, com contribuições das transições $\delta(\text{OH})$, $\omega(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{CH}_3)$.

Entretanto, em função da desacetilação da quitina, é possível observar algumas diferenças espectrais, as quais podem ser atribuídas aos diferentes índices de grupos acetamida (CAMPANA & SIGNINI, 2001). No espectro da quitina observa-se um pico em torno 3400 cm^{-1} associado ao grupo amida protonado (H-NC(=O)CH_3) e presente em menor extensão nas quitosanas. À medida que aumenta-se o grau de desacetilação, a intensidade desta banda é diminuída. Outro aspecto a ser observado é com relação a banda relativa a amida I, em torno de 1600 cm^{-1} . Esta banda está presente em maior intensidade na quitina e é indicativa da desacetilação deste material. Como pode ser observado, a intensidade desta banda diminui na ordem: quitina > quitosana A > quitosana B > quitosana C (NEGREA *et al.*, 2015).

Tabela 3. Atribuições das principais transições vibracionais referentes aos grupos funcionais da Quitina e da Quitosana. Valores (cm^{-1}) obtidos a partir da Fig. 9.

Modos vibracionais	Número de onda (cm^{-1})	
	Quitina	Quitosanas
$\nu(\text{O-H}); \nu(\text{N-H})$	3445 - 3108	3445 - 3108
$\nu(\text{CH}_n)$	2926	2926
$\nu(\text{C=O})$	1646	1653
$\delta(\text{N-H})$	1557	1557
C-N	1384	1380
$\nu(\text{C=O})$	1070	
$\omega(\text{CH})$ estrutura do polissacarídeo	875	
$\delta(\text{O-H})_{\text{out}}$	690	
	872	

5.2. Grau de desacetilação das Quitosanas por Titulação Condutimétrica

O grau médio de desacetilação (GD) é definido como o número de grupos amino em relação aos grupos amida da cadeia polimérica, podendo ser determinado por meio de várias

técnicas (RAYMOND, *et al* 1993 e ALONSO *et al*, 1983). Neste trabalho optou-se pela titulação condutimétrica, empregando-se a Eq. 11. Os resultados estão apresentados na Fig 10.

$$\%GD = \frac{161[\text{Base}]x(V_2 - V_1)}{m} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

GD = é o grau médio de desacetilação, em %;

$V_2 - V_1$ = é a diferença entre os volumes de base necessários para a neutralização do HCl (V_1) e dos grupos aminos das quitosanas (V_2), em L;

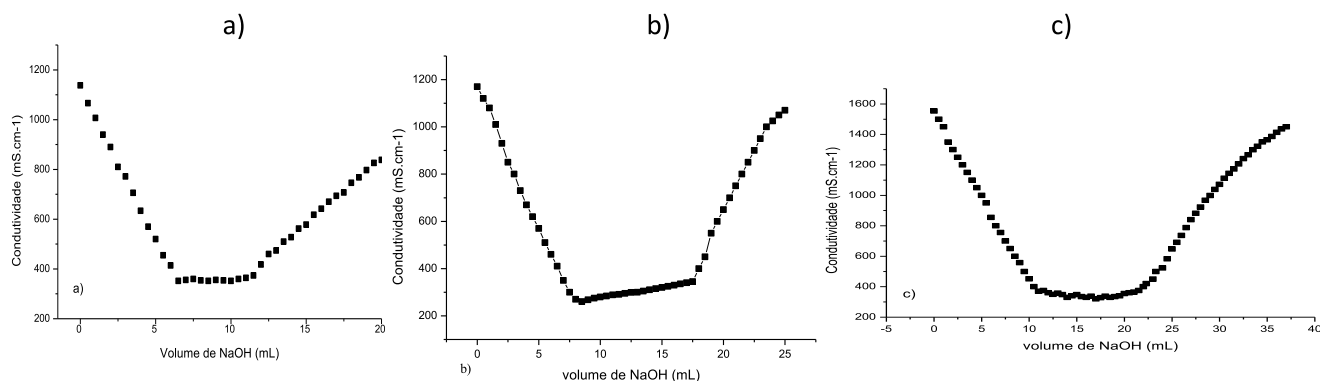
[Base] = concentração da base, 0,1 mol L⁻¹;

161= Massa molar da unidade D-glicosamina, em g/mol;

m = massa da quitosana empregada no experimento, em g.

Substituindo os valores dos volume encontrados (Fig.10) na Eq. 10 , os graus médios de desacetilação obtidos para as quitosanas A, B e C foram, respectivamente, 64%, 82% e 90%.

Figura 10.Curvas condutométricas para determinação dos graus de desacetilação das quitosanas: a) QTA, b) QTB e c) QTC.



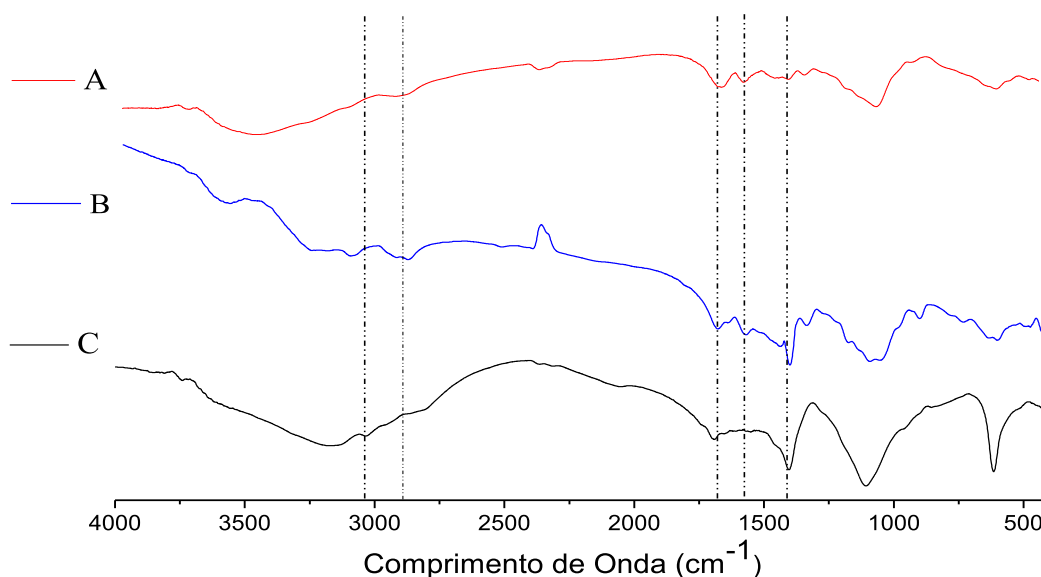
Fonte: Próprio autor.

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para as blendas Quitosana-poliacrilamida

Na Fig. 11 estão apresentados os espectros vibracionais da poliacrilamida e da quitosana (QTC) antes e após a interação com a o polímero (QTC-P).

O espectro da poliacrilamida pode ser interpretado a partir da estrutura: $[-CH_2-CH-C(=O)-NH_2]_n$, a saber: $\nu_{as}(N-H)$ em 3540 cm^{-1} ; $\nu(N-H)$ em $3400-3000\text{ cm}^{-1}$; $\nu(CH_n)$ em 2820 cm^{-1} ; $\nu(CO)$ em 1695 cm^{-1} ; $\delta(CH_2)$ em 1408 cm^{-1} ; $\nu(CH)$ acoplado com (NH_2) em 1109 cm^{-1} . (WANG *et al.*, 2008)

Figura 11. Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) quitosana C; (B) poliacrilamida e, (C) blenda, QTC-P.



Fonte: Próprio autor.

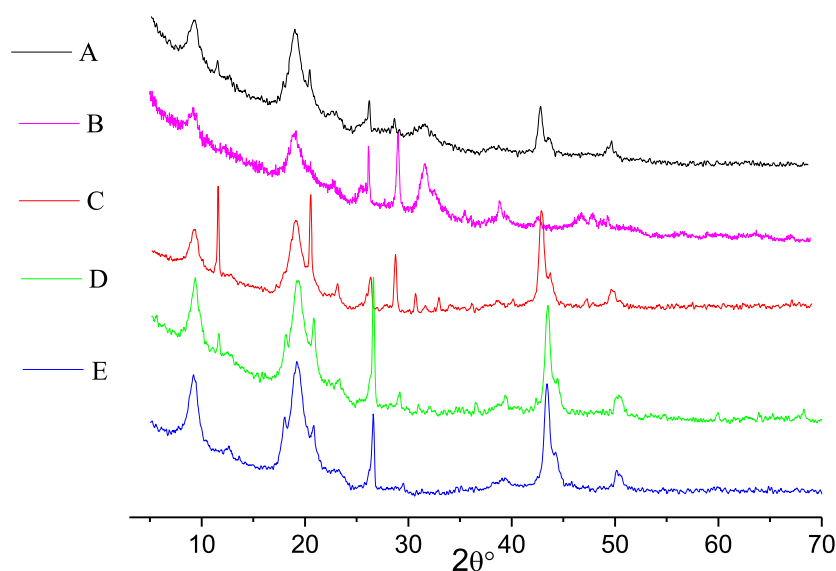
Estas transições vibracionais observadas para a blenda QTC-P guardam semelhanças com a da quitosana (Tab. 3), entretanto, é possível observar variações que justifiquem a interação entre os dois polímeros. Wang et al. (2008), por exemplo, modificaram a quitosana com a acrilamida, monômero do polímero investigado neste trabalho, através de indução por radiação gama. Eles observaram o desaparecimento de uma banda em 1.597 cm^{-1} , relativa a deformação $\delta(N-H)$ da amina primária, sugerindo o sítio de enxerto da poliacrilamida, e o aparecimento de

novos picos em 1.667 e 1.616 cm^{-1} , os quais foram atribuídos às bandas de amida I e amida II do polímero enxertado. Semelhantemente, podem-se observar alterações espectrais nas regiões das bandas relativas as amida I e amida II no espectro da QTC-P, entretanto, as regiões características dos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$ e $\delta(\text{CH}_2)$, em torno de 3.500 e de 1.408 cm^{-1} , respectivamente, caracterizam melhor a presença da poliacrilamida na quitosana.

5.4 Difração de Raios X

A Fig. 12 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos a partir das amostras de QT(A, B, C)-P. O difratograma da amostra de quitosana (QTC), em concordância com o padrão de difração descrito na literatura, apresentou um perfil típico, característico de material semicristalino, com picos majoritários em $2\theta = 10^\circ$, 20° , com um ombro em $21,6^\circ$ (LIU *et al.* 2013; MOREIRA, 2014; NERY, 2014; CHEN *et al.*, 2008). As blendas, além destas difrações apresentaram maiores incidências de áreas cristalinas, indicando a inserção da poliacrilamida na estrutura da quitosana (JIANG *et al.*, 2011).

Figura 12. Difratogramas de Raios-X da: (A) quitosana; (B) poliacrilamida; (C) QTA-P; (D) QTB-P e, (E) QTC-P.



Fonte: Próprio autor.

5.5 Viscosidade

Os tempos de escoamento para as amostras, em função das concentrações, estão apresentados na Tab. 4. O tempo de escoamento da solução de ácido acético foi de 20 s, da solução de cloreto de sódio foi 17 s e da mistura de ambos foi de 35 s. A viscosidade relativa (η_r) de cada amostra foi determinada a partir das razões entre os tempos de escoamento das amostras, multiplicados pela constante dos respectivos capilares, e a viscosidade da solução solvente. Em seguida, as viscosidades específicas (η_{sp}) e reduzida (η_{red}) foram obtidas, em conformidade com as Eqs. 7 e 8, respectivamente.

Para os mesmos valores de concentração, observa-se que a viscosidade das quitosanas é função do seu grau de desacetilação. Quanto maior a quantidade de grupamentos amina, maior o número de interações com o solvente e, conseqüentemente, maior o valor da viscosidade, de modo que a ordem para η_{red} foi: QTC > QTB > QTA. Resultados semelhantes foram observados por Deuchi *et al.* (2014) e Wang *et al.* (2003), os quais verificaram que à medida que aumenta a desacetilação, a viscosidade da quitosana também é aumentada. O grau de desacetilação (GD) é, portanto, uma das características mais importantes da quitosana, por determinar o conteúdo de grupos amínicos livres neste polissacarídeo.

Também para as mesmas concentrações, todas as quitosanas apresentaram valores de viscosidade inferiores a poliácridamida, a qual apresenta maior quantidade de grupamentos --NH₂ que as quitosanas (Figs. 1 e 3), favorecendo maior número de interações com o solvente (KHAPARDE, 2017; LEWANDOWSKA *et al.*, 2014).

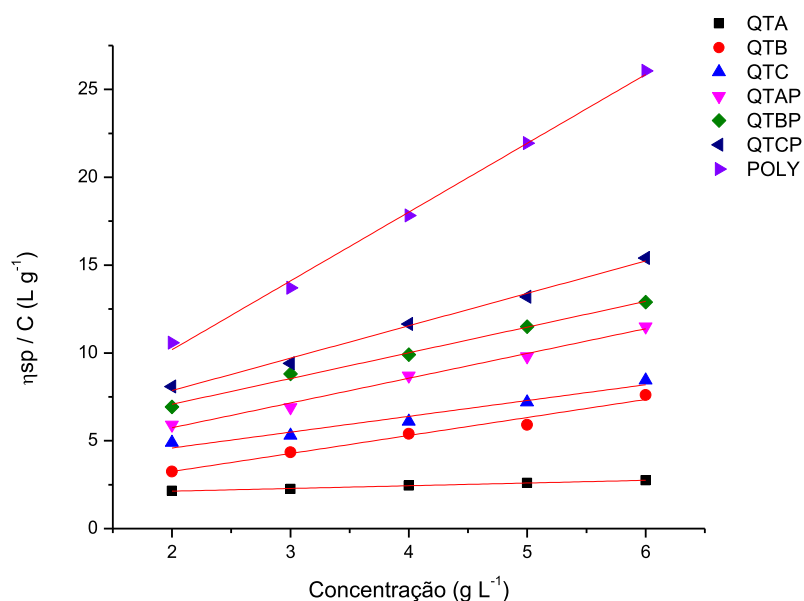
Uma outra comprovação da interação entre ambos os polímeros, quitosana e poliácridamida, é o fato das viscosidades das blendas obtidas apresentarem valores de viscosidade intermediárias entres os respectivos valores para os polímeros. Estes fatos podem melhor ser apreciados a partir da Fig. 13.

As equações de regressão que possibilitaram, por extrapolação, o cálculo dos valores da η_{red} , foram: QTA ($y = 0,155 + 0,00764C$, $R = 0,996$), QTB ($y = 1,02 + 0,09287C$, $R = 0,987$), QTC ($y = 0,9 + 0,09866 C$, $R = 0,982$), QTA-P ($1,41 + 0,07095 C$, $R = 0,996$), QTB-P ($1,46 + 0,05824 C$, $R = 0,997$), QTC-P ($1,844 + 0,08465C$, $R = 0,996$), P ($3,918 + 0,1149C$, $R = 0,99871$).

Tabela 4. Medidas de viscosidade da quitosana, poliacrilamida e das blendas obtidas a partir da interação de ambas.

	Concentração (g.L ⁻¹)	Tempo (s)	Constante (mm ² /s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (L.g ⁻¹)
QTA	2,0	63	0,008	3,15	2,15	1,07
	3,0	65	0,008	3,25	2,25	0,83
	4,0	69	0,008	3,45	2,45	0,61
	5,0	72	0,008	3,6	2,6	0,52
	6,0	75	0,008	3,75	2,75	0,45
QTB	2,0	87	0,008	4,25	3,25	1,62
	3,0	107	0,008	5,35	4,35	1,45
	4,0	128	0,008	6,4	5,4	1,35
	5,0	138	0,008	6,9	5,9	1,18
	6,0	172	0,008	8,6	7,6	1,26
QTC	2,0	118	0,008	5,9	4,9	2,45
	3,0	126	0,008	6,3	5,3	1,76
	4,0	142	0,008	7,1	6,1	1,52
	5,0	180	0,008	8,2	7,2	1,44
	6,0	189	0,008	9,45	9,45	1,41
P	2,0	197	0,008	11,58	10,58	5,29
	3,0	198	0,008	11,7	10,7	3,56
	4,0	320	0,008	18,82	17,82	4,45
	5,0	390	0,008	22,94	21,94	4,38
	6,0	460	0,008	27,05	26,05	4,34
QTA-P	2,0	241	0,008	6,9	5,9	2,95
	3,0	277	0,008	7,9	6,9	2,3
	4,0	340	0,008	9,7	8,7	2,17
	5,0	378	0,008	10,8	9,8	1,95
	6,0	438	0,008	12,5	11,5	1,95
QTB-P	2,0	278	0,008	7,93	6,93	3,46
	3,0	343	0,008	9,8	8,8	2,9
	4,0	382	0,008	10,9	9,9	2,47
	5,0	438	0,008	12,5	11,5	2,3
	6,0	487	0,008	13,9	12,9	2,15
QTC-P	2,0	343	0,008	9,08	8,08	4,04
	3,0	364	0,008	9,4	9,4	3,13
	4,0	422	0,008	12,65	11,65	2,91
	5,0	497	0,008	14,2	13,2	2,64
	6,0	574	0,008	16,4	15,4	2,56

Figura 13. Curvas da viscosidade reduzida em função da concentração das soluções dos polímeros quitosana e poliácridamida e das interações de ambos (g.L^{-1}).



Fonte: Próprio autor.

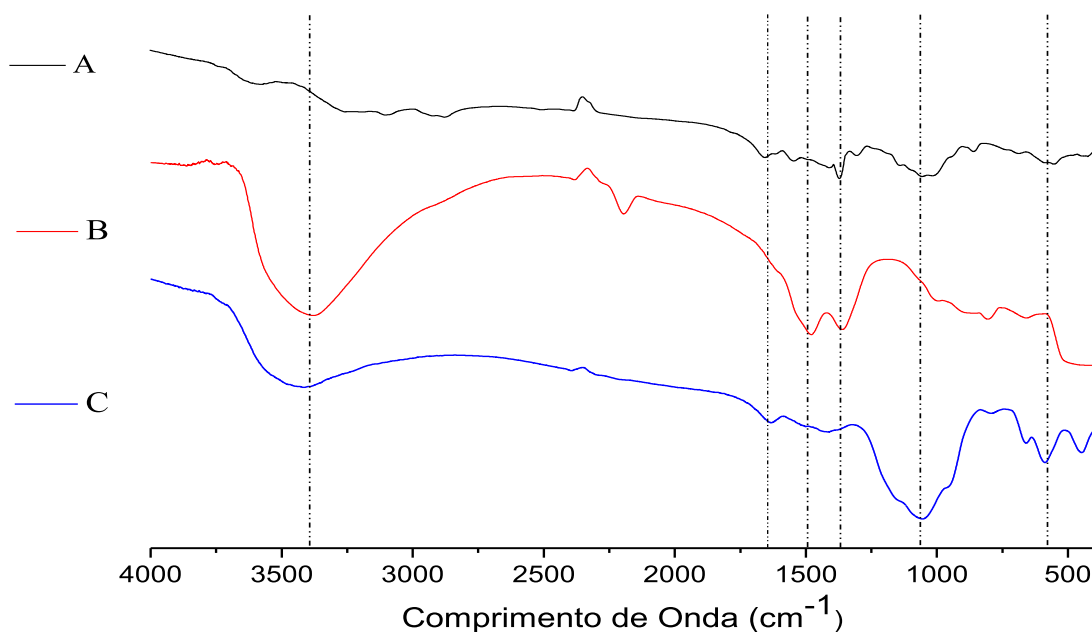
5.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para as heteroestruturas QT-P/ZnO

A Fig.14 apresenta os espectros de infravermelho da QTC-P, após contato com solução contendo íons Zn^{2+} e antes do tratamento térmico, e após a pirólise. Para efeito de comparação, também é apresentado o espectro vibracional para o ZnO.

No espectro da QTC-P após contato com íons Zn^{2+} , observou-se um deslocamento em relação a QTC-P, na região referente às vibrações $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{OH})$, de aproximadamente 3.500 para 3.263 cm^{-1} , sugerindo interação entre esses grupos e o íon em questão (SALEHI *et al.*, 2010).

Os principais componentes do espectro do óxido de zinco são: uma banda em 558 cm^{-1} , característica da ligação Zn-O, e uma banda em 3.439 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{OH})$ (HONG *et al.*, 2009). Estas vibrações são perceptíveis no material obtido, indicando a formação de uma heteroestrutura com presença deste óxido, aqui denominada de QTC-P/ZnO (BHADRA *et al.*, 2010).

Figura 14. Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) Blenda (QTC-P); (B) ZnO e, (C) heteroestrutura QTC-P/ZnO (obtido partir da interação entre ambos e por tratamento térmico)



Fonte: Próprio autor.

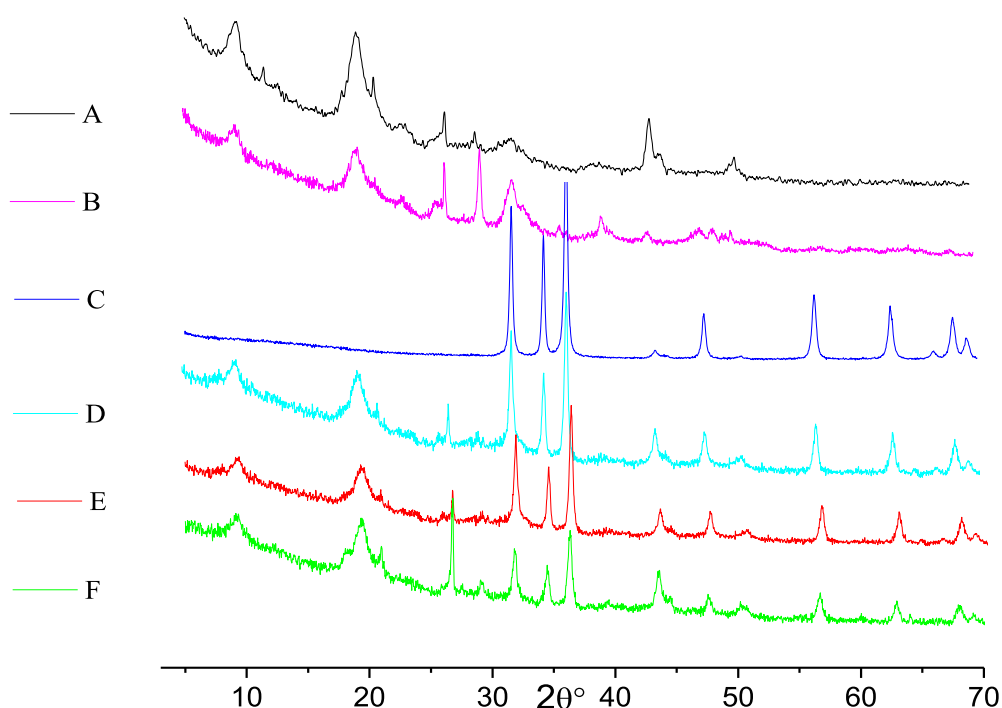
Para a melhor caracterização do material pirolisado, QTC-P/ZnO, foram feitas análises por difração de Raios X. A Fig. 15 apresenta os difratogramas obtidos para este material e para uma série de seus materiais precursores.

O difratograma da quitosana C, como já discutido anteriormente (Fig. 12) mostrou picos em valores 2θ compatíveis com a literatura (Fig. 12) Yen *et al.* (2009), por exemplo, relataram resultados semelhantes. Observaram padrões de difração para a quitosana obtida a partir de casca de caranguejo em, aproximadamente, $2\theta = 10^\circ$ e 20° . Além deles, Rahman *et al.* (2015) observaram valores $2\theta = 9,5^\circ$ e $21,5^\circ$ para as quitosana obtidas de camarão e a comercial.

O difratograma do ZnO mostrou um comportamento típico do material. Os picos observados, em torno de ângulos (2θ) iguais a: 31° , 35° , 37° , 48° , 56° , 62° , 67° , 68° e 69° correspondem, respectivamente, aos seguintes planos de reflexão: 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112 e 201, (GU *et al.*, 2004; ZENG *et al.*, 2005). Todas as amostras pirolisadas, QT(A, B, C)-P, após contato com solução de íons Zn^{2+} , apresentaram os mesmos planos de reflexão (Fig. 15D, E, F), indicando a inserção do zinco na matriz dos polímeros, a presença de ZnO nas

estrutura, a natureza nanocristalina dos materiais e, provavelmente, idêntica fase hexagonal, com estrutura de Wurtzita.

Figura 15. Difratogramas de Raios-X para: (A) QTC; (B) P; (C) ZnO; (D) QTA-P/ZnO; (E) QTB-P/ZnO e, (F) QTC-P/ZnO.



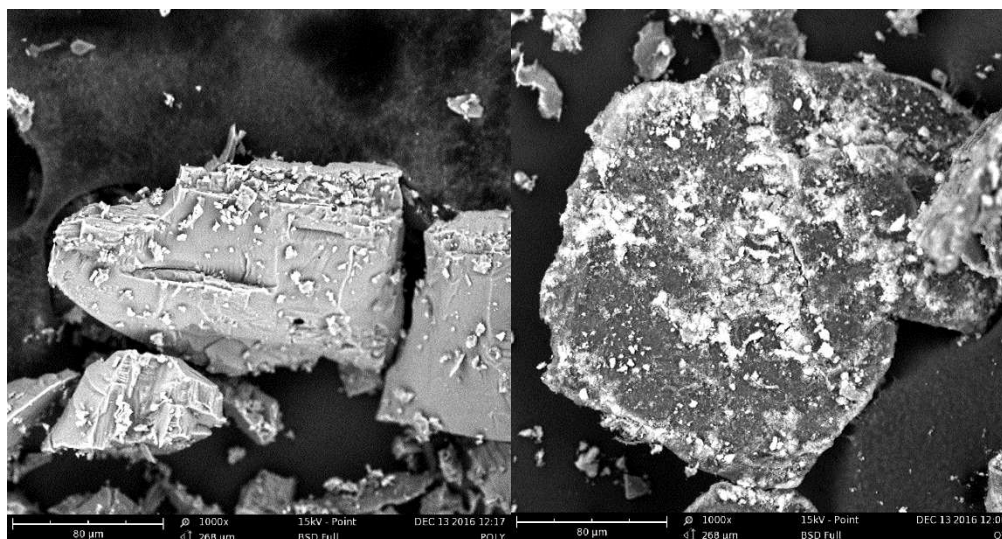
5.7 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias para a quitosana, poliacrilamida e blendas, para um mesmo nível de magnificação, estão mostradas nas fotos da Fig. 16. De modo geral, elas indicam que os materiais sintetizados estão na forma de aglomerados de partículas. As partículas de poliacrilamida (fig. 16A) mostram uma superfície lisa e, aproximadamente, esférica antes da reação de enxerto. A amostra de quitosana apresentou-se com arranjos e tamanhos irregulares Rashid *et al.* (2012) obtiveram resultados semelhantes. A fotografia da blenda dos dois polímeros, mostrou uma estrutura lisa e com grânulos menores, à semelhança dos resultados apresentados por Sokker *et al.* (2011).

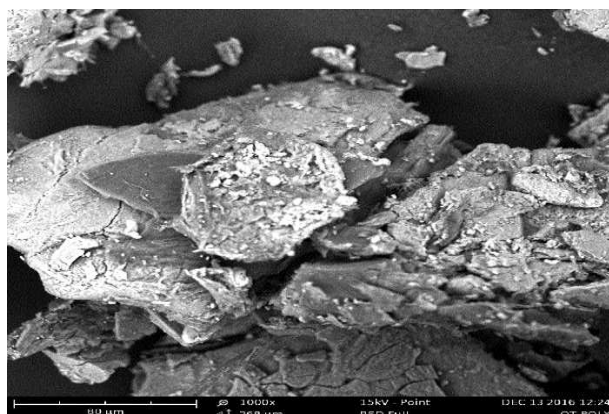
Figura 16. Micrografias da (A) Poliacrilamida; (B) Quitosana, e (C) Blenda QTC-P. Nível de magnificação de 1000x.

A) Poliacrilamida

B) Quitosana



C) Quitosana e Poliacrilamida



5.8 Estudo de degradação fotocatalítica do corante

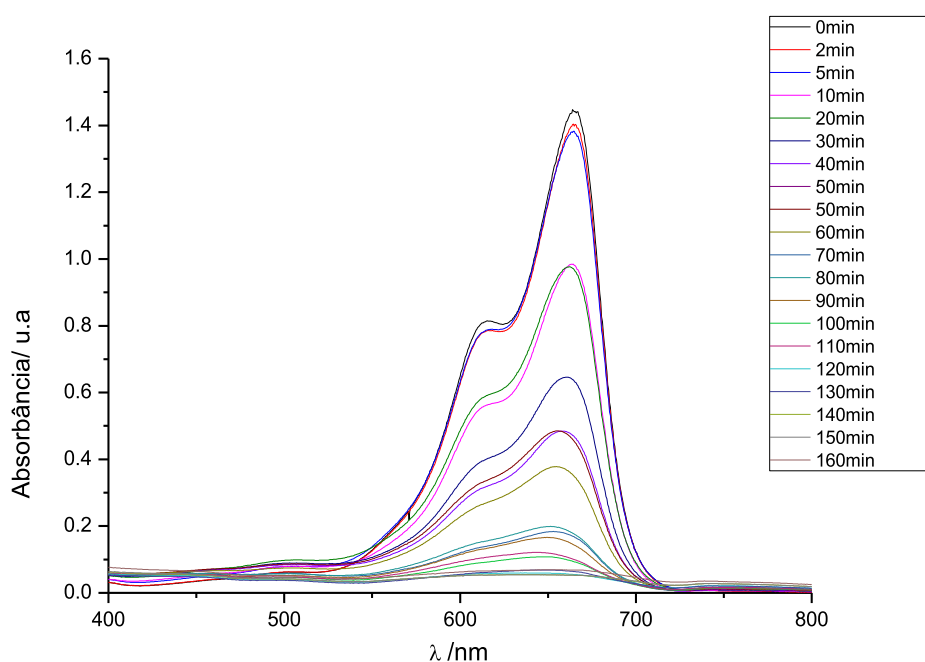
Para avaliar e confirmar o papel das heteroestruturas (QT-P/OZn) como fotocatalisadores para a degradação do AM, foram realizados ensaios em duas concentrações do corante, 5 e 15 mg L⁻¹, na ausência e presença destes materiais.

Como comentado anteriormente, de uma maneira geral, admite-se que em tratamentos fotocatalíticos envolvendo fotodegradação o radical hidroxila (OH•) é o principal agente mediador da degradação dos compostos. Este agente é formado a partir da interação do semicondutor e da radiação ultravioleta fornecida pelo sistema. No entanto, devido a existências

de substratos fotossensível, é necessário considerar que apenas a incidência da radiação ultravioleta promova a degradação de substratos. Por isso, testes iniciais são necessários sem a presença dos supostos catalisadores, mas apenas do substrato e da radiação (fotólise) (MARINHO, 2012).

Na Fig. 17 estão apresentados os espectros eletrônicos da solução do corante AM, na concentração de 15 mg L^{-1} , sob condição de fotólise e em diversos tempos. Como pode ser observado, a estrutura do corante é sensível à radiação empregada e, apenas sob incidência da luz ultravioleta, o AM sofre degradação. A julgar pelas variações espectrais obtidas, nos primeiros 130 min essa degradação é de 95 % ($0,73 \text{ mg L}^{-1}$), mantendo-se inalterada até o tempo investigado de 160 min.

Figura 17. Fotólise do corante azul de metileno, em concentração de 15 mg L^{-1} em solução aquosa com pH 6,7



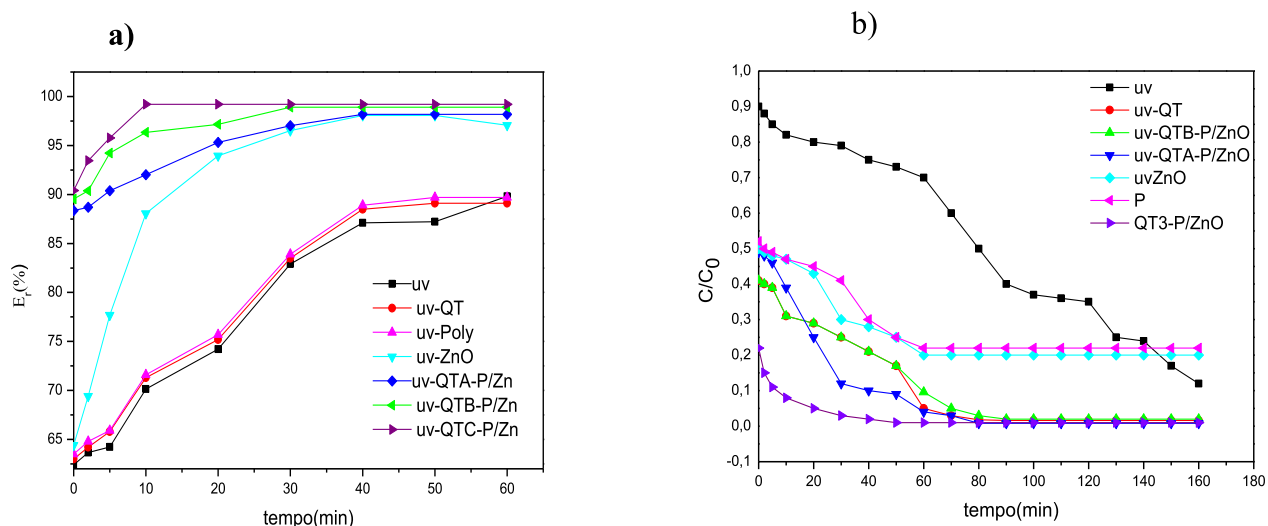
Fonte: Próprio autor.

5.9 Estudo da concentração da solução

Do ponto de vista de aplicação, a dependência da eficiência de degradação na concentração inicial de corantes é muito importante. Estudos realizados por Buth (2009) mostram que as taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à

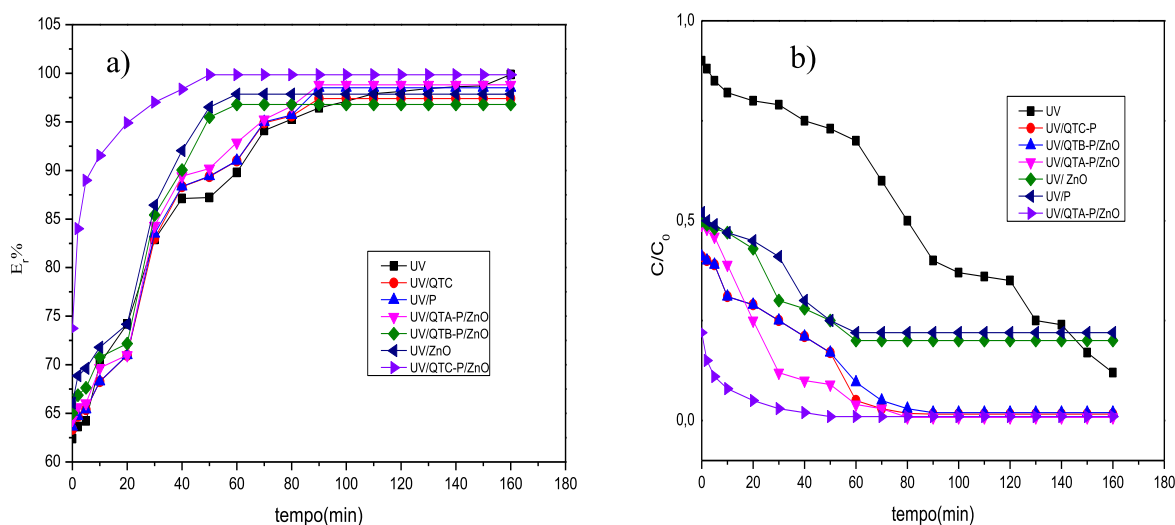
quantidade presente do fotocatalisador até determinado ponto, já que nesse ponto há a máxima quantidade do catalisador na qual todas as partículas têm acesso à energia advindo dos fótons. O efeito deste parâmetro sobre o grau de fotodegradação foi estudado variando a concentração inicial em uma faixa de 5 e 15 mg L⁻¹. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figs. 18 e 19, respectivamente.

Figura 18. Degradação fotocatalítica do azul de metileno (5 mg L⁻¹) por diversos materiais. a) % de fotodegradação do AM em função do tempo; b) variação da taxa C/C₀ em função do tempo



Fonte: Próprio autor

Figura 19. Degradação fotocatalítica do azul de metileno (15 mg L⁻¹) em solução aquosa por diversos materiais. a) Variação da taxa C/C₀ em função do tempo e b) % de fotodegradação do AM em função do tempo.



Apesar do AM ser fotossensível, a adição das heteroestruturas obtidas claramente aceleraram o processo de fotodegradação. Para a concentração de 5 mg L⁻¹ de AM e no tempo de 10 min de exposição a luz ultravioleta, à taxa de degradação do corante para os materiais QTA-P/Zn, QTB-P/Zn e QTC-P/Zn, foi de 92,0 %, 96,3 % e de 99,2 %, respectivamente, implicando que os polímeros modificados com zinco apresentam uma ótima funcionalidade como fotocatalisadores.

Para a solução de AM na concentração de 15 mg L⁻¹, após 50 min de exposição à luz ultravioleta e na presença de 25 mg dos sólidos QTA-P/Zn, QTB-P/Zn e QTC-P/Zn, as eficiências observadas foram de 90,1 %, 95,5 % e 99,8 %, respectivamente. Para um intervalo de 50 - 60 min, a ordem de eficiência observada é de: $U_v < U_v/P = U_v/QT < U_v/QTA-P/Zn < U_v/QTB-P/Zn < U_v/ZnO < U_v/QTC-P/Zn$.

5.10 Estudo do pH

O pH costuma ser um dos parâmetros mais importantes para a definição da eficiência do processo fotocatalítico. A depender do pH, tanto a superfície do fotocatalisador, como o corante solúvel, poderão desenvolver cargas, as quais poderão ou não, facilitar a aproximação e interação de ambos (FRANCO *et al*, 2009; FERREIRA, 2005). Mudanças de pH também alteram os potenciais redox das bandas de valência e de condução, bem como do radical gerado, o que pode afetar a transferência de carga interfacial e a eficiência do processo (JIANG *et al*, 2008; CHAKRABARTI *et al*, 2004).

Como os efluentes das indústrias têxteis geralmente apresentam ampla faixas de valores de pH, a depender da classe do corante, correção de pH pode ser uma etapa requerida para o tratamento desta classe de efluente.

O efeito deste parâmetro na eficiência de remoção do azul de metileno (AM) foi avaliado para valores de pH 4,1, 6,7 e 8,3. Nas Figs. 20 e 21 apresentam-se os resultados obtidos com este estudo.

Como pode ser observado, para todos os valores de pH, a heteroestruturas QTC-P/ZnO foi a de maior eficiência, sendo que a fotodegradação do corante azul de metileno foi máxima para o pH 6,7. Embora o material tenha sido pirolisado, há resquícios de estrutura de quitosana nele, a julgar pelos resultados de Raios X (Fig. 15). Para estas estruturas, valores baixos de pH significa protonação no grupamento amina, o que ocasionaria uma maior repulsão eletrostática com o corante catiônico, reduzindo um pouco a eficiência do processo Ahmed *et al*. (2017),

embora trabalhando com nanopartículas de prata metálica e SnO₂ mesoporoso, também observaram que o efeito do pH altera os resultados.

Para o pH 8,3 houve uma diminuição mais significativa da eficiência do fotocatalisador. Tanto a hidrólise do metal acontecerá com maior facilidade, o que deve dificultar a geração de radicais hidroxila, quanto a adsorção do material poderá ser facilitada, o que dificultaria a absorção da radiação por parte do fotocatalisador, e um bloqueio do local de superfície ativa por moléculas de corante de AM que protegem a superfície da exposição à luz UV. Resultados análogos Wang *et al.* (2010) que estudaram a remoção do AM da solução aquosa usando quitosana-g-poli (ácido acrílico) / atapulgita, alcançando.

Figura 20. Degradação fotocatalítica do azul de metileno em vários pH 4,1, 6,7 e 8,3.

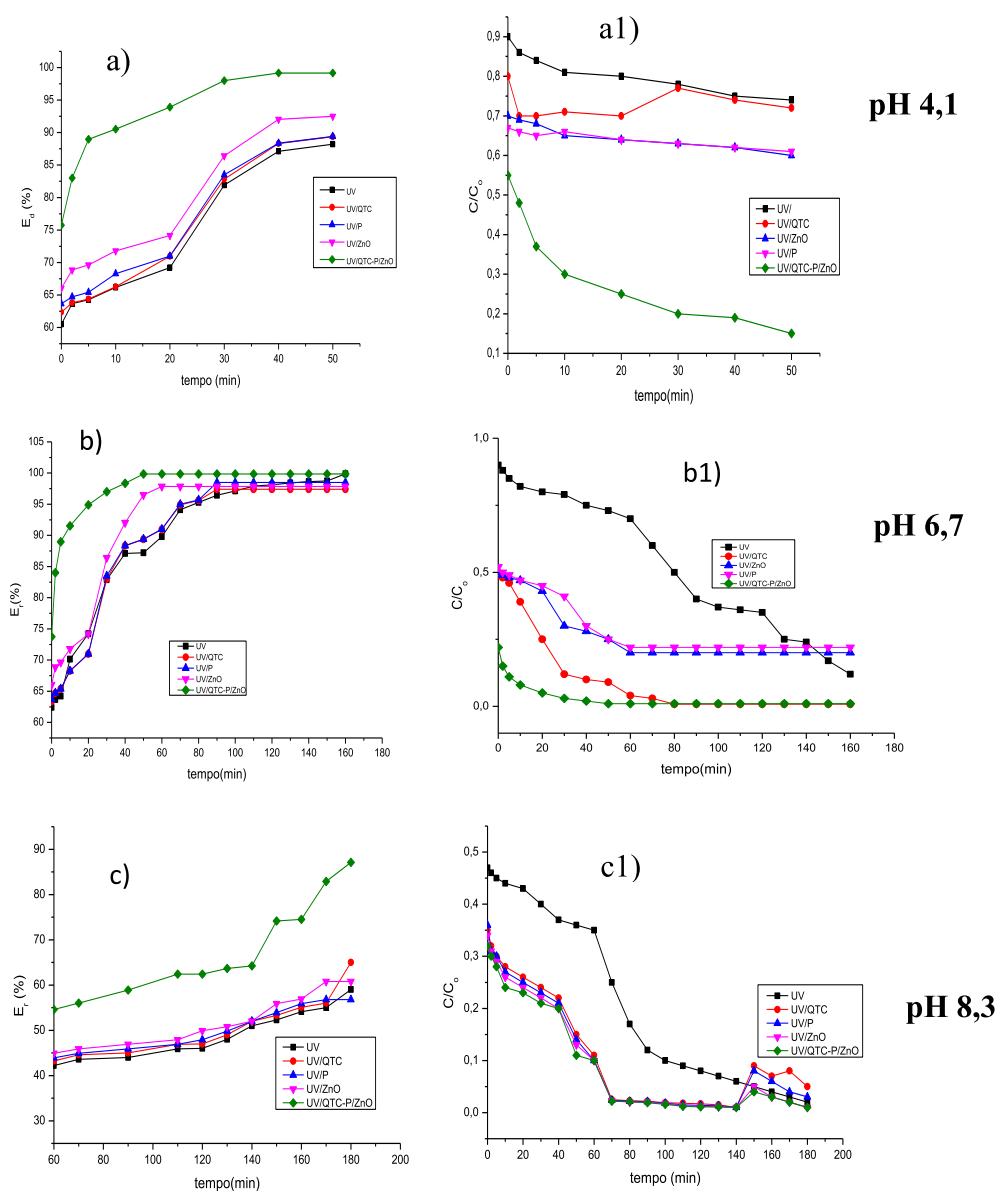
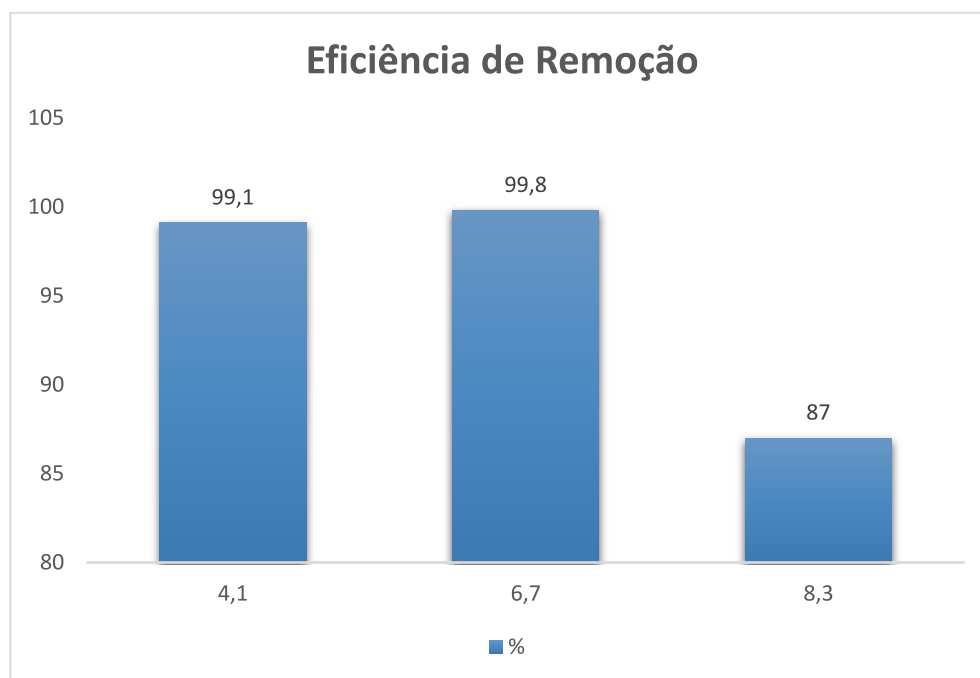


Figura 21. Degradação fotocatalítica do azul de metileno comparando vários pHs 4,1, 6,7 e 8,3.



5.11 Estudo da variação da massa do catalisador

A massa do catalisador empregada no processo influencia diretamente na velocidade inicial da reação. Há um valor ótimo para este parâmetro e esse limite depende da geometria e das condições de trabalho do reator. Segundo Rodrigues *et al.* (2003), esse valor ideal da massa do catalisador corresponde ao ponto de máxima absorção da luz incidente.

As figs. 22 e 23 mostram os resultados do estudo de variação da massa dos materiais preparados (5 mg, 25 mg e 50 mg) na fotodegradação do AM. Para todas as massas empregadas, novamente o QTC-P/ZnO foi o que apresentou melhor eficiência. O aumento nas massas, claramente revela pela inclinação das curvas, o aumento das velocidades da reação. Para a massa de 5 mg do QTC-P/ZnO e um intervalo de 90 min, observou-se uma degradação de 87,6 % do AM; 50 mg deste catalisador, em um intervalo de 30 min, fotodegradaram 90,8 % e, 25 mg, no tempo de 50 min, apresentaram uma degradação de 99,8%, mostrando um ótimo resultado para ser trabalhado nessas condições. Qourzalet *al.* (2005) verificaram que o uso de catalisador em excesso provoca espalhamento excessivo de luz pelas partículas em suspensão o que diminui a energia transferida à superfície das partículas. Herrmann *et al.* (2016) encontraram resultados semelhantes, estudando a degradação do antraceno em um sistema

fotocatalítico. Observaram que a velocidade inicial da reação aumenta proporcionalmente com o aumento da massa de catalisador Ag-TiO₂ até um determinado limite, o qual atribuíram corresponder à completa absorção dos fótons. Lakshmi *et al.* (2014) mostraram que a velocidade de reação aumenta com um aumento da quantidade de catalisador devido ao aumento da área superficial. Tariq *et al.* (2006) verificaram que quantidades elevadas de catalisador aumenta a turbidez da suspensão e inibe a penetração da radiação no reator, diminuindo a eficiência do processo.

Figura 22. Degradação fotocatalítica do azul de metileno, variando a massa do catalisador

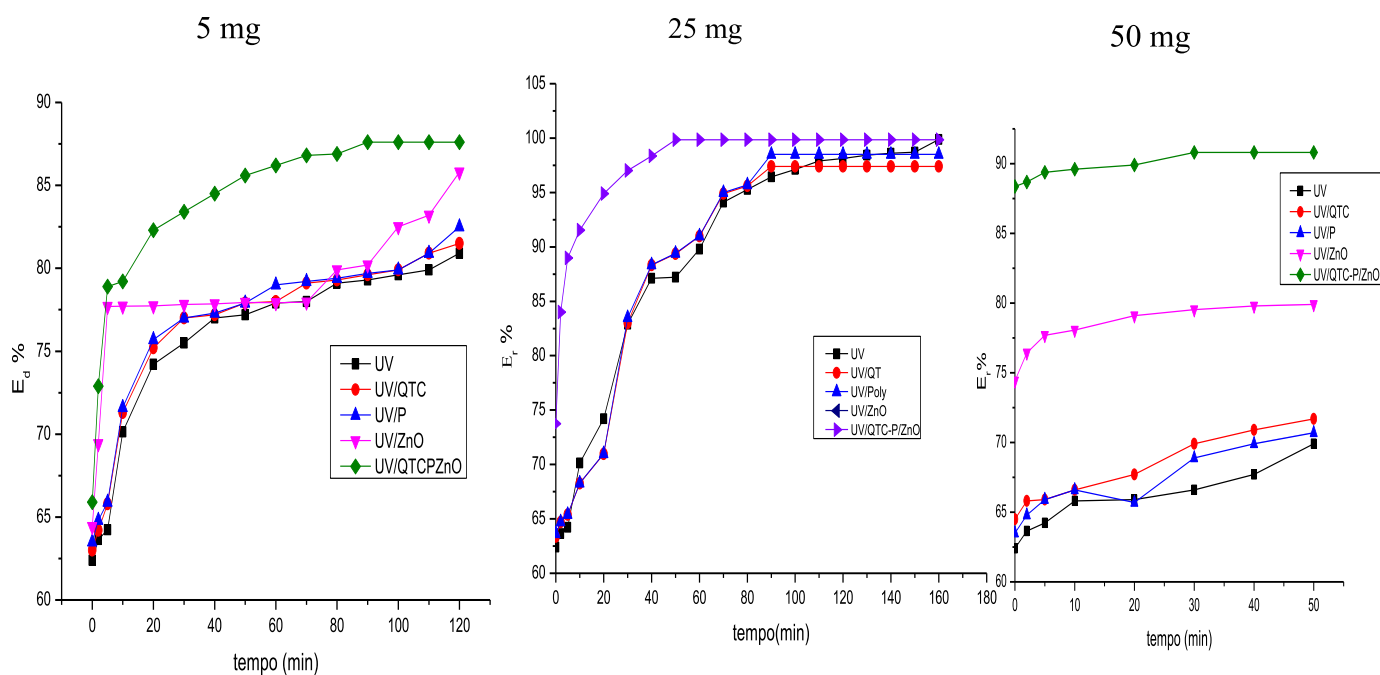
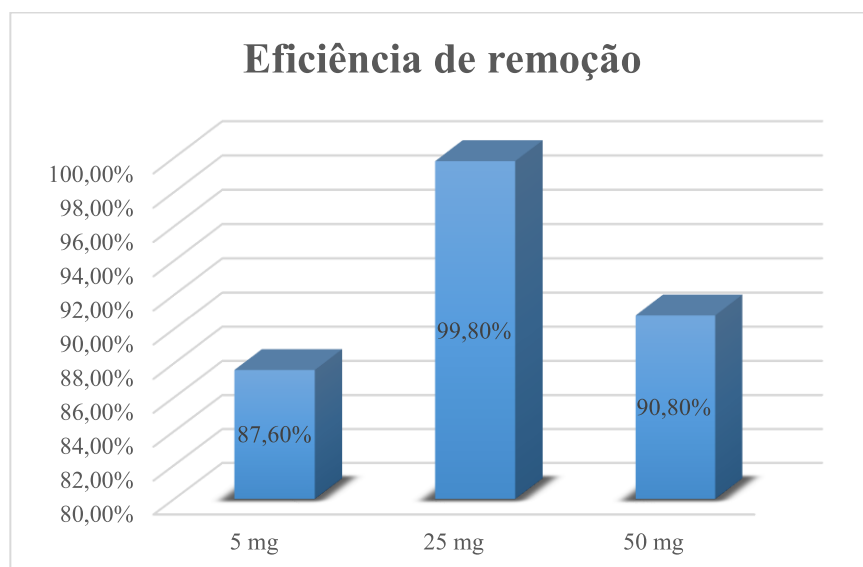


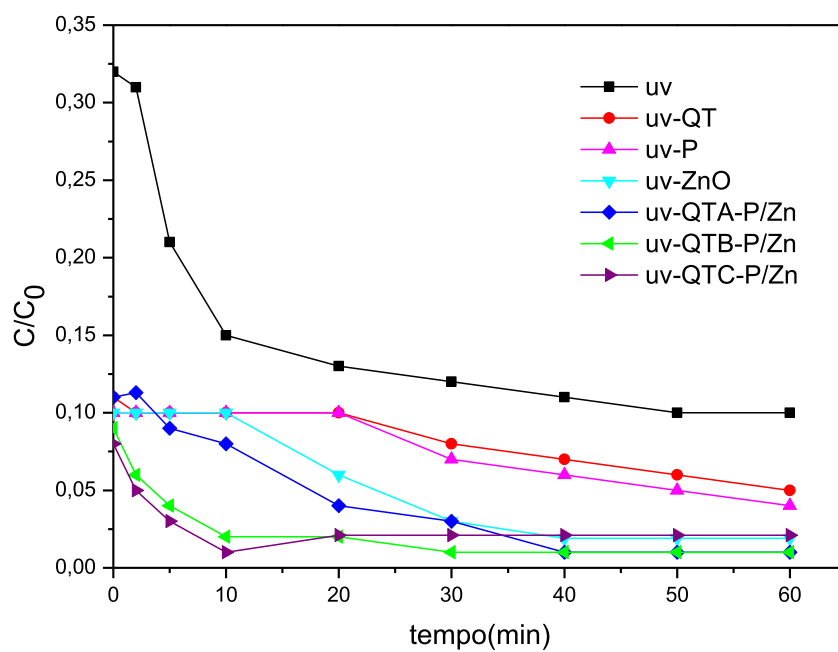
Figura 23. Degradação fotocatalítica do azul de metileno, variando a massa do catalisador



5.12 Reuso do catalisador

O reuso dos catalisadores é um aspecto favorável à sua aplicação em massa, o que pode significar abaixamento de custos (BRAZ, et al., 2016). Neste trabalho foi realizado estudo de eficiência dos materiais após o primeiro reuso. Os resultados estão apresentados na Fig. 24 e é possível verificar que, embora haja perda na eficiência do processo, podem ser reutilizados com boa eficiência ou atividade catalítica.

Figura 24. Degradação fotocatalítica do azul de metileno (5 mg L^{-1}) por diversos catalisadores em primeiro reuso.



Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÃO

A interação quitosana e poliacrilamida foi avaliada em função do grau de desacetilação da quitosana. Os resultados indicaram que há uma relação direta e positiva entre o grau de desacetilação e a modificação da quitosana. Os materiais preparados demonstraram viabilidade na interação com íons Zn em solução e que, sob condição de pirólise, produziram catalisadores eficientes para a fotodegradação do azul de metileno. A ordem de eficiência observada para a fotodegradação do corante, foi: $U_v < U_v/P = U_v/QT < U_v/QTA-P/ZnO < U_v/QTB-P/Zn < U_v/ZnO < U_v/QTC-P/Zn$. Isso se deve ao fato do grau de desacetilação da quitosana influenciar na interação com os modificadores, poliacrilamida e zinco, havendo mais grupos reativos disponíveis na estrutura do polissacarídeo. Além da possibilidade de reuso do fotocatalisador, a eficiência observada foi superior à de outros materiais indicados na literatura, sugerindo a viabilidade do QTC-P/ZnO na degradação fotocatalítica do azul de metileno.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p.144-153, 2008
- AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 144-153, 2008
- AJJI, A, & UTRACKI; L.A; *Polymer Bulletin*, 36,12,P .1574-1585,1996
- AKHILESH KUMAR PAL, ANANYA DAS, VIMAL KATYAR. Chitosan from Muga silkworms (*Antheraea assamensis*) and its influence on thermal degradation behavior of poly(lactic acid) based biocomposite films. *J. APPL. POLYM. SCI.* 2016, DOI: 10.1002/APP.43710.
- ALONSO, I.G.; PENICHE-COVAS, C & NIETO, J.M. – *J. Thermal Anal.*, 28, p.189 (1983)
- ALSARRA, I. A. et al. Molecular weight and degree of deacetylation effects on lipaseloaded chitosan bead characteristics. *Biomaterials*, v.23, p.3637-3644, 2002.
- ANTONINO, N. de A. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2007.
- ATUL, W. V.; GAIKWAD, G. S.; DHONDE, M. G.; KHATY, N. T.; THAKARE, S. R. Removal of organic pollutant from water by heterogenous photocatalysis: a review. *Research Journal of Chemistry and environment*. v. 17, 1, p. 84-94, 2013
- AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A. C. A. Uso de hidrogéis na agricultura. *Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais*, [S. l.], v. 1, p. 23-31, 2002
- AZEVEDO, V.V.C.; CHAVES, S.A.; BEZERRA, D.C.; FOOK, M.V.L.; COSTA, A.C.F.M.; *Revista eletrônica de materiais e processo*. 2007, 2, 27.,

- BATTISTI MARCOS VALÉRIO E SERGIO P. CAMPANA-FILHO. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 8, 2014-2019, 2008
- BHADRA P, M. K. MITRA, G. C. DAS, R. DEY, AND S. MUKHERJEE, “Interaction of chitosan capped ZnO nanorods with *Escherichia coli*,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 31, no. 5, pp. 929–937, 2011
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. *Revista eletrônica de Engenharia Civil*, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. *Revista eletrônica de Engenharia Civil*, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012
- BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. Química: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BUTH, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa aplicando TiO₂ suportado. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- CANELLA KATHYA MA NILZA DE CARVALHO E ROSANGELA BALABAN GARCIA. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 13-17, 2001.
- CAO C., L. XIAO, C. CHEN, Q. CAO. Magnetically separable Cu₂O/chitosan–Fe₃O₄ nanocomposites: Preparation, characterization and visible-light photocatalytic performance. *Applied Surface Science* 333 (2015) 110–118
- CHAKRABARTI S., B.K. Dutta Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst *J. Hazard. Mater.*, 112 vol. 2004, pg. 269-278.
- CHAVES, J. A.P.; Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2009
- CHEN, Z. Intermolecular interactions in electrospun collagen chitosan complex nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, v.72, n. 3, p.410-418, 2008

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental. RIMA. Disponível <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 10 de agosto. 2017.

CRAVEIRO, A, A; CRAVEIRO, A, C; QUEIROZ D.C Quitosana; A fibra do future: PADEC-Parque de desenvolvimento Tecnológico.1999

CROISIER, F.; JÉRÔME, C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. European Polymer Journal, v. 49, n. 4, p. 780–792, 2013.

CURTO, D.; VALENZA, A. e LA MANTIA, F.P. Blends of Nylon 6 with a Polyethylene Functionalized by Photooxidation, Journal of applied Polymer Science, 39pp 865-873.1990

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, de A. et al. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. Alimentos e Nutrição, v. 16, n. 2, p. 195-205, 2005.

DANCZUK, M. Dissertação de mestrado. Universidade de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2007

DE MORAIS, J. L.; PERALTA ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. Journal of Hazardous Materials, v.123, n.13, p 181-186, 2005.

DEUCHIA KEIJI, OSAMU KANAUCHIA , YOUJI IMASATO, EIICHI KOBAYASHI. Effect of the Viscosity or Deacetylation Degree of Chitosan on Fecal Fat Excreted from Rats Fed on a High-fat Diet. Biosci. Biotech. Biochem., 59 (5), 781~785, 1995.

DIAS, F.S.; QUEIROZ, D.C.; NASCIMENTO, R.F.; LIMA, M.B. Química Nova. 2008, 31, 160.

FARAHANI BAHMAN VASHEGHANI, HOSSEIN GHASEMZADEH, SHIRAVAN AFRAZ. Thermodynamic Studies of Insulin Loading into a Glucose Responsive Hydrogel Based on Chitosan-polyacrylamide-polyethylene Glycol. Journal Of The Chinese Chemical Society 2016, 63, 438-444

- FARZANA M. HASMATH, SANKARAN MEENAKSHI. Visible light-driven photoactivity of zinc oxide impregnated chitosan beads for the detoxification of textile dyes. *Applied Catalysis A: General* 503. 2015. pg 124–134.
- FERREIRA, M.G. Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α - etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Coordenação do Programa de Pós- Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- FIGLIORINI MARIELE, ELIANE PEREIRA DOS SANTOS, NATANA SCHMACHTENBERG. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *REGET* - V. 18 n. 1 Abr. 2014, p. 79-91.
- FRANCO A, M.C. NEVES, M.M.L.R. CARROTT, M.H. MENDONÇA, M.I. PEREIRA, O.C. MONTEIRO. Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnO nanocomposites. *J. Hazard. Mater.*, 161, 2009, pp. 545-550.
- GAYA, U. I., ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of Fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*. 9, p. 1-12, 2008.
- GIABOURANIS P., SN YANNOPOULOS, V. DRACOPOULOS, L. TOTH, A. Chrissanthopoulos, *et al.* Preparação de nanopartículas de ZnO por decomposição térmica de alginato de zinco *Thin Solid Films*, 515. 2007 , pp. 8461-8464
- GONÇALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R. M.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Quim. Nova*, 34. 2011, 1215-1223.
- GU F., S.F. WANG, M.K. LU, G.J. ZHOU, D. XU, D.R. Yuan Structure evaluation and highly enhanced luminescence of Dy³⁺-doped ZnO nanocrystals by Li⁺-doping via combustion method *Langmuir*, 20. 2004, pp. 3528-3531.
- HAGE, E, PESSAN, LUIS ANTONIO; BASSAN; Adriane. Propriedades mecânicas nylon-/acrilonitrila-EPDM-estireno. (AES) Compatibilidade com compolímero acrílico reativo.
- HERRMANN, J. M., GUILLARD, C., PICHAT P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, v. 17, p. 7-20, 2014.

- HIRANO, S.; NAKAHIRA, T.; NAGAGAWA, M.; KIM, S.K. Journal of biotechnology. 1999, 70, 373
- HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. (2003) Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. Journal of Membrane Science, v. 222, p. 19-39
- HOUAS, A.; LACHEHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental, 31, p. 145-157, 200.
- HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. Water Manage., v.13, p.361377, 1993.
- ILIEV V., D. TOMOVA, S. RAKOVSKY, A. ELIYAS, GL PUMA. Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO₃/TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical vol 327, 2010 pg 51–57
- IUNES, I.; RINAUDO, M. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources: Structure, Properties and Applications. *Mar. Drugs*, 13. 2015, 1133-1174. DOI:10.3390/md13031133
- JAE CHUL JUNG, KE ZHANG, BO HYUN CHON, HYOUNG JIN CHOI. Rheology and Polymer Flooding Characteristics of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide for Enhanced Heavy Oil Recovery. J. Appl. Polym. SCI. 2013, DOI: 10.1002/APP.38070
- JAGADISC, C.; PEARTON, S. Zinc oxide, bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications. New York: Elsevier, 2006. 589.
- JIANG X., K. CAI, J. ZHANG, Y. SHEN, S.G. WANG, X.Z. TIAN. Synthesis of a novel watersoluble chitosan derivative for flocculated decolorization, J. Hazard. Mater. Vol 185 2011 1482–1488.
- JUNIOR, G. D. C. F. Obtenção de caracterização de filmes de PHB e blendas de PHB com borracha natural. Universidade estadual paulista. Ilha solteira, p. 72. 2008
- KALAIIVANI GJ, SK , Suja Carbohydr. Polym., 143 (2016), p. 51

- KHAPARDE DIPTI. Preparation and prediction of physical properties of cellulose acetate and polyamide polymer blend. Carbohydrate Polymers <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05-52>.
- KULA, I.; UGURLU, M.; KARAOGLU, H.; CELIK, A. Bioresource Technology. 2008. 99, 492.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, v.25, p.78-82, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>.
- LAKSHMI, S., RENGANATHAN, R., FUJITA, S. Study on TiO₂ - mediated photocatalytic degradation of methylene blue. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 88, p. 163-167, 2016.
- LEWANDOWSKA KATARZYNA. Miscibility and physical properties of chitosan and polyacrylamide blends. Journal of Molecular Liquids. 209. 2015. P 301-305
- LEWANDOWSKA KATAZYNA. Miscibility and physical properties of chitosan and polyacrylamide blends. Journal of molecular liquids 209. 2015 301-305
- LIMA, M. S P. Preparo e caracterização de membranas de quitosana modificadas com poli (ácido acrílico). 89f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007
- LIN SHI TSUNG, MUNUSAMY THIRUMAVALAVAN, TING YAN JIANG, JIUNN-FWU LEE. Synthesis of ZnO/Zn nano photocatalyst using modified polysaccharides for photodegradation of dyes. Carbohydrate Polymers 105 (2014) 1–9
- LIU, M.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y. et al. Preparation and structural analysis of chitosan films with and without sorbitol. Food Hydrocolloids, v. 33, n. 2, p. 186–191, 2013.
- MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIMA, J. C.; SUAREZ, P. A. Z.; J. BRAZ. Chem. Soc. 2016, 17, 1291.
- MANO, E. B. Polímeros: Como Materiais de Engenharia. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1991

MARCONATO, J. C., FRANCHETTI, S. M. M. Polímeros superabsorventes e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros. *Química Nova na Escola*, v.15, p.42-44, 2002.

MARÍA ELENA, HERNÁNDEZ TORRES, MARÍA TERESA, OJEDA-CARRERA, MANUEL SÁNCHEZ-CANTÚ, NICOLÁS RUTILO, SILVA GONZÁLEZ, JUSTO MIGUEL, GRACIA-JIMÉNEZ. CdS/TiO₂ composite films for methylene blue photodecomposition under visible light irradiation and non-photocorrosion of cadmium sulfid. *Chemical Papers* 68 (9) 1257–1264 .2014

MARINHO, B. A. Estudo da Potencialidade da Fotocatálise Heterogênea e dos Processos Fenton para a Degradação de Micropoluentes em Águas Residuárias (Esgoto Tratado). Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, 2012.

MATHUR, N.K. e N, C.K. Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from Marine Animals. *Journal of Chemical Education*, v. 67, n. 11, p. 938, 1990.

MELANIE J, MCGUIRE, JONAS ADDAI-MENSAH, KRISTEN E. BREMMELL. Spectroscopic investigation of the adsorption mechanisms of polyacrylamide polymers onto iron oxide particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 299. 2006, pg 547–555

MELLO, P.H. Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita. 2006. 126f. Tese (Doutorado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MILLS, ANDREW. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. *Applied Catalysis B: Environmental*. Belfast, p. 144-149. 30 out. 2012.

MOREIRA, C. D F. Avaliação da adição de colágeno tipo I e nanopartículas de vidro bioativo a hidrogéis termossensíveis de quitosana para uso na engenharia de tecido. 75f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J e PINTO, L.; Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo em escala piloto. *Revista de Ciências Exatas e Engenharias*. v. 15, n. 1, p. 7-17, 2005

- MUSLIM M., MA HABIB, AJ MAHMOOD, TSA ISLÃO, IMI ISMAIL , Int. Nano Lett., 2012, p. 30
- NENAVATHU BP, AVRK RAO, A. GOYAL, A. KAPOOR, RK DUTTA. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye. Applied Catalysis A: General 459 (2013) 106–113
- NERY, J. C. Obtenção e caracterização de filmes contendo alginato de sódio e quitosana para potencial aplicação no tratamento de lesões cutâneas. 79f. Dissertação (Mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de pós-graduação em engenharia de materiais, Belo Horizonte, 2014
- NEŠIC, A. R.; VELIC`KOVIC, S. J.; ANTONOVIC, D. G.; Composites Part B: Engineering. 2013, 53, 145
- NOURI MARJAN, FARAMARZ KHODAIYAN, SEYED HADI RAZAVI, MOHAMMAD MOUSAVI. Improvement of chitosan production from Persian Gulf shrimp waste by response surface methodology. Food Hydrocolloids 59. 2016 pg. 50 e 58.
- NUNES, J. M. A.; MARQUES, L. G. A.; E. C. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; PESSOA, C. O. Anais SIMTEC, 2013, 1, 150.
- OTURAN, M.; AARON, J. J.; Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2014, 44, 23.
- ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, v. 98, n. 4, p. 041301/1-041301/103, 2005
- ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Ya. L., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIM, V., CHO, S. J., MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, 98:041301 2005
- P. NEGREA , A. CAUNII , I. SARAC , M. BUTNARIU. THE STUDY OF INFRARED SPECTRUM OF CHITIN AND CHITOSAN EXTRACT AS POTENTIAL SOURCES OF BIOMASS. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 10, 2015, 1129 – 1138

- P. NEGREA , A. CAUNII , I. SARAC , M. BUTNARIU. THE STUDY OF INFRARED SPECTRUM OF CHITIN AND CHITOSAN EXTRACT AS POTENTIAL SOURCES OF BIOMASS. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 10, 2015, 1129 – 1138
- PARIDA K. M., S. SAHU, K. H. REDDY, P. C. SAHOO, Ind & Eng. Chem. Res. 50 (2010) 84.
- PEARSON, F. G.; MARCHESSAULT, R. H.; LIANG, C. Y.; J. Polym. Sci. 1960, XLII, 101.
- PRABHAKAR SUMAN, JAYA BAJPAI, A. K. BAJPAI, ATUL TIWARI. Cumulative release of cefotaxim from interpenetrating networks of poly(vinyl alcohol-g-acrylamide) and chitosan-g-polyacrylamide chains. Polym. Bull. 2014 71 pg 977–988.
- QOURZAL, S; TAMIM, M; ASSABBANE, A.; AIT- ICHOU, Y. Photocatalytic degradation adsorption of 2-naphthol reactor. Journal of colloid and Interface Science, V, 286, n, 2 p, 621-626, 2005.
- RAGHUPATHI, K. R.; KODALI, R. T.; MANNA, A. C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. Langmuir: v.27, n.7, p. 4020-4028, 2011
- RAHMAN R. M ABDEL, R. HRDINA, AM ABDEL-MOHSEN, MMG FOUDA, AY SOLIMAN, FK MOHAMED, ET AL. Chitina e quitosana da costa atlântica brasileira: isolamento, caracterização e atividade antibacteriana International Journal of Biological Macromolecules, v. 80, 2015, pg. 107-120.
- RASHID, T. U.; RAHMAN, M. M.; KABIR, S.; SHAMSUDDIN, S. M.; KHAN, M. A. A new approach for the preparation of chitosan from Y-irradiation of prawn shell: effects of irradiation on the characteristics of chitosan. Polymint, 61: 1302-1308, 2012.
- RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; KHALLEL, A.; AHMED, A. Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. Chemical Engineering Journal, 157, p. 373-378, 2010.
- RAYMOND, L.; MORIN, F.G. & MARCHESSAULT, R.H. – Carbohydr. Res., 246, p.331 (1993)

- RODRIGUES, S M; GALVEZ. J. B. RUBIO, M IBANEZ, P. F ; PADILLA, P. A PEREIRA, M. C; MENDES, J. F; OLIVEIRA, J. C. Engineering of solar photocatalytic collectors. Solar Energy. V. 77, n. 5 P. 513-524, 2004.
- ROJAS, G. J. A. Utilização da borracha natural no desenvolvimento de elastômeros termoplásticos. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 96. 2010. (620.192 (20)).
- ROKESHA KARUPPANNAN, SINGARAVELU CHANDRA MOHANA, SUBBIAN KARUPPUCHAMYB, KANDASAMY JOTHIVENKATACHALAMA. Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO–Ag nanocomposite materials. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016
- SAHU, D. R., LIU, C. P., WANG, R. C., KUO, C. L., HUANG, J. L. Growth and application of ZnO nanostructures. International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 10, pp 814–838, 2013
- SALEHI R., M. ARAMI, N. M. MAHMOODI, H. BAHRAMI, AND S. KHORRAMFAR, “Novel biocompatible composite (Chitosanzinc oxide nanoparticle): preparation, characterization and dye adsorption properties,” Colloids and Surfaces B, vol. 80, no. 1, pp. 86–93, 2010.
- SANTOS, J. E. Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre. 2004. 124f. Tese (Doutorado em Ciências – Área Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade federal de São Carlos, São Carlos.
- SAUER, T; Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2006.
- SEYBOLD, C. A. 1994. Polyacrylamide review: soil conditioning and environmental fate. Comm. Soil. Sci. Plant. Anal., 25, 2171-2185, 1994
- SHAMSUDEEN, R. K.; JAYAKUMARI, V. G.; RAJESWARI, R.; MUKUNDAN, T. Polyelectrolyte hydrogels of chitosan and polyacrylamide: a comparison of electroactive characteristics. Ind. J. Engin. Mate. Sci. 19, (2012), 331-337.

- SIGNINI ROBERTA, SÉRGIO P. CAMPANA FILHO. Características e Propriedades de Quitosanas Purificadas nas Formas Neutra, Acetato e Cloridrato. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 2, p. 58-64, 2001
- SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, v.8, p.1-9, 2012.
- SOKKER H.H., NAEEM M. EL-SAWY, M.A. HASSANC, BAHGAT E. EL-ANADOULI. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. *Journal of Hazardous Materials* 190 .(2011) 359–365.
- SPADARO, G; ACIERNO, D.; DISPENZA; CADERARO, E. and VALENZA, A. 49 Physical and Structural Characterization of Blends Made Polyimide 6 and gamma Irradiated Polyethylene, *Radiat. Phys, Chem.* vol.48 1996.
- SUKWON JUNG, JOHN H. ABEL, JESSE L. STARGER, HYUNMIN YI. Porosity-Tuned Chitosan–Polyacrylamide Hydrogel Microspheres for Improved Protein Conjugation. *Biomacromolecules* 2016, 17, 2427–2436.
- TANG E HON, 2001 L.-G. TANG, DN-S. HON. Quelação de derivados de quitosana com íons de zinco. II. Associação de complexos de Zn^{2+} sobre O, N carboximetilquitosano *Journal of Applied Polymer Science*, vol 79. 2001, pg. 1476-1485.
- TARIQ, M. A., Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. *Dyes and Pigments*, 2006, 76, 1-8.
- TEIXEIRA, C.P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v.3. Universidade Estadual de campinas (UNICAMP), Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental- LQA. Campinas, 2004.
- TEIXEIRA, C.P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v.3. Universidade Estadual de campinas (UNICAMP), Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental- LQA. Campinas, 2004.

- TIAN CG, P. ZHANG, AP WU, MJ JIANG, ZL LIANG, BJ JIANG, HG FU CHEM. Commun., 48 (2012), pp. 2858-2860
- ULTRACKI, L. A. “Polymer alloys and blends-Thermodynamics and Rheology”. Carl Hanser Verlag Publisher, Munich, p. 356, 1989
- UTRACKI AND WEISS. Multiphase Polymers Blend and Ionomers Acs Symposium. Editors, 1989, pág. 101, chapter 16
- UTRACKI, L.A; Polymer Engineering and Science, 31, p.2-16, 1995
- VARNA, A. J., DESHPANDE, S. V. e KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. Carbohydrate Polymers, v. 55, n. 7, p. 227-229, 2004.
- W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai Geléia. Chem. Soc., 126 (2004), p. 4782
- WALKER, M.R. & RAPLEY, R. Guia de Rotas na Tecnologia do Gene. Atheneu Editora São Paulo, São Paulo, 1999
- WANG FENG, YIAN ZHENG, YONGFENG ZHU, AIQIN WANG. Preparation of Chitosan-g-Poly (Vinylimidazole-co-2-Acrylamido-2-Methyl Propane Sulfonic Acid) Granular Hydrogel for Selective Adsorption of Hg²⁺ Water Air Soil Pollut. 2016, 227: 110 DOI 10.1007/s11270-016-2812.
- WANG SHANSHAN, LING ZHANG, BIN YAN, HAOLAN XU, QINGXIA LIU, HONGBO ZENG. Molecular and Surface Interactions between Polymer Flocculant Chitosan- g- polyacrylamide and Kaolinite Particles: Impact of Salinity. The Journal of Physical Chemistry C. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b00739 J. Phys. Chem. C 2015, 119, 7327–7339.
- WANG, J. P.; CHEN, Y. Z.; ZHANG, S. J.; YU, H. Q. A Chitosan based Flocculant Prepared with Gamma-irradiation-induced Grafting. Bioresour. Technol. 2008, 99, 3397–3402.
- WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. Materials Today, v. 7, n. 6, p. 26-33, 2004
- WANG, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. Materials Science and Engineering R: Reports, v. 64, n. 3/4, p. 33-71, 2009.

- WANG, Z. L.. Zinc oxide nanostructure: growth, properties and applications. *J. Phys.: Condens.* 2004. Matter 16, p.829 -858.
- WEI WANG, DESHI XU. Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation. *Int. J. Biol. Macromol.*, 16 (ano Number 2003).
- WEN QINXUE, ZHIQIANG CHEN, YE ZHAO, HUICHAO ZHANG, YUJIE FENG. Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* v.175,2010 pg 955–959.
- WU, J.M; ZHANG, T.W. Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*,162, p. 171-177, 2004.
- Y.H. JIANG, Y.M. SUN, H. LIU, F.H. ZHU, H.B. YIN. Solar photocatalytic decolorization of C.I. basic blue 41 in an aqueous suspension of TiO₂–ZnO Dyes Pigm., 78 (2008), pp. 77-83.
- YEN M.T., J.H. YANG, J.L. MAU Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. *Carbohydrate Polymers*, 75 (1) (2009), pp. 15–21.
- Z. JIAA, J. MIAOA, H.B. LUB, D. HABIBI, W.C. ZHANGC, L.C. ZHANGA. Photocatalytic degradation and absorption kinetics of cibacron brilliant yellow 3G-P by nanosized ZnO catalyst under simulated solar light. / *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60 (2016) 267–274.
- ZELENCOVA L,S. ERDOĞAN, T. BARAN, M. KAYA. Chitin extraction and chitosan production from Chilopoda (*Scolopendra cingulata*) with identification of physicochemical properties. 2015, Volume 57, Issue 4, pp 437–444
- ZENG H., W. CAI, Y. LI, J. HU, P. LIU. Composition/structural evolution and optical properties of ZnO/Zn nanoparticles by laser ablation in liquid media *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005), pp. 18260-18266.
- ZHANG, L.; HUANG, H., Structural transformation of ZnO nanostructures. *Applied Physics Letters*, 90:023115 2007.