

ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM QUITOSANA

STELLA QUADROS FERNANDES¹; THAÍS PIRES DOS SANTOS²; ISADORA
ATRIB GARCIA³; ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS⁴

¹Universidade Federal de Pelotas, Química Bacharelado - stellaquadrosf@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, Química Bacharelado - thaissantos01844@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, PPGQ- isadoraatrib@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas, CCQFA- alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A quitosana é um polissacarídeo que apresenta grupos amino livres, que quando protonados, em meio ácido, tornam o polímero solúvel (INOUE, 2022). A solubilidade da quitosana em soluções levemente ácidas, auxilia nos processos reacionais de modificação estrutural e de formação de géis, fibras e filmes, o que torna sua utilização como biomaterial muito expansiva. (KNIDRI et al., 2016)

Em muitos casos, a modificação estrutural da quitosana se dá por reticulação. O glutaraldeído é um agente reticulante, que promove alterações na rigidez, coloração e estabilidade do polímero de quitosana (GONSALVES et al., 2011).

Dessa forma, uma matriz rígida e estável de quitosana modificada é capaz de suportar materiais, a exemplo de dióxido de titânio (TiO₂), que por sua vez tem aplicação como semiconductor e em fotocatalise heterogênea. Na forma de nanofibras, a atividade fotocatalítica do TiO₂ pode ser melhorada, já que aumenta a área superficial do mesmo (CHEN; MAO, 2006).

A nanotecnologia vem ganhando destaque nos últimos anos pela possibilidades de aplicações em vários campos, as nanopartículas de TiO₂ são amplamente utilizadas no cotidiano e apresentam muitos meios para a síntese, através de métodos químicos e ecológicos. As nanopartículas de TiO₂ mostraram ser efetivas no tratamento de águas poluídas por meio da fotocatalise. (IRSHAD; et al.)

Com base nisso, este trabalho tem finalidade utilizar a quitosana sintetizada no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) em reações de modificação estrutural com glutaraldeído, de modo a atuar como suporte de TiO₂ na formação de filmes para futura aplicação fotocatalítica da degradação de poluentes em águas residuais.

2. METODOLOGIA

Os reagentes utilizados foram: Quitosana (QUI) sintetizada e caracterizada no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR- UFPEL) (BLANK et al., 2022) com 82,77% de grau de desacetilação (GARCIA et al., 2020) e na faixa de 182,5 – 203,6 g/mol de massa molar viscosimétrica (INOUE et al., 2021), TiO₂ na forma anatase da marca Quimicamar, Glutaraldeído (GA) da marca Sigma-Aldrich e ácido acético glacial (CH₃COOH) da marca Vetec. O TiO₂ foi purificado por calcinação e as nanofibras (NTiO₂) foram obtidas por INOUE (2022), por método hidrotérmico.

Para a síntese dos filmes, primeiramente, as lâminas de vidro que conteriam os filmes foram lavadas com detergente neutro, enxaguadas com água e por

último com álcool etílico 70°INPM. Essas lâminas de vidro foram acondicionadas em placas de Petri e secas em estufa à 100° C previamente ao uso.

A QUI foi pesada e adicionada a uma solução de ácido acético 5% (v:v), sob agitação magnética, até sua completa dissolução. Em seguida, o GA foi adicionado, e após acrescentou-se a amostra de TiO_2 calcinando, respeitando a proporção mássica de (1:2,7) de (QUI: TiO_2). O meio de reação de permaneceu em agitação, por 24h, à temperatura ambiente (INOUE, 2022). Após decorrido o tempo, a solução foi retirada com o auxílio de uma seringa de 1 mL, sem agulha, e gotejada sobre a lâmina de vidro. Os filmes 2.3 (com GA) e 2.6 (sem GA) foram formados pelo método de *casting* (ZHU, 2012) com auxílio de aquecimento em estufa à 50°C, por aproximadamente 2h. Para a síntese de filmes de quitosana 4.3 (com GA) e 4.6 (sem GA), com nanofibras de TiO_2 , foi usada a mesma metodologia descrita anteriormente.

A caracterização da superfície dos filmes foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da zona Sul (CEME-SUL), da Universidade Federal de Rio Grande (FURG), no equipamento JSM-6610LV da marca Jeol, acoplado com microsonda de EDS. As amostras foram preparadas com um recobrimento de ouro (Au), com emprego de uma corrente de 20 mA, por 120s. A MEV foi realizada em voltagem de 15 KeV de aceleração e faixa de magnificação de 1000 a 500 vezes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes 4.3 e 4.6 por partirem de NTiO_2 mostraram-se mais heterogêneos, já que a amostra de NTiO_2 era um pó mais fino e garante mais área superficial. Todos os filmes apresentaram coloração branca devido à presença do óxido. A presença de GA no filme 2.3 resultou em superfície homogênea que o filme 2.6 (sem GA), ao mesmo tempo em que no filme 4.3 resultou em superfície mais heterogênea e com grumos maiores na superfície que o filme 4.6 (sem GA).

A MEV mostra a superfície da amostra e a EDS indica a composição elementar atômica qualitativa do material (Figura 1 e Tabela 1).

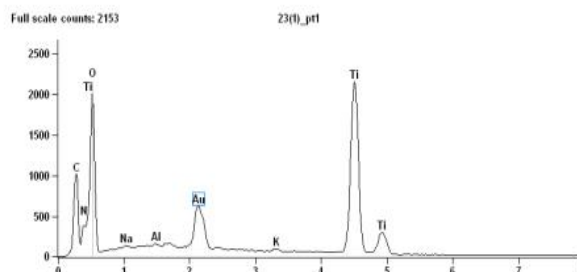
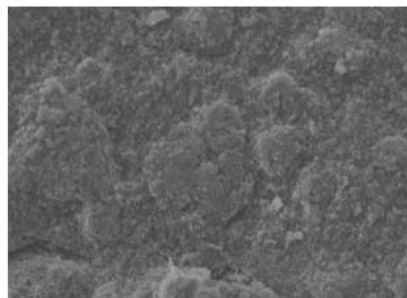
Tabela 1. Percentual do EDS dos filmes sintetizados com diferentes amostras de TiO_2 com e sem reticulação.

Amostra	Composição (%)*									
	Ti	C	N	O	Na	Al	Ca	K	Cl	Au
2.3 (Q-GA-2,7)	21,17±0,35	12,99±0,47	5,23±1,69	59,15±1,96	0,22±0,10	0,10±0,06	-	0,17±0,05	-	1,24±0,05
4.3 (Q-GA-2,7)	20,33±0,38	15,88±0,53	3,53±1,40	60,45±1,79	0,37±0,12	0,25±0,07	-	-	-	1,24±0,06
2.6 (Q-2,7)	18,32±0,53	20,95±1,01	6,79±3,10	48,07±3,13	-	0,46±0,14	-	-	-	5,41±0,16
4.6 (Q-2,7)	68,915±3,83	5,91±1,19	-	18,86±3,96	1,06±0,35	3,2075±0,45	-	-	2,71±0,47	0,52±0,15

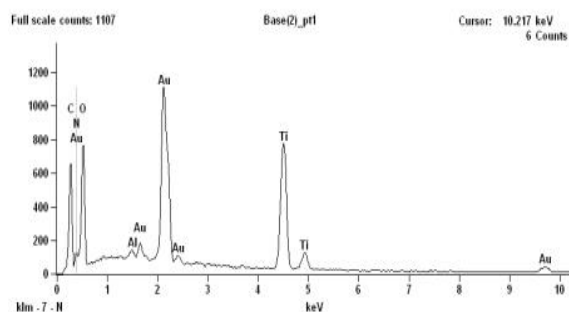
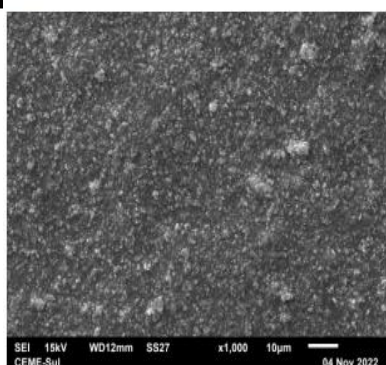
*Média e desvio padrão calculado para as três medidas feitas em regiões diferentes de cada amostra.

Figura 1. MEV com magnificação de 1000x (10µm) e EDS (contagens de raios-X *versus* keV) para os filmes.

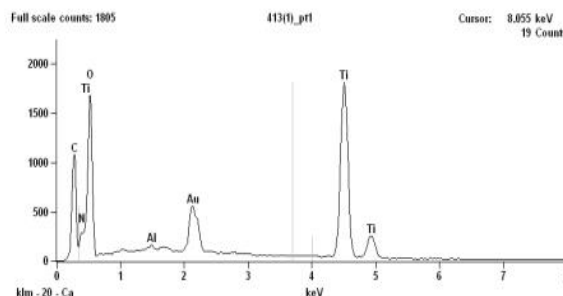
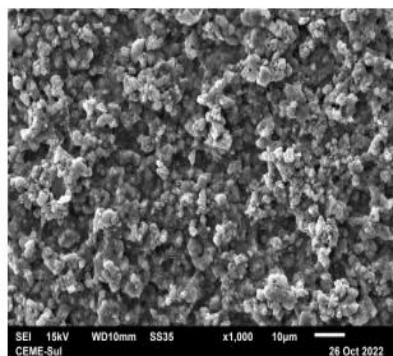
2.3



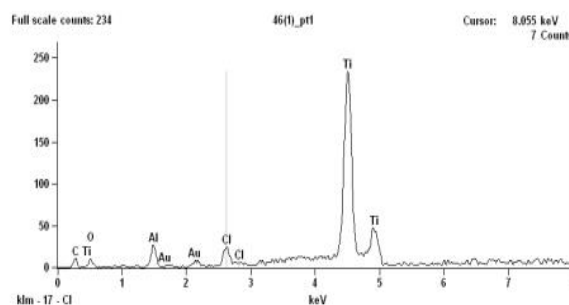
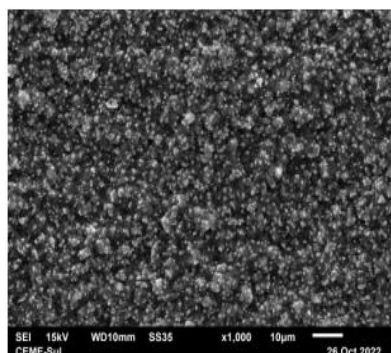
2.6



4.3



4.6



4. CONCLUSÕES

A presença do agente reticulante (glutaraldeído) nos filmes tornou a superfície mais lisa ou homogênea quando a amostra é TiO_2 calcinado. No

entanto quando a amostra foi NTiO_2 , a presença de glutaraldeído mostrou uma superfície com mais grumos, o que pode indicar que o reticulante compete com o NTiO_2 pelos mesmos sítios de interação na quitosana ou que o glutaraldeído realmente consegue fazer sua função de reticulação entre quitosana e NTiO_2 tornando a amostra muito mais heterogênea em sua superfície. Todos os filmes mostraram-se aderidos à lâmina de vidro, dessa forma, se mostram promissores para testes e aplicações futuras em fotocatalise de poluentes orgânicos em resíduos hídricos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLANK, H; ÁVILA, I.D; HIRDES, A.R; SANTOS, A.J.R.W.A. Reaproveitamento de resíduos de pesca para síntese de quitosana com uso de metodologias diversas e aplicação de princípios da química verde. **Energias Renováveis e Valorização de Resíduos: o caminho para a sustentabilidade**, p. 82-98, 5 maio 2022. Editora E-publicar. <http://dx.doi.org/10.47402/ed.ep.c202215577634>.

CHEN, X.; MAO, S. S. Synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 4, p. 906–925, 2006. [10.1166/jnn.2006.160](http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2006.160).

KNIDRI, H. EI; KHALFAOUY, R. EI; LAAJEB, A.; ADDAOU, A.; LAHSINI, A. Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation. **Process Safety And Environmental Protection**, v. 104, p. 395-405, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.020>.

GARCIA, I.A; HIRDES, A.R; INOUE, M.D; SANTOS, A.J.R.W.A. Avaliação de métodos titulométricos para determinação do grau de desacetilação em quitosana. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 4066-4084, 2020. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n1-289>.

GONSALVES, A.A; ARAUJO, C.R.M; SOARES, N.A; GOULART, M.O.F; ABREU, F.C; Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1216-1223, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700021>.

INOUE, M.D; **Síntese de filmes de quitosana/ TiO_2 dopados com ZnO ou SiO_2** . 2022. 74 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

INOUE, M.D; GARCIA, I.A; HIRDES, A.R; SANTOS, A.J.R.W.A; Caracterizações físico-químicas das etapas de obtenção da quitosana a partir de cascas de camarão. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 10, p. 98634-98652, 2021. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n10-268>.

IRSHAD, M.A; NAWAZ, R; REHMAN, M Zia Ur; ADREES, M; RIZWAN, M; ALI, S; AHMAD, S; TASLEEM, S. Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: a review. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 212, p. 111978, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111978>.

ZHU, H; JIANG, R; FU, Y; GUAN, Y; YAO, J; XIAO, L; ZENG, G. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO_2/ZnO /chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. **Desalination**, v. 286, p. 41-48, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.10.036>.