

Universidade do Minho
Escola de Ciências

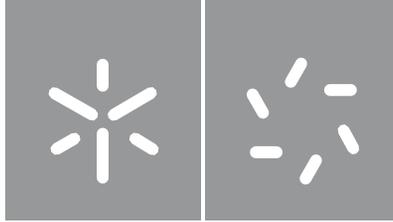
Desenvolvimento e Optimização de Nanopartículas Fotocatalíticas.

Paulo Tchimbumbuanjila Boano

Desenvolvimento e Optimização de
Nanopartículas Fotocatalíticas.

UMinho | Paulo Tchimbumbuanjila Boano

janeiro de 2020



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Paulo Tchimbumbuanjila Boano

**Desenvolvimento e Optimização de
Nanopartículas Fotocatalíticas**

Dissertação de Mestrado
Física

Trabalho efetuado sob a orientação do(a)
Professor Senentxu Lanceros-Mendez
Professor Doutor Carlos José Macedo Tavares

janeiro de 2020

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Agradecimentos:

A realização desta dissertação resultou de um extenso trabalho, horas de estudo e reflexão que contribuíram para a concretização do objetivo a que me propus. Contudo, para a execução deste projeto precisei do acompanhamento, ajuda e apoio de pessoas a nível pessoal e profissional.

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez, e ao Doutor Carlos José Macedo Tavares por todo o apoio e dedicação sobre tudo por aceitar acompanhar-me neste projeto emprestando seu extenso e vasto conhecimento científico, bem como a sua inteira dedicação, disponibilidade e simpatia.

Um agradecimento especial ao Doutor Pedro Martins, pois, embora não sendo oficialmente meu orientador, mas teve obviamente um papel preponderante para o bom desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao IBS e a cooperação de Guimarães e Bilbao em Espanha pela sempre predisposição em prestar seus serviços disponíveis, em falta em Gualtar por nos terem sempre acolhido e ajudado.

Agradeço também a todos os membros do grupo de investigação do Departamento de Física, por toda a ajuda e amizade que me prestaram ao longo deste ano, muito em particular ao Hugo Salazar, ao Rafa, Serra, André, Eduardo e ao Bruno pelo apoio e disponibilidade dispensado. Considero-me uma pessoa com alguma sorte por poder fazer parte deste grupo.

Um enorme agradecimento ao Bruno Alexandre, José Nuno Gomes, Aurélio Messele a Leonilde ao Macedo Machado Mbavo ao Daniel e ao Paulino, por todo o incentivo, apoio e carinho, que me ajudaram a conseguir terminar esta etapa com ânimo e otimismo. Um especial agradecimento a todos os meus amigos, que estiveram presentes em todos os momentos ao longo deste tempo, ultrapassando comigo obstáculos.

Por último, mas não menos importante, um forte agradecimento aos meus familiares, existo porque vós existis e nada disto seria possível sem vós.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

A escassez de água e a sua poluição são atualmente um dos principais problemas ambientais à escala global. O controlo da sua qualidade tem se tornado cada vez mais necessário, dada a contaminação crescente deste recurso essencial. Entre os poluentes, fármacos e outros chamados emergentes tendem a destacar-se devido ao seu uso frequente e toxicidade acentuada. A preferência por tecnologias alternativas de remediação ambiental, tais como a fotocatalise, tem chamado bastante atenção nesses últimos anos, uma vez que as técnicas convencionais de tratamento de água são pouco eficazes na remoção de poluentes mais resilientes, denominados micropoluentes.

Neste trabalho foi estudado um método de funcionalização de nanopartículas (NP) de dióxido de titânio (TiO_2) com prata, promovendo a formação de um nanocompósito (Ag/TiO_2). Foi estudada a influência que os diversos parâmetros de síntese têm na degradação de um poluente emergente, a carbamazepina. Foi também avaliada a eficiência de degradação deste composto através da exposição a luz ultravioleta e visível, sob ação de TiO_2 e Ag/TiO_2 .

Os nanocompósitos produzidos foram caracterizados por microscopia de transmissão que mostraram as áreas superficiais das NP de Ag dispersas de forma homogênea e tinham tamanhos entre 5 a 50 nm. A difração de raios-X permitiu comprovar os reflexos típicos das diferentes fases cristalinas de anatase e rutilo do TiO_2 presentes nas amostras. Os estudos de espectrofotometria de UV-vis comprovaram a alta refletância do TiO_2 na zona do visível e como este material absorve de forma eficiente na zona da irradiação UV; ao contrário das NP de Ag/TiO_2 .

Ensaio de degradação da carbamazepina (CBZ) por ação fotocatalítica de NP de TiO_2 comercial sob irradiação UV apresentou uma maior eficiência, cerca de 98 % relativamente a um ensaio análogo utilizando NP de Ag/TiO_2 (58 %), para um mesmo período de 40 minutos. Ao iluminar-se com radiação visível as NP de Ag/TiO_2 apresentaram uma maior cinética de degradação do CBZ, cerca de 80 %, quando comparado com 35 % de NP de TiO_2 , ao fim de 180 minutos.

Estes resultados demonstram que os nanocompósitos de Ag/TiO_2 são indicados para serem utilizados no tratamento de água, para degradação de carbamazepina.

Palavras Chaves: fotocatalise, funcionalização, otimização degradação ou absorção.

Abstract

Water scarcity and pollution are currently one of the main environmental problems on a global scale. The control of water quality has become increasingly needed, given the increasing contamination of this essential resource. Among pollutants, drugs and other so-called emerging pollutants, stand out due to their widespread use and marked toxicity. The preference for alternative technologies for environmental remediation, such as photocatalysis, has attracted large attention in recent years, since conventional water treatment techniques are not effective in removing more resilient pollutants, and micropollutants.

In this work, a method for the functionalization of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles (NP) with silver was studied, promoting the formation of a nanocomposite (Ag/TiO_2). The influence of the various synthesis parameters on the degradation of an emerging pollutant, carbamazepine, was also studied. The degradation efficiency of this compound was evaluated through exposure to ultraviolet and visible light, under the action of TiO_2 and Ag/TiO_2 .

The produced nanocomposites were characterized by Transmission Electron Microscopy, showing that the Ag NP are dispersed homogeneously and show sizes between 5 to 50 nm. X-ray diffraction allowed to verify the typical reflections of the different crystalline phases of anatase and rutile of TiO_2 present in the samples. The UV-vis spectroscopy studies proved the high reflectance of TiO_2 in the visible zone as well as the efficiency of this material in the absorption in the UV irradiation zone; unlike the Ag/TiO_2 composite NP.

Carbamazepine (CBZ) degradation tests by photocatalytic action of commercial TiO_2 NP under UV irradiation showed a higher efficiency, about 98 % compared to an analogous test using Ag/TiO_2 NP (58 %), for the same period of 40 minutes. When illuminated with visible radiation, the NP of Ag/TiO_2 showed a larger degradation kinetics of CBZ, about 80 %, when compared with 35 % for TiO_2 NP after 180 minutes.

These results demonstrate that the Ag/TiO_2 nanocomposites are suitable for being used in water treatment, for degradation of carbamazepine.

Keywords: photocatalysis, functionalization, degradation optimization or absorption.

Índice

Agradecimentos:	I
Resumo	III
Abstract	IV
Índice de Figuras	IX
Índice de Tabelas	XI
1 Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Motivação e objetivos	7
1.3 Estrutura da dissertação	9
2 Enquadramento Teórico	11
2.1 Poluição Aquática	11
2.1.1 Poluentes Emergentes (Micropoluentes)	17
2.1.2 Carbamazepina	20
2.1.3 Processos Convencionais de Tratamento de Águas Residuais.....	22
2.1.4 Processos Oxidativos Avançados	24
2.1.5 Fotocatálise.....	27
2.1.6 Mecanismo de Fotocatálise	30
2.1.7 Materiais Fotocatalíticos.....	38
2.1.8 Técnicas de Produção de nano Materiais Fotocatalíticos.....	40
2.1.9 Aplicações Fotocatalíticas	45
2.1.10 Vantagens e Desvantagens da Fotocatálise.....	46
3 Materiais e Métodos	48
3.1 Materiais e Reagentes	48
3.2 Síntese do TiO₂	48
3.3 Produção de Nanocompósitos de Ag/TiO₂	51
3.3.1 Nanoprecipitação convencional	51
3.3.2 Nanoprecipitação com Ultra-violetas	51
3.4 Caracterização dos Materiais	53
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	53
3.4.2 Difração de Raio-X	54
3.4.3 Potencial Zeta	55

3.4.4	Espectros de Refletância UV-Vis	56
3.4.5	Dispersão Dinâmica de Luz	57
3.5	Testes Fotocatalíticos dos Nanomateriais	59
3.5.1	Testes fotocatalíticos sob Radiação Ultra violeta (UV)	59
3.5.2	Testes Fotocatalíticos sob luz Visível	59
4	<i>Resultados e Discussão</i>	61
4.1	Caracterização dos Nanomateriais.....	61
4.2	Testes fotocatalíticos	70
4.2.1	Testes Fotocatalíticos no Visível	76
5	<i>Conclusões e considerações finais</i>	79
6	<i>Bibliografia</i>.....	80

Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

BC	Banda de condução
BV	Banda de Valência
CBZ	Carbamazepina
DLS	Dispersão Dinâmica de Luz
DRX	Difração de raio-X
e ⁻	Elétrão
Eg	Hiato energético “Band Gap”
ETE	Estação de tratamento de esgoto
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
OH·	Radical Hidroxilo
h ⁺	Lacuna
hν	Fotão
nm	Nanómetro
PO	Poluentes orgânicos
POA	Processos de oxidação avançada
TEM	Microscopia eletrónica de transmissão
UV	Ultravioleta
ζ	Potencial Zeta
λ	Comprimento de onda
µm	Micrómetro
NPs	Nanopartículas
θ	Ângulo de difração

Índice de Figuras

Figura 1.1- Estudo comparativo 2012 a 2015 na remoção de fármacos em estação experimental de tratamento de água. Adaptado de [9].	2
Figura 1.2 - Principais vias de entrada dos fármacos nos efluentes, a partir de diversas fontes de poluição. Adaptado de [10-12, 15].	3
Figura 2.1- Número de mortes por 100.000 pessoas devido à poluição da água, 2015 [43].	12
Figura 2.2- Mortes estimadas por fatores de riscos de poluição da água por fármacos e pesticidas tendo em conta a renda do país adaptado de [46].	13
Figura 2.3- As boas práticas em algumas regiões para o combate a poluição; onde as barras com as diferentes cores representam o número de práticas aplicadas por cada uma das regiões sendo que a vermelho temos as zonas que mais boas práticas têm aplicado para o tratamento das águas poluídas adaptado de [50].	15
Figura 2.4 – Fórmula estrutural plana da carbamazepina.	20
Figura 2.5 - Síntese da carbamazepina [58].	21
Figura 2.6- Distribuição dos POA aplicados à degradação farmacêutica.	26
Figura 2.7- Publicações recordes em estudos fotocatalíticos feitos desde 1995 a 2018 [105].	30
Figura 2.8- Mecanismo de formação induzida por fotões do par elétron-lacuna em uma partícula de TiO_2 com a presença de poluente da água.	31
Figura 2.9- Diferentes fases cristalinas da estrutura do TiO_2 : a) anatase, b)rutile e c) brookite.	39
Figura 3.1 - Esquema representativo dos procedimentos para a síntese de nanopartículas de TiO_2 a) e b) e respetiva calcinação c).	50
Figura 3.2- Processo de síntese de nanocompósitos de Ag/TiO_2 .	51
Figura 3.3 - Esquema dos procedimentos usados durante a síntese de nanocompósitos de Ag/TiO_2 .	52
Figura 3.4 – Esquema representativo do percurso dos eletrões (a amarelo) através dos principais componentes de um TEM. Adaptado de [102].	53
Figura 3.5 - <i>XRD</i> com ângulo de Bragg, em rede cristalina [104].	54
Figura 3.6 - Representação esquemática das camadas associadas a uma partícula em suspensão.	55
Figura 3.7- Representação esquemática de um espectrofotômetro de refletância difusa com uma esfera integradora [105].	57
Figura 3.8 – Aparelho de medição DLS a) e esquema de funcionamento da DLS onde a luz dispersa é desviada para um detetor resultando em intensidades médias que serão convertidas em tamanhos b).	58
Figura 3.9 - Aparelho (A) com o sistema de lâmpadas UV montadas e (B) com amostra nele colocado.	59

Figura 3.10- Aparato experimental dos testes de degradação de CBZ com radiação visível. fonte de luz da lâmpada Xenon A, o gobelé com a solução B e C a placa.....	60
Figura 4.1 - Imagens TEM onde se vislumbram aglomerados de NPs em forma de anel.	61
Figura 4.2 – Variação do tamanho das NPs de Ag/TiO ₂ em TEM.	62
Figura 4.3 – Exemplo típico de um difratograma de raio X de uma amostra de TiO ₂ com as fases de anatase e rutilo presentes.....	63
Figura 4.4 - Difratograma de raios-X de NPs de Ag (cinzento) e padrão de TiO ₂ (vermelho).	64
Figura 4.5- Refletâncias em função do comprimento de onda do TiO ₂ , Ag/TiO ₂ a) e cálculo do hiato energético do TiO ₂ linha carregada a vermelho, e da Ag/TiO ₂ linha carregada a preto b). Teve-se em consideração um hiato indireto do TiO ₂ para ambos os materiais.	66
Figura 4.6 - Histograma de distribuição de tamanho por intensidade das NPs e respetivas barras de erro. Resultados obtidos, após cinco minutos de estabilização, em seis medições consecutivas à temperatura de 25 °C.	67
Figura 4.7- Valores do potencial zeta com NPs de TiO ₂ comercial em diferentes condições de pH.	68
Figura 4.8- Valores do potencial zeta das NPs de Ag/TiO ₂ em diferentes condições de pH.....	68
Figura 4.9- Ensaio de degradação da CBZ com as nanopartículas de TiO ₂ comercial, na ausência de radiação durante 180 minutos.	70
Figura 4.10- Ensaio de degradação da CBZ com as nanopartículas de Ag/TiO ₂ , na ausência de radiação durante 180 minutos.	71
Figura 4.11- Eficiência de degradação do CBZ em diferentes tempos de exposição aos UV.....	72
Figura 4.12- parametrização do pH na síntese das NPs de TiO ₂ com a Ag.....	73
Figura 4.13 - Parametrização da concentração do precursor de Ag na síntese das NPs de TiO ₂	74
Figura 4.14- Ensaio de degradação em função do número de lâmpadas na máquina dos UV, 4 lâmpadas descrito a preto na figura, 6 lâmpadas a vermelho e 8 a azul.....	74
Figura 4.15- Variação da concentração de CBZ por litro e respetivas eficiências ao serem degradadas.	75
Figura 4.16 – Representação da degradação de CBZ com NPs sintetizadas e comerciais em função do tempo de exposição.....	76
Figura 4.17- Eficiência de degradação do CBZ no visível ao longo do tempo.	77

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Concentrações médias de fármacos detetados em ambientes aquáticos.....	3
Tabela 2.1 – Características principais de algumas técnicas de sínteses de materiais e nanopartículas a base de TiO ₂	16
Tabela 2.2- Principais classes e exemplos de poluentes orgânicos emergentes presentes no ambiente.....	18
Tabela 2.3 - Classificação de POA Adaptado de [7].	26
Tabela 2.4- Materiais fotocatalíticos principalmente testados.....	27
Tabela 2.5- Fotocatalisadores mais utilizados em processos fotocatalíticos como remediadores ambientais.....	38
Tabela 2.6- Vantagens e desvantagens do uso de TiO ₂ como fotocatalisador.	46
Tabela 3.1- Otimização de componentes para a síntese de nanopartículas.	49
Tabela 4.1 Variação de pH para valores médios e respetivo desvio padrão.	69

1 Introdução

Neste primeiro capítulo é feita uma contextualização do tema abordado ao longo deste trabalho e são referidos os fatores que motivaram a realização do mesmo, assim como os objetivos propostos.

1.1 Contextualização

O aumento da população, bem como o desenvolvimento das atividades agrícolas e industriais, têm levado ao aparecimento e crescimento da contaminação atmosférica, do solo, dos recursos hídricos, e de novas formas de poluição do meio ambiente. Esta poluição deve-se, fundamentalmente, à produção de grandes quantidades de resíduos domésticos, agrícolas ou industriais, que na ausência de tratamento adequado potenciam os impactos dessas substâncias no meio ambiente [1]. A presença de compostos orgânicos tóxicos em efluentes é um dos problemas no tratamento de águas residuais [2, 3]. Estes são conhecidos pela sua toxicidade e classificados como produtos químicos orgânicos persistentes, tornando-se uma grande ameaça para a saúde humana. Existem vários processos de tratamento convencional de água, como a adsorção em carvão ativado, filtro de membrana, troca iónica entre outros, mas estes processos geram e produzem resíduos extras durante o processo de purificação, o que aumenta ainda mais o custo e tempo [2]. Os métodos existentes de tratamento de águas residuais não produzem efluentes de qualidade, sendo por isso necessário maior desenvolvimento destes processos. Nesse sentido, têm-se realizado estudos com o intuito de desenvolver processos de tratamento sustentáveis e eficazes na remoção ou degradação de produtos químicos orgânicos e inorgânicos em águas residuais. Os estudos feitos têm verificado que um dos processos alternativos poderia ser a fotocatalise heterogénea, por ser económico e eficaz para estes efeitos e o mesmo está inserido nos Processos Oxidativos Avançados (POA) [4]. Na fotocatalise, o semicondutor é iluminado com componente de luz do espectro de radiação eletromagnética solar com energia superior ao seu hiato de energia (*band gap*), absorvendo um fóton que promove a formação de espécies que vão oxidar os componentes orgânicos presentes nas águas residuais. Neste trabalho terão os fármacos maior ênfase, como poluentes do ambiente, visto que centenas de toneladas de fármacos prescritos e não prescritos são produzidos todos os dias do ano [5].

A presença de fármacos em ambientes aquáticos começou a ser detetada nos anos 70 por

Garrison e colaboradores, Hignite e Azarnoff com a detecção de ácido clofibrico, metabólito dos antilipêmicos clofibrato, na faixa de concentração de $\mu\text{g.l}^{-1}$ em efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE) nos Estados Unidos [6]. Desde então diversos estudos têm sido realizados e revelado sua presença em várias partes do mundo. A expansão populacional, a expiração das patentes de fármacos e não só, resultante da acessibilidade de genéricos menos caros, causam um aumento no consumo dos produtos farmacêuticos [7].

Um estudo comparativo sobre a remoção de produtos farmacêuticos entre os anos 2012 e 2015 feito em uma estação de tratamento de água construído em escala piloto na Ucrânia sob o estudo de caso da iniciativa da organização internacional UNESCO, sobre a qualidade da água e poluentes emergentes em águas residuais do leste deste país, e da ocorrência, destino e regulamentos, indicou um alto potencial de zonas húmidas contruídas para remover os produtos farmacêuticos das águas residuais, com taxas de remoção variando de 5 a 90% como mostra a Figura 1.1 [8]. O estudo comparou medições no início da operação de áreas húmidas em 2012 e três anos depois suas configurações operacionais aumentou.

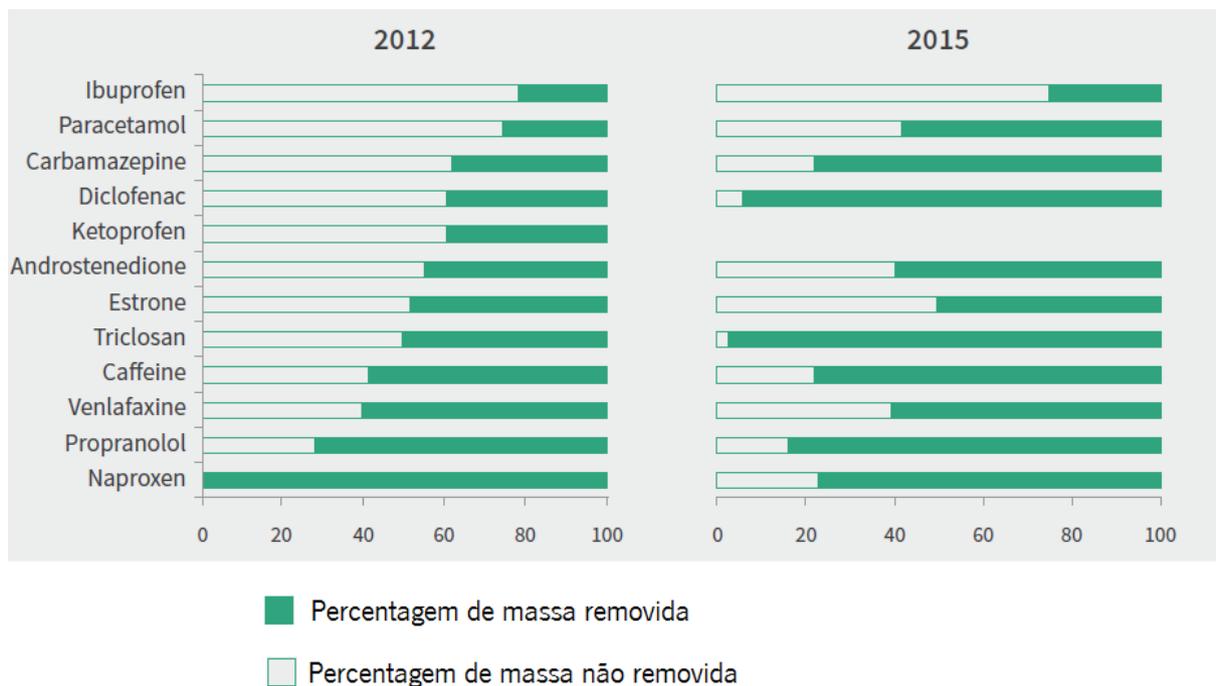


Figura 1.1- Estudo comparativo 2012 a 2015 na remoção de fármacos em estação experimental de tratamento de água. Adaptado de [9].

A estação construída foi mais eficiente na remoção da Carbamazepina e diclofenac, produtos que estão entre os detetados em concentrações mais altas nas águas residuais tratadas [8].

Os fármacos têm sido geralmente encontrados nas ETAR [10, 11] devido à excreção de

compostos não metabolizados ou disposição inadequada [1, 10]. Estes compostos são recalcitrantes [11, 12], favorecendo o seu transporte para as ETAR [7, 13], solos, água do mar [11, 12], água potável [14], água da torneira [7] e sedimentos [13], como mostra a Figura 1.2, em que todos os caminhos possíveis para produtos farmacêuticos entram no ambiente.

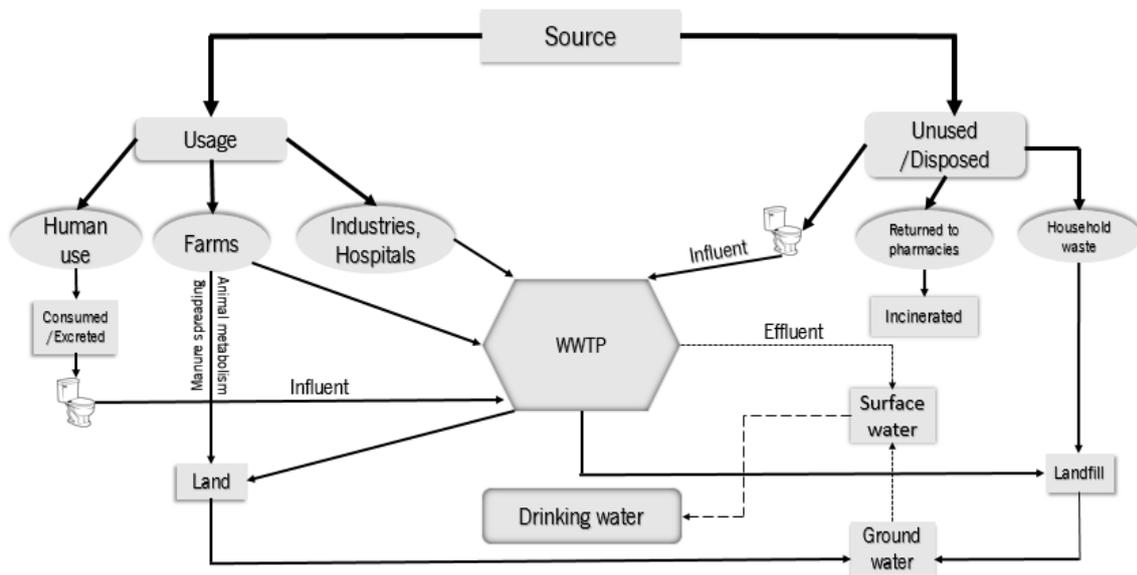


Figura 1.2 - Principais vias de entrada dos fármacos nos efluentes, a partir de diversas fontes de poluição. Adaptado de [10-12, 15].

Podemos ver na Tabela 1.1, fármacos de diversas classes terapêuticas, como antibióticos, hormonas, antilipêmicos, anti-inflamatórios, analgésicos, entre outros, que têm sido detetados em esgotos domésticos, águas superficiais e subterrâneas em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ em várias partes do mundo.

Tabela 1.1- Concentrações médias de fármacos detetados em ambientes aquáticos.

Fármaco (classe terapêutica)	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz	Ref.
Amoxicilina (antibiótico)	0,013	Esgoto bruto/Itália	[16]
	0,49	Esgoto bruto/Itália	[16]
	0,28	Efluente de ETE/Itália	[16]
Atenolol (β -bloqueador)	0,050	Água superficial/Itália	[17]
	0,30	Esgoto bruto/Suécia	[18]
	0,16	ETE/Suécia	[18]

	0,54	Efluente de ETE/França	[19]
	0,30	Efluente de EFE/Itália	[19]
	0,070	Efluente de ETE/Canadá	[20]
Bezafibrato (antilipémico)	0,42	Esgoto bruto/Finlândia	[21]
	1,2	Esgoto bruto/Brasil	[22]
	0,18	Água superficial/Brasil	[22]
	2,2	Efluente de ETE/Alemanha	[23]
	0,35	Água superficial/Alemanha	[23]
	1,7	Esgoto bruto/Suécia	[18]
	1,2	Efluente de ETE/Suécia	[18]
	1,0	Efluente de ETE/França	[19]
Carbamazepina (anticonvulsionante)	1,0	Efluente de ETE/Itália	[19]
	0,38	Efluente de EFE/Itália	[19]
	0,085	Efluente de ETE/Itália	[20]
	2,1	Efluente de EFE/Alemanha	[23]
	0,25	Água superficial/Alemanha	[23]
	0,50	Esgoto bruto/Espanha	[24]
	0,48	Efluente de ETE/Espanha	[24]
	0,26	Esgoto bruto/Itália	[16]
	0,097	Efluente de ETE/Itália	[16]
	0,060	Efluente de ETE/França	[19]
	0,070	Efluente de ETE/Grécia	[19]
	0,030	Efluente de ETE/Suécia	[19]
Ciprofloxacina (antibiótico)	0,37	Efluente de ETE/Suíça	[25]
	0,020	Água superficial/EUA	[26]
	0,16	Esgoto bruto/Suécia	[18]
	0,12	Efluente de ETE/Suécia	[18]
	0,33	Efluente de ETE/França	[19]
	0,84	Efluente de ETE/Grécia	[19]

Diclofenaco (anti-inflamatório)	2,47	Efluente de ETE/Itália	[19]
	0,35	Esgoto bruto/Filândia	[21]
	0,40	Esgoto bruto/Brasil	[22]
Ibuprofeno(anti-inflamatório)	3,6	Esgoto bruto/Suécia	[18]
	0,15	Efluente de ETE/Suécia	[18]
	0,92	Efluente de ETE/França	[19]
	0,050	Efluente de ETE/Grécia	[19]
	0,070	Efluente de ETE/Itália	[19]
	0,79	Efluente de ETE/Canadá	[20]
	13,1	Esgoto bruto/Finlândia	[21]
	0,37	Efluente de ETE/Alemanha	[23]
Ibuprofeno (anti-inflamatório)	0,070	Água superficial/Alemanha	[23]
	0,20	Água superficial/EUA	[26]
	54,2	Esgoto bruto/Brasil	[27]
	48,4	Efluente de ETE/Brasil	[27]
	3,7	Efluente de ETE/Espanha	[28]
	1,3	Efluente de ETE/Espanha	[28]
Tetraciclina (antibiótico)	0,010	Água superficial/Itália	[17]
	0,11	Água superficial/EUA	[26]

A contaminação das águas superficiais é uma ameaça ao abastecimento de água devido à penetração nos aquíferos, sendo depois transportada para fontes de água potável [29].

As ETAR são ainda incapazes de remover completamente esses tipos de poluentes [30-32], devido ao facto de a maioria dos compostos farmacêuticos presentes nas águas residuais serem micro poluentes polares [33] e resistentes à degradação biológica [34]. As ETAR convencionais são projetadas apenas para remover a carência de oxigénio, sólidos suspensos, patógenos e nutrientes [33], originando uma alta probabilidade de compostos farmacêuticos presentes na

água potável [10, 30]. Geralmente, os fármacos não apresentam efeitos tóxicos agudos em organismos aquáticos devido às suas baixas concentrações, entre ng/L e µg/L [35, 36], mas levantam preocupações, devido à exposição crónica, e à sua entrada contínua no ambiente, agindo como poluentes persistentes [7, 10].

1.2 Motivação e objetivos

Motivação

A motivação para este trabalho como dissertação foi o facto de o ambiente estar a ser ameaçado a cada dia que passa, como também o de a água ser um dos recursos naturais mais valiosos e indispensáveis para os seres vivos, sendo que apenas menos de 1 % da oferta global está disponível e segura para o consumo humano. A mesma está sendo cada vez mais ameaçada pelo desenvolvimento e industrialização. Este desenvolvimento está aumentando a contaminação deste recurso vital, com poluentes emergentes, tais como produtos farmacêuticos, levando a um impacto negativo sobre os ecossistemas e a saúde pública [37]. Motivado ainda pelo número de pesquisadores e suas grandes preocupações para diferentes formas de combater este problema que os tem levado a um crescente interesse no desenvolvimento de métodos eficazes para a degradação desses poluentes emergentes.

Os antibióticos têm sido encontrados no meio ambiente e concentrações significativas têm sido detetadas em águas doces. Antibióticos são drogas antimicrobianas que matam ou inibem o crescimento de bactérias. Existem vários tipos de antibióticos e eles podem ser classificados com base nos seus mecanismos de ação ou estrutura química [37].

Estima-se que o consumo de antibióticos em todo o mundo esteja entre 100.000 e 200.000 toneladas por ano, com cerca de 50 % utilizados para medicina veterinária [38]. O consumo global de antibióticos por seres humanos aumentou em 36 % entre 2000 e 2010, o que ilustra que a poluição por antibióticos é um problema crescente [39].

Objetivos

O presente trabalho de investigação assenta num objetivo geral que consiste no desenvolvimento de nanopartículas fotocatalíticas funcionalizadas com prata (Ag) para remediação ambiental, tendo-se optado pela Carbamazepina (CBZ), face ao seu uso generalizado e frequente como diurético e no tratamento de convulsões epilepsia e outras doenças. Este estudo foi estruturado em duas vertentes principais: a síntese de nanopartículas de Ag/TiO₂ com a otimização das variáveis para a síntese e a avaliação da eficiência fotocatalítica na remoção da CBZ.

O trabalho efetuado nesta dissertação permitiu efetuar um estudo comparativo relativamente aos demais processos de degradação e outros diferentes catalisadores (mediante trabalhos de outras referências bibliográficas), quando sujeitos a diferentes tipos de radiação, concentrações e tempo de exposição.

Para a concretização dos objetivos gerais foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Síntese e caracterização físico-química dos nanocompósitos de Ag/TiO₂;
- Otimização das variáveis de síntese dos nanocompósito de Ag/TiO₂;
- Teste dos nanocompósitos fotocatalíticos na degradação de CBZ utilizando radiação UV e visível.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada em 5 capítulos principais sumarizados de seguida.

Capítulo 1. Introdução

Neste capítulo é feita uma pequena introdução acerca da relevância do objeto em estudo. Apresentam-se ainda os objetivos gerais e específicos orientadores deste trabalho de investigação e uma explicação da estrutura escolhida para a apresentação do mesmo.

Capítulo 2. Enquadramento teórico

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica dos princípios gerais acerca do estado de conhecimento desta temática bem como as características dos diferentes materiais utilizados, resultantes da pesquisa realizada continuamente ao longo de todo o trabalho de investigação. Dá-se nesta revisão especial destaque aos processos de oxidação avançada, nomeadamente a fotocatalise. Também é apresentada uma ampla revisão sobre a degradação de fármacos, com ênfase na degradação da carbamazepina.

Capítulo 3. Materiais e métodos

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados no âmbito deste trabalho e encontra-se a exposição da metodologia adotada no desenvolvimento dos trabalhos, nomeadamente nos ensaios laboratoriais. Exibe os meios necessários à realização dos ensaios laboratoriais, bem como os procedimentos e cenários de análise adotados. Inicia-se com a descrição do equipamento, materiais e reagentes utilizados. Ainda é feita a explanação dos procedimentos adotados nos ensaios de fotodegradação da CBZ e variações de parâmetros estudadas na fotocatalise e ainda a metodologia utilizada nos ensaios. Além disso, é feita uma breve descrição teórica dos métodos de caracterização utilizados.

Capítulo 4. Resultados e discussão

Este capítulo incide na apresentação e discussão dos resultados obtidos nos diversos ensaios laboratoriais realizados. Inicialmente são apresentados os resultados da caracterização físico-química das nanopartículas de Ag/TiO₂, e foram analisados os resultados dos ensaios de degradação da CBZ por processos de fotocatalise da Ag/TiO₂ sob radiação UV e visível.

Capítulo 5. Conclusões e perspectivas futuras

E este último capítulo resume as principais conclusões resultantes da análise dos resultados obtidos, tendo em conta os objetivos definidos inicialmente. É também neste capítulo que se identificam e sugerem trabalhos de investigação futuros considerados como relevantes para o desenvolvimento do conhecimento na temática da presente dissertação. No final desta dissertação, além da lista de referências bibliográficas citadas no texto podem ainda ser consultados, nos anexos, alguns detalhes relativos a aspetos referidos ao longo dos vários capítulos.

2 Enquadramento Teórico

Neste capítulo apresentam-se os principais problemas de poluição da água, bem como os poluentes considerados como os que mais intervenção rápida da comunidade científica na área de ciências do ambiente e não só precisam dar; de forma geral os fármacos e particularmente a carbamazepina. Foca-se nos processos de tratamento convencionais de águas residuais utilizados para degradação de poluentes, novos tratamentos (fotocatálise), os catalisadores mais utilizados na fotocatalise, seu princípio de funcionamento e suas características. Descreveram-se os mecanismos e materiais que têm sido usados, os vários processos para resolver esses problemas, os métodos de síntese geralmente usados para produzir nanopartículas de TiO_2 . Fez-se a abordagem do catalisador e das técnicas para melhorar o desempenho fotocatalítico do catalisador escolhido para este trabalho, das suas vantagens e desvantagens.

2.1 Poluição Aquática

A água é um dos nossos recursos naturais mais importantes, e os principais problemas que a humanidade tem enfrentado no século XXI estão relacionados com quantidade de água poluída. E entre os anos 1930 e 2000, a produção global de químicos antropogénicos aumentou de 1 milhão de toneladas para 400 milhões de toneladas por ano neste intervalo [40]. Esses problemas agravam-se ainda mais devido as alterações climáticas, resultando em temperaturas mais altas da água, glaciares, uma intensificação do ciclo da água bem como mais inundações e secas. Entre 2004 e 2013, 50 % dos químicos produzidos eram compostos nocivos para o meio ambiente, e cerca de 20 % tiveram impactos negativos significativos no que diz respeito à saúde humana [41]. O que mais impacto direto tem sobre as situações mais graves é a falta de saneamento melhorado, e relacionado a isso está a falta de água potável, que afeta atualmente mais de um terço das pessoas no mundo [42]. Ameaças adicionais incluem, por exemplo, exposição a patógenas, isto é, bactérias, vírus, protozoários, fungos (helmintos) ou a substâncias tóxicas químicas [42].

Um terço da água doce renovável da terra é consumida para fins domésticos, agrícolas e industriais, a maioria dessas atividades leva à contaminação da água com diversos compostos sintéticos e produtos químicos naturais, sendo que a poluição química da água natural se tornou uma grande preocupação pública em quase todas as partes do nosso continente. Uma recente pesquisa de Gallup feita em 2009 revelou que a poluição da água potável é a principal preocupação ambiental dos EUA e do mundo [42].

Os problemas que surgem da contaminação descontrolada da água são sobretudo significativos em países mais pobres e até alguns em via de desenvolvimento, onde estes fatores afetam a saúde, preferencialmente de crianças e jovens até aos 14 anos de idade e são responsáveis pela morte de pelo menos 100.000 pessoas como ilustra a Figura 2.1 [43].

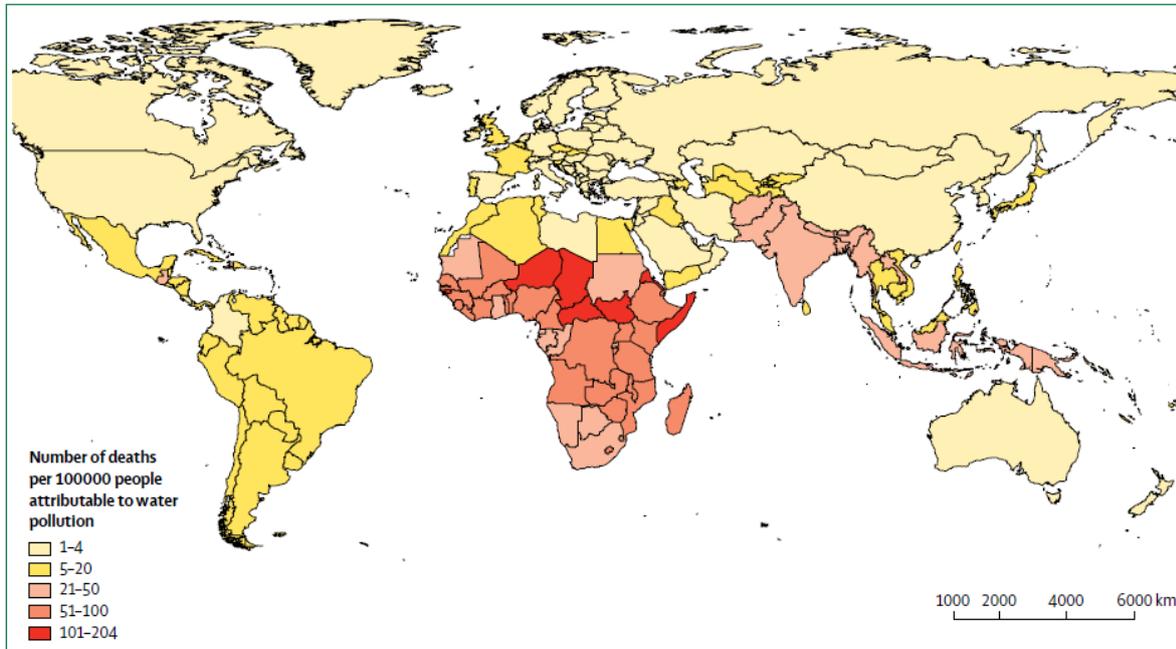


Figura 2.1- Número de mortes por 100.000 pessoas devido à poluição da água, 2015 [43].

A *Lancet commission* é um órgão que trata de assuntos relacionados com a poluição e saúde. Esta considera dois tipos de poluição da água: fonte de água insegura e saneamento inadequado. Segundo seus estudos, países de baixa e média renda carecem de abastecimento de água aceitável e muitas pessoas, particularmente nas áreas rurais dos países pobres, têm recursos inadequados e falta de saneamento [44]. Noutros países existem tecnologias e sistemas de prevenção, mas pela industrialização e outras prioridades restringem-se à adoção de melhorias de tratamento adequado [45]. Há países onde os problemas de abastecimento de água e saúde são intensificados mas ainda assim, os poluentes industriais contaminam os sistemas de água porque tratamentos que controlam agentes infecciosos não são eficazes na remoção de muitos produtos químicos tóxicos da água potável [42]. Técnicas analíticas aprimoradas feitas em 2015 permitiram a identificação de centenas de produtos químicos farmacêuticos e pesticidas na água, e foram estimadas mortes por fator de risco de poluição tendo em conta o nível de renda do país, Figura 2.2 [46].

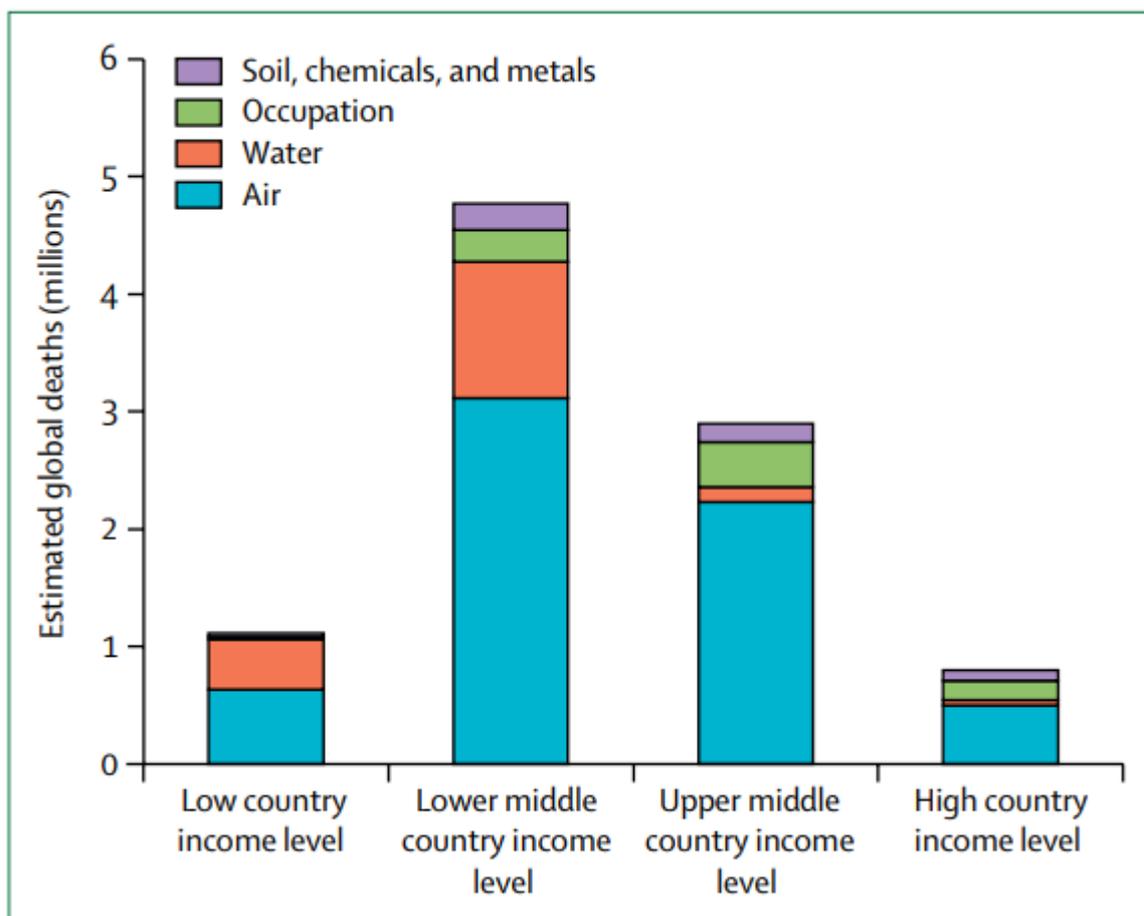


Figura 2.2- Mortes estimadas por fatores de riscos de poluição da água por fármacos e pesticidas tendo em conta a renda do país adaptado de [46].

Os micropoluentes são poluentes com efeitos tóxicos em pequenas concentrações [47]. A sua fonte em água é adversa e cerca de 30 % da água doce renovável acessível globalmente é usada pela indústria e pelos humanos, e juntos geram uma enorme quantidade de águas residuais contendo numerosos produtos químicos em concentrações variadas. Em muitas partes do mundo, incluindo economias emergentes como a China, as águas residuais ainda não são tratadas ou sofrem apenas tratamentos que não removem efetivamente a maioria dos micropoluentes (e.g. carbamazepina, ciprofloxacina, ibuprofeno...) presentes, o que agrava ainda mais a situação [42].

Os produtos agrícolas são outra fonte de micropoluentes, pois aplicam milhares de toneladas de pesticidas a cada época de cultivo assim como o derramamento de produtos tóxicos e a imobilização de outros químicos tais como metais pesados e metaloides que também são outras das várias fontes de poluentes [42, 48].

Existem também antigos locais militares, de onde produtos químicos tóxicos podem encontrar seu caminho para água natural, especialmente em águas subterrâneas.

Ao abordar tipos diferentes de micropoluentes de diversas fontes, tenta-se dar uma imagem representativa referente à escala e extensão da poluição global da água, problema que, se vê agravar a cada dia que passa. Aproximadamente 3.000 fármacos são usados na Europa e Estados Unidos atualmente, desde os analgésicos, antibióticos, contraceptivos, reguladores lipídicos antidepressivos e outros [42, 49]. Pode-se dizer que, em média, mais de 300 novos compostos farmacêuticos são lançados todos os anos. Os compostos farmacêuticos têm altos efeitos bioativos e, portanto, são indesejáveis nos organismos. Estes não podem ser excluídos após a sua descarga no meio aquático, onde, devido à sua polaridade, tendem a ser bastante móveis.

À escala global, o acesso restrito a água potável e a melhoria do saneamento causam 1,6 milhões de mortes por ano [42]. Tais incidentes afetam geralmente crianças e 50 % das mortes das mesmas ocorrem particularmente na África Subsaariana, manifestando-se geralmente por doenças diarreicas causadas pelo tratamento inseguro de água, falta de saneamento e higiene, o que contribui para cerca de 6,1 % de todas as mortes relacionadas à saúde. Estas são as estimativas dos relatórios sobre água não potável, sendo que a mesma é responsável por 15 % a 30 % das doenças gastrointestinais. O principal risco de doença aguda associado com água potável nos países em desenvolvimento e em transição é a presença de vírus, bactérias e protozoários bem conhecidos, que se espalham pela via fecal. De acordo com OMS, dos surtos de doenças infecciosas em 132 países (de 1998 a 2001), a maior parte é transmitida pela água, sendo a cólera uma das doenças mais frequentes, seguida por diarreia aguda, legionelose e febre tifoide [42].

A organização das nações unidas (ONU) criou uma plataforma de implementação de boas práticas cruciais pós 2015 de saneamento de água após mais de 10 anos de estudos (2005-2015), com abordagens e métodos para atingir a meta do desenvolvimento do milênio que visa reduzir para metade o número de pessoas que não têm acesso a água potável. A plataforma visa examinar aplicações bem-sucedidas e fornecer links para organizações instrutivas com práticas úteis por temas e região para ajuda das comunidades como o todo (Figura 2.3).

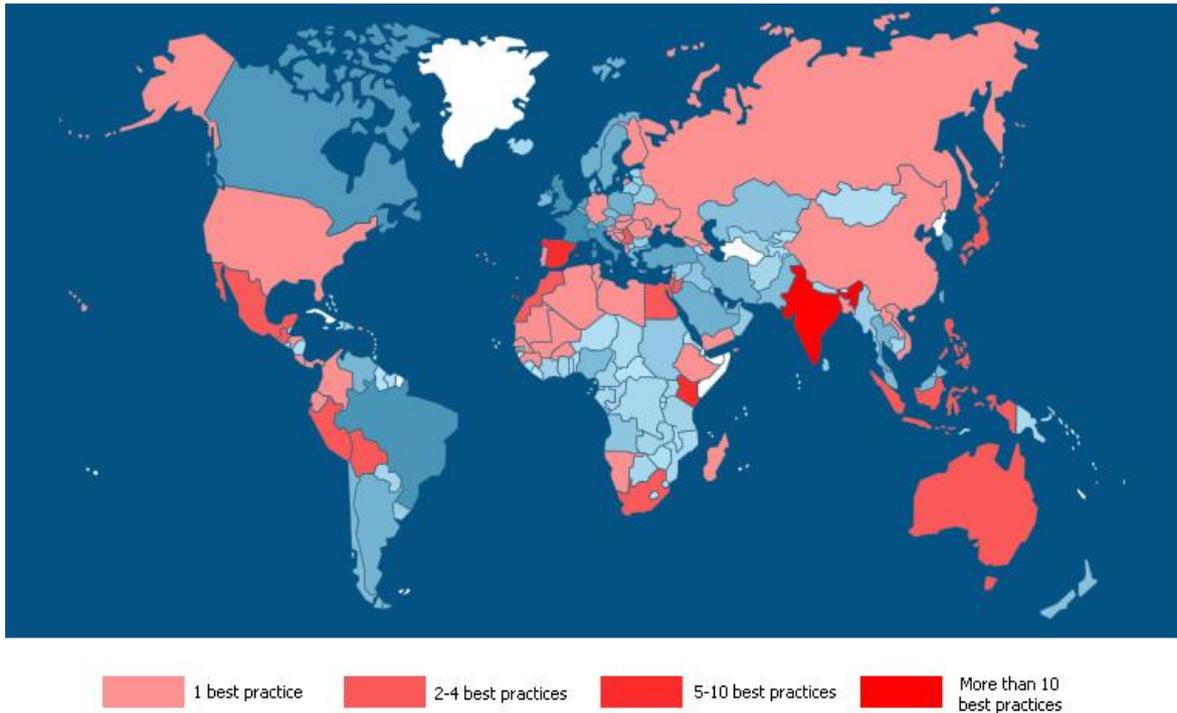


Figura 2.3- As boas práticas em algumas regiões para o combate a poluição; onde as barras com as diferentes cores representam o número de práticas aplicadas por cada uma das regiões sendo que a vermelho temos as zonas que mais boas práticas têm aplicado para o tratamento das águas poluídas adaptado de [50].

Para combater a poluição aquática, a comunidade científica desenvolveu um material polimórfico, o qual dependendo das condições e tipo de método de síntese empregado na sua preparação pode degradar os poluentes presentes: o dióxido de titânio (TiO_2). Este pode ser monofásico ou bifásico, com predominância de uma das fases.

Existe uma ampla variedade de técnicas disponíveis para a síntese de materiais e nanopartículas à base de TiO_2 , que podem ser classificadas como técnicas químicas e físicas, a saber: sol-gel, sol, hidrotérmico, solvotérmica e deposição química a vapor (CVD). As principais características dessas técnicas são relatadas resumidamente na Tabela 2.1.

A técnica de sol-gel é o método mais comumente usado para a síntese de nanopartículas de TiO_2 e consiste na formação de uma suspensão coloidal a partir da hidrólise dos precursores, nomeadamente sais de metais inorgânicos ou sais inorgânicos metálicos, tais como alcóxidos metálicos. A reação ocorre em baixas temperaturas e não requer equipamentos complicados, permitindo a formação e modificação de produtos altamente homogêneos e puros, tornando-se um método amplamente utilizado para síntese de TiO_2 . Com este método é possível, a baixas temperaturas, sintetizar nanomateriais de alta área superficial, controlando facilmente a forma, tamanho e distribuição, e a introdução de diferentes materiais na estrutura do catalisador. Os nanomateriais quando sintetizados tendem a possuir fase cristalina e tamanho cristalino pequeno,

o que é benéfico por sua estabilidade térmica e atividade fotocatalítica.

Tabela 2.1 – Características principais de algumas técnicas de sínteses de materiais e nanopartículas a base de TiO₂.

Técnicas	Vantagens	Desvantagens	Produto final
Sol-gel	Reação a baixas temperaturas Fácil controlo de forma, tamanho e distribuição Custo	Uso de sais inorgânicos de metal como precursor	Produtos altamente homogêneos e puros
Sol	Controlo da velocidade de reação, tamanho médio das partículas e forma	Precisa de materiais doadores de oxigénio	Nanocristais em forma de bala e em forma de diamante
Hidrotermal	Eficaz para cristalização seletiva de anatase TiO ₂ da fase amorfa As reações são realizadas em um sistema fechado e o conteúdo pode ser recuperado e reutilizado	A presença do Cl ⁻ (do precursor TiCl ₃) resulta na formação de uma mistura das fases anatase e brookita	Materiais com fortes propriedades de adsorção interfacial e com várias propriedades físicas controladas, como tamanho e forma de cristalitos, área superficial e morfologia
Solvotermal	Usa solventes não aquosos Utiliza solventes orgânicos com altos pontos de ebulição Bom controle de tamanho, forma e cristalinidade do TiO ₂	Usa equipamentos caros	Nanopartículas e nanorods de TiO ₂
CVD	Controlo da fase, tamanho e morfologia das nanoestruturas de TiO ₂	Consome uma grande quantidade de energia	Corpos, películas e fibras independentes Materiais compósitos Recentemente, vários nanomateriais

2.1.1 Poluentes Emergentes (Micropoluentes)

Os poluentes emergentes entendem-se como compostos orgânicos estáveis e persistentes no ambiente, resistindo à degradação química, fotolítica e biológica. São tóxicos e são bioacumuláveis em organismos vivos. Nos últimos anos, os problemas clássicos associados à presença de poluentes nos ecossistemas aquáticos têm sido ampliados com a detecção de quantidades crescentes de micropoluentes comumente denominados de emergentes. Estes, devido à sua toxicidade e persistência no meio ambiente, constituem um novo e relevante desafio à salvaguarda da saúde pública e preservação de ecossistemas [51].

A contaminação ambiental com poluentes emergentes tem merecido crescente atenção nos últimos anos. Alguns destes compostos integram já a diretiva das normas de qualidade ambiental (Diretiva 2008/105/CE), outros serão certamente alvo de regulamentação no futuro [52]. A sua descarga diária e contínua nos cursos de água dá origem a níveis de contaminação elevados que superam a capacidade de autodepuração dos sistemas aquáticos. Os Poluentes emergentes dividem-se geralmente em diferentes famílias químicas: fármacos, toxinas das algas, biocidas, detergentes, subprodutos da desinfecção de água, retardantes do fogo, fragrâncias, plasticizantes, produtos de higiene pessoal, entre outros. As principais fontes de poluição são os esgotos domésticos, águas residuais dos hospitais, explorações pecuárias, aquacultura e a indústria.

Quatro novas classes de contaminantes emergentes são adicionados nas atuais análises da água: sucralose, antimónio, siloxanos e almíscares. Os siloxanos são também amplamente utilizados em produtos de consumo, como cosméticos, desodorantes, sabonetes, condicionadores de cabelo, tinturas de cabelo, chupetas, panelas, produtos de limpeza, polidores de móveis e revestimentos de pára-brisa repelentes de água, também costumam ser encontrados em águas ambientais [52]. Loções, protetores solares, desodorantes e detergentes para a roupa são conhecidos por serem difundidos no meio ambiente [52].

Os antibióticos provavelmente são os produtos farmacêuticos de maior preocupação, porque a sua presença, mesmo em baixa concentração, induz as bactérias a desenvolverem vias de degradação especializadas para esses produtos químicos e, eventualmente, resistência a antibióticos. Infelizmente, muitos antibióticos são muito persistentes no ambiente e resistentes a tecnologias de tratamento comuns. É o caso da carbamazepina, que será objeto de estudo deste trabalho.

A geração de espécies altamente reativas, como radicais hidroxilo ($\text{OH}\cdot$, $E_0 = 2,8 \text{ V}$) e radicais sulfato ($\text{SO}_4\cdot^-$, $E_0 = 2,5\text{--}3,1 \text{ V}$) é a etapa principal que causa a degradação dos poluentes orgânicos

alvo. Os POA são candidatos inevitáveis à remoção de produtos farmacêuticos estáveis e persistentes, como a CBZ, da água residual.

Novos regulamentos e métodos de tratamentos de poluentes como; compostos perfluorados (PFCs), produtos farmacêuticos, subprodutos de desinfecção de água potável (DBPs), protetores solares/filtros UV, benzotriazóis, ácidos naftênicos, toxinas de algas, perclorato, dioxano, e microorganismos continuam a ser intensas áreas de pesquisa e uma tendência em curso na pesquisa para a maioria destes contaminantes emergentes continua a investigar maneiras de remove-los das águas ambientais (por exemplo, através de osmose, microfiltração, oxidação avançada, fotólise, degradação, etc.), porque os investigadores acham frequentemente que contaminantes não são completamente mineralizados com esta remoção das tecnologias que se usam, por isso a identificação de intermediários para degradação dos produtos torna-se importante, assim como a avaliação da toxicidade das águas tratadas para determinar se o tratamento reduziu significativamente a toxicidade.

Em geral, os poluentes emergentes exibem baixa toxicidade, mas podem provocar toxicidade crónica com efeitos na reprodução, fisiologia e crescimento dos seres vivos. A alteração do comportamento sexual dos peixes, com redução da fertilidade, e a criação de estirpes de microorganismos resistentes aos fármacos, e altamente patogénicas, são dois dos efeitos mais conhecidos e documentados mundialmente [52].

Os fármacos não são uma realidade recente para o tratamento e prevenção de doenças, mas constata-se que este consumo tem atingido proporções muito elevadas nas últimas décadas, levando por isso uma preocupação com efeitos dos produtos farmacêuticos no ambiente [OCDE, 2013], o que agrava um número significativo de substâncias que surgem, (as emergentes) que têm efeitos ambientais ainda desconhecidos representando, desta forma, potenciais riscos para a saúde pública [53]. No capítulo a seguir dá-se ênfase ao já mencionado fármaco que é potencialmente conhecido como um dos poluentes com necessidade urgente de ser tratado, a carbamazepina (CBZ).

Na Tabela 2.2 apresenta-se um resumo das principais classes de poluentes orgânicos emergentes presentes no ambiente e respetivos exemplos das substâncias que os integram e foi adaptado de: [54].

Tabela 2.2- Principais classes e exemplos de poluentes orgânicos emergentes presentes no ambiente.

Classe	Exemplos dos compostos presentes
Produtos farmacêuticos	

Antibióticos	Amoxicilina, ciproflaxina, clortetraciclina, eritromicina, levofloxacina, lincomicina, trimetoprim, tetraciclina, sulfametoxazol.
Analgésicos e anti-inflamatórios	Acetoaminofeno, ácido acetilsalicílico, cetoprofeno, diclofenaco, fenoprofeno, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol
Antidislipídemicos	Atorvastatina, bezafibrato, fenofibrato, genfibrozil
Antiepiléticos	Carbamazepina, primidona
Drogas de uso psiquiátrico	Carbamazepina, diazepam, fluoxetina, paroxetina
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	Ácido clofibrico, ácido fenofibrico, benzafibrato
Contracetivos	Etinilestradiol, estradiol, desogestrel, mestranol
Produtos de higiene pessoal	
Fragâncias	Almíscares, macrocíclicos e policíclicos
Protetores solares	Benzofenonas, parabenos
Repelentes de insetos	N-dietiltoluamida
Antissépticos	Clorofeno, triclosano
Desreguladores endócrinos	
Retardantes de chama	Difenil éteres polibromados [PBDE]
Aditivos industriais	Ácido etilendiaminotetra-acético [EDTA], ácido

	nitriloacético [NTA]
Aditivos de gasolina	Metil-t-butil éter [MTBE]
Inibidores de corrosão	Benzotriazóis, benzotiazóis
Hormonas naturais	17 β -estradiol, progesterona, testosterona, estrona
Agrotóxicos	Atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno
Drogas	
Anfetaminas, cocaína, tetra-hidrocanabinol, 3,4- metilendioximetanfetamina [MDMA]	

2.1.2 Carbamazepina

A carbamazepina é a denominação comum internacional dada ao 5H-Dibenzo[*b,f*]azepina-5-carboxamida. Trata-se de uma substância química de origem sintética com a fórmula $C_{15}H_{12}N_2O$, sua massa molar é $236,27 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula estrutural como representada Figura 2.4 [55].

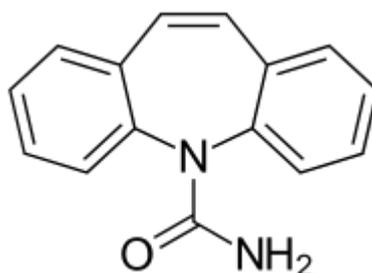


Figura 2.4 – Fórmula estrutural plana da carbamazepina.

A carbamazepina é um pó cristalino branco ou branco amarelo, inodoro e quase insolúvel em água, mas facilmente solúvel em cloreto de metileno, clorofórmio e metanol, levemente solúvel em acetona e em etanol e praticamente insolúvel em éter etílico, com a faixa de fusão que se estende de 189°C a 193°C [56].

Sua descoberta ocorreu em 1953 na Suíça pelo químico Walter Schindler, quando tentava encontrar um composto tricíclico com propriedades antipsicóticas com semelhanças a clorpromazina que havia sido introduzida no mercado naquela época [57]. Derivada do iminoestilbeno, a carbamazepina é proveniente da reação entre 5H-dibenzo[*b,f*]azepina (I) e

fosgénio, em meio de tolueno, seguida de amonólise do clorocarbonil, derivado intermediário (II) como mostra a Figura 2.5 [58].

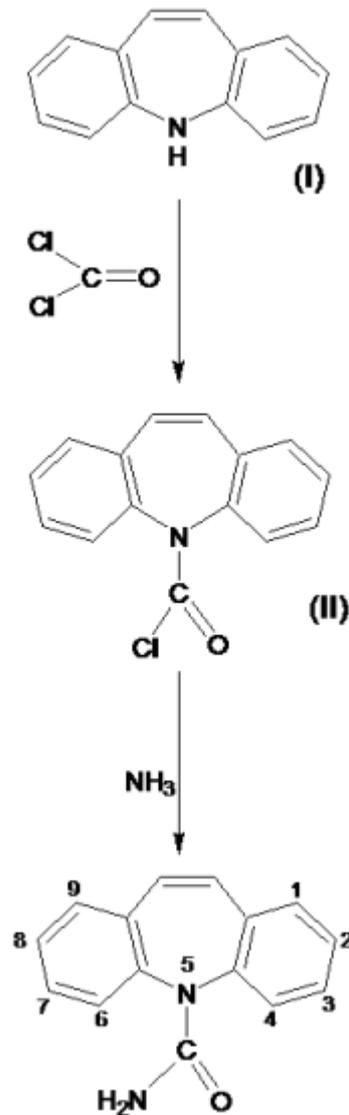


Figura 2.5 - Síntese da carbamazepina [58].

É como já mencionado, um fármaco anticonvulsivante usado para epilepsia e condições psiquiátricas. Esta atua como bloqueador de canais e modulador da atividade dos neurotransmissores [59]. As doses prescritas para a maioria dos pacientes variam entre 400 e 1200 mg dia⁻¹, resultando em níveis plasmáticos de CBZ de 4 a 12 µg ml⁻¹ [60]. Estima-se que o consumo global de CBZ seja próximo de 1014 toneladas por ano. Como um dos compostos farmacêuticos mais persistentes, foi encontrado em ambiente aquático com concentrações que variam de ngL⁻¹ a µgL⁻¹ [61]. A CBZ tem sido detetado em água potável (30 ngL⁻¹), água subterrânea (0,61 µgL⁻¹), água de superfície (3,1 µgL⁻¹) e efluentes da estação de tratamento de águas residuais

(6,3 μgL^{-1}), com vida média na água, estimada em 82 dias [61]. No entanto, apenas menos de 10 % da CBZ pode ser removida em estações de tratamento de águas residuais convencionais (ETAR), devido à sua baixa biodegradabilidade e adsorção forte no lodo. Pessoas submetidas a doses clínicas de CBZ durante a gestação podem desenvolver defeitos congênitos [62]. Os embriões de peixes em água contendo concentrações clínicas de CBZ perturbam sempre sua morfologia, expressão gênica e metabolismo [62]. E estudos indicam que as concentrações clínicas de CBZ podem prejudicar o desenvolvimento embrionário precoce.

Devido ao consumo constante e à baixa eficiência de remoção durante o tratamento de águas residuais, a CBZ é comumente detectada em efluentes de estações de tratamento de águas residuais [63, 64]. Baixos níveis (ng L^{-1}) de CBZ também foram relatados em rios e águas superficiais e mesmo em água potável [62]. Essas concentrações são 104-106 vezes mais baixas que as doses clínicas. A introdução de CBZ em solos agrícolas por meio de irrigação com águas residuais recuperadas resulta no acúmulo e absorção do solo pelas plantas [65]. Além disso, estudos recentes mostram que indivíduos saudáveis que consomem produtos irrigados com água contaminadas excretam CBZ na urina [66]. No entanto, atualmente, os riscos associados ao consumo de tais produtos são desconhecidos [67]. Também não está claro se os embriões expostos a concentrações ambientais relevantes de CBZ são afetados.

Vários estudos têm sido feitos para solucionar os problemas de águas poluídas por fármacos, entre eles a CBZ por processos de tratamentos que serão então descritas no capítulo a seguir [62].

2.1.3 Processos Convencionais de Tratamento de Águas Residuais

Tecnologias convencionais de tratamento de águas residuais envolvem uma combinação de processos e operações físicas, químicas e biológicas, com o objetivo de remover sólidos e matéria orgânica de águas residuais [68]. Os mesmos incluem coagulação, adsorção, floculação [69, 70] de lodo ativado, filtração direta [71] entre outros. A adsorção ou coagulação concentram apenas os poluentes presentes na água poluída, transferindo-os para outras fases [70, 72], de modo que os poluentes orgânicos não sejam completamente eliminados ou destruídos, sendo associados à produção de grandes quantidades de resíduos [73]. A eficiência da adsorção é normalmente limitada pela área de superfície ou sítios ativos, falta de seletividade e cinética de adsorção [74]. Mas estes processos têm em comum várias desvantagens, como: remoção incompleta, alto consumo de reagente químico, alto custo de tratamento, consumo de tempo e geração de

poluentes secundários tóxicos [70], e precisam de um tratamento subsequente.

Existem processos de filtração que consistem na remoção de sólidos suspensos, com a passagem da água residuária através de um meio granular (areia, carvão, terra diatomácea, carvão ativado granular) [75]. As partículas maiores são eventualmente removidas por esforço intercelular, mas as partículas menores devem ser transportadas para as superfícies dos meios, onde um mecanismo de fixação, ou seja, atração eletrostática, ligação química ou adsorção, retêm estas partículas [75]. Enquanto isso, esse processo não degrada o contaminante, antes pelo contrário, o contaminante é concentrado na fase sólida, gerando um novo resíduo [75].

Dada a falta de eficiência desejada, tempo, materiais e o custo dos mesmos urge a necessidade de se estudar novos processos e apostar nos mesmos de modos a que vise resolver as dificuldades existentes nos processos convencionais, e estes são descritos então no capítulo a seguir.

2.1.4 Processos Oxidativos Avançados

Das várias técnicas de tratamento de efluentes, estão os (POA) que têm como objetivo a descontaminação do ambiente através da geração de radicais hidroxilo que possuem um elevado potencial oxidativo e os mesmos oxidam uma variedade de substâncias orgânicas transformando-as em CO_2 e H_2O [76]. Estes têm provado ser inovadores [77], de baixo custo [69], ecologicamente corretos [78] e altamente eficientes [33], comparados a outras técnicas como carvão ativado e osmose reversa [30], trazendo essa tecnologia para a linha de frente da pesquisa nas últimas décadas [31, 79]. Vários trabalhos têm focado nos tipos de POA, como ozonização, oxidação de fenton, foto-fenton e fotocatalise [70, 80].

-Processo de ozonização

A ozonização é geralmente adotada para a desinfecção da água e nesta técnica boa parte do poluente é oxidado pelo radical hidroxilo que se forma na decomposição do ozono na água [81], e também possui um alto potencial como método de pré-tratamento [82]. O ozono, como o reagente oxidante mais poderoso, é capaz de degradar efetivamente vários compostos fenólicos, com a vantagem de que os produtos oxidados são geralmente menos tóxicos que os mesmos compostos [83]. Nos sistemas de oxidação usando ozono, é possível:

- 1- converter componentes inorgânicos em estágios de oxidação mais altos;
- 2- clivar compostos orgânicos dificilmente biodegradáveis;
- 3- matar bactérias;
- 4- destruir substâncias especialmente odoríferas, causadoras de sabor e corantes.

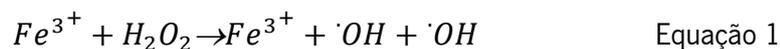
Com a ajuda da radiação UV, o efeito de ambos os agentes oxidantes, pode aumentar ainda mais pela formação de radicais [82].

O processo de ozonização consiste em etapas, a primeira das quais envolve a compressão do ar da atmosfera e a alimentação desse ar através de válvulas. As válvulas alternam para variar a pressão na câmara dos ciclos alternados de vácuo e pressão. O ar se decompõe para separar nitrogênio e oxigênio com o nitrogênio que se funde, deixando O_2 livre que vai para um tanque de oxigênio e é armazenado lá até ser necessário. O O_2 livre progride para um gerador de ozono, onde a corrente elétrica é usada para carregar o O_2 para reformar como moléculas carregadas de O_3 com eletricidade. O O_3 é então aplicado às águas residuais, onde desinfeta violentamente a água e se dissipa nela. As águas residuais são ainda submetidas ao tratamento tradicional da água, como filtração e cloração, com qualquer excesso de ozono reciclado na água de entrada

onde se junta ao sistema de água [84].

-Processo Foto-Fenton

O reagente de Fenton é conhecido há bastante tempo (descrito por Fenton no final do século XIX), o qual consiste na combinação de peróxido de hidrogénio e de iões ferrosos (H_2O_2/Fe^{2+}), mas só recentemente, após a descoberta da ação da luz UV na reação, agora então, chamada de Foto-Fenton, teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis [85]. Seu mecanismo reacional consiste, primeiramente, na decomposição de peróxido de hidrogénio em meio ácido na presença de iões ferrosos, levando à formação de radicais hidroxilo [86], a reação de Fenton, conforme mostrado abaixo [87].



Os iões Fe^{3+} sofrem fotólise, pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxilo.



O processo foto-Fenton tem se destacado entre os POA que utilizam a luz em sua reação, pois tem a vantagem de ser sensível à luz UV-visível, uma vez que as espécies foto-reativas deste processo absorvem luz em comprimentos de onda maiores do que 300 nm, possibilitando o aproveitamento da luz solar [88].

A Figura 2.6 ilustra a distribuição dos POA aplicados a degradação farmacêutica e fornece uma representação esquemática da distribuição dos POA aplicados para degradação farmacêutica, adaptado de [12].

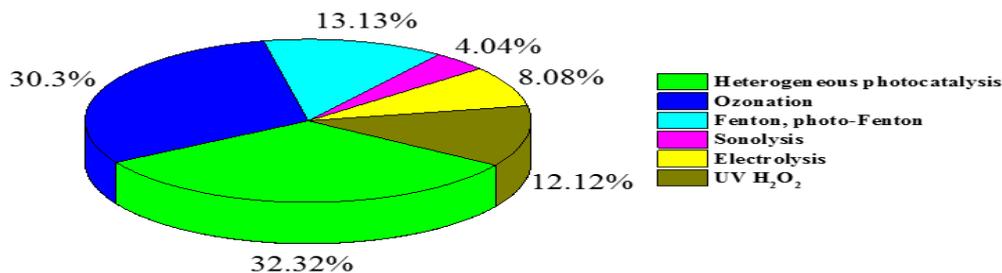


Figura 2.6- Distribuição dos POA aplicados à degradação farmacêutica.

Em comparação com outros POA que usam oxidantes como o peróxido de hidrogénio e o ozónio, a fotocatalise é defendida como sendo a mais eficiente, por não consumir produtos químicos oxidantes caros, pois o oxigénio atmosférico é usado como oxidante [70]. POA também são adequados para outras aplicações, como tratamento de água subterrânea, remediação de solo, condicionamento de lodo de águas residuais, produção de água ultrapura e compostos orgânicos voláteis, controle de odores, purificação de ar [89], resíduos perigosos, remediação, vidro autolimpante e cerâmica antibacteriana [90]. A Tabela 2.3 mostra POA com sua respetiva classificação.

Tabela 2.3 - Classificação de POA Adaptado de [7].

Homogénea	Heterogénea
Com ou sem fonte de luz	Com fonte de luz
Fotocatálise	Ozonização fotocatalítica
H ₂ O ₂ fotocatalise	Fotocatálise heterogénea
Fenton e Foto fenton	
O ₃ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂	
Ozonização catalítica	

2.1.5 Fotocatálise

Foi Plotnikow que pela primeira vez, em 1910 referiu-se a fotocatalise, isto é, para os processos catalíticos induzidos por radiação usando um fotocatalisador [91]. A partir desta altura desenvolveram-se trabalhos que têm comprovado a eficiência deste processo na decomposição de poluentes orgânicos e tratamento de efluentes usando diferentes fotocatalisadores em compostos como o dióxido de carbono e água [92].

A fotocatalise refere-se ao aumento da velocidade de fotoreações pela ação de um catalisador que é causada pela absorção de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho por compostos (catalisadores) que tenham a capacidade de produzir radicais livres como o radical hidroxilo OH \cdot no método denominado processo oxidativo avançado (POA), ou pela absorção de radiação por um semicondutor formando par eletrão (e $^{-}$) lacuna (h $^{+}$) em sua estrutura eletrónica. A fotocatalise é entre os vários processos de oxidação o mais usado para degradar poluentes orgânicos e a que capta grande atenção a comunidade científica [93] pelo facto de usar apenas a radiação ultravioleta ou visível com o fotocatalisador [94] sendo entretanto uma simples e eficaz técnica em relação as demais. A fotocatalise é um dos POA que são processos que envolvem a oxidação de compostos através da sua reação com radicais livres, como o hidroxilo, resultando na degradação de poluentes [95].

Existem dois processos fotocatalíticos principais, heterogéneos e homogéneos. O processo homogéneo apresenta boa atividade catalítica com alta seletividade, uma vez que tanto o catalisador quanto os reagentes estão na mesma fase [96]. No entanto, é difícil separar ainda mais o catalisador, em comparação com o processo de fotocatalise heterogéneo [97]. Na fotocatalise heterogénea (descoberta inicialmente por Fujishima e Honda em 1972, na separação foto-induzida da água) [90, 95], os catalisadores e os reagentes estão em fases diferentes [97]. Os reagentes são absorvidos na superfície do fotocatalisador e além disso, demonstrou ser um método simples e eficaz para o tratamento de águas residuais [79, 98], pelo facto de ser uma técnica adaptável e económica para a degradação de vários contaminantes orgânicos [30, 79]. Apresenta-se então alguns dos materiais mais usados como catalisadores na Tabela 2.4.

Tabela 2.4- Materiais fotocatalíticos principalmente testados.

Material	Referencia
----------	------------

TiO ₂	[7, 99]
ZnO	[7, 30]
CdS	[5, 10, 35]
GaP	[33, 100]
ZnS	[10, 12]
Nb ₂ O ₃	[11]
SnO ₂	[10, 11, 13]
MoS ₂	[14]
SrTiO ₃	[35]
CeO ₂	[98]
CuO	[36]
CaO	[36]
WO ₃	[11, 13, 29]
ZrO ₂	[14]
Al ₂ O ₃	[100]
Fe ₂ O ₃	[11, 30]

Fotocatalisadores são definidos como materiais que decompõem substâncias nocivas quando expostos a radiação ultra-violeta ou sob radiação visível [32]. Apesar da sua eficácia, os fotocatalisadores à base de titânio têm limitações em termos de eficiências devido ao seu hiato energético que apenas absorve fótons na zona dos UV [31, 101]. De facto, a banda de energia de titânio não se ajusta à distribuição do espectro solar. Diversas soluções materiais têm sido desenvolvidas para resolver esse problema e o uso de diversos dopantes têm sido uma das estratégias mais utilizadas pelos pesquisadores para modificar o hiato energético [101]. Por outro lado, tem sido observado que a atividade fotocatalítica dos materiais também depende das suas propriedades físicas como área específica, cristalinidade, estrutura do cristal, etc. Isto é devido a diferentes etapas como: absorção de fótons para formar o par elétron/lacuna, separação das cargas, migração das cargas fotogeradas e a reação química superficial, que estão envolvidas numa reação fotocatalítica [102].

A fotocatalise também é uma solução potencial para a mitigação de CO₂. De facto, a fotoredução de CO₂ formando metanol na superfície das partículas semicondutoras havia sido descrita há várias décadas [5]. Baixa eficiência e alto custo de capital são grandes desafios.

Existem inúmeros requisitos para qualquer fotocatalisador de semicondutores fornecer uma solução econômica e eficiente tais como:

- a. Estabilidade em uma ampla gama de condições;
- b. Banda baixa (E_g) e seu comprimento de onda limiar: $\lambda (\mu\text{m}) = 1,24 / E_g (\text{eV})$;
- c. Alto coeficiente de absorção α definindo a extinção da luz usando a equação 3 [103].

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{Equação 3}$$

Por exemplo, um material com $\alpha = 230000 \text{ cm}^{-1}$ a um determinado comprimento de onda λ significa que 90 % da luz incidente é absorvida após atravessar 100 nm do material semiconductor neste comprimento de onda;

- d. Alinhamento das bandas de condução e valência com estados de oxidação e redução dos reagentes catalisados;
- e. Taxas de oxidação e redução devem ser semelhantes; observe que a oxidação orgânica por furos de banda de valência ocorre em uma taxa muito mais rápida do que a redução de oxigênio por elétrons de banda de condução.

Para otimizar a absorção de luz, o hiato energético (*band-gap*), há necessidade de dopar o TiO_2 . O tamanho das nanopartículas (NPs) e a estrutura da composição também são parâmetros críticos na fotocatalise. Entre os polimorfos do TiO_2 , a fase anatase mostra o efeito fotocatalítico mais eficaz. O efeito dos fotocatalisadores é explicado pela decomposição fotocatalítica de manchas superficiais, que ocorre em revestimentos fotocatalíticos autolimpantes. Devido ao seu poder altamente oxidante e redutor, o fotocatalisador é empregado para a decomposição de manchas orgânicas, eliminação de maus odores, decomposição de óxido de nitrogênio (NO_x), antibactérias e assim por diante [104].

A Figura 2.7 apresenta o número de publicações fotocatalíticas que têm sido feitas ao longo dos anos e sua crescente evolução.

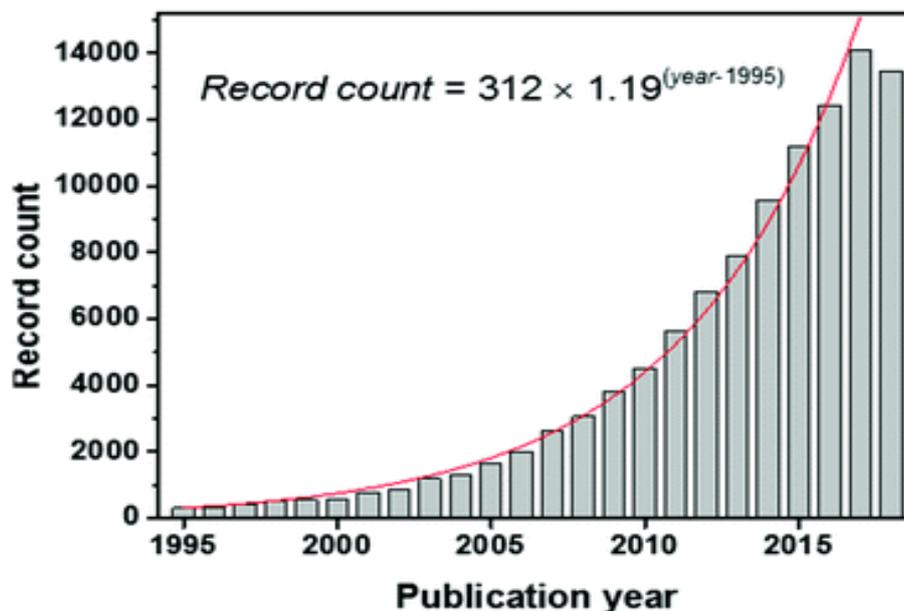


Figura 2.7- Publicações recordes em estudos fotocatalíticos feitos desde 1995 a 2018 [105].

Para processos fotocatalíticos existem mecanismos que tornam este fenómeno uma realidade, descrevem-se de seguida os mesmos no subcapítulo a baixo.

2.1.6 Mecanismo de Fotocatálise

Este processo tem o seu início quando um semicondutor, ou fotocatalisador é irradiado com energia igual ou superior ao seu hiato energético e a energia é absorvida por um eletrão (e) da banda de valência que transita para a banda de condução deixando uma lacuna de carga positiva (h^+) na banda de valência, e ao recombinar-se o par eletrão-lacuna, liberta-se radiação em forma de calor e cada um deles desencadeia reações de oxidação-redução ou seja, este processo consiste na geração de eletrões na banda de condução e lacunas na banda de valência do semicondutor, pois, os eletrões da faixa de valência de baixa energia absorverão a energia do fóton da fonte de luz e passaram para a banda de condução de alta energia [98] (excitação eletrónica). As espécies carregadas geram espécies de oxigénio ativadas, como $OH\cdot$ (hidroxilo) e O_2^- (superóxido), hidroperoxila (HO_2) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), para a degradação do poluente alvo [77]. Os eletrões migrarão então para a superfície e gerarão a reação fotocatalítica, onde os eletrões livres reagem com o oxigénio para produzir O_2^- , enquanto as lacunas reagem com a água hidroxilo ($OH\cdot$) para produzir radicais hidroxilo. De facto, os processos de migração de lacunas e eletrões para os fenómenos de superfície são controlados pelo modo de ação do par de eletrões-lacunas fotogerados, porque embora sejam essencialmente processos diferentes, eles podem e realmente ocorrem ao lado da superfície do TiO_2 .

A Figura 2.8 ilustra o mecanismo de formação dos pares de elétrons e lacunas quando a partícula de TiO₂ é irradiada [30].

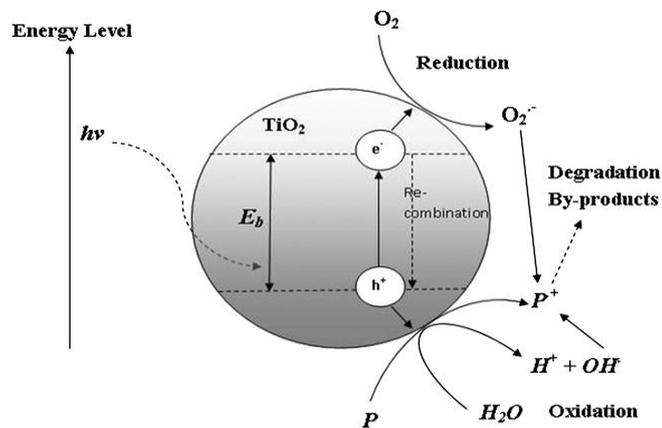


Figura 2.8- Mecanismo de formação induzida por fótons do par elétron-lacuna em uma partícula de TiO₂ com a presença de poluente da água.

Os radicais h⁺ e OH[•], adsorvidos ou em solução, são capazes de oxidar quase todos os compostos orgânicos em CO₂ e H₂O. Além disso, os radicais OH[•] são os principais responsáveis pela inativação de bactérias, considerando que esses radicais atuam como agentes de oxidação não seletivos para a degradação dos compostos orgânicos. O mecanismo deste processo consiste em uma série de reações oxidativas redutoras de cadeia como se pode ver nas equações a baixo, adaptado de [74, 77].

Foto excitação :



Aprisionamento do transportador de carga e:



Aprisionamento do transportador de carga h⁺:

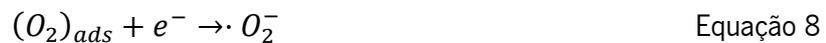


Recombinação elétron lacuna:



O e_{TR} e h^+_{TR} representam o elétron da faixa de valência aprisionada na superfície e o orifício da banda de condução, portanto e_{TR} são redutores muito poderosos e h^+_{TR} são oxidantes muito potentes, dependendo do tipo de catalisadores e condições de oxidação [14]. A excitação de fótons origina uma banda de valência vazia (não preenchida) e, assim, gera um par de elétrons-lacunas (e/h^+) (Eq. 4 a 6). Na literatura, é mencionado que estes portadores aprisionados são geralmente ligados à superfície do TiO_2 e não se recombinam imediatamente após a excitação dos fótons. Por sua vez o elétron fotoexcitado se recombina com a lacuna da banda de valência em nanossegundos com dissipação simultânea de energia térmica [79] (Eq. 7), (causada pela absorção de fótons com energia menor do que os comprimentos de ondas mais longos). Por sua vez, a presença de captadores de elétrons é de extrema importância para prolongar a recombinação e o sucesso do funcionamento da fotocatalise. Ocorre acúmulo de elétrons na banda de condução, causando aumento na taxa de recombinação de e^- e h^+ , quando o processo de redução de oxigênio e a oxidação de poluentes não progridem simultaneamente.

Varrimento dos e^- protonados:



As equações 8 e 9 descrevem como a presença de oxigênio impede a recombinação do par de elétrons-lacunas, permitindo assim a formação de radicais superóxido (O_2^-) [77]. Em geral, a lacuna positiva reage com a superfície dos grupos OH^- nas nanopartículas de TiO_2 , a fim de produzir radicais hidroxilo adsorvidos na superfície ($\text{OH}^{\cdot}_{\text{ads}}$).

Oxidação de hidroxilos:



Protonação dos superóxidos:



Varrimento dos e:



Formação de H₂O₂:

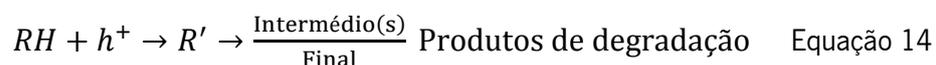


Fotodegradação por OH·:



A protonação do radical O₂· pode ocorrer para formar o radical hidropoxila (HO₂) e, subsequentemente, H₂O₂ (Eq. 10 a 12), enquanto que o radical HO₂ formado tem propriedades de limpeza e, portanto, a coexistência desses radicais podem prolongar duplamente o tempo de recombinação do h⁺_{TR} na reação de lacunas da fotocatalise.

Foto-lacunas diretas:



Então as lacunas geradas e o radical OH· podem intervir na degradação de poluentes orgânicos equação 13 e 14. Durante o processo de oxidação na fotocatalise, os compostos orgânicos são oxidados em água e CO₂, não deixando resíduos para descarte [31, 96], equação 15.

Compostos orgânicos intermediários:



Estes agentes altamente reativos são muito importantes na reação fotocatalítica na

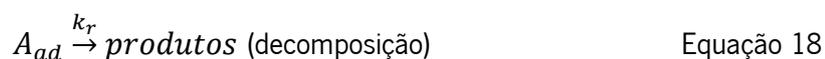
degradação de poluentes orgânicos [106].

A eficiência da atividade fotocatalítica aumenta com a diminuição do tamanho das partículas de TiO_2 , especialmente abaixo de 10 nm [79]. De facto, partículas com diâmetros entre 5 e 50 nm são amplamente utilizadas devido a sua maior área de superfície e, portanto, locais mais ativos que aumentam a eficiência para a fotogeração de pares de eletrões-lacunas [89]. O poder oxidante das lacunas produzidas nas partículas semicondutoras aumenta com a diminuição do tamanho das partículas [107]. No entanto, partículas com altas áreas de superfície geralmente apresentam grandes quantidades de defeitos cristalinos, o que favorece a recombinação de eletrões e lacunas [106]. Considerando a redução do tamanho das partículas, algumas modificações eletrónicas do TiO_2 podem ocorrer, resultando em um aumento das atividades de eletrões e lacunas.

No que diz respeito ao processo fotocatalítico, está bem documentado que, à medida que a concentração do poluente alvo aumenta, um número aumentado de moléculas do composto é adsorvido na superfície do fotocatalisador. Portanto, a necessidade de espécies reativas (OH e O_2^-) para a degradação do poluente também aumenta, mas a formação das espécies reativas necessárias na superfície do fotocatalisador permanece constante para uma dada intensidade de luz, quantidade fotocatalítica e duração da irradiação [14]. Consequentemente, a taxa de degradação do poluente diminui à medida que a concentração do poluente aumenta e, portanto, os radicais $\text{OH}\cdot$ produzidos são insuficientes para altas concentrações de poluentes. Desse modo, a difusão lenta dos intermediários gerados a partir da superfície do fotocatalisador pode resultar na desativação de sítios ativos do fotocatalisador e levando a uma redução na taxa de degradação. Por outro lado, em baixa concentração, o número de sítios fotocatalíticos não será uma limitação, e a taxa de degradação é proporcional à concentração, de acordo com a cinética aparente de primeira ordem [14].

A cinética envolvida nas reações fotocatalíticas, é um modelo proposto em 1916 por Irving Langmuir e descreve a adsorção como um processo onde a substancia adsorvida se comporta como um gás ideal em condições isotérmicas que é adsorvido por uma superfície sólida, Langmuir assume que o reagente A e a superfície S originam um composto adsorvido A_{ad} , com constante de equilíbrio K_{eq} [108]. A série de reações proposta pelo modelo clássico de Langmuir-Hinshelwood, tem uma aproximação de ordem zero ou de primeira ordem [109].





O modelo é descrito pela equação 19 [109]:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_r \theta \quad \text{Equação 19}$$

Na equação, r é a taxa de reação, $[A]$ a concentração de reagente, k_r a constante de velocidade da reação, e θ a fração da superfície ocupada pelo reagente, que é definida da seguinte forma:

$$\theta = \frac{k_1[A]}{k_1[A] + k_{-1} + k_r} \quad \text{Equação 20}$$

Assumindo um equilíbrio constante de adsorção, obtemos [109]:

$$r = \frac{k_r K_L [A]}{1 + K_L [A]} \quad \text{Equação 21}$$

K_L é a constante de adsorção de Langmuir e pode ser escrita na forma [109]:

$$K_L = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{Equação 22}$$

Deste modelo podem ocorrer simplificações baseadas na concentração do reagente presente na superfície do adsorvente, isto é, se a concentração de A for muito elevada, assume-se que toda a superfície do catalisador estará saturada e que a fração de superfície ocupada, θ , estará próxima de 1. Deste modo, a taxa de reação, r , simplificar-se-á para:

$$r \cong k_r, \text{ quando } \theta \rightarrow 1 \quad \text{Equação 23}$$

Isto indica que estamos na presença de uma reação de ordem zero com uma taxa de reação independente da concentração do reagente. Se a concentração de reagente for muito baixa, então a constante de velocidade da reação de adsorção, k_1 , será muito menor que 1, e por sua vez:

$$K_L = \frac{k_1}{k_{-1}} \ll 1, \text{ quando } k_1 \ll 1 \quad \text{Equação 24}$$

Para a taxa de reação r temos ainda que:

$$r \cong k_r K_L [A], \text{ quando } K_L \text{ e } \theta \rightarrow 0 \quad \text{Equação 25}$$

Isto significa que estamos na presença de uma reação de primeira ordem, e através da integração da equação 23 e da equação 25, obtêm-se equações da concentração de reagente em função do tempo para os dois limites já apresentados [69].

$$A = A_0 - k_r t, \text{ para concentrações de reagente baixas} \quad \text{Equação 26}$$

$$A = A_0 e^{-kt}, \text{ para concentrações de reagente elevadas} \quad \text{Equação 27}$$

Apesar de ser usado para descrever o processo heterogêneo de fotocatalise, este modelo é apenas uma aproximação uma vez que deixa passar vários passos importantes deste processo, como a formação de pares elétron-lacuna e a sua recombinação, o aprisionamento de lacunas em estados de superfície, a redução de oxigênio dissolvido na água pelos elétrons fotogerados e a oxidação de matéria orgânica pelas lacunas [110].

As expressões só são válidas para o caso em que o reagente é adsorvido na superfície do catalisador, uma vez que resultam de aproximações baseadas na concentração de reagente que é adsorvido pela superfície [111].

Outro parâmetro importante para o processo fotocatalítico é a intensidade da luz incidente, porque a taxa de geração de fotoelétrons e foto-feixes e, conseqüentemente, as concentrações dos pares de elétrons-lacunas dependem diretamente dela [107]. Assim, a intensidade de radiação também é um parâmetro crítico para fornecer a cada um dos sítios ativos do TiO_2 , energia suficiente dos fotões [74]. A taxa de reação fotocatalítica também depende do pH da solução, que influencia as interações eletrostáticas entre partículas de TiO_2 carregadas e poluentes. O pH pode influenciar a carga superficial do catalisador, hidrofobicidade, carga líquida do poluente, os modos de adsorção do catalisador e a quantidade de OH produzido [102], que

são fatores muito importantes para uma boa atividade fotocatalítica. Este assunto é muito importante para as reações fotocatalíticas, porque estas reações ocorrem na superfície, e as interações eletrostáticas afetam os processos de adsorção. Como o TiO_2 em contato com um meio aquoso exibe um comportamento anfótero (óxido ou hidróxido que pode reagir tanto como ácido quanto como base [112]), graças à sua principal funcionalidade de superfície anfotérica, a fração titânica (Ti-OH), quando variado o seu pH afeta a adsorção e reações fotocatalíticas [107]. A temperatura também é um fator que pode influenciar a taxa de reação do processo fotocatalítico [77] devido ao aumento da frequência de colisões de moléculas em solução [107].

A concentração do catalisador também desempenha um papel fundamental no processo fotocatalítico. Para cada poluente, a proporção de catalisador deve ser estudada e otimizada. Outros trabalhos mostram que a taxa fotocatalítica inicialmente aumenta com a carga do fotocatalisador e, em seguida, diminui em altas doses por causa da dispersão da luz e efeitos de triagem [14]. Uma tendência de aglomeração também aumenta em altas concentrações, originando uma redução na área de superfície disponível para absorção de luz, e uma consequente diminuição na taxa de degradação fotocatalítica.

2.1.7 Materiais Fotocatalíticos

Nos últimos anos, a fotocatalise de semicondutores tem sido uma das tecnologias mais promissoras na degradação de fármacos águas poluídas e outros poluentes; este representa uma maneira fácil de utilizar a energia da radiação solar e radiação UV artificial. Portanto está abundantemente disponível em todo o mundo. As potenciais aplicações da fotocatalise fazem-se principalmente nos seguintes campos: (i) fotólise da água para produzir hidrogénio [113]; (ii) fotodecomposição ou foto-oxidação de substâncias perigosas; (iii) fotossíntese artificial; (iv) super-hidrofilicidade fotoinduzida; (v) conversão fotoeletroquímica, entre outras [114].

São conhecidos atualmente vários materiais fotocatalisadores, entre os quais apresentam-se na Tabela 2.5 os mais comuns relatados em várias literaturas para remediações ambientais.

Tabela 2.5- Fotocatalisadores mais utilizados em processos fotocatalíticos como remediadores ambientais.

Fotocatalisador	Referência
Dióxido de Titânio - TiO_2	[115, 116]
Óxido de Zinco - ZnO	[117]
Dióxido de Estanho - SnO_2	[118]
Sulfeto de Cádmio - CdS	[119]
Sulfeto de Zinco - ZnS	[120]
Dissulfeto de Molibdênio - MoS_2	[121]
Óxido de Cobre - Cu_2O	[122]
Trióxido de Tungstênio - W	[123]
Perovskites	[124]
Óxido de Ferro - Fe_2O_3	[125]

Das várias pesquisas que tem sido realizada sobre a fotocatalise usa-se principalmente o TiO_2 como catalisador.

Um dos principais fatores para o uso do TiO_2 como catalisador é o seu desempenho

fotocatalítico e sua forma cristalina [112]. O TiO_2 tem três fases cristalinas mais comuns, anatase, rutilo e brookite [126, 127]. Anatase e rutilo são os mais ativos para a degradação fotocatalítica [128]. Embora o rutilo seja a fase mais estável, enquanto a brookite é a forma mais rara devido à sua instabilidade em termos de entalpia de formação ou seja, é uma fase metaestável [129]. A anatase e o rutilo contêm configurações octaédricas, podendo ser descritas como um átomo de Ti rodeado por seis átomos de oxigênio diferindo apenas nas distorções e disposições do octaedro. No rutilo cada octaedro está em contacto com dez octaedros na vizinhança e na anatase cada octaedro está em contacto com oito octaedros na vizinhança como mostra a Figura 2.9. A anatase é a forma alotrópica do TiO_2 mais importante para o processo fotocatalítico dado ter uma maior densidade de estados na banda de valência, potencial de transição inter-banda. Adicionalmente, a síntese de nanopartículas de anatase têm normalmente elevada área superficial específica, alta densidade de sítios ativos, estabilidade química numa ampla faixa de pH, fotoestável e biológica e quimicamente inerte, potenciando o efeito fotocatalítico [31].

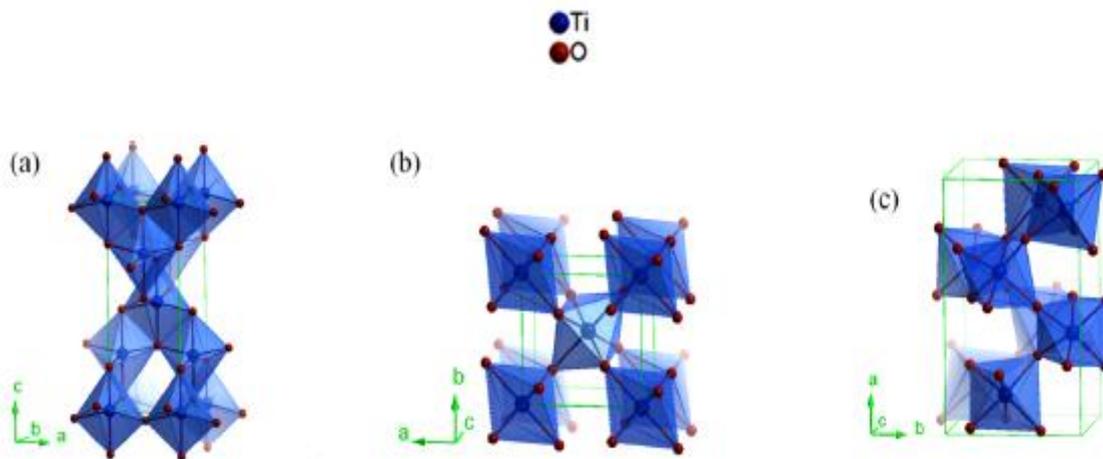


Figura 2.9- Diferentes fases cristalinas da estrutura do TiO_2 : a) anatase, b) rutilo e c) brookite.

A fase cristalina do rutilo TiO_2 (hiato direto) tem uma energia ou hiato energético menor (3,0 eV), em comparação com os 3,2 eV da anatase TiO_2 (hiato indireto) [74, 130]. Foi relatado que a anatase é mais ativo como fotocatalisador do que o rutilo, uma vez que o TiO_2 na fase anatase pode ser preparado com áreas superficiais maiores do que na fase rutilica [131].

Atenção tem sido dada na compreensão dos princípios fundamentais de funcionamento, para aumentar a eficiência fotocatalítica e ampliar o escopo ou finalidades das aplicações.

O TiO_2 exibe atividade fotocatalítica sob luz UV ($\lambda < 387 \text{ nm}$), cuja energia excede o hiato

energético, resultando em aplicações práticas limitadas [132, 133]. Portanto, a exploração de fotocatalisadores acionados por luz visível é indispensável para a aplicação prática do sistema fotocatalítico. Adicionalmente, a estabilidade e o custo desses materiais também devem ser cuidadosamente considerados. É, portanto, um desafio de grande importância identificar e desenvolver materiais semicondutores que sejam mais eficientes, e estáveis.

Atualmente tem havido, maior interesse na pesquisa de cristais semicondutores com morfologias, tais como nanobastões, nanopartículas, nanotubos e micro/nanoesferas, que foram fabricados com sucesso e fornecem grandes percentagens [133]. A modificação apropriada da superfície é frequentemente necessária para facilitar a fotocatalise [134]. Apesar de importantes indicações ou referências, os mecanismos envolvidos na fotocatalise ainda não são conhecidos em detalhes. Cumprir esse objetivo requer a ajuda de investigações teóricas, como cálculos de estrutura eletrônica e simulações dinâmicas moleculares. De facto, o estudo teórico da fotocatalise progrediu rapidamente ao longo do trabalho experimental.

2.1.8 Técnicas de Produção de nano Materiais Fotocatalíticos

Estudos prévios mostraram que diferentes morfologias (0D, 1D e 2D) de fotocatalisador pode resultar em diferentes propriedades fotocatalíticas [135, 136]. Esta diversidade pode ser alcançada por uma ampla variedade de métodos de síntese de dióxido de titânio. O tamanho, a morfologia e a composição do dióxido de titânio podem ser controladas por diferentes parâmetros, tais como concentração de precursor de titânio, pH, temperatura, duração de tratamento e as espécies químicas utilizadas.

- Técnicas de síntese de nanoestruturas de TiO_2 do tipo 0D

Nanoestruturas 0D dizem respeito a queles com formas esféricas como nanopartículas. Estas partículas esféricas têm uma grande área de superfície específica que lhes dá um forte interesse para aplicações fotocatalíticas, uma vez que as fotorreações ocorrem na superfície do fotocatalisador. Várias técnicas de síntese são utilizadas para elaborar nanopartículas de TiO_2 como processo solvotérmico, métodos hidrotérmicos e técnica de eletrodeposição [137].

Os métodos Solvotérmicos constituem uma síntese para o crescimento de monocristais a partir de uma solução não-aquoso em autoclave a alta temperatura e alta pressão. Nas sínteses realizadas com este método há controlo da morfologia, da cristalinidade e da monodispersão de

nanopartículas. Numerosas sínteses de nanopartículas de TiO_2 têm sido realizadas por via solvotérmica, com ou sem surfactante.

- Técnica de eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição também é envolvida para sintetizar nanopartículas de TiO_2 [138]. No processo de eletrodeposição, uma corrente elétrica é aplicada entre um metal eletrodo (contra-eletrodo) e o substrato (eletrodo de trabalho), através de um eletrólito, solução contendo os íons metálicos. Este processo leva a uma transferência de elétrons entre o substrato e as espécies iônicas (reações redox) que resultam na deposição de átomos no substrato. Vários parâmetros afetam a espessura da deposição e uniformidade, como densidade de corrente, tempo de deposição, agitação dos eletrólitos, composição do eletrólito e tipo de polarização (contínuo, pulsado). Jiang usou no seu artigo uma técnica de eletro-deposição para a deposição de nanopartículas de TiO_2 em carbono, multi-paredes matrizes de nanotubos que atuam como substrato [133]. Nesta técnica a temperatura da reação, tempo e pH foram ajustados a fim de controlar o tamanho e a morfologia das nanopartículas de TiO_2 . Recentemente, as nanopartículas de Ag foram carregados com sucesso em matrizes de nanotubos de TiO_2 usando uma eletrodeposição simples pelo método de matrizes de nanotubos de TiO_2 e uma folha de Ti imersas em uma eletrolítica solução rica em íons de Ag com uma fonte de alimentação de 3 V e um tempo de deposição de 1 minuto [139]. Nestes trabalhos concluíram que as nanopartículas de Ag promovem a migração do portador de carga no TiO_2 . Como resultado, o CO_2 fotocatalítico teve um desempenho de redução sob luz visível das matrizes de nanotubos de TiO_2 muito melhorado por deposição de nanopartículas de Ag em comparação com matrizes de nanotubos de TiO_2 puro. Vários estudos foram dedicados à síntese de nanomateriais por técnica de eletrodeposição devido ao seu baixo custo e característica de baixa temperatura. Apesar destas vantagens, esta técnica tem algumas limitações, como baixas taxas de deposição e substratos utilizáveis limitados. Nanopartículas de materiais à base de TiO_2 também são sintetizadas por métodos hidrotermais e eles mostram um aumento na atividade fotocatalítica a luz visível em comparação com puro TiO_2 como Fe- TiO_2 , Co / Cu- TiO_2 e S- TiO_2 [140].

- Técnicas de síntese de nanoestruturas 1D TiO₂

Nos últimos anos, muita atenção tem sido dedicada ao TiO₂ unidimensional. Nanoestruturas como: nanofibras, nanobastões e nanotubos também têm aplicações fotocatalítica devido às suas morfologias específicas únicas e boas propriedades fotocatalíticas tal como grande área de superfície específica. Entre vários métodos de fabricação usados para a síntese 1D, introduziremos as técnicas mais comuns: eletrofição, hidrotermal, anodização eletroquímica, modelos assistidos e métodos sol-gel [135, 136].

- Electrospinning

Electrospinning é uma técnica versátil e de baixo custo para a produção de nanofibras multifuncionais de vários polímeros, compósitos, sol-géis, cerâmicas etc. O princípio básico desta técnica baseia-se em gerar o movimento direto da carga molecular através da aplicação de uma alta tensão para fornecer a ejeção de um jato líquido viscoso. A instalação de eletrofição consiste em três componentes principais; (1) alta tensão na fonte de alimentação, (2) bomba de seringa e (3) coletor [135, 136].

Nanofibras compostas e co-dopadas à base de TiO₂ foram elaboradas por eletrofição, grafeno-TiO₂, BN-TiO₂, ZnO/TiO₂, CuO/TiO₂ e Ag/TiO₂. Os desempenhos destes compósitos e materiais co-dopados para aplicação fotocatalítica mostraram melhoria significativa em comparação com nanofibras de TiO₂ puro. A *electrospinning* tem potencial para produção industrial, embora possa não ser adequado para produção em massa, devido aos grandes desvios padrão no diâmetro das nanofibras, e o tapete de fibra ser restrito na presença de pérolas de polímero [135, 136].

- Método de anodização eletroquímica

O método de anodização eletroquímica pode ser empregado para fabricar 1D TiO₂. Nanoestruturas usando uma das três configurações de eletrodos: um eletrodo de trabalho, um contador eletrodo e um eletrodo de referência em um eletrólito aquoso. Esta técnica de baixo custo permite a formação de matrizes de nanotubos e nanobastões de TiO₂ altamente ordenados e orientados. Trabalhos recentes, relatam o fabrico de matrizes de nanotubos de TiO₂ altamente ordenada e anodização eletroquímica [141]. Nestes trabalhos as lâminas de titânio (Ti) foram limpas em etanol e, em seguida, eletroquimicamente anodizadas em solução de etilenoglicol em temperatura ambiente por 6 horas com uma voltagem de 30 V. As nanopartículas de Ag são

carregadas em matrizes de nanotubos de TiO_2 via eletroquímica deposição. Após a lavagem, os nanotubos são recozidos a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas [141].

- Método assistido por modelo

Nanoestrutura de óxido de titânio 1D pode ser elaborada pelo método assistido por modelo. Esta técnica é geralmente usada para sintetizar arranjos alinhados de nanotubos e nanobastões de TiO_2 . O método assistido por modelo é dividido em duas etapas. O primeiro é baseado em uma anódica oxidação de alumínio para obter uma membrana muito porosa (ZnO e sílica também podem ser usados como modelos). O segundo passo consiste em usar essa membrana como molde para depositar TiO_2 em tubos dentro dos poros. Por exemplo, a deposição de TiO_2 pode ser feita por camada atômica [135, 136].

- Método sol-gel

O processo Sol-gel também tem sido usado para obter nanoestruturas de TiO_2 1D, como nanobastões, nanotubos e nanofios. Sol-gel é uma técnica simples, uma vez que pode ser realizada a baixa temperatura. A reação pode ser acelerada por adição de um catalisador ácido (HCl) ou básico (NaOH) para que o TiO_2 tenha alta pureza e alta homogeneidade. Sol-gel é um método versátil, permite um melhor controle da estrutura como porosidade e tamanho de partícula. Esta técnica garante uma melhor homogeneidade e uma alta pureza devido à mistura a um nível molecular. Outra vantagem para esta técnica é o consumo de pouca energia, não há necessidade de atingir a temperatura de fusão, já que a rede (estrutura) pode ser alcançada a temperaturas relativamente baixas [135, 136].

- Métodos hidrotermais

A técnica hidrotermal é geralmente realizada em um vaso de aço inoxidável, esta técnica é a mais comumente usado para elaboração de nanoestrutura 1D [135, 136]. Envolve o crescimento de materiais a partir de soluções aquosas a alta temperatura (acima do ponto de ebulição da água) que produz alta pressão. O método hidrotérmico baseia-se na mistura do reagente com o precursor a ser injetado no solvente que desempenha um duplo papel: acelera a dissolução do precursor, bem como a taxa de reação entre o precursor e o reagente com a pressão e temperatura aumentando. Além disso, essa estrutura promove a decomposição de poluentes orgânicos devido à fácil difusão de poluentes nos nanotubos de TiO_2 . Relatam-se que as diferentes

nanoestruturas 1D elaboradas por métodos hidrotérmicos como nanotubos, nanobastões, nanofios e nanofitas, como tendo morfologia e comprimento de nanotubos afetando o desempenho fotocatalítico do TiO_2 . A específica infra-estrutura de matrizes de nanotubos promove a reação fotocatalítica que melhora a atividade fotocatalítica e além disso, essa estrutura promove a decomposição de poluentes orgânicos devido à fácil difusão de poluentes nos nanotubos de TiO_2 . Apesar das vantagens da técnica hidrotérmica como o custo e seus benefícios, baixo consumo de energia, equipamento simples, homogeneidade química e alta dispersibilidade, o método hidrotérmico apresenta algumas desvantagens, como duração do tempo de reação e produzindo tamanhos de partículas não uniformes de amostras [135, 136].

2.1.9 Aplicações Fotocatalíticas

A fotocatalise tem aplicações na degradação de poluentes onde há poluição da água por alguns produtos químicos industriais [142], farmacêuticos e agrícolas que constitui uma fonte de degradação ambiental [143]. Poluentes orgânicos e inorgânicos são identificados em efluentes industriais, como corantes, metais pesados e produtos farmacêuticos, no entanto a degradação dos produtos farmacêuticos foi aqui discutido pelo processo fotocatalítico. Aplica-se ainda em compostos orgânicos pelo facto de a indústria têxtil que usa grande volume de água libertar grande número de orgânicos que têm propriedades tóxicas, persistência no ambiente com moléculas resistentes a degradação biológica natural, bioacumulação onde moléculas acumulam tecidos vivos e com tendências das mesmas se moverem a grandes distâncias contaminando zonas diferentes [144].

A fotocatalise aplica-se na remoção de bactérias para desinfetar a água [145]. Aplica-se também em remoção de metais pesados, onde se aplica a fotocatalise heterogénia com bastante frequência, estes metais pesados são encontrados em água (mercúrio Hg, cromo Cr, chumbo Pb, arsénio As, níquel Ni cobre Cu) [146].

Aplica-se ainda na destruição de poluentes orgânicos tais como álcoois, ácidos carboxílicos aromáticos clorados, produtos inofensivos como o dióxido de carbono ácidos minerais simples, herbicidas e pesticidas que podem contaminar a água, como também a triclorofenoxiacético, triclorofenol e herbicidas S-triazina que podem ser mineralizados em subprodutos não tóxicos [145].

Aplica-se em autolimpeza, isto é em azulejos exteriores, cozinhas e casas de banho, mobiliário interior, superfícies plásticas, alumínio tapume, pedra de construção e persianas. Possui uma ampla gama de aplicações, como capacitores, pigmentos, materiais antimicrobianos, superfícies com propriedades de auto-desinfecção e dispositivos de auto-esterilização, implantes médicos, biossensores. destruição de células tumorais no tratamento do câncer, aplicações energéticas, como células solares de filme fino, dispositivos de limpeza de ar, sensores, eletrocromicos, fotocromáticos, dentífricos e proteção UV [147].

Aplica-se em degradação da matéria orgânica natural substâncias degradadas fotoquimicamente [147].

2.1.10 Vantagens e Desvantagens da Fotocatálise

Apesar das desvantagens do TiO_2 nomeadamente a reduzida absorção de luz visível, ainda assim tem aspetos extremamente vantajosos por ser química e biologicamente inerte, fotocataliticamente estável, relativamente fácil de produzir e usar, capaz de catalisar com boa eficiência, barato e sem riscos para o ambiente ou para os seres humanos. O desempenho do TiO_2 para certas aplicações técnicas é predominantemente influenciado pelo tamanho das partículas, área de superfície, estrutura de fase, tipo e concentração de impureza (dopante). A Tabela 2.6 lista de forma esclarecedora algumas das vantagens e desvantagens geralmente relatadas na literatura em relação ao TiO_2 usado como catalisador.

Tabela 2.6- Vantagens e desvantagens do uso de TiO_2 como fotocatalisador.

Vantagem	Referências	Desvantagens	Referências
Baixo preço	[33, 99]	Limitado a UV	[32]
Alta atividade fotocatalítica	[31, 69]	Alta recombinação de pares elétron-lacuna	[32, 73, 74]
Bom desempenho em condições atmosféricas	[5]	Agregação devido ao seu pequeno tamanho	[34]
Favorável ao meio ambiente	[99, 148]		

Boa estabilidade
química [30, 107, 149]

Boa estabilidade
biológica [29, 71, 77]

Estabilidade
térmica [30, 72]

Boas
Propriedades
mecânicas [30, 96]

Considerando todas as vantagens e desvantagens que têm sido relatadas, a fotocatalise semicondutora baseada em TiO_2 , induzida pela radiação UV, é uma tecnologia robusta para o tratamento de efluentes. Também é o fotocatalisador mais ativo sob radiação UV, na faixa de 300 < λ > 390 nm e permanece estável após repetidos ciclos fotocatalíticos.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo descreve a parte experimental deste trabalho, fornecendo um procedimento detalhado dos materiais e reagentes usados. Foram realizadas sínteses para produção de nanocompósitos de Ag/TiO₂ usando duas técnicas diferentes e a eficiência destes materiais foi de seguida estudada mediante a degradação de um poluente, a carbamazepina.

3.1 Materiais e Reagentes

Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂, P25 Aeroxide com área superficial entre 35 e 65 m²/g, adquirido à Evonik Industries AG), nitrato de prata (I) (Sigma-Aldrich), ácido nítrico (HNO₃) (≥ 65%), (ácido de elevado grau de ionização e volátil à temperatura ambiente servia para diminuir a concentração de pH). Hidróxido de sódio (NaOH 97 %, adquirido à VWR) e etanol (99,5 %, adquirido à VWR). Água ultrapura obtida através do sistema Millipore Mili-Q-system foi usada em todos os ensaios experimentais.

3.2 Síntese do TiO₂

Foram utilizados para a síntese um agitador magnético (Heidolph, MR 3001 K), um banho ultrassónico (Elma S 30H, Elmasonic), placa de agitação magnética (300 rpm e temperatura ambiente), termopar, mufla (Nabertherm 30-3000°C), pipetas e micropipetas (100 µL -1000 µL), falcons (0-50 mL), microtubos (0-2 mL) ponta ultra-sonora (Ultraschalprozessor, UP 100 H), centrifugadora (EBA21 Hettich), forno (BINDER) potenciometro ANNA edge pH instrumenty (medidor de pH), termopar (mede a temperatura da solução) e ímã (ímã de bloco de neodímio, Q-30-07-2.5-HE).

Neste trabalho foi feito um estudo de otimização na produção ou síntese de nanopartículas de acordo com Tabela 3.1 seguinte:

Tabela 3.1- Otimização de componentes para a síntese de nanopartículas.

		Código	Sínteses				
			T (°C)	V _{Ag+} (µl)	pH	t _{UV expos} (min)	Lamps
Variáveis de Otimização	Temperatura	T1	25	800	-	10	6
		T2	50	800	-	10	6
		T3	80	800	-	10	6
	pH	pH1	T1	800	8	10	-
		pH2		800	9	10	-
		pH3		800	11	10	-
	Concentração nitrato de Ag	C1	T1	400	-	10	6
		C2		800		10	6
		C3		1600		10	6
	Tempo de exposição UV	t1	T1	c1	-	5	6
		t2				10	6
		t3				25	6
	Nº de lâmpadas UVs	L1	T1	c1	-	t2	4
		L2					6
		L3					8
Comparação (Comerciais e Sintetizadas)	Final	Comerciais	T1	c1	11	t2	L3
		Sintetizadas	T1	c1	11	t2	L3

Na otimização variaram-se todos os elementos de síntese para que se testasse a que ofereceu maior eficiência na degradação durante o processo de preparação a que chamamos de otimização para os testes fotocatalíticos finais.

Para a síntese de nanopartículas de TiO_2 , representada na Figura 3.1, foi utilizado 4 mL de isopropóxido de titânio (IV) (97 %) ao qual se adicionaram duas gotas de HNO_3 ($\geq 65\%$) com uma pipeta de Pasteur e foi mantida sob agitação na placa a 300 rpm durante 30 minutos a temperatura ambiente; de seguida, foram adicionados 100 mL de água ultrapura em agitação magnética como se pode ver em a) e mantida durante a noite à mesma temperatura com a tina coberta de parafilme. Mais tarde, a solução foi agitada magneticamente por 5 h a $50\text{ }^\circ\text{C}$ com o termopar. A solução resultante foi em um banho ultrassônico durante 15 minutos como se pode ver em b) e seco em um forno a $100\text{ }^\circ\text{C}$ em uma placa de Petri durante a noite. O obtido pó seco foi então moído em uma argamassa. As nanopartículas sintetizadas foram calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos isto para que se mudasse a fase cristalina para anatase c). Estas nanopartículas foram também testadas e comparadas com o desempenho fotocatalítico do TiO_2 P25 comercial.

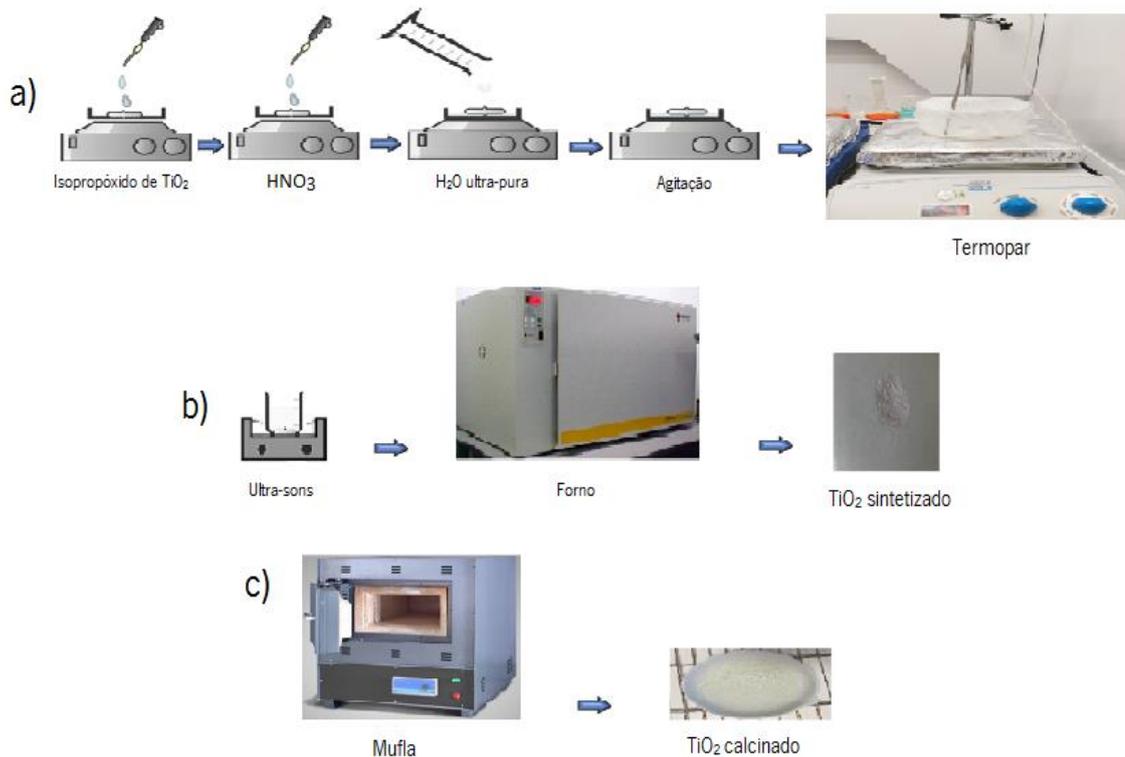


Figura 3.1 - Esquema representativo dos procedimentos para a síntese de nanopartículas de TiO_2 : a) e b) e respetiva calcinação c).

3.3 Produção de Nanocompósitos de Ag/TiO₂

Apesar do TiO₂ ser considerado o melhor fotocatalisador possui algumas limitações e reage apenas quando irradiado por UV ($\lambda < 388$ nm). A dopagem ou revestimento da Ag no TiO₂ permite uma menor recombinação e/h⁺ alargando assim o espectro de absorção para a zona do visível e aumentar a área superficial dos cristais melhorando assim a atividade fotocatalítica do semiconductor [150]. De todos os metais nobres existentes para a dopagem do TiO₂ a Ag é a que apresenta menos potencial tóxico.

3.3.1 Nanoprecipitação convencional

Na síntese do nanocompósito de Ag/TiO₂, 0.2 g de TiO₂ e 40 mL água ultrapura foi igualmente utilizadas e colocada em um gobelé coberto com parafilme e posto em ultra-sons durante 30 minutos e de seguida colocada em uma placa paramagnética e agitada durante cerca de 5 minutos; adicionou-se 400 μ L de solução de nitrato de Ag usando uma micropipeta e, foram misturados para formar uma suspensão homogênea durante 10 minutos e de seguida foi colocado em falcons e agitou-se no vortex durante 20 minutos, Finalmente, as nanopartículas confinadas nos falcons foram separadas da solução por centrifugação, lavada três vezes com água desionizada, e seco a 80°C num forno (estufa). As quantidades de NPs de Ag/TiO₂ foram determinadas por uma balança e mantidas em ótimas condições de conservação.

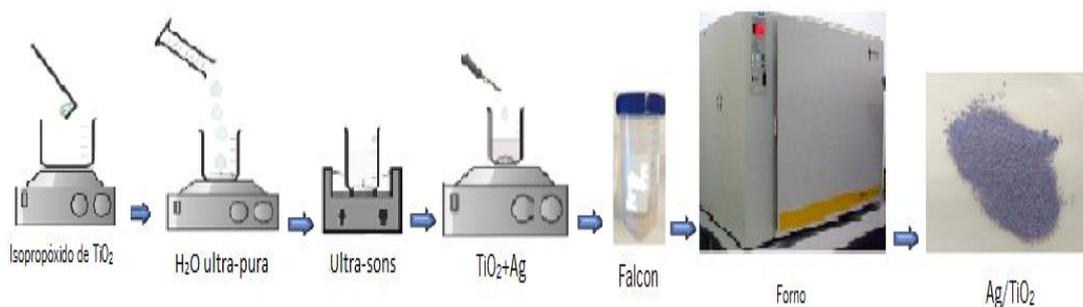


Figura 3.2- Processo de síntese de nanocompósitos de Ag/TiO₂.

3.3.2 Nanoprecipitação com Ultra-violetas

Além da síntese por nanoprecipitação convencional este trabalho permitiu ainda desenvolver uma síntese alternativa com recurso a radiação UV como substituto do agente redutor (NaOH). Na preparação, e de forma semelhante ao procedimento feito na Figura 3.2, 0.2 g de TiO₂ e 40

mL água ultrapura foram utilizadas e colocada em um gobelé coberto com parafilme e colocados no ultra-sons durante 30 minutos, de seguida colocada em uma placa magnética e agitada durante cerca de 5 minutos; levou-se aos UVs e depois de 10 minutos adicionou-se 400 μ L de solução precursora de Ag usando uma micropipeta e foram agitadas durante 10 minutos de forma a homogeneizar a solução. A solução precursora foi preparada diluindo 58,69 mg de AgNO_3 em 50 mL de H_2O ultrapura colocada em um recipiente durante 30 minutos em ultra-sons. De seguida foi colocada em falcons para o processo de lavagem usando o vortex durante 20 minutos para a concentração das nanopartículas dispersas em ultra-sons e adicionando de seguida 10 mL de água ultrapura depois de filtradas. Finalmente, as nanopartículas dispersas no terceiro momento da lavagem foram colocadas a secar num forno (estufa) a 80°C . As quantidades de NPs Ag/TiO_2 foram determinadas por uma balança e mantidas em ótimas condições de conservação.

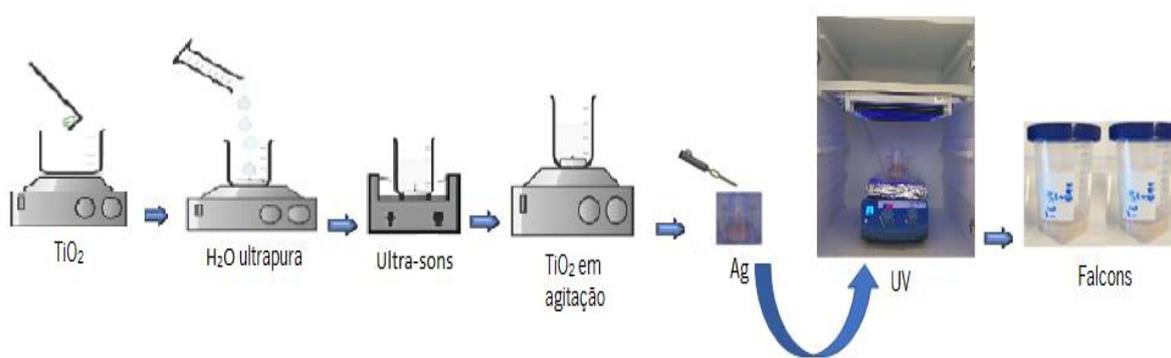


Figura 3.3 - Esquema dos procedimentos usados durante a síntese de nanocompósitos de Ag/TiO_2 .

Foram alcançadas irradiações UV das dispersões usando o sintético de extrator. O aparelho consiste em uma caixa com o medidor pontual de temperatura exterior e interior, uma placa de agitação nele montado e uma lâmpada UV com 300 W de alta pressão, Lâmpada Hg com 950 w/m^2 de irradiância.

3.4 Caracterização dos Materiais

A morfologia foi caracterizada por microscopia eletrónica de transmissão (TEM); a estrutura cristalina foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX, D/MAX 2000 com radiação Cu K α) e espectros de refletância difusa UV-Vis foram registrados com um espectrofotômetro com integração fixada no intervalo de 200 a 900 nm e o potencial zeta e DLS da Ag/TiO₂ foi medido por “Malvern Zetasizer Nano ZS”.

3.4.1 Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM)

O princípio do microscópio eletrónico de transmissão (TEM) é análogo ao de um microscópio de transmissão óptica, mas ao invés de luz visível usa um feixe de elétrões [151]. Este feixe é direcionado para a amostra através das lentes do condensador. Os elétrões defletidos e não defletidos pela amostra são focados pela lente objetiva, dando origem a uma imagem intermédia. Esta é ampliada pela lente magnética do projetor. A imagem é observada devido a uma placa de metal revestida com uma fina camada de pó fosforescente constituindo o detetor, quando essa camada é bombardeada por elétrões (emitida na região do visível) Figura 3.4.

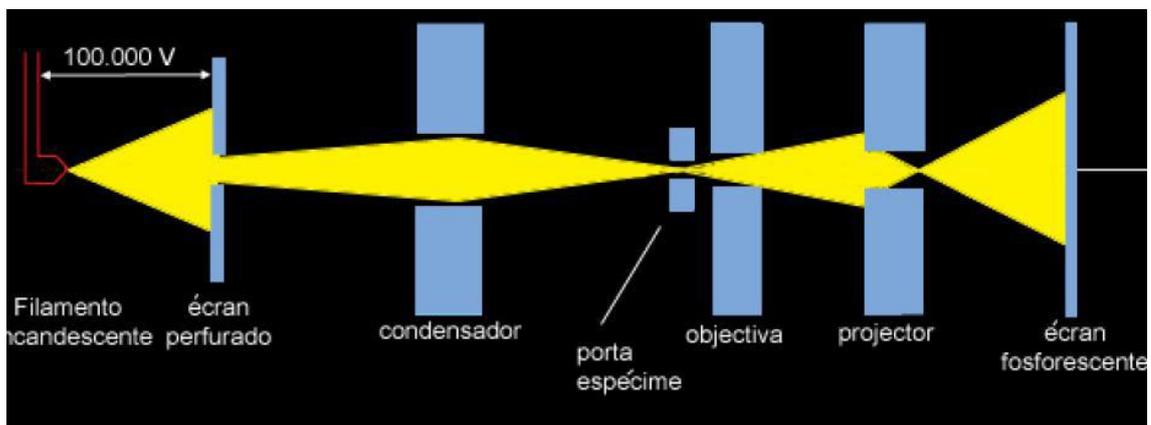


Figura 3.4 – Esquema representativo do percurso dos elétrões (a amarelo) através dos principais componentes de um TEM.

Adaptado de [102].

O tamanho do núcleo das NPs pode ser determinado por imagens de TEM. Esta técnica permite obter o tamanho total do núcleo, ou seja, a parte cristalina e a parte amorfa [152]. São ainda fornecidos detalhes relativos à distribuição dos tamanhos e forma. Contudo, esta técnica requer análise por tratamento de imagens que deve ser efetuado em um número de partículas estatisticamente válido [153]. Além disso, a preparação da amostra pode induzir agregação das partículas, o que vai adulterar os tamanhos e distribuição na solução. O microscópio eletrônico utilizado foi um LEO 906E, a uma voltagem de 100 keV.

3.4.2 Difração de Raio-X

A difração de raio-X (DRX) permite caracterizar os parâmetros para identificar a estrutura cristalina das nanopartículas. Os raios-X são dados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O processo de produção de raios-X inicia-se quando o elétron atinge seu alvo fazendo com que um elétron da primeira camada de um átomo do material alvo seja libertado na forma de fotoelétron permitindo uma lacuna nesta camada. De seguida um outro elétron de uma camada mais externa passa para a camada aonde se deixou a lacuna para ocupar este espaço deixado, permitindo a libertação de energia na forma de fóton de raios-X.

Para perceber o efeito da difração de raios-X recorreremos à lei de Bragg. Esta lei diz-nos que ao considerarmos dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra difração de raios-X vão depender dos diferentes caminhos tomados pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente.

Essa técnica tem a vantagem de não ser destrutiva e exigir apenas uma preparação mínima da amostra. A Figura 3.5 mostra um diagrama da técnica de DRX em uma rede cristalina.

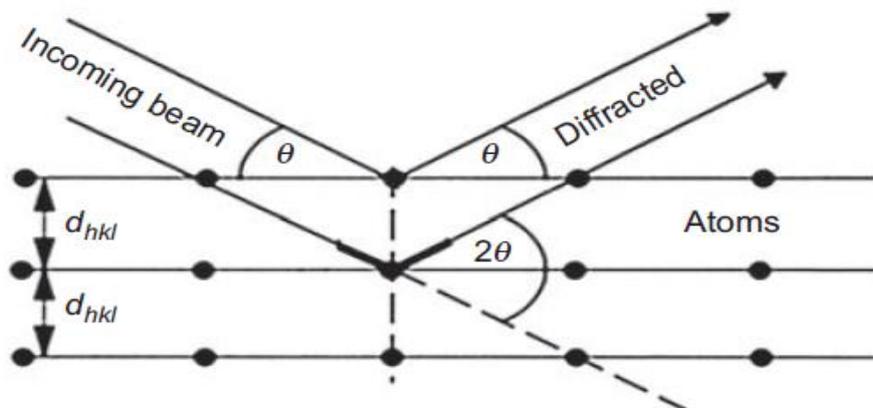


Figura 3.5 - XRD com ângulo de Bragg, em rede cristalina [104].

A equação 28 descreve a lei de Bragg da rede cristalina [154]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Equação 28}$$

Onde, n (número inteiro) é a ordem de difração, λ o comprimento de onda do feixe incidente em nm, d_{hkl} o espaçamento da malha em nm e θ o ângulo do feixe difratado em graus [126].

Para este trabalho a DRX foi utilizada para identificar a estrutura cristalina e a fase cristalina

das nanopartículas do TiO_2 . O processo consistiu em uma interação entre os raios X e a amostra, originando a dispersão elástica entre os fótons e os elétrons que circundam os núcleos atômicos, o que significa que a onda de energia dispersa permanece inalterada, mantendo sua relação de fase com a onda incidente.

3.4.3 Potencial Zeta

Devido à falta de um método eficiente para determinar a carga superficial das partículas em um meio líquido, a abordagem mais geral é determinar o potencial elétrico de uma partícula em uma zona distante da superfície da partícula, em algum lugar na camada difusa [130]. O potencial medido na zona chamada plano de escorregamento, relacionado ao movimento das partículas no meio líquido, é por tanto chamado de potencial zeta (ζ), que é um parâmetro muito importante para colóides ou nanopartículas em suspensão. A Figura 3.6 mostra uma representação esquemática das camadas associadas à partícula suspensa em uma solução.

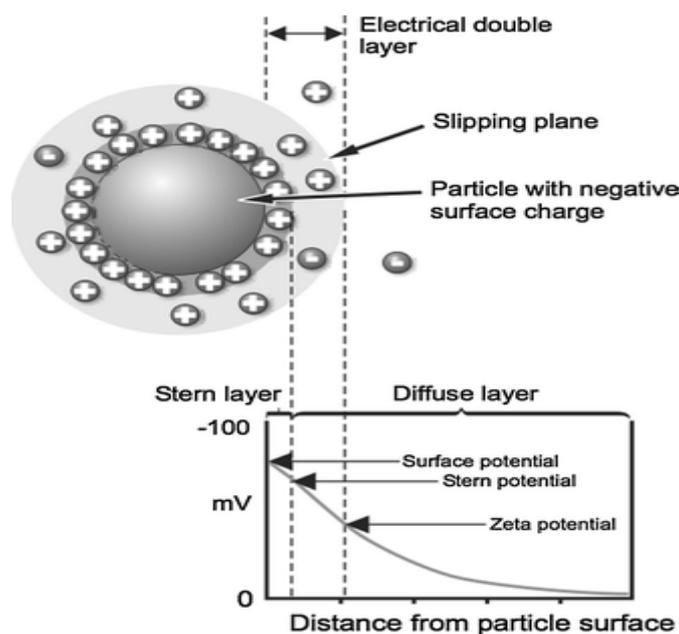


Figura 3.6 - Representação esquemática das camadas associadas a uma partícula em suspensão.

A medição do potencial ζ foi obtida por espalhamento eletroforético de luz (ELS), onde a mobilidade eletroforética (U_e) é obtida por eletroforese - onde um campo elétrico é aplicado a um eletrólito e a medição da velocidade das partículas pelo laser Doppler Velocimetria (LDV), então o potencial ζ é obtido através da equação de Henry, equação 29.

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(k_a)}{3\eta}$$

Equação 29

ζ : potencial zeta

U_E : mobilidade eletroforética

ε : constante dielétrica

η : viscosidade

$f(k_a)$: função de Henry (1.5 para a aproximação de *Smoluchowski*)

O Zetasizer NANO ZS-ZEN3600 foi utilizado para estimar a carga periférica dos materiais testados, com a avaliação em diferentes pH (1, 2, 3, 5, 7, 9 e 11). Solução de NaOH foi usado para ajustar o pH. O valor médio e o desvio padrão para cada amostra foram obtidos de 6 medições, a 25° C. Os resultados médios do potencial zeta foram obtidos usando o *software* Zetasizer (7.11) da Malvern Instruments Ltd.

3.4.4 Espectros de Refletância UV-Vis

Para avaliação do *band-gap*, foi realizada a análise de espectros de refletância UV-vis e esta técnica consiste na reflexão da luz nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo, por uma amostra. Nesta técnica, a proporção de luz dispersa de uma camada infinitamente espessa e a luz dispersa de uma amostra de referência não absorvente ideal é medida em função do comprimento de onda λ . Em seguida, a iluminação das amostras pela radiação incidente leva à iluminação difusa das amostras, onde a luz incidente é parcialmente absorvida e parcialmente dispersa. A luz dispersa, que emana da amostra, é então coletada em uma esfera de integração e detetada [155].

A Figura 3.7 ilustra o esquema de um espectrofotômetro de refletância difusa com uma esfera de integração.

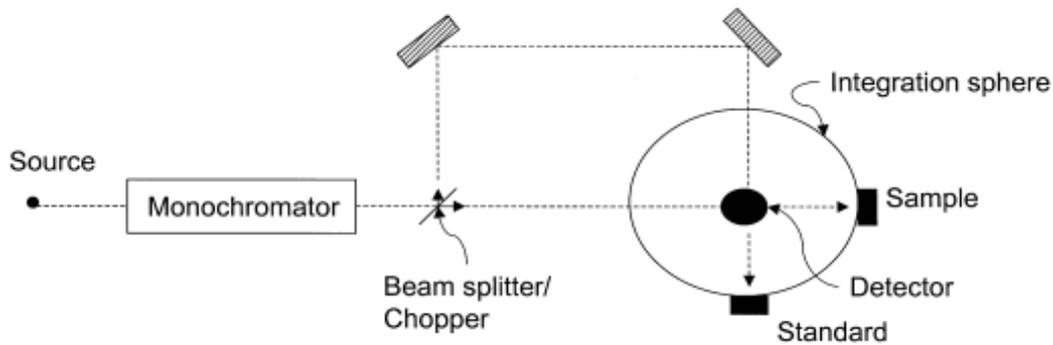


Figura 3.7- Representação esquemática de um espectrofotômetro de refletância difusa com uma esfera integradora [105].

Os espectros foram adquiridos no modo de refletância (R) e a absorvância foi calculada através da equação de Kubelka-Munk [156] equação 30 :

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad \text{Equação 30}$$

Onde k é o coeficiente de absorção, s é o coeficiente de espalhamento, R_{∞} é a refletância $R_{amostra} / R_{referência}$ e $F(R_{\infty})$ é a função de remissão ou função de K-M.

As medições dos espectros de refletância UV-Vis das nanopartículas foram obtidas usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2501 PC acoplado a uma esfera de integração.

3.4.5 Dispersão Dinâmica de Luz

O DLS (espalhamento dinâmico de luz, do Inglês *Dinamic Light Scattering*) é uma técnica de análise de tamanho hidrodinâmico de partículas em suspensão a baixo da região dos micrômetros baseada no movimento aleatório browniano das nanopartículas [157]. Nesta técnica uma fonte de luz monocromática (laser) passa por um polarizador e atinge a amostra (nanopartículas de Ag/TiO₂) fazendo com que todas as partículas em suspensão sejam atingidas pela radiação e a difratem em muitas direções. A luz difratada passa por um segundo polarizador e é detetada. Sendo que as partículas estavam em movimento constante, os vários padrões de *speckle* (imagem resultante da detecção da luz difratada por um segundo polarizador) são registados com o passar do tempo. Um outro elemento, o autocorrelador, compara o sinal resultante do movimento browniano de uma partícula em diferentes intervalos de tempo comparando-o com o sinal inicial [158].

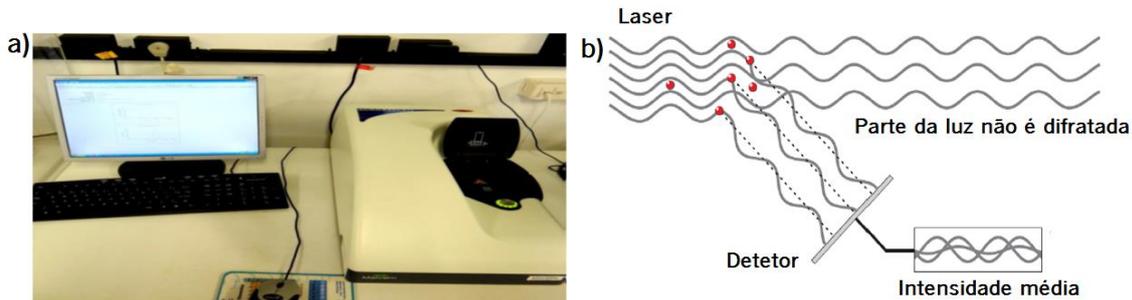


Figura 3.8 – Aparelho de medição DLS a) e esquema de funcionamento da DLS onde a luz dispersa é desviada para um detetor resultando em intensidades médias que serão convertidas em tamanhos b).

Uma característica importante do movimento Browniano, para a DLS, é o facto de partículas pequenas se moverem rapidamente enquanto as maiores se movimentam lentamente ao longo do tempo. A correlação sinal detetado e inicial diminui por causa da cinética da partícula e se a diminuição for brusca a partícula tem pequenas dimensões sendo que o movimento é rápido. Se o sinal manter-se similar ao inicial a partícula é de grande dimensão e mover-se-a mais lentamente [158, 159].

A velocidade do movimento browniano é definida pelo coeficiente de difusão translacional (D). O coeficiente de difusão pode ser convertido em um tamanho de partícula usando a equação 31 de Stokes-Einstein [160]:

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{Equação 31}$$

Onde:

d_H = diâmetro hidrodinâmico,

K = constante de Boltzmann,

T = temperatura absoluta, η = viscosidade

D = coeficiente de difusão

A análise por DLS fornece o valor médio do raio hidrodinâmico (*Z-average*) da partícula, e foi realizada com o Zetasizer NANO ZS-ZEN3600 da Malvern (*Malvern Instruments Limited, UK*), usando um laser He-Ne (comprimento de onda de 633 nm) e um ângulo de deteção de 173° (backscatter detection).

3.5 Testes Fotocatalíticos dos Nanomateriais

3.5.1 Testes fotocatalíticos sob Radiação Ultra violeta (UV)

A degradação da CBZ pelo TiO_2 ativado com Ag foi realizada em um gobelé de vidro de 100 mL de volume e 5 cm de diâmetro e 3,3 mm de espessura, contendo 50 mL de solução de CBZ (com concentração de 5 mgL^{-1}) para todos os ensaios; em um procedimento típico, que correspondia a $0,5 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador. O copo foi colocado em um agitador magnético rotativo durante 30 minutos no escuro a 160 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para que permitisse atingir o equilíbrio de adsorção, conforme a Figura 3.9.

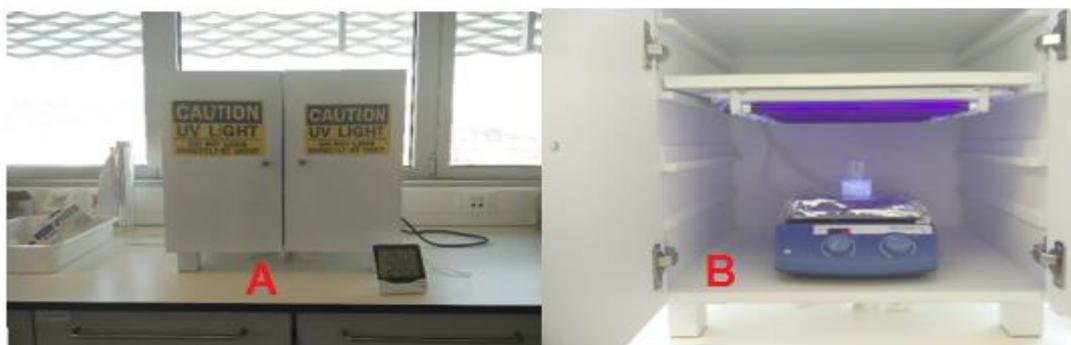


Figura 3.9 - Aparelho (A) com o sistema de lâmpadas UV montadas e (B) com amostra nele colocado.

Posteriormente o gobelé foi colocado dentro de um fotoreator Figura 3.9 para ser verticalmente irradiado por lâmpadas *Philips* de 8 W. a distância entre as lâmpadas e o gobelé foi de aproximadamente 13,5 cm. Os experimentos foram configurados para testar o desempenho de todos os materiais testados, foram retiradas amostras de solução ao longo de diferentes tempos (0, 2, 5, 10, 15, 30, e 40 minutos) seguindo-se a avaliação da degradação da CBZ através da monitorização do seu pico referente ao comprimento de máxima absorção 285 nm [161].

3.5.2 Testes Fotocatalíticos sob luz Visível

O procedimento experimental para testar a degradação de CBZ em radiação visível foi realizada recorrendo a um aparato com lâmpada de Xenon e placa de agitação (Figura 3.10), com uma radiação igual ao espectro solar com pico de intensidade máxima aos 330 nm e uma intensidade de radiação de 980 W/m^2 , o restante protocolo é em tudo semelhante ao utilizado para medições em UV. A luz incidia de forma lateral na amostra colocada em um gobelé, como podemos ver na Figura 3.10. O gobelé tinha uma distância da lâmpada de aproximadamente 23

cm e os testes foram realizados durante 180 minutos e retiradas amostras para análise nos tempos (0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 minutos).

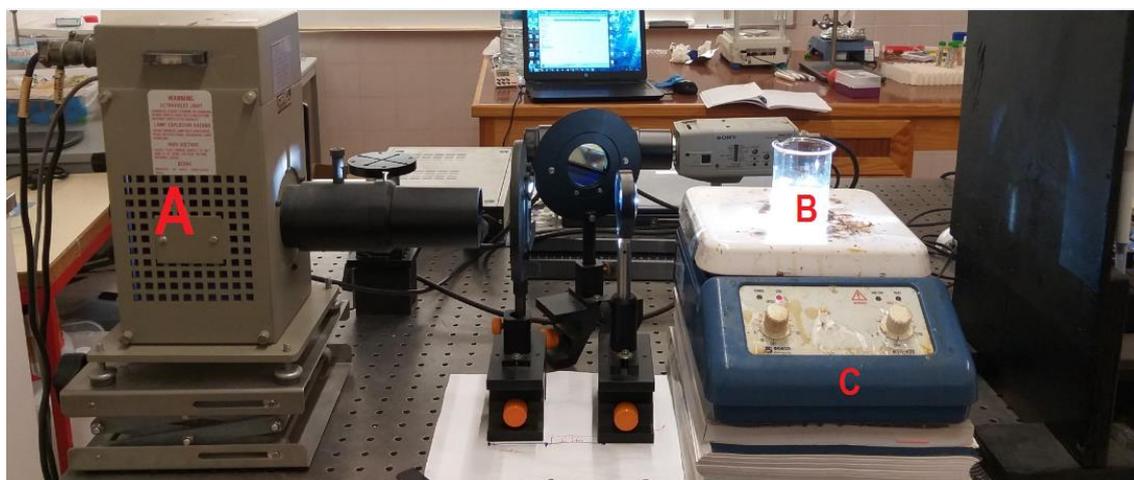


Figura 3.10- Aparato experimental dos testes de degradação de CBZ com radiação visível. fonte de luz da lâmpada Xenon A, o gobelé com a solução B e C a placa.

As amostras foram analisadas em cuvetes de quartzo numa Shimadzu UV-2501PC UV/Vis espectrofotómetro, com um percurso ótico de 1 cm e as eficiências de degradação foram também avaliada através da monitorização do pico da máxima absorção da CBZ. [162].

4 Resultados e Discussão

Este capítulo dedica-se à discussão dos resultados fornecidos pelas técnicas de caracterização dos materiais como também dos experimentos de degradação fotocatalítica da carbamazepina.

Como se pode ver, a primeira fase deste trabalho consistiu como referido nos materiais e métodos, no estudo de diferentes variáveis durante a síntese das nanopartículas de TiO_2 comercial e sintetizada, com e sem Ag. Na síntese tinha-se por objetivo desenvolver um novo método com lâmpadas UV como alternativa a adição do NaOH variando a temperatura, pH, percussor de Ag, tempo e número de lâmpadas. As NPs foram caracterizadas por TEM, DRX, ζ , UV-Vis, DLS. Foram feitos os testes fotocatalíticos sob radiação UV e Visível na degradação da carbamazepina. Inicialmente, estudou-se a eficiência de degradação da carbamazepina com as nanopartículas de TiO_2 comerciais e também as nanopartículas de TiO_2 sintetizado. De seguida estudou-se que influência tem a degradação do poluente com o TiO_2 dopado com o Ag.

4.1 Caracterização dos Nanomateriais

- Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM)

Fez-se a caracterização morfológica pela análise TEM onde se pode ver a forma e o tamanho das nanopartículas de (Ag/TiO_2) como vemos na Figura 4.1. Estas apresentam uma estrutura quase esférica com faces planas.

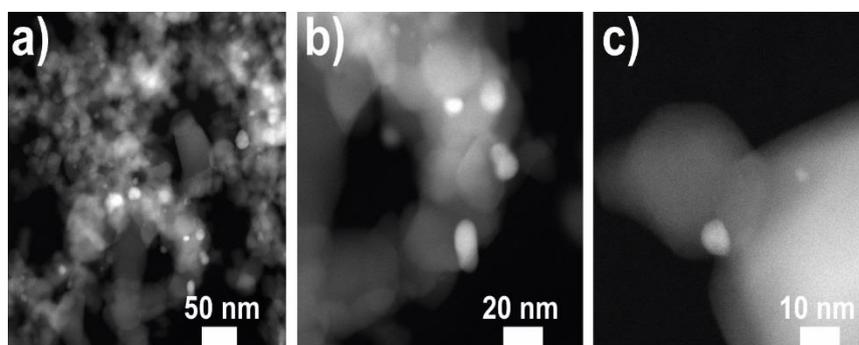


Figura 4.1 - Imagens TEM onde se vislumbram aglomerados de NPs em forma de anel.

Os tamanhos das NPs variaram entre 10 nm a 70 nm, onde temos em maior escala nanopartículas de 20 nm a 30 nm. A Ag aparece com brilho intenso por ser bom condutor de corrente elétrica e por tanto os fotões da máquina TEM ao incidirem sobre as partículas dá-se este brilho, e, este é maior em zonas com maior concentração de nanopartículas de Ag como vemos na Figura 4.2.

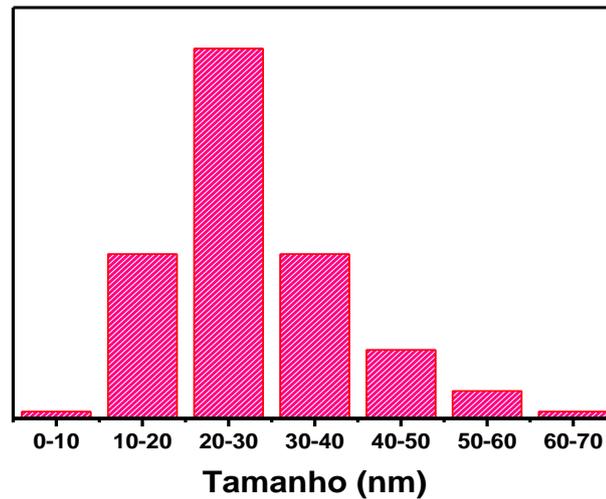


Figura 4.2 – Variação do tamanho das NPs de Ag/TiO₂ em TEM.

- Difração de raio-X (DRX)

O DRX foi utilizado para estudar as estruturas cristalinas e a composição das fases dos materiais sintetizados, esta análise foi realizada em todas as amostras preparadas, com o objetivo de examinar o efeito do tratamento de calcinação em sua estrutura cristalina Figura 4.3.

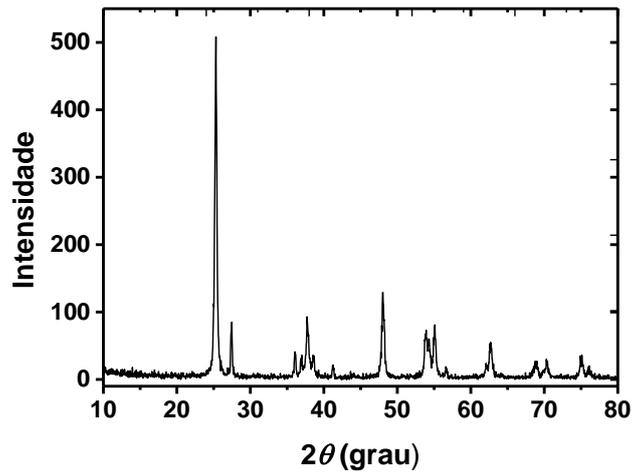


Figura 4.3 – Exemplo típico de um difratograma de raio X de uma amostra de TiO_2 com as fases de anatase e rutilo presentes.

Em relação aos difratogramas apresentados na Figura 4.3, observam-se picos largos resultado do efeito de confinamento quântico associado às nanopartículas TiO_2 . São identificados 4 picos de difração característicos de uma estrutura cristalina como se tem referenciado em trabalhos já feitos por outros autores [163].

A avaliação da estrutura cristalina das NPs de TiO_2 e nanocompósitos de Ag/TiO_2 foi obtida por difração de raios-X. Para ambos os materiais, os picos representativos da anatase ($25,3^\circ$, $37,8^\circ$ e $48,0^\circ$) e rutilo ($27,49^\circ$) estão presentes no difratograma. Além disso, não são observadas diferenças significativas entre as intensidades ou posições dos picos, e não foram detetados picos de difração de Ag , o que pode ser atribuído à baixa quantidade e tamanhos reduzidos de Ag presentes nas amostras (abaixo do limite de detecção).

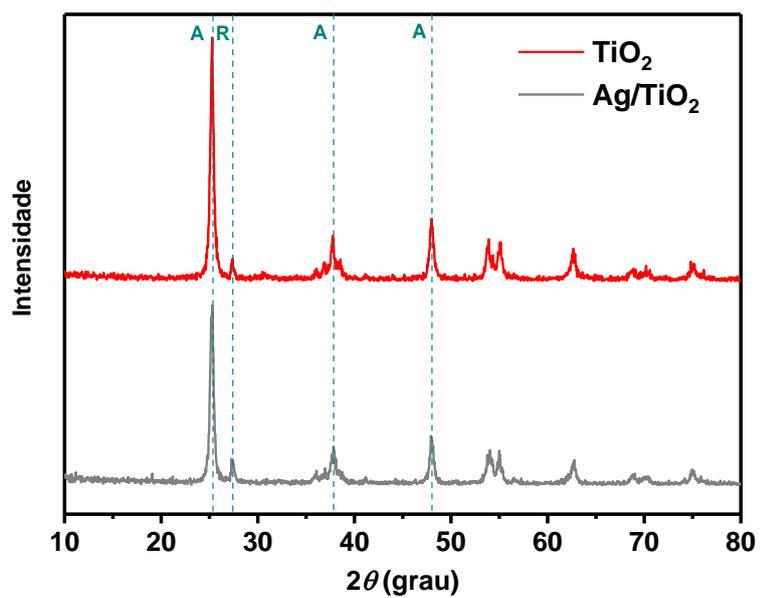


Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X de NPs de Ag (cinzento) e padrão de TiO_2 (vermelho).

- Cálculo do Hiato Energético (E_g) do semicondutor

A propriedade ótica dos materiais é fundamental para a sua caracterização. Quando o material é semicondutor, é através destas propriedades que é possível determinar a sua estrutura de bandas. São consideradas como já referido nos capítulos anteriores, duas bandas de energia (BV e BC). Neste trabalho para a caracterização das nanopartículas teve-se em conta inicialmente o cálculo do hiato energético do semicondutor usado (o TiO_2), onde foi importante estudar as propriedades óticas do material para determinar a sua estrutura de bandas de forma natural (comercial) e quando foi dopado com o precursor de Ag.

Kubelka e Munk (K-M) [156] promoveram a teoria que permite utilizar o espectro de refletância difusa como a medida do hiato energético. Em qualquer comprimento de onda a equação de Kubelka-Munk será expressa da seguinte forma:

$$K/S = (1 - R_\infty)^2 / (2R_\infty) \equiv F(R_\infty) \quad \text{Equação 32}$$

Onde K é o coeficiente de absorção de K-M S é o coeficiente de espalhamento de K-M R_∞ é a $R_{amostra} / R_{referência}$ e o $F(R_\infty)$ é a função de remissão ou função de K-M

Para relacionar o hiato energético e o coeficiente de absorção (α) de um semicondutor de hiato indireto ($n=2$) ou direto ($n=0,5$) recorre-se a equação 33:

$$\alpha h\nu = c_1 (h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 33}$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente, α é o coeficiente de absorção, c_1 é a constante de proporcionalidade e E_g é o hiato energético

Para entender as diferenças no desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos de TiO_2 e Ag/TiO_2 , as propriedades óticas desses materiais foram estudadas por espectros de refletância difusa UV-Vis (DRS), representados na Figura 4.5

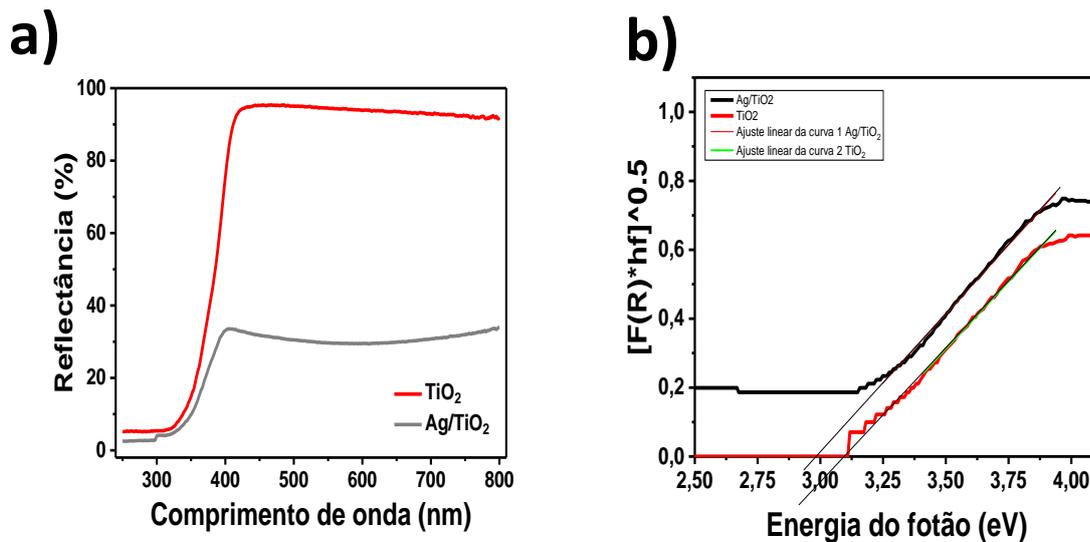


Figura 4.5- Refletâncias em função do comprimento de onda do TiO_2 , Ag/TiO_2 a) e cálculo do hiato energético do TiO_2 linha carregada a vermelho, e da Ag/TiO_2 linha carregada a preto b). Teve-se em consideração um hiato indireto do TiO_2 para ambos os materiais.

Efetuiu-se uma extrapolação de uma linha reta até atingir o zero de refletância, e retirou-se o valor do hiato energético como mostra a Figura 4.5 b). Na faixa do visível ($\approx 390\text{-}800\text{ nm}$), as nanopartículas de TiO_2 comerciais refletem quase toda a radiação ($\pm 95\%$) Figura 4.5 a). No entanto o nanocompósito exibe refletância abaixo de (34 %) nesta mesma figura para a mesma faixa. Além disso uma refletância mínima ($\pm 27\%$) foi obtida a 585 nm, indicando um máximo de banda de absorvância que pode ser associada ao plasmão de superfície das nanopartículas de Ag normalmente na faixa de comprimento de onda entre 520 e 560 nm [164]. Estes resultados mostram que o nanocompósito apresenta um amplo espectro de absorvância quando comparado as nanopartículas de TiO_2 , que também é consistente com a cor púrpura exibida pelo nanocompósito produzido. Na faixa do ultravioleta (200-390 nm), as amostras mostram comportamento quase semelhante.

A diferença de banda (gráfico de insecção da Figura 4.5 b) das partículas comerciais e do nanocompósito de Ag/TiO_2 foi estimada a partir dos espectros DRS, convertendo a refletância em unidades de Kubelka-Munk. Os valores obtidos mostram que os nanocompósitos possuem um hiato enegético menor (2,9 eV) do que as nanopartículas de TiO_2 (3,2 eV). A diminuição do hiato energético da Ag/TiO_2 está relacionada com a absorção do deslocamento para comprimentos de onda mais longos. Resultados semelhantes foram relatados na literatura [165, 166] mas com ouro .

- Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A distribuição do tamanho hidrodinâmico das NPs de Ag/TiO₂, assim como o seu diâmetro médio foi obtido através da técnica DLS, para diferentes valores de pH.

Na ausência de qualquer campo externo as interações entre partículas, podem causar aglomeração das mesmas [167]. Aglomeram-se nanopartículas com estruturas possuindo um coeficiente de difusão menor que partículas isoladas e o diâmetro medido por dispersão da luz (DLS) será maior do que o tamanho elementar da partícula revelado por outras técnicas (DRX e TEM). Nas imagens apresentadas, é possível observar esses aglomerados de partículas e as estruturas. O tamanho médio das nanopartículas determinado por TEM é inferior aos valores obtidos por DLS Figura 4.6.

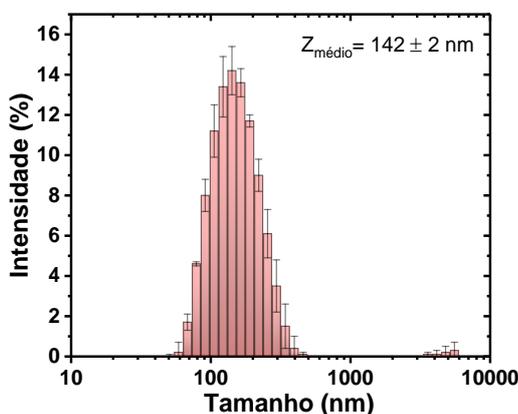


Figura 4.6 - Histograma de distribuição de tamanho por intensidade das NPs e respectivas barras de erro. Resultados obtidos, após cinco minutos de estabilização, em seis medições consecutivas à temperatura de 25 °C.

A intensidade da luz dispersa permite estimar o valor de tamanho hidrodinâmico (Z)-médio, e neste tipo de distribuições (por intensidade), as NPs com diâmetros maiores inflacionam o valor médio de diâmetros obtidos. Adicionalmente, quando estão envolvidos tamanhos reduzidos de NPs ou se aumenta a concentração destas em suspensão, as medições correspondem aos valores de difusão de um conjunto de várias partículas (agregados) e não de apenas uma partícula [168]. Assim sendo, a distribuição por número (Figura 4.6) deverá fornecer um valor médio de tamanho (21,09 nm) mais próximo do tamanho das NPs. Na realidade, as situações referidas, constituem as limitações inerentes à técnica por DLS, que não deixando de ser útil pela sua rapidez e relativa precisão, requer a complementação com outras como TEM e DRX.

- Potencial Zeta

Podemos ver nas Figura 4.7 e Figura 4.8, a medição do potencial-zeta de nanopartículas de TiO_2 comercial e Ag/TiO_2 com diferentes variações de pH (3, 5, 7, 9 e 11). Os valores medidos estão entre -60 a 60 mV, e o máximo valor do zeta foi obtido a $\text{pH}=3$ para ambas as amostras. A valores de pH 7 tanto para as NPs de TiO_2 comercial e Ag/TiO_2 , considera-se como estando no ponto isoelétrico, ou seja, neste ponto as NPs de TiO_2 comercial e Ag/TiO_2 não possuem cargas.

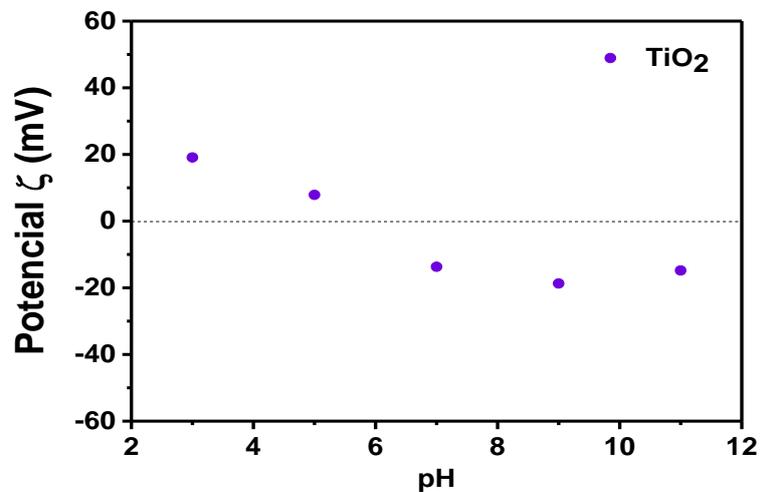


Figura 4.7- Valores do potencial zeta com NPs de TiO_2 comercial em diferentes condições de pH.

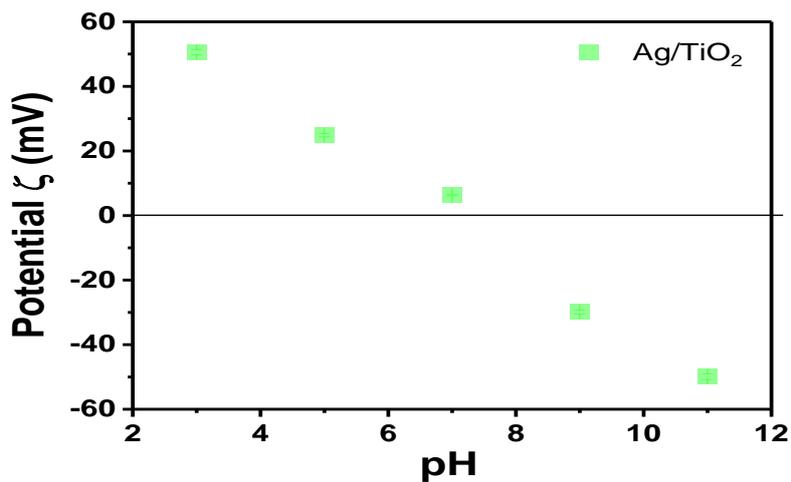


Figura 4.8- Valores do potencial zeta das NPs de Ag/TiO_2 em diferentes condições de pH.

Analisando a Figura 4.7 e Figura 4.8, podemos afirmar que o potencial Zeta das NPs de Ag/TiO_2 é mais elevado para os valores mais extremos de pH, tanto ácidos como básicos, visto

que para valores de pH de 3, 5, 9 e 11 o potencial atingiu valores absolutos de 50,6 mV, 24,9 mV, 29,9 mV e 49 mV respetivamente. Com análise do gráfico verifica-se que o potencial tem valores positivos para pHs mais ácidos e negativos para os básicos o que tem sido retratado em literatuas [169] e confere que NPs apresentam em condições ácidas cargas positivas e em condições básicas cargas negativas.

No entanto como se pode ver as amostras com pH 5 para o TiO₂ e pH 7 para o Ag/TiO₂ apresentam potencial com valor próximo de zero; e isto demonstra neutralidade de cargas de superfície das nanopartículas e promove a formação de aglomerados das mesmas. Como ao produzir nanocompósitos de Ag/TiO₂ a solução atingia pH=9 podemos afirmar o favorecimento da repulsão entre cargas superficiais das NPs e promovida a estabilidade e homogeneidade [170]. Os valores do potencial Zeta para as NPs de Ag/TiO₂ mostra claramente a tendência para um aumento em módulo devido a presença de Ag que proporciona maior carga superficial das partículas remedeadas comparativamente ao TiO₂ comercial.

A Tabela 4.1 a baixo mostra-nos de forma resumida as diferentes variações de pH, dando-nos a média e o desvio padrão para estabilidade das nanopartículas.

Tabela 4.1 Variação de pH para valores médios e respetivo desvio padrão.

pH	Médias (mV)	Desvio padrão
3	50,6	±0,807
5	24,9	±0,532
7	6,41	±0,252
9	-29,9	±0622
11	-49,0	±0,879

4.2 Testes fotocatalíticos

Escolheu-se para a síntese das nanopartículas a temperatura ambiente (T) de 25°C. e variaram-se os diferentes componentes ao longo da síntese.

Para verificar a eficiência dos nanocompósitos foram feitos testes de degradação da carmazepina em solução com a concentração de 5 mg/L. A otimização dos nanocompósitos foi feita através da variação de alguns parâmetros de síntese mostrados nos materiais e métodos.

Como controlo ressalta-se a importância de se estudar a adsorção do poluente pelo nanocatalisador. A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, onde uma substância presente num fluido passa a ser acumulada na interface de outra substância. A substância adsorvida passa de soluto a adsorbato e a substância que recebe a substância é então chamada de adsorvente [171]. A adsorção pode ser dividida em física ou química. A adsorção física é causada principalmente pelas forças de van der Waals, trata-se de um processo reversível e pode formar várias camadas de adsorbato. Já a adsorção química é causada por ligações covalentes, é irreversível e forma apenas uma camada [171].

Não houve adsorção no escuro das nanopartículas de TiO₂ comerciais ao fim de 180 minutos como vemos na Figura 4.9, diferente das nanopartículas de Ag/TiO₂ que absorveram minimamente a CBZ ao fim dos mesmos 180 minutos Figura 4.10.

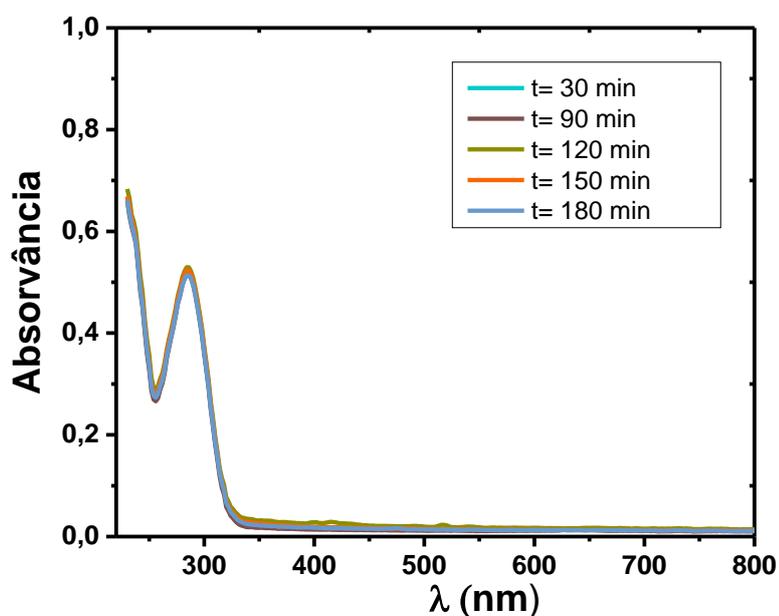


Figura 4.9- Ensaio de degradação da CBZ com as nanopartículas de TiO₂ comercial, na ausência de radiação durante 180 minutos.

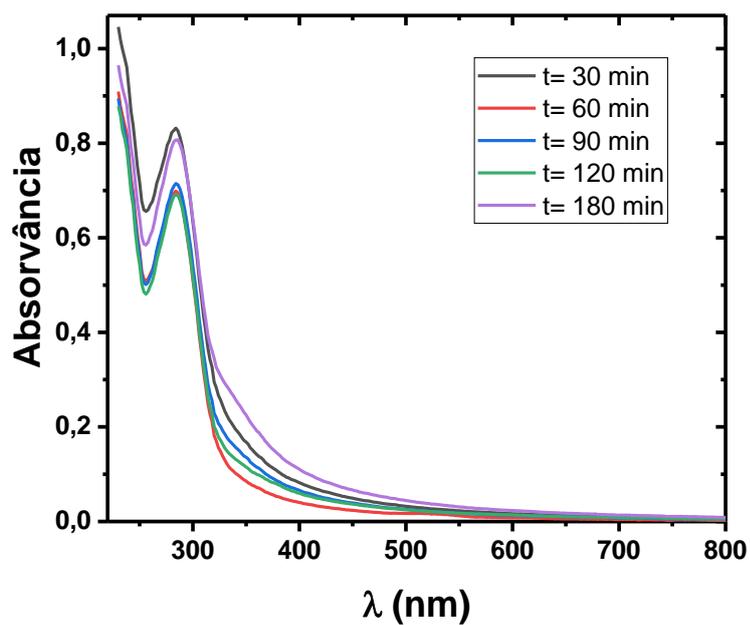


Figura 4.10- Ensaio de degradação da CBZ com as nanopartículas de Ag/TiO₂, na ausência de radiação durante 180 minutos.

O desempenho fotocatalítico das amostras foi testado pela decomposição da CBZ. A atividade fotocatalítica dos nanocompósitos foi avaliada utilizando quatro condições diferentes (tempo, pH, quantidade de Ag e o número de lâmpadas).

Foram realizadas sínteses a 5, 10 e 25 minutos e as eficiências dos nanocompósitos de Ag/TiO₂ na degradação da CBZ estão ilustradas na Figura 4.11.

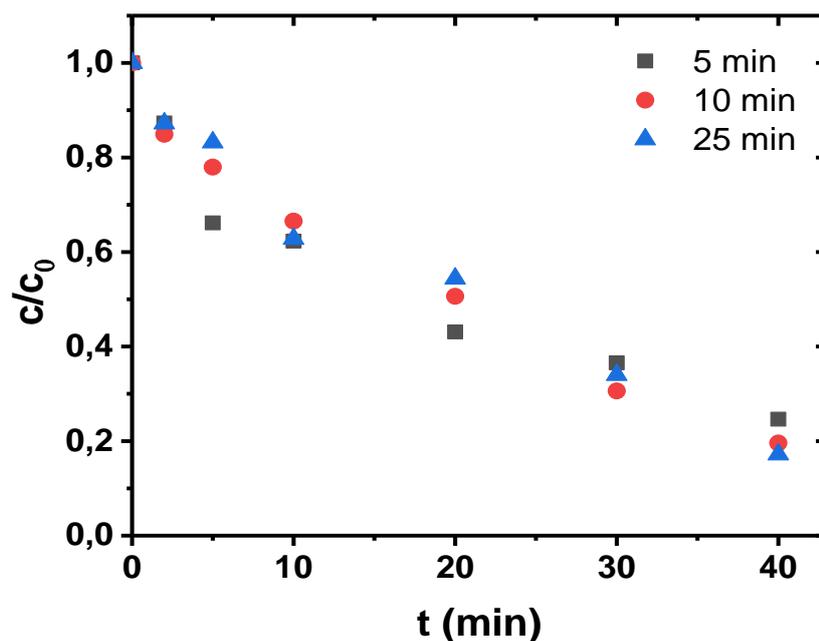


Figura 4.11- Eficiência de degradação do CBZ em diferentes tempos de exposição aos UV.

O tempo correspondente a 25 minutos foi o que apresentou maior eficiência na degradação da CBZ com 82 % de eficiência e uma cinética de ($k=0,04 \text{ min}^{-1}$), mas escolheu-se o tempo de 10 minutos de síntese para a degradação que teve o correspondente a 80 % e uma cinética de ($k=0,039 \text{ min}^{-1}$) com (2 %) de diferença em relação ao de 25 minutos onde a eficiência não justifica o tempo que se utiliza a mais na síntese do material. Durante 5 minutos obteve-se uma eficiência de 75 % com uma cinética de ($k=0,32 \text{ min}^{-1}$).

Foram também sintetizados nanocompósitos a diferentes pHs (8, 9 e 11). As eficiências da degradação estão apresentadas na Figura 4.12.

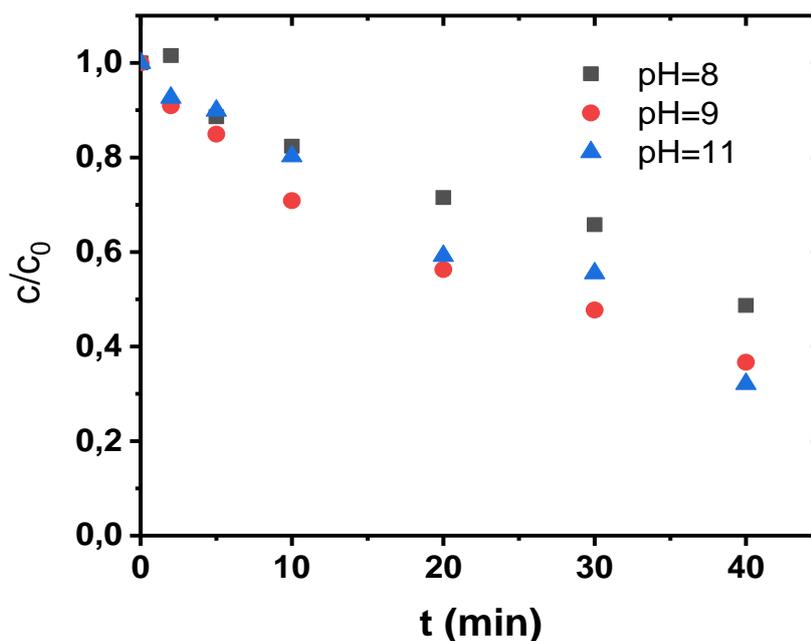


Figura 4.12- parametrização do pH na síntese das NPs de TiO₂ com a Ag.

O pH 11 foi o que apresentou maior eficiência na degradação da CBZ, seguindo-se o pH 9 e o 8 que apresentava a menor eficiência. A concentração de pH 11 tinha um percentual de 68 % e uma cinética de ($k=0,03 \text{ min}^{-1}$), a pH 9 a eficiência obtida foi de 63 % e uma cinética de ($k=0,02 \text{ min}^{-1}$) e a de pH 8 teve uma eficiência de 51 % com uma cinética de ($k=0,01 \text{ min}^{-1}$).

Ainda na síntese variam-se diferentes volumes do precursor de prata durante o processo. Os volumes foram de 400 μL , 800 μL e 1600 μL e as eficiências da degradação foram como podemos ver na Figura 4.13.

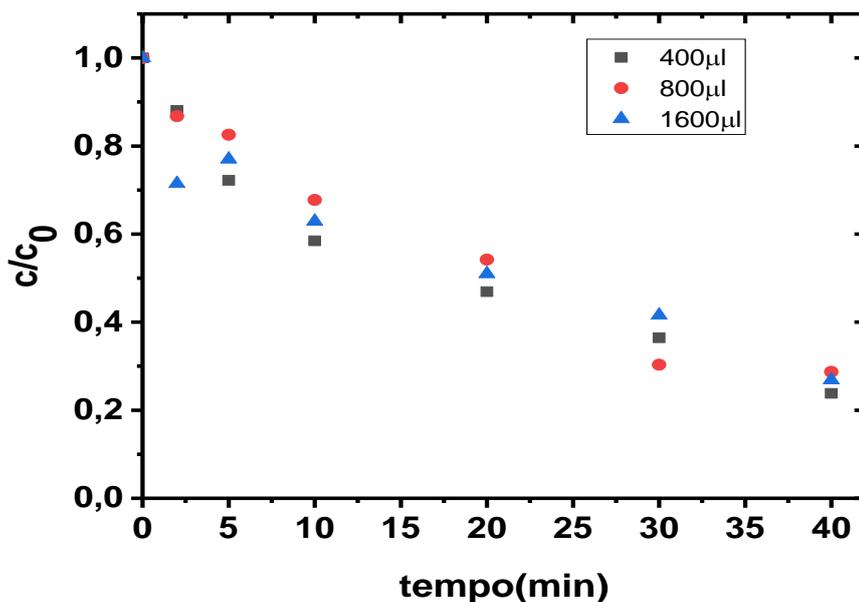


Figura 4.13 - Parametrização da concentração do precursor de Ag na síntese das NPs de TiO₂.

O volume que apresentou maior eficiência de degradação da CBZ e usado para a síntese final foi a de 400 µL com um percentual de 76 % e uma cinética de ($k=0,03 \text{ min}^{-1}$) de seguida a de 800 µL com 73 % e igual cinética; e por último a de 1600 µL com 71 % e uma cinética de ($k=0,02 \text{ min}^{-1}$) apresentou a menor eficiência de degradação.

Variou-se ainda o número de lâmpadas durante o processo de síntese. O número de lâmpadas era 4, 6 e 8 Figura 4.14.

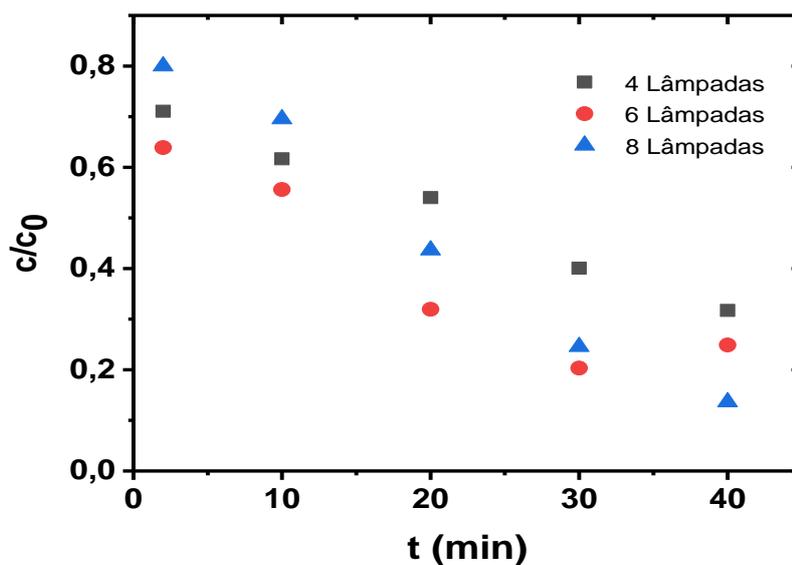


Figura 4.14- Ensaios de degradação em função do número de lâmpadas na máquina dos UV, 4 lâmpadas descrito a preto na figura, 6 lâmpadas a vermelho e 8 a azul.

O número de lâmpadas que apresentou maior eficiência de degradação da CBZ foi o 8 com uma eficiência de 95 % e uma cinética de ($k=0,075 \text{ min}^{-1}$), e de seguida a de 6 lâmpadas com uma eficiência de 67 % resultado de uma cinética de ($k=0,03 \text{ min}^{-1}$), e por último a de 4 lâmpadas com uma eficiência de 45 % com uma cinética de ($k=0,019 \text{ min}^{-1}$)

A Figura 4.15 mostra os ensaios com concentrações diferentes de CBZ, isto é, 2,5 mg/L, 5 mg/L e 10 mg/L.

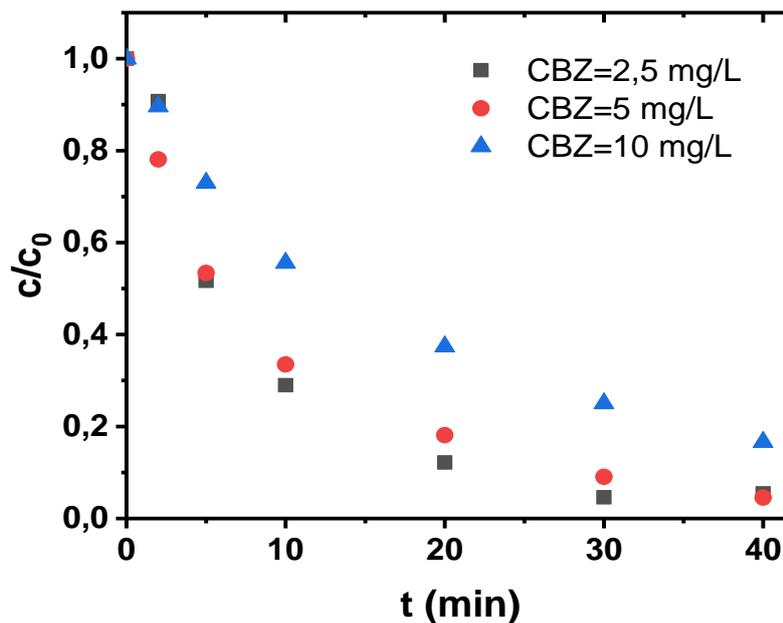


Figura 4.15- Variação da concentração de CBZ por litro e respetivas eficiências ao serem degradadas.

Durante a degradação apresentou maior eficiência o ensaio com concentração de CBZ 5 mg /L com 71 % de eficiência e uma cinética correspondente a ($k=0,04 \text{ min}^{-1}$) seguida pela concentração de 2,5 mg/L com eficiência de 70 % e cinética de ($k=0,03 \text{ min}^{-1}$), e por último apresentou menor eficiência de degradação a concentração de 10 mg/L com 65 % de eficiência e uma cinética de ($k=0,03 \text{ min}^{-1}$).

Comparou-se ainda durante os ensaios de degradação com os UVs as eficiências de degradação das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas com as nanopartículas de TiO₂ comerciais e suas eficiências estão na Figura 4.16.

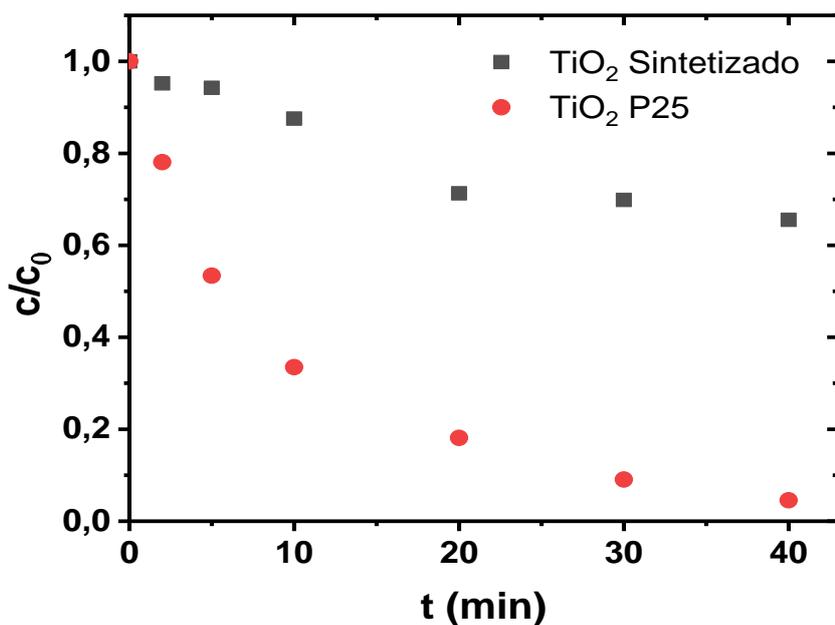


Figura 4.16 – Representação da degradação de CBZ com NPs sintetizadas e comerciais em função do tempo de exposição.

As nanopartículas de TiO₂ sintetizadas tiveram menor eficiência em comparação com as nanopartículas de TiO₂ comerciais. Como podemos ver na Figura 4.16, de CBZ pelas nanopartículas sintetizadas ao longo de 40 minutos foi aproximadamente de 58 % de eficiência e uma cinética de ($k=0,01.6 \text{ min}^{-1}$), ao passo que as nanopartículas de TiO₂ comerciais tiveram 98 % ao longo dos mesmos 40 minutos e uma cinética de ($k=0,067 \text{ min}^{-1}$).

4.2.1 Testes Fotocatalíticos no Visível

No visível foram usadas nanopartículas com os mesmos parâmetros das usadas em UVs, com a única diferença que foi o tempo de exposição à lâmpada que emitia a luz visível, que correspondeu a 180 minutos como mostra a Figura 4.17.

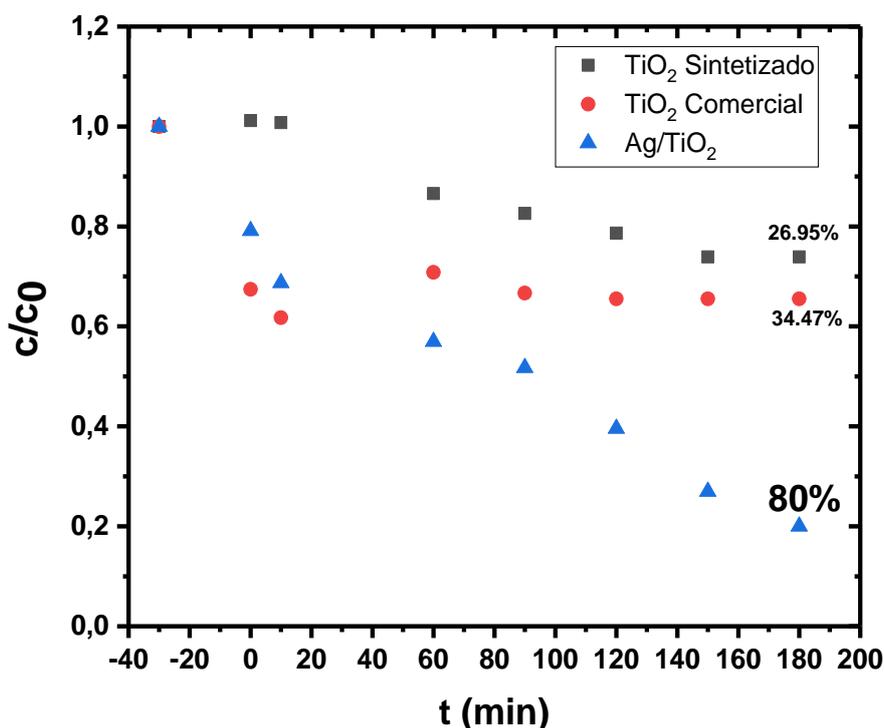


Figura 4.17- Eficiência de degradação do CBZ no visível ao longo do tempo.

A degradação da carbamazepina teve maior eficiência e cinética com as NPs de Ag/TiO₂, como vemos na figura Figura 4.17, sendo que ao longo dos 180 minutos o poluente degradado com uma eficiência de 80 % com uma cinética de ($k=0,007 \text{ min}^{-1}$) em relação aos 34,47 % do TiO₂ comercial com ($k=0,002 \text{ min}^{-1}$) e 26,95 % das nanopartículas sintetizadas com ($k=0,001 \text{ min}^{-1}$), que no caso tiveram a menor eficiência possível de degradação.

A degradação fotocatalítica começou na interface entre o Poluente e o Ag/TiO₂. Como mencionado anteriormente, Ag/TiO₂ consistem em partículas no tamanho de microns e com o aumento do tamanho das partículas isto se os deixássemos confinar, a área de interface entre o Poluente e o TiO₂ diminuía. Portanto, a eficiência da fotodegradação do composto consequentemente diminuiria.

Ao funcionalizar a Ag com TiO₂ formou-se um nível intermediário de energia na banda do TiO₂ o que causou uma via de transferência de elétrons para que se estabilizasse a separação de carga e para que se evitasse a recombinação de portadores de cargas foto geradas melhorando assim a atividade fotocatalítica, como mostram alguns trabalhos já feitos para a remoção de poluentes usando Ag/TiO₂ com aumentos na eficiência entre 30 a 50 % pela influencia da Ag [172, 173]

em comparação com TiO_2 puro. O fotocatalizador foi facilmente excitado devido ao nível de energia intermediário causado pelas nanopartículas de Ag. Neste processo os elétrões foram excitados da BV para o nível de energia intermédia a BC, e transferidos para a superfície gerando radicais superóxidos; sendo que as lacunas que se formam na BV migram opostamente nas diferentes fases do TiO_2 .

Nos testes fotocatalíticos a menor concentração de volume de Ag foi a mais eficiente na degradação por esta concentração ocupar uma área na superfície do TiO_2 suficientemente capaz de alterar o hiato energético e deixando adsorver a CBZ na superfície do TiO_2 .

5 Conclusões e considerações finais

A atividade fotocatalítica do TiO_2 pode ser melhorada modificando suas propriedades e uma das abordagens é a produção de nanocompósitos de TiO_2 funcionalizados com metais nobres (*e.g.* prata). A presença deste metal na superfície das nanopartículas de TiO_2 promoveu a separação do par elétron-lacuna, bem como a ressonância de plasmão de superfície acabando por promover uma maior absorção de radiação visível e conseqüentemente uma maior eficiência fotocatalítica.

Neste trabalho degradou-se por fotocatalise a carbamazepina com nanocompósitos de Ag/TiO_2 . As nanopartículas de Ag/TiO_2 foram sintetizadas e caracterizadas.

Resultados de TEM mostraram que as áreas superficiais das nanopartículas de Ag dispersas de forma homogênia tinham tamanhos entre 5 a 50 nm.

O DRX comprovou os reflexos típicos das diferentes fases cristalinas de anatase e rutilo do TiO_2 presentes nas amostras, e não havia diferenças significativas quanto a intensidade dos picos dos difratogramas assim como não apareciam picos de Ag pela sua baixa concentração.

Os UV-vis comprovaram a alta refletância do TiO_2 na zona do visível e como estes absorviam de forma eficiente na zona da irradiação UV; e as nanopartículas de Ag/TiO_2 tinham aproximadamente uma absorvância igual ao TiO_2 na zona irradiada por UV e na zona do visível absorviam com maior eficiência, isto é, com aproximadamente 60 % em relação ao TiO_2 .

Durante os ensaios de degradação fotocatalítica com irradiação UV as nanopartículas de TiO_2 comercial apresentaram maior eficiência, cerca de 98 % com um $k=0,067 \text{ min}^{-1}$ contra os 58 % de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas com o $k=0,016 \text{ min}^{-1}$ ao fim de 40 minutos. No visível as nanopartículas de Ag/TiO_2 apresentaram maior taxa de degradação da CBZ, com cerca de 80 % e $k=0,007 \text{ min}^{-1}$ contra os 34 % de nanopartículas comerciais com $k=0,002 \text{ min}^{-1}$ ao fim de 180 minutos.

Estes resultados demonstram o quão adequadas são as nanopartículas de Ag/TiO_2 . As características químicas comprovadas das nanopartículas de Ag testadas neste trabalho permitem superar uma das principais desvantagens características da fotocatalise. O método usado permite a aplicação futura dessa tecnologia em uma abordagem de maior escala. Também dá, este trabalho uma abordagem econômica principalmente da CBZ, e da ecológica para o tratamento de efluentes de micropoluentes ambientais persistentes.

6 Bibliografia

1. Durigan, M.A.B., S.R. Vaz, and P. Peralta-Zamora, *Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton*. Química Nova, 2012. **35**(7): p. 1381-1387.
2. Kaan, C.C., et al., *Heterogeneous photocatalytic oxidation an effective tool for wastewater treatment—a review*. Studies on water management issues. INTECH, 2012: p. 219-236.
3. Alem, A. and H. Sarpoolaky, *The effect of silver doping on photocatalytic properties of titania multilayer membranes*. Solid State Sciences, 2010. **12**(8): p. 1469-1472.
4. Shon, H., S. Phuntsho, and S. Vigneswaran, *Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment*. Desalination, 2008. **225**(1-3): p. 235-248.
5. Metcalfe, C.D., et al., *Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants*. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2003. **22**(12): p. 2872-2880.
6. Keith, L., *Recent advances in the identification and analysis of organic pollutants in water*. Life sciences, 1976. **19**(11): p. 1631-1635.
7. Jelic, A., et al., *Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment*. Water research, 2011. **45**(3): p. 1165-1176.
8. Vystavna, Y., et al., *Removal efficiency of pharmaceuticals in a full scale constructed wetland in East Ukraine*. Ecological engineering, 2017. **108**: p. 50-58.
9. Cohen-Shacham, E., et al., *Nature-based solutions to address global societal challenges*. IUCN, Gland, Switzerland, 2016. **97**.
10. Isidori, M., et al., *Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment*. Environment international, 2009. **35**(5): p. 826-829.
11. Xekoukoulotakis, N.P., et al., *Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices*. Catalysis Today, 2011. **161**(1): p. 163-168.
12. Klavarioti, M., D. Mantzavinos, and D. Kassinos, *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environment international, 2009. **35**(2): p. 402-417.
13. Fatta, D. and A. Achilleos, *Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater*. TrAC Trends in Analytical Chemistry \S V 26, 2007(6): p. 515-533.
14. Ahmed, S., et al., *Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review*. Water, Air, & Soil Pollution, 2011. **215**(1-4): p. 3-29.
15. Ternes, T. and A. Joss, *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances*. 2007: IWA publishing.
16. Castiglioni, S., et al., *Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(1): p. 357-363.
17. Calamari, D., et al., *Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(7): p. 1241-1248.
18. Bendz, D., et al., *Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden*. Journal of hazardous materials, 2005. **122**(3): p. 195-204.
19. Andreozzi, R., M. Raffaele, and P. Nicklas, *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*. Chemosphere, 2003. **50**(10): p. 1319-1330.
20. Gagné, F., C. Blaise, and C. André, *Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes*. Ecotoxicology and environmental safety, 2006. **64**(3): p. 329-336.
21. Lindqvist, N., T. Tuhkanen, and L. Kronberg, *Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters*. Water research, 2005. **39**(11): p. 2219-2228.

22. Stumpf, M., et al., *Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil*. Science of the total environment, 1999. **225**(1-2): p. 135-141.
23. Ternes, T.A., *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water research, 1998. **32**(11): p. 3245-3260.
24. Santos, J., et al., *Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors*. Analytica Chimica Acta, 2005. **550**(1-2): p. 116-122.
25. Golet, E.M., et al., *Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection*. Analytical chemistry, 2001. **73**(15): p. 3632-3638.
26. Kolpin, D.W., et al., *Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance*. Environmental science & technology, 2002. **36**(6): p. 1202-1211.
27. Brandão, G.R., *Gestão de pessoas e as universidades corporativas: dois lados da mesma moeda?* Revista de Administração de Empresas, 2006. **46**(2): p. 22-33.
28. Carballa, M., et al., *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*. Water research, 2004. **38**(12): p. 2918-2926.
29. Adeleye, A.S., et al., *Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: costs, benefits, and applicability*. Chemical Engineering Journal, 2016. **286**: p. 640-662.
30. Shokri, M., et al., *A comparative study of photocatalytic degradation of the antibiotic cefazolin by suspended and immobilized TiO₂ nanoparticles*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(27): p. 12874-12881.
31. Asha, R.C., et al., *Livestock Wastewater Treatment in Batch and Continuous Photocatalytic Systems: Performance and Economic Analyses*. Water, Air, & Soil Pollution, 2015. **226**(5): p. 132.
32. Mahlambi, M.M., C.J. Ngila, and B.B. Mamba, *Recent developments in environmental photocatalytic degradation of organic pollutants: the case of titanium dioxide nanoparticles—a review*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2015**: p. 5.
33. Kaur, A., A. Umar, and S.K. Kansal, *Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs*. Applied Catalysis A: General, 2016. **510**: p. 134-155.
34. Feng, L., et al., *Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review*. Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 944–964.
35. Teixeira, S., et al., *Photocatalytic degradation of pharmaceuticals present in conventional treated wastewater by nanoparticle suspensions*. Journal of environmental chemical engineering, 2016. **4**(1): p. 287-292.
36. Tong, A.Y., et al., *TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals—a review*. Central European Journal of Chemistry, 2012. **10**(4): p. 989-1027.
37. Danner, M.-C., et al., *Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects*. Science of The Total Environment, 2019.
38. Wise, R.A., *Brain reward circuitry: insights from unsensed incentives*. Neuron, 2002. **36**(2): p. 229-240.
39. Klein, E.Y., et al., *Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018. **115**(15): p. E3463-E3470.
40. Gavrilescu, M., et al., *Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation*. New biotechnology, 2015. **32**(1): p. 147-156.
41. Shao, Y., et al., *Toxicity of 10 organic micropollutants and their mixture: Implications for aquatic risk assessment*. Science of The Total Environment, 2019. **666**: p. 1273-1282.

42. Schwarzenbach, R.P., et al., *Global water pollution and human health*. Annual Review of Environment and Resources, 2010. **35**: p. 109-136.
43. Forouzanfar, M.H., et al., *Global, regional, and national comparative risk assessment of 79 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990–2015: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2015*. The Lancet, 2016. **388**(10053): p. 1659-1724.
44. Bartram, J., et al., *Global monitoring of water supply and sanitation: history, methods and future challenges*. International journal of environmental research and public health, 2014. **11**(8): p. 8137-8165.
45. Lee, E.J. and K.J. Schwab, *Deficiencies in drinking water distribution systems in developing countries*. Journal of water and health, 2005. **3**(2): p. 109-127.
46. Landrigan, P.J., et al., *The Lancet Commission on pollution and health*. The Lancet, 2018. **391**(10119): p. 462-512.
47. Shirmardi, M., et al., *Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study*. Process Safety and Environmental Protection, 2016. **103**: p. 23-35.
48. Wahaab, R.A. and M.I. Badawy, *Water quality assessment of the River Nile system: an overview*. Biomedical and Environmental Sciences, 2004. **17**(1): p. 87-100.
49. Ternes, T.A., et al., *Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances*. Chemosphere, 2007. **66**(5): p. 894-904.
50. Goodrich, L.M., *The United Nations in a changing world*. 1974: Columbia University Press New York & London.
51. Richardson, S.D. and T.A. Ternes, *Water analysis: emerging contaminants and current issues*. Analytical chemistry, 2005. **77**(12): p. 3807-3838.
52. Richardson, S.D. and T.A. Ternes, *Water analysis: emerging contaminants and current issues*. Analytical chemistry, 2011. **83**(12): p. 4614-4648.
53. Belloni, A., D. Morgan, and V. Paris, *Pharmaceutical expenditure and policies*. 2016.
54. Bila, D.M. and M. Dezotti, *Fármacos no meio ambiente*. Química Nova, 2003. **26**(4): p. 523-530.
55. O'Neil, M., et al., *The Merck Index-An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co. Inc, 2001. **767**: p. 4342.
56. Leal, A.S., et al., *Avaliação da Qualidade da Sinvastatina Comercializada por Farmácias de Manipulação em Belo Horizonte/MG*. Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia, 2014. **2**(1): p. 69-74.
57. Aiken, S.P. and W.M. Brown, *Treatment of epilepsy: existing therapies and future developments*. Front Biosci, 2000. **5**: p. E124-E152.
58. Korolkovas, A. and J.H. Burckhalter, *Química farmacêutica*, in *Química farmacêutica*. 1988.
59. Ambrósio, A.F., et al., *Mechanisms of action of carbamazepine and its derivatives, oxcarbazepine, BIA 2-093, and BIA 2-024*. Neurochemical research, 2002. **27**(1-2): p. 121-130.
60. Neels, H.M., et al., *Therapeutic drug monitoring of old and newer anti-epileptic drugs*. Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (CCLM), 2004. **42**(11): p. 1228-1255.
61. Zhang, Y., S.-U. Geißen, and C. Gal, *Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies*. Chemosphere, 2008. **73**(8): p. 1151-1161.
62. Kohl, A., et al., *A proof of concept study demonstrating that environmental levels of carbamazepine impair early stages of chick embryonic development*. Environment international, 2019. **129**: p. 583-594.
63. Al Aukidy, M., et al., *Monitoring release of pharmaceutical compounds: occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy*. Science of the Total Environment, 2012. **438**: p. 15-25.

64. Verlicchi, P., et al., *Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment*. Science of the total environment, 2012. **430**: p. 109-118.
65. Goldstein, M., M. Shenker, and B. Chefetz, *Insights into the uptake processes of wastewater-borne pharmaceuticals by vegetables*. Environmental science & technology, 2014. **48**(10): p. 5593-5600.
66. Paltiel, O., et al., *Human exposure to wastewater-derived pharmaceuticals in fresh produce: a randomized controlled trial focusing on carbamazepine*. Environmental science & technology, 2016. **50**(8): p. 4476-4482.
67. Wu, C., et al., *Uptake of pharmaceutical and personal care products by soybean plants from soils applied with biosolids and irrigated with contaminated water*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(16): p. 6157-6161.
68. Sonune, A. and R. Ghate, *Developments in wastewater treatment methods*. Desalination, 2004. **167**: p. 55-63.
69. Chong, M.N., et al., *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review*. Water research, 2010. **44**(10): p. 2997-3027.
70. González Salazar, M.J., *Development and application of titanium dioxide coated magnetic particles for photocatalytic oxidation of aqueous phase organic pollutants*. 2010.
71. Homem, V. and L. Santos, *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review*. Journal of environmental management, 2011. **92**(10): p. 2304-2347.
72. Dong, H., et al., *An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures*. Water research, 2015. **79**: p. 128-146.
73. Salameh, C., et al., *Dispersion of colloidal TiO₂ nanoparticles on mesoporous materials targeting photocatalysis applications*. Catalysis Today, 2015. **257**: p. 35-40.
74. Qu, X., P.J. Alvarez, and Q. Li, *Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment*. Water research, 2013. **47**(12): p. 3931-3946.
75. Wetterau, G., *Desalination of Seawater: M61*. Vol. 61. 2011: American Water Works Association.
76. Adams, C., et al., *Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes*. Journal of Environmental Engineering, 2002. **128**.
77. Cantarella, M., et al., *Immobilization of nanomaterials in PMMA composites for photocatalytic removal of dyes, phenols and bacteria from water*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **321**: p. 1-11.
78. Reddy, P.A.K., et al., *Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media*. Environment international, 2016. **91**: p. 94-103.
79. Yu, X., S. Liu, and J. Yu, *Superparamagnetic γ -Fe₂O₃@ SiO₂@ TiO₂ composite microspheres with superior photocatalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **104**(1-2): p. 12-20.
80. Heredia, C.L., *Tartrazine degradation by supported TiO₂ on magnetic particles*. Matéria (Rio de Janeiro), 2015. **20**(3): p. 668-675.
81. Klavarioti, M., D. Mantzavinos, and D. Kassinos, *Removal of Residual Pharmaceuticals From Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes*. Environment international, 2008. **35**: p. 402-17.
82. Stasinakis, A., *Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review*. Global NEST journal, 2008. **10**(3): p. 376-385.
83. Chiattonne, P.V., L.M. Torres, and R.C. Zambiasi, *Application of ozone in industry of food/Aplicacao do ozonio na industria de alimentos*. Alimentos e Nutricao (Brazilian Journal of Food and Nutrition), 2008. **19**(3): p. 341-350.
84. Stylianou, S.K., et al., *Application of a ceramic membrane contacting process for ozone and peroxone treatment of micropollutant contaminated surface water*. Journal of hazardous materials, 2018. **358**: p. 129-135.

85. Pignatello, J.J., *Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*. Environmental Science & Technology, 1992. **26**(5): p. 944-951.
86. Henle, E.S., et al., *Oxidative Damage to DNA Constituents by Iron-mediated Fenton Reactions THE DEOXYGUANOSINE FAMILY*. Journal of Biological Chemistry, 1996. **271**(35): p. 21177-21186.
87. de Assis Cunha, G.M., et al., *USO DO PROCESSO FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO*. 2007.
88. Bauer, R., et al., *The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment– novel developments*. Catalysis today, 1999. **53**(1): p. 131-144.
89. Julkapli, N.M. and S. Bagheri, *Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(2): p. 948-979.
90. Treccani, L., et al., *Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications*. Acta biomaterialia, 2013. **9**(7): p. 7115-7150.
91. Suib, S.L., *New and future developments in catalysis: activation of carbon dioxide*. 2013: Newnes.
92. Frank, S.N. and A.J. Bard, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(1): p. 303-304.
93. An, T., et al., *Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO₂ heterogeneous catalysis*. The Journal of Physical Chemistry A, 2010. **114**(7): p. 2569-2575.
94. Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects*. Japanese journal of applied physics, 2005. **44**(12R): p. 8269.
95. Prihod'ko, R.V. and N.M. Soboleva, *Photocatalysis: oxidative processes in water treatment*. Journal of Chemistry, 2013. **2013**.
96. Altın, İ., M. Sökmen, and Z. Bıyıklıoğlu, *Quaternized zinc (II) phthalocyanine-sensitized TiO₂: surfactant-modified sol–gel synthesis, characterization and photocatalytic applications*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(34): p. 16196-16207.
97. Zhou, Y., et al., *Au decorated Fe₃O₄@TiO₂ magnetic composites with visible light-assisted enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol*. RSC Advances, 2015. **5**(62): p. 50454-50461.
98. Wang, J., et al., *Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe₃O₄@ZnO core/shell nanoparticles*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2016. **75**: p. 66-71.
99. Li, Z., et al., *A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011. **88**(1): p. 339-344.
100. Haque, M. and M. Muneer, *Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Journal of Hazardous materials, 2007. **145**(1-2): p. 51-57.
101. Álvarez, P.M., et al., *Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **100**(1-2): p. 338-345.
102. Carp, O., C.L. Huisman, and A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in solid state chemistry, 2004. **32**(1-2): p. 33-177.
103. Bensebaa, F., *Nanoparticle technologies: from lab to market*. Vol. 19. 2012: Academic Press.
104. Li, R. and C. Li, *Photocatalytic water splitting on semiconductor-based photocatalysts, in Advances in catalysis*. 2017, Elsevier. p. 1-57.
105. Zhang, L., et al., *Characterization of semiconductor photocatalysts*. Chemical Society Reviews, 2019. **48**(20): p. 5184-5206.
106. Campoccia, D., L. Montanaro, and C.R. Arciola, *A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces*. Biomaterials, 2013. **34**(34): p. 8533-8554.
107. Kucera, J., *Reverse osmosis*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000: p. 1-44.

108. Langmuir, I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids.* Journal of the American chemical society, 1916. **38**(11): p. 2221-2295.
109. Lin, Y., et al., *Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂: multivariable experimental design and mechanism.* Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **88**(1-2): p. 32-41.
110. Valencia, S., et al., *A new kinetic model for heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide: case of non-specific adsorption considering back reaction.* Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **104**(3-4): p. 300-304.
111. Minero, C., *Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface.* Catalysis Today, 1999. **54**(2-3): p. 205-216.
112. Tapala, W., *Inorganic Chemistry II (CH333).*
113. Hoffmann, M.R., et al., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis.* Chemical reviews, 1995. **95**(1): p. 69-96.
114. Tong, H., et al., *Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges.* Advanced materials, 2012. **24**(2): p. 229-251.
115. Verbruggen, S.W., *TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2015. **24**: p. 64-82.
116. Liang, D., et al., *In situ synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ with {001} and {101} facets coexposed for water remediation.* Applied Surface Science, 2019. **487**: p. 322-334.
117. Di Mauro, A., et al., *ZnO for application in photocatalysis: from thin films to nanostructures.* Materials Science in Semiconductor Processing, 2017. **69**: p. 44-51.
118. Xie, X., et al., *UV-Vis-IR driven thermocatalytic activity of OMS-2/SnO₂ nanocomposite significantly enhanced by novel photoactivation and synergetic photocatalysis-thermocatalysis.* Applied Surface Science, 2018. **462**: p. 590-597.
119. Wei, X.-N., et al., *One-pot self-assembly of 3D CdS-graphene aerogels with superior adsorption capacity and photocatalytic activity for water purification.* Powder technology, 2019. **345**: p. 213-222.
120. Alafif, Z., et al., *Synthesis and characterization of S-doped-rGO/ZnS nanocomposite for the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol and disinfection of real dairy wastewater.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019. **377**: p. 190-197.
121. Li, Z., X. Meng, and Z. Zhang, *Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2018. **35**: p. 39-55.
122. Cai, J., W. Liu, and Z. Li, *One-pot self-assembly of Cu₂O/RGO composite aerogel for aqueous photocatalysis.* Applied Surface Science, 2015. **358**: p. 146-151.
123. Zhang, J., et al., *Facile synthesis 3D flower-like Ag@ WO₃ nanostructures and applications in solar-light photocatalysis.* Journal of Alloys and Compounds, 2018. **757**: p. 134-141.
124. Kong, J., et al., *Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives.* Catalysis Today, 2019. **327**: p. 47-63.
125. Karunakaran, C. and S. Senthilvelan, *Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline.* Electrochemistry Communications, 2006. **8**(1): p. 95-101.
126. Bao, N., et al., *Si-doped mesoporous TiO₂ continuous fibers: preparation by centrifugal spinning and photocatalytic properties.* Journal of hazardous materials, 2010. **174**(1-3): p. 129-136.
127. Thamaphat, K., P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, *Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM.* Kasetsart J.(Nat. Sci.), 2008. **42**(5): p. 357-361.
128. Chan, C.K., et al., *Effects of calcination on the microstructures and photocatalytic properties of nanosized titanium dioxide powders prepared by vapor hydrolysis.* Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(3): p. 566-572.
129. Dai, S., et al., *Preparation of highly crystalline TiO₂ nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline*

- titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton*. *Nanoscale research letters*, 2010. **5**(11): p. 1829.
130. Weller, M.F., M.J. Roma, and S.L. Wentzell, *Removal of ciprofloxacin from water using adsorption, UV photolysis and UV/H₂O₂ degradation*. 2011.
 131. Verhovšek, D., et al., *The synthesis of anatase nanoparticles and the preparation of photocatalytically active coatings based on wet chemical methods for self-cleaning applications*. *International Journal of Photoenergy*, 2012. **2012**.
 132. Chen, M., et al., *Photocatalytic Oxidation of NO_x under Visible Light on Asphalt-Pavement Surface*. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017. **29**(9): p. 04017133.
 133. Jiang, G., et al., *Preparation of Cu₂O/TiO₂ composite porous carbon microspheres as efficient visible light-responsive photocatalysts*. *Powder technology*, 2011. **212**(1): p. 284-288.
 134. Huang, J., et al., *Synthesis and photocatalytic activity of Zn₂GeO₄ nanorods for the degradation of organic pollutants in water*. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2008. **1**(12): p. 1011-1019.
 135. Villasenor, C., *Gamma radiation effects on nano composites of Ag nanoparticles in Zn O matrices*. 2015.
 136. Bürger, T.S., *Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise*. 2011.
 137. Bragatto, J., *Síntese e caracterização do sistema CeO₂-TiO₂ para aplicação em fotocatalise heterogênea na fotodegradação do corante azul de metileno*. 2016, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
 138. Praveen, B. and T. Venkatesha, *Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings*. *Applied Surface Science*, 2008. **254**(8): p. 2418-2424.
 139. Liu, X., et al., *Electrodeposition preparation of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photocatalytic performance*. *Applied surface science*, 2014. **288**: p. 513-517.
 140. Oliveira, H.G.d., *Eletrodos porosos contendo TiO₂ e WO₃= propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante Rodamina 6G e do hormônio 17 α -etinilestradiol em solução aquosa*. 2012.
 141. Marien, C.B., et al., *TiO₂ nanotube arrays: influence of tube length on the photocatalytic degradation of paraquat*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **194**: p. 1-6.
 142. Machado, C.E., et al., *Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações*. *Revista Virtual de Química*, 2015. **7**(4): p. 1306-1346.
 143. Daghri, R., P. Drogui, and D. Robert, *Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. **52**(10): p. 3581-3599.
 144. Pan, X., et al., *Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications*. *Nanoscale*, 2013. **5**(9): p. 3601-3614.
 145. Dunlop, P., et al., *The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water*. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 2002. **148**(1-3): p. 355-363.
 146. Sharma, S.K., *Heavy metals in water: presence, removal and safety*. 2014: Royal Society of Chemistry.
 147. Kwon, S., et al., *Photocatalytic applications of micro-and nano-TiO₂ in environmental engineering*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2008. **38**(3): p. 197-226.
 148. Rizzo, L., et al., *Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays*. *Water research*, 2009. **43**(4): p. 979-988.
 149. Ning, R.Y., *Chemistry in the operation and maintenance of reverse osmosis systems*. Chap, 2012. **4**: p. 85-95.
 150. Pelaez, M., et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **125**: p. 331-349.

151. Niederberger, M. and N. Pinna, *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*. 2009: Springer Science & Business Media.
152. Ascencio, J., et al., *Structure determination of small particles by HREM imaging: theory and experiment*. Surface science, 1998. **396**(1-3): p. 349-368.
153. Wang, Z.L., *Characterization of nanophase materials*. Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems, 2001. **18**(3): p. 142-165.
154. Epp, J., *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*, in *Materials characterization using Nondestructive Evaluation (NDE) methods*. 2016, Elsevier. p. 81-124.
155. Weckhuysen, B.M. and R.A. Schoonheydt, *Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts*. Catalysis Today, 1999. **49**(4): p. 441-451.
156. Kubelka, P. and F. Munk, *An article on optics of paint layers*. Z. Tech. Phys, 1931. **12**(593-601).
157. Hassan, P.A., S. Rana, and G. Verma, *Making sense of Brownian motion: colloid characterization by dynamic light scattering*. Langmuir, 2014. **31**(1): p. 3-12.
158. Ramos, A.P., *Dynamic Light Scattering Applied to Nanoparticle Characterization, in Nanocharacterization Techniques*. 2017, Elsevier. p. 99-110.
159. Xu, R., *Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement*. Particuology, 2008. **6**(2): p. 112-115.
160. Shaw, R., *Dynamic Light Scattering Training*. Malvern Instruments Ltd, 2014.
161. Yamamoto, Y.S. and T. Itoh, *Why and how do the shapes of surface-enhanced Raman scattering spectra change? Recent progress from mechanistic studies*. Journal of Raman Spectroscopy, 2016. **47**(1): p. 78-88.
162. MATSUDA, Y., et al., *Pharmaceutical evaluation of carbamazepine modifications: comparative study for photostability of carbamazepine polymorphs by using Fourier-transformed reflection-absorption infrared spectroscopy and colorimetric measurement*. Journal of pharmacy and pharmacology, 1994. **46**(3): p. 162-167.
163. Martins, P.M.A., *Produção e caracterização de nanopartículas magnéticas para aplicação biotecnológica*. 2011.
164. Chen, W., J. Zhang, and W. Cai, *Sonochemical preparation of Au, Ag, Pd/SiO₂ mesoporous nanocomposites*. Scripta Materialia, 2003. **48**(8): p. 1061-1066.
165. Mihai, S., et al., *Morpho ierarhic TiO₂ with plasmonic gold decoration for highly active photocatalysis properties*. Materials Letters, 2016. **162**: p. 222-225.
166. Cojocar, B., et al., *Enhanced photo-degradation of bisphenol pollutants onto gold-modified photocatalysts*. Catalysis Today, 2017. **284**: p. 153-159.
167. Abdelhafid, A., et al., *PEO coated magnetic nanoparticles for biomedical application*. European Polymer Journal, 2008. **44**: p. 3191-3199.
168. Zhu, J., et al., *Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays*. Nano letters, 2008. **9**(1): p. 279-282.
169. Aslam, M., et al., *Membrane bioreactors for wastewater treatment: a review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling*. Chemical Engineering Journal, 2017. **307**: p. 897-913.
170. Koenig, S., D. Huertas, and P. Fernández, *Legacy and emergent persistent organic pollutants (POPs) in NW Mediterranean deep-sea organisms*. Science of the Total Environment, 2013. **443**: p. 358-366.
171. Schneider, E.L., *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. 2008.
172. Seery, M.K., et al., *Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis*. Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **189**(2-3): p. 258-263.
173. Sung-Suh, H.M., et al., *Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. **163**(1-2): p. 37-44.

