



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Marta Daniela Costa e Silva

**FOTOCATALISADORES  
NANOESTRUTURADOS COM DIÓXIDO DE  
TITÂNIO DOPADO: EFICIÊNCIA DE  
DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS SOB LUZ  
SOLAR**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialização em Biosistemas orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Doutora Andreia Isabel da Costa Romeiro, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021





Departamento de Engenharia Química da  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

# **Fotocatalisadores Nanoestruturados com Dióxido de Titânio Dopado: Eficiência de Degradação de Fármacos sob Luz Solar**

Marta Daniela Costa e Silva

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialização em Biosistemas orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Doutora Andreia Isabel da Costa Romeiro, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021



UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA



“O esforço só é expresso em recompensa, quando uma pessoa se recusa a desistir.”

*Napoleon Hill*









## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora Professora Doutora Luísa Durães pelo apoio, orientação e conhecimentos transmitidos durante a realização desta dissertação.

Agradecer à Investigadora Doutora Andreia Romeiro por toda a ajuda e tempo disponibilizado, assim como os ensinamentos que me foram dados ao longo de todo o trabalho.

Agradecer também aos investigadores e colegas de laboratório pela ajuda prestada.

Não poderia deixar de agradecer à minha família académica por todos os momentos de apoio e incentivo que me deram.

Aos meus amigos, obrigada por compreenderem todos os momentos em que estive mais ausente e por me acompanharem nesta etapa da minha vida.

Por fim, agradecer o apoio incondicional da minha família, sem eles nada disto seria possível.



## Resumo

Os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal são cada vez mais difíceis de remover através dos métodos convencionais de tratamento de efluentes. Assim sendo, neste trabalho, foram sintetizados e utilizados fotocatalisadores de dióxido de titânio dopado de forma a estudar-se a eficiência de degradação de fármacos sob ação da luz solar. Estudou-se também a importância da existência de um núcleo superparamagnético de óxido de ferro em alguns dos fotocatalisadores sintetizados, de forma a facilitar a sua separação do meio líquido. As duas técnicas de síntese utilizadas foram sol-gel e microemulsão, respetivamente, para o dióxido de titânio (dopado e não dopado) e para o óxido de ferro.

Após revisão da literatura, os estudos iniciais envolveram o desenvolvimento dos fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado com cobre, magnésio e prata, tendo-se utilizado para tal nitratos destes metais no protocolo experimental de síntese da titânia. Utilizaram-se também duas temperaturas de calcinação: 400 e 500 °C. Os materiais sintetizados com estes dopantes individuais ou combinados foram caracterizados quanto às suas propriedades óticas, estruturais e magnéticas e foram avaliadas as suas propriedades fotocatalíticas para degradação do poluente estudado ao longo da dissertação, o sulfametoxazol (SMX).

Através da análise de espectroscopia de refletância difusa, foram selecionadas as nanoestruturas a usar na fotocatalise através do valor de energia de *band gap* obtido: TiO<sub>2</sub> 400 °C, 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 400 °C, 0,2Cu/IO@SiO<sub>2</sub>\_P1@TiO<sub>2</sub> 400 °C, TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Cu0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Cu0,2Mg/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C. Os coeficientes associados às transições eletrónicas  $n=1/2$  ou  $n=2$  foram os selecionados para análise, tendo em conta a  $E_g$  obtida para os catalisadores comercial (*Degussa P25*), TiO<sub>2</sub> 400 °C e TiO<sub>2</sub> 500 °C (valores entre 3,1 e 3,4 eV).

Do estudo UV-vis de degradação sob luz solar concluiu-se que os resultados obtidos ficaram bem aquém do esperado, visto que, de uma forma geral, as percentagens de degradação do SMX foram bastante baixas nos dois dias de exposição. Contudo, o catalisador dopado 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C foi o que apresentou melhores resultados de degradação, na ordem dos 52% e 87%, respetivamente, com uma constante cinética de

$k=0,003 \text{ min}^{-1}$ . Pela técnica de HPLC fez-se a identificação de fotoprodutos e intermediários assim como o estudo da foto transformação do sulfametoxazol.

Os materiais sujeitos a difração raios-X apresentaram um tamanho médio de cristalito nunca superior a 130 nm. Os catalisadores  $\text{TiO}_2$  500 °C,  $0,2\text{Cu}/\text{TiO}_2$  500 °C e  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}0,3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C apresentaram maior tamanho de cristalito para a anatase (39,8 nm; 40,1 nm e 36,2 nm, respetivamente) face ao catalisador comercial. No caso da fase cristalina rutilo, o  $0,2\text{Mg}/\text{TiO}_2$  500 °C foi o material com valor mais elevado (126,6 nm).

Pelas micrografias obtidas por SEM, dos três dopantes, o que melhor integrou as amostras foi o cobre, seguido da prata e por fim, o magnésio, quando isolados. O catalisador  $0,2\text{Mg}/\text{TiO}_2$  500 °C foi o que obteve uma estrutura mais similar em relação ao catalisador comercial. No caso da amostra  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}0,3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C, os dopantes encontram-se todos na mesma quantidade mássica no fotocatalisador.

A análise de VSM confirmou que a magnetização de saturação do material  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}0,3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C foi de 4,4 emu/g a 2 K e 0,7 emu/g a 300 K. Através da representação gráfica da magnetização em função do campo magnético, concluiu-se que a nanoestrutura apresentava comportamento superparamagnético a 300 K. A temperatura de bloqueio obtida pelas curvas FC e ZFC foi de 80 K.

Palavras-chave: nanopartículas; dióxido de titânio; dopantes; SPION; sulfametoxazol.

## Abstract

Pharmaceuticals and personal care products are increasingly difficult to remove through conventional effluent treatment methods. Therefore, in this work, photocatalysts of doped titanium dioxide were synthesized and used to study the degradation efficiency of drugs under the action of sunlight. We also studied the importance of the existence of a superparamagnetic core of iron oxide in some of the synthesized photocatalysts, to facilitate its separation from the liquid medium. The two synthesis techniques used were sol-gel and microemulsion, respectively, for titanium dioxide (doped and non-doped) and for iron oxide.

After reviewing the literature, the initial studies involved the development of nanostructured photocatalysts of titanium dioxide doped with copper, magnesium, and silver, having been used for such nitrates of these metals in the experimental protocol of synthesis of titanium. Two calcination temperatures were also used: 400 and 500 °C. The materials synthesized with this individual or combined dopants were characterized for their optical, structural, and magnetic properties, and their photocatalytic properties were evaluated for degradation of the pollutant studied throughout the dissertation, sulfamethoxazole (SMX).

Through the analysis of DRS, the nanostructures to be used in photocatalysis were selected through the bandgap energy value obtained: TiO<sub>2</sub> 400 °C, 0.2Cu/TiO<sub>2</sub> 400 °C, 0.2Cu/IO@SiO<sub>2</sub>\_P1@TiO<sub>2</sub> 400 °C, TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0.2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0.2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0.3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0.2Cu0.2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0.2Cu0.2Mg/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0.2Cu0.2Mg0.3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C and 0.2Cu0.2Mg0.3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C. The coefficients associated with electronic transitions  $n=1/2$  or  $n=2$  were those selected for analysis, considering the  $E_g$  obtained for commercial catalysts (*Degussa P25*), TiO<sub>2</sub> 400 °C, and TiO<sub>2</sub> 500 °C (values between 3.1 and 3.4 eV).

From the UV-vis study of degradation under sunlight, it was concluded that the results obtained were well below the expected, given that, in general, the percentages of SMX degradation were quite low in the two days of exposure. However, the doped catalyst 0.2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C showed the best degradation results, in the order of 52% and 87%, respectively, with a kinetic constant of  $k=0.003 \text{ min}^{-1}$ . The HPLC technique identified photoproducts and intermediates as well as the study of the photo transformation of sulfamethoxazole.

The materials subjected to XRD presented an average crystalline size never exceeding 130 nm. The catalysts  $\text{TiO}_2$  500 °C,  $0.2\text{Cu}/\text{TiO}_2$  500 °C and  $0.2\text{Cu}0.2\text{Mg}0.3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C presented higher crystalline size for anatase (39.8 nm; 40.1 nm and 36.2 nm, respectively) compared to the commercial catalyst. In the case of the rutile crystalline phase, the  $0.2\text{Mg}/\text{TiO}_2$  500 °C was the material with the highest value (126.6 nm).

By the micrographs obtained by SEM, of the three dopants, the best-integrated samples were copper, followed by silver, and finally, magnesium, when isolated. The catalyst  $0.2\text{Mg}/\text{TiO}_2$  500 °C was the one that obtained a more similar structure in relation to the commercial catalyst. In the case of the sample  $0.2\text{Cu}0.2\text{Mg}0.3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C, the dopants are all in the same mass amount in the photocatalyst.

The VSM analysis confirmed that the saturation magnetization of the material  $0.2\text{Cu}0.2\text{Mg}0.3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C was 4.4 emu/g at 2 K and 0.7 emu/g at 300 K. Through the graphic representation of magnetization as a function of the magnetic field, it was concluded that the nanostructure presented superparamagnetic behavior at 300 K. The blocking temperature obtained by the FC and ZFC curves was 80 K.

Keywords: nanoparticles; titanium dioxide; dopants; SPION; sulfamethoxazole.

## Índice

|  |       |
|--|-------|
| Agradecimentos .....   | i     |
| Resumo .....   | iii   |
| Abstract .....   | v     |
| Índice de Figuras .....  | xi    |
| Índice de Tabelas .....  | xv    |
| Acrónimos .....  | xvii  |
| Nomenclatura .....   | xviii |
| 1. Introdução .....  | 1     |
| 1.1. Motivação e objetivos .....   | 1     |
| 1.2. Organização da dissertação .....  | 3     |
| 2. Fundamentos Teóricos .....  | 5     |
| 2.1. Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal – Aspectos ambientais .....                           | 5     |
| 2.1.1. Sulfametoxazol – SMX .....  | 6     |
| 2.2. Métodos de tratamento dos fármacos nas águas residuais .....                                      | 7     |
| 2.3. Processos de oxidação avançada .....  | 9     |
| 2.3.1. Fotocatálise heterogénea .....  | 10    |
| 2.3.2. Dióxido de titânio como fotocatalisador .....   | 12    |
| 2.3.3. Efeito da dopagem .....   | 13    |
| 2.4. Nanopartículas de dióxido de titânio produzidas por sol-gel .....                                 | 15    |
| 2.5. Propriedades magnéticas dos materiais .....   | 16    |
| 2.6. Fases de óxidos de ferro e suas propriedades .....  | 21    |
| 2.7. Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro produzidas por microemulsão .....            | 23    |
| 2.8. Estruturas <i>core-shell</i> superparamagnéticas e suas vantagens para remediação ambiental ..... | 24    |



|        |  |    |
|--------|--|----|
| 3.     | Fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado – Estado da Arte ..... | 27 |
| 4.     | Materiais e Métodos .....  | 35 |
| 4.1.   | Compostos químicos utilizados.....   | 35 |
| 4.2.   | Procedimentos de síntese .....   | 35 |
| 4.2.1. | SPION .....  | 36 |
| 4.2.2. | SPION com revestimento de sílica – IO@SiO <sub>2</sub> .....                           | 38 |
| 4.2.3. | Síntese de TiO <sub>2</sub> .....  | 39 |
| 4.2.4. | Dopagem de titânia com metais de transição e alcalino-terrosos.....                    | 39 |
| 4.2.5. | Nanopartículas <i>core-shell</i> IO@SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> dopadas.....    | 40 |
| 4.3.   | Testes de degradação do SMX.....   | 41 |
| 4.4.   | Técnicas de caracterização dos fotocatalisadores .....                                 | 43 |
| 4.4.1. | Calorimetria diferencial de varrimento e análise termogravimétrica – DSC/TGA .....     | 43 |
| 4.4.2. | Espectroscopia de refletância difusa – DRS .....                                       | 44 |
| 4.4.3. | Difração de raios-X – XRD.....   | 45 |
| 4.4.4. | Microscopia eletrônica de varrimento – SEM.....  | 46 |
| 4.4.5. | Magnetômetro de amostra vibrante – VSM .....   | 47 |
| 4.4.6. | Espectrometria de absorção molecular em UV-vis .....                                   | 48 |
| 4.4.7. | Cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC .....                                  | 49 |
| 5.     | Resultados e Discussão .....   | 51 |
| 5.1.   | Calorimetria diferencial de varrimento e análise termogravimétrica.....                | 51 |
| 5.2.   | Seleção de amostras por DRS para testes de fotodegradação .....                        | 53 |
| 5.3.   | Estudos de fotodegradação do SMX.....  | 56 |
| 5.3.1. | Quantificação do SMX através de espectrometria de absorção molecular UV-vis .....      | 56 |
| 5.3.2. | Estudo da quantidade de fotocatalisador .....  | 57 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 5.3.3. | Análise dos testes de degradação do SMX .....   | 59  |
| 5.3.4. | Análise dos testes de degradação do SMX com os fotocatalisadores selecionados .....   | 60  |
| 5.4.   | Análise de produtos da degradação por HPLC .....  | 64  |
| 5.5.   | Caracterização microestrutural dos fotocatalisadores por XRD e SEM.....   | 67  |
| 5.5.1. | Difração de raios-X.....  | 68  |
| 5.5.2. | Microscopia eletrônica de varrimento .....  | 70  |
| 5.6.   | Comportamento magnético dos fotocatalisadores .....   | 72  |
| 5.6.1. | Magnetómetro de amostra vibrante .....  | 72  |
| 6.     | Conclusões e Trabalhos Futuros .....  | 75  |
|        | Bibliografia .....  | 77  |
|        | Anexos .....  | 87  |
|        | Anexo I – Fichas de segurança dos reagentes .....   | 87  |
|        | Anexo II – Representações gráficas dos coeficientes associados às transições eletrônicas ( $n=1/2, 2, 3/2$ e $3$ ) para as amostras $TiO_2$ 400 °C/ $TiO_2$ 500 °C..... | 94  |
|        | Anexo III – Resultados de absorvância das soluções de fármaco durante a degradação .....  | 96  |
|        | Anexo IV – Micrografias de SEM dos aglomerados presentes na superfície dos fotocatalisadores.....   | 104 |



## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1</b> – Estruturas moleculares dos seguintes PPCP: (a) Ibuprofeno; (b) Paracetamol; (c) Ácido salicílico; (d) Carbamazepina; (e) Diclofenac; (f) Triclosan; (g) 17- $\beta$ -estradiol; (h) Metilparabeno; (i) Propilparabeno. ....  | 1  |
| <b>Figura 2</b> – Estrutura molecular de: (a) SMX e (b) Trimetoprima.....  | 7  |
| <b>Figura 3</b> – Esquema conceptual do mecanismo da fotocatalise heterogénea com o dióxido de titânio (adaptado de Herrmann, 1999; Romeiro, 2018). ....   | 10 |
| <b>Figura 4</b> – Estruturas cristalinas da titânia (retirado de Haggerty <i>et al.</i> , 2017).....   | 12 |
| <b>Figura 5</b> – Representação esquemática da densidade do fluxo magnético $B$ em função da intensidade do campo magnético $H$ para materiais diamagnéticos e paramagnéticos (adaptado de Callister & Rethwisch, 2015). ....  | 17 |
| <b>Figura 6</b> – Ilustração de (a) paramagnetismo; (b) ferromagnetismo; (c) ferrimagnetismo e (d) antiferromagnetismo (adaptado de Vollath, 2013).....  | 17 |
| <b>Figura 7</b> – Separação de domínios magnéticos em materiais ferromagnéticos através de paredes de Bloch (adaptado de Vollath, 2013). ....  | 18 |
| <b>Figura 8</b> – Esquema genérico de uma curva de magnetização (adaptado de Vollath, 2013). ....  | 18 |
| <b>Figura 9</b> – Dependência da coercividade ou remanência de materiais magnéticos em função do tamanho do grão (adaptado de Vollath, 2013).....  | 20 |
| <b>Figura 10</b> – Estrutura cristalina dos óxidos de ferro: (a) Magnetite; (b) Maghemite; (c) Hematite (esferas pretas – $Fe^{2+}$ ; esferas verdes – $Fe^{3+}$ ; esferas vermelhas – $O^{2-}$ ) (retirado de Wu <i>et al.</i> , 2015).....   | 21 |
| <b>Figura 11</b> – Diferentes formas de micelas: (a) esféricas; (b) elipsoides; (c) cilíndricas. ....  | 23 |
| <b>Figura 12</b> – Esquema da síntese dos SPION pelo método de microemulsão (adaptado de Sodipo & Aziz, 2016). ....  | 24 |
| <b>Figura 13</b> – Diferentes classes estruturais das nanopartículas <i>core-shell</i> : (a) esféricas; (b) não esféricas; (c) múltiplos núcleos com uma única <i>shell</i> ; (d) núcleo dielétrico com vários revestimentos; (e) núcleo móvel (adaptado de Chaudhuri & Paria, 2012). .... | 25 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 14</b> – Passos experimentais para a obtenção das duas microemulsões utilizadas na síntese dos SPION.....  | 36 |
| <b>Figura 15</b> – Montagem experimental utilizada para a síntese dos SPION – primeira microemulsão. ....  | 37 |
| <b>Figura 16</b> – Montagem experimental utilizada para a síntese dos SPION – adição da segunda microemulsão. ....   | 37 |
| <b>Figura 17</b> – Montagem experimental utilizada para o revestimento das nanopartículas com sílica (P1).....   | 38 |
| <b>Figura 18</b> – Montagem experimental utilizada para o revestimento das nanopartículas com sílica (P2).....   | 39 |
| <b>Figura 19</b> – Montagem experimental utilizada para a dopagem das partículas de titânia. ....  | 40 |
| <b>Figura 20</b> – Montagem experimental utilizada para a síntese das nanoestruturas <i>core-shell</i> dopadas. ....   | 41 |
| <b>Figura 21</b> – Montagem experimental para degradação do SMX sob luz solar sem catalisador.....   | 41 |
| <b>Figura 22</b> – Montagem experimental para degradação do SMX sem luz solar na presença do catalisador <i>Degussa P25</i> .....  | 42 |
| <b>Figura 23</b> – Montagem experimental dos dois dias consecutivos de experiências de degradação do SMX sob luz solar na presença dos 12 fotocatalisadores selecionados: (a) primeiro dia (19/05/2021); (b) segundo dia (20/05/2021). ....  | 42 |
| <b>Figura 24</b> – DSC/TGA de: (a) Nitrato de cobre; (b) Nitrato de magnésio; (c) Nitrato de prata (as linhas horizontais pretas correspondem a regiões onde não existem mudanças na massa das amostras com a variação da temperatura; a quantidade de fluxo de calor é dada pela curva a azul)..... | 52 |
| <b>Figura 25</b> – Representação gráfica de $\alpha (hv)n$ em função da energia para o catalisador <i>Degussa P25</i> : (a) $n=1/2$ ; (b) $n=2$ ; (c) $n=3/2$ ; (d) $n=3$ . ....   | 53 |
| <b>Figura 26</b> – Espectro de absorção UV-vis do SMX em solução aquosa.....   | 56 |
| <b>Figura 27</b> – Absorvância em função da concentração de SMX – Curva de calibração. ....  | 56 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 28</b> – Espectros de absorção UV-vis do SMX com diferentes quantidades do catalisador de referência <i>Degussa</i> P25: (a) 0,25 g/L; (b) 0,50 g/L; (c) 0,75 g/L.....  | 57 |
| <b>Figura 29</b> – Perfil da concentração em função do tempo para as várias quantidades do catalisador <i>Degussa</i> P25.....  | 58 |
| <b>Figura 30</b> – Espectro de absorção UV-vis do SMX – experiência sob luz solar sem catalisador.....  | 59 |
| <b>Figura 31</b> – Espectro de absorção UV-vis do SMX – experiência sem luz solar na presença do catalisador <i>Degussa</i> P25.....  | 60 |
| <b>Figura 32</b> – Perfil da concentração em função do tempo de exposição solar para os 12 fotocatalisadores testados: (a) 19/05/2021; (b) 20/05/2021; (c) legenda das amostras. ....   | 61 |
| <b>Figura 33</b> – Vias de foto transformação do SMX (adaptado de Trovó <i>et al.</i> , 2009). ....   | 66 |
| <b>Figura 34</b> – Difractogramas das nanoestruturas caracterizadas e do catalisador de referência <i>Degussa</i> P25 (A – anatase; R – rutilo; S – Ag(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O; M – Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; G – Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ; C – Cu <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> ; F – MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; H – hematite; P – Ag Silver-3C)..... | 68 |
| <b>Figura 35</b> – Micrografias de SEM para as nanoestruturas de <i>Degussa</i> P25, titânia dopada com cobre, magnésio e prata, e nanoestrutura <i>core-shell</i> 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C (ampliação de 30,00 kX). ....  | 70 |
| <b>Figura 36</b> – Comportamento das amostras na presença de um íman: (a) 0,19Cu/IO@SiO <sub>2</sub> _P1@TiO <sub>2</sub> 400 °C; (b) 0,19Cu0,18Mg/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C; (c) 0,19Cu0,18Mg0,27Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@ TiO <sub>2</sub> 500 °C. ....   | 72 |
| <b>Figura 37</b> – (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para a nanoestrutura 0,19Cu0,18Mg0,27Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@ TiO <sub>2</sub> 500 °C; (b) vista detalhada da representação gráfica junto da origem. ....   | 73 |
| <b>Figura 38</b> – Curvas FC e ZFC para a nanoestrutura 0,19Cu0,18Mg0,27Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@ TiO <sub>2</sub> 500 °C. ....   | 74 |



## Índice de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> – Concentrações de diversos PPCP relativas a STP e WWTP em cinco países.<br>.....  | 6  |
| <b>Tabela 2</b> – Técnicas mais comuns de processos de oxidação avançados (Castro & Faria, 2001; Romeiro, 2018). .....   | 10 |
| <b>Tabela 3</b> – Propriedades das fases cristalinas da titânia (Gupta & Tripathi, 2011; Pelaez <i>et al.</i> , 2012). .....   | 13 |
| <b>Tabela 4</b> – Alguns dos trabalhos publicados com fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado com diversos elementos. ....                           | 14 |
| <b>Tabela 5</b> – Propriedades físico-químicas dos óxidos de ferro magnetite, maghemite e hematite (Cornell & Schwertmann, 2003; Teja & Koh, 2009). .....                    | 22 |
| <b>Tabela 6</b> – Trabalhos publicados sobre fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado para remediação ambiental, utilizando como poluente o SMX. .... | 29 |
| <b>Tabela 7</b> – Trabalhos publicados sobre fotocatalisadores do tipo core-shell compostos por dióxido de titânio dopado e SPION para remediação ambiental. ....            | 32 |
| <b>Tabela 8</b> – Dados físico-químicos dos compostos utilizados (informação retirada das fichas de segurança e das especificações dos compostos). .....                     | 35 |
| <b>Tabela 9</b> – Resultados quantitativos da análise de DSC/TGA aos precursores dos dopantes. ....  | 52 |
| <b>Tabela 10</b> – Energias de <i>band gap</i> obtidas para todos os fotocatalisadores sintetizados.<br>.....  | 54 |
| <b>Tabela 11</b> – Estruturas selecionadas para fotodegradação do SMX. ....  | 55 |
| <b>Tabela 12</b> – Dados de adsorção e degradação fotocatalítica do SMX com diferentes quantidades do catalisador <i>Degussa P25</i> . ....                                  | 59 |
| <b>Tabela 13</b> – Resultados da adsorção e cinética da degradação fotocatalítica do SMX para os 12 fotocatalisadores selecionados. ....                                     | 63 |
| <b>Tabela 14</b> – Dados obtidos da técnica HPLC. ....   | 65 |
| <b>Tabela 15</b> – Produtos identificados da foto degradação do SMX (Trovó <i>et al.</i> , 2009). ....<br>.....  | 67 |



|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 16</b> – Tamanho das cristalites e parâmetros de rede obtidos para os fotocatalisadores selecionados. ....             | 69 |
| <b>Tabela 17</b> – Percentagens atômicas dos elementos químicos presentes na superfície dos fotocatalisadores selecionados. .... | 71 |

## **Acrónimos**

Abs – Absorvância

AOP – *Advanced Oxidation Processes* (processos de oxidação avançada)

BC – Banda de condução

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BV – Banda de valência

CEC – Concentrações de efeito crítico

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

DRS – *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (espectroscopia de refletância difusa)

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetria diferencial de varrimento)

EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer* (espectrometria dispersiva de energia de raios-X)

$E_g$  – Energia de *band gap*

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (cromatografia líquida de alta eficiência)

ICDD – *International Centre for Diffraction Data* (centro internacional para dados de difração)

IO – *Iron Oxide* (óxido de ferro)

IV – Infravermelho

K-M – Kubelka–Munk

PPCP – *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal)

SEM – *Scanning Electron Microscopy* (microscopia eletrônica de varrimento)

SPION – *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles* (nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro)

SMX – Sulfametoxazol

STP – *Sewage Treatment Plants* (estações de tratamento de efluentes domésticos)

TEOS – Tetraetoxissilano

TGA – *Thermogravimetric Analysis* (análise termogravimétrica)

TTIP – Tetraisopropóxido de titânio

UV – Ultravioleta

UV-vis – Ultravioleta-visível

VSM – *Vibrating-Sample Magnetometer* (magnetómetro de amostra vibrante)

WWTP – *Wastewater Treatment Plant* (estações de tratamento de efluentes industriais)

XRD – *X-ray Diffraction* (difração de raios-X)

## **Nomenclatura**

$a$  (Å)/  $b$  (Å)/  $c$  (Å) – Parâmetros de rede

$e^-$  – Eletrão

$h^+$  – Lacuna

$h$  – Constante de Planck

$H$  – Campo magnético

$k$  – Constante cinética

$M$  – Momento magnético das partículas

$T$  – Temperatura

$t$  – Tempo

$\tau_m$  – Constante do tempo de medição

$T_B$  – Temperatura de bloqueio

$T_C$  – Temperatura de Curie

$T_N$  – Temperatura de Néel

$\nu$  – Frequência de radiação

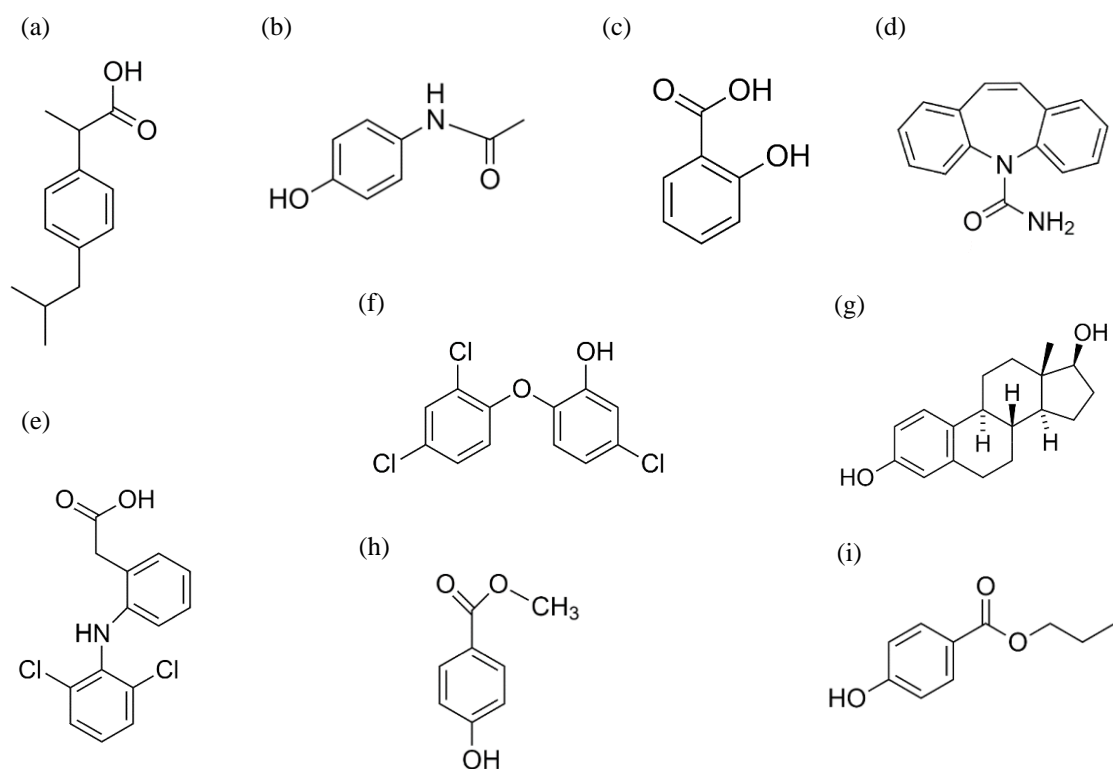
$\lambda$  – Comprimento de onda

## 1. Introdução

A nanotecnologia pode ser definida como a ciência e a engenharia envolvidas no projeto, na síntese e caracterização de materiais nanoestruturados com propriedades multifuncionais (Catauro *et al.*, 2018). O tratamento de efluentes é um exemplo prático da aplicação das vantagens da nanotecnologia e destes materiais.

### 1.1. Motivação e objetivos

Os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP, do inglês *Pharmaceuticals and personal care products*) estão cada vez mais presentes em águas de superfície e subterrâneas, água potável e águas residuais urbanas, sendo difícil a sua remoção nos sistemas convencionais de tratamento de efluentes. Ibuprofeno, paracetamol, ácido salicílico, carbamazepina, diclofenac, triclosan, 17- $\beta$ -estradiol e parabenos (metilparabeno e propilparabeno) (Figura 1) são alguns dos PPCP mais detetados em vários países europeus, China, Estados Unidos da América, entre outros (Yang *et al.*, 2017).



**Figura 1** – Estruturas moleculares dos seguintes PPCP: (a) Ibuprofeno; (b) Paracetamol; (c) Ácido salicílico; (d) Carbamazepina; (e) Diclofenac; (f) Triclosan; (g) 17- $\beta$ -estradiol; (h) Metilparabeno; (i) Propilparabeno.

## 1. Introdução

Para contornar esta problemática, surgem os processos de oxidação avançada (AOP, do inglês *Advanced Oxidation Processes*), entre os quais a oxidação fotocatalítica, que é uma técnica alternativa aos processos convencionais para degradação deste tipo de compostos. Esta técnica consegue ser ainda mais promissora caso seja possível utilizar luz solar, uma vez que se trata de uma fonte de luz natural. A luz UV ( $\lambda < 387$  nm) representa apenas cerca de 5% do espectro solar, em comparação com os 45% de luz visível ( $400 < \lambda < 700$  nm), sendo necessário um fotocatalisador que seja ativo nestas condições (Moma & Baloyi, 2019).

O dióxido de titânio possui propriedades químicas, físicas, eletrônicas e óticas atrativas que o tornam adequado para diversas aplicações. Possui uma energia de *band gap* ( $E_g$ ) de 3,2 eV e é ativo sob radiação ultravioleta (Khashan *et al.*, 2017). As várias propriedades da titânia como fotocatalisador serão descritas mais em detalhe no capítulo seguinte.

A dopagem do dióxido de titânio com metais de transição (Cu, Cr, Ni, Fe, Zn, *etc.*), lantanídeos (Yb, Eu, Er, *etc.*), elementos não metálicos (C, B, F, S, *etc.*) ou metais nobres (Ag, Au, Pt, *etc.*) (Moma & Baloyi, 2019) tem sido um método muito utilizado para permitir que os novos compósitos formados possam absorver radiação na região do visível, conferindo propriedades fotocatalíticas ao dióxido de titânio nesta região. As propriedades do TiO<sub>2</sub> modificado são sempre intrinsecamente diferentes das do dióxido de titânio puro no que diz respeito à absorção de luz, separação de carga, adsorção de poluentes orgânicos, estabilização e facilidade de separação das partículas (Moma & Baloyi, 2019). Estes compósitos de TiO<sub>2</sub> dopado podem resultar em eficiências elevadas de degradação dos poluentes quando utilizados em processos de degradação fotocatalítica sob luz solar/natural (Tong *et al.*, 2012).

Neste trabalho, serão sintetizados fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopados com cobre, magnésio e prata, tendo ainda, em alguns casos, um suporte superparamagnético de óxido de ferro para que, desta forma, seja fácil a sua recuperação do meio reacional. Para a síntese destes nanocompósitos, serão usadas as técnicas de microemulsão, no caso do suporte superparamagnético, e sol-gel para o dióxido de titânio dopado. Posteriormente, os nanocompósitos serão caracterizados em termos estruturais, óticos e magnéticos através das técnicas de espectroscopia de refletância difusa, microscopia eletrônica de varrimento, difração de raios-X, magnetómetro de amostra vibrante, entre outras.

Das nanoestruturas sintetizadas, irão escolher-se as mais promissoras em termos de absorção de luz visível, as quais serão posteriormente utilizadas na degradação fotocatalítica do fármaco sulfametoxazol em água. De forma a quantificar a degradação deste, serão utilizadas as técnicas de espectrometria de absorção molecular em UV-vis e cromatografia líquida de alta eficiência.

A aplicação destes fotocatalisadores nanoestruturados em tratamentos de oxidação avançada para degradação fotocatalítica de fármacos ou outros poluentes orgânicos em processos de maior escala será uma continuação natural do presente trabalho.

## **1.2. Organização da dissertação**

A presente dissertação desenvolvida no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra está dividida em seis capítulos.

No primeiro capítulo é feita uma contextualização do tema estudado neste trabalho, descrevendo-se a motivação e os objetivos do presente trabalho.

No segundo capítulo abordam-se os vários fundamentos teóricos relativos aos efeitos ambientais dos produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal, métodos de tratamento dos fármacos nas águas residuais, processos de oxidação avançada, propriedades do dióxido de titânio como fotocatalisador, efeito da dopagem deste, assim como os vários processos de síntese e propriedades das nanopartículas *core-shell* de dióxido de titânio dopado sobre um suporte superparamagnético de óxido de ferro.

O terceiro capítulo diz respeito ao Estado da Arte da temática abordada na presente dissertação, revelando-se também os aspetos inovadores deste trabalho.

No capítulo quarto apresentam-se os vários procedimentos experimentais e materiais utilizados para a concretização da síntese dos fotocatalisadores. São também descritas as técnicas de caracterização para determinação das propriedades estruturais, óticas e magnéticas dos compósitos. Apresentam-se ainda as técnicas de quantificação do fármaco escolhido, sob ação dos novos catalisadores e um catalisador comercial (*Degussa P25*), na presença de luz solar.

Os resultados obtidos e a discussão dos mesmos encontram-se relatados no capítulo cinco.

Por fim, no capítulo seis descrevem-se as conclusões retiradas do presente trabalho e apresentam-se as perspetivas futuras.



## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1. Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal – Aspectos ambientais

Nas últimas décadas, a produção e o consumo de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais tem vindo a aumentar. Existe uma grande variedade destes à disposição do consumidor e a sociedade tende a menosprezar o impacto da sua utilização na sustentabilidade do planeta. Os PPCP no meio ambiente podem constituir um perigo significativo, uma vez que podem levar ao desenvolvimento de bactérias patogénicas resistentes na água potável, e não são removidos com os tratamentos efetuados numa estação de tratamentos de águas residuais. Portanto, é de priorizar o desenvolvimento de novas metodologias de redução deste tipo de poluição, para que os ecossistemas aquáticos e a qualidade da água sejam garantidas.

Os PPCP podem ser classificados em vários grupos, de acordo com as suas propriedades e funcionalidades. Antibióticos, hormonas, analgésicos e anti-inflamatórios são alguns exemplos de produtos farmacêuticos; no caso dos produtos de cuidado pessoal, são exemplos os conservantes, desinfetantes, repelentes de insetos e fragâncias (Yang *et al.*, 2017).

Estes produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal são libertados para os meios aquáticos através das águas residuais domésticas, descargas hospitalares, estações de tratamento de águas residuais, entre outras. Devido à sua crescente e excessiva utilização e resistência aos tratamentos convencionais, estes são considerados contaminantes emergentes e pseudo-persistentes (Yang *et al.*, 2017).

Para que seja possível compreendermos a problemática da incidência destes compostos, na Tabela 1 sumarizam-se vários valores de concentrações de diversos PPCP em cinco países. Os valores apresentados dizem respeito a estações de tratamento de efluentes domésticos (STP, do inglês *Sewage Treatment Plants*) e estações de tratamento de efluentes industriais (WWTP, do inglês *Wastewater Treatment Plant*).



**Tabela 1** – Concentrações de diversos PPCP relativas a STP e WWTP em cinco países.

| Estação de tratamento       | Referência                           | PPCP                          | Concentração    |                     | Região/País                      |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------|----------------------------------|
|                             |                                      |                               | Afluente (ng/L) | Efluente (ng/L)     |                                  |
| WWTP                        | Carmona <i>et al.</i> , 2014         | Metilparabeno                 | 334             | 11                  | Valência, Espanha                |
|                             |                                      | Propilparabeno                | 163             | n.d.                |                                  |
|                             | Fernández-López <i>et al.</i> , 2016 | Ibuprofeno                    | 2800            | 720                 | Múrcia, Espanha                  |
|                             |                                      | Carbamazepina                 | 15780           | 7570                |                                  |
|                             |                                      | Diclofenac                    | 1660            | 430                 |                                  |
|                             | Patel <i>et al.</i> , 2019           | Naproxeno                     | 1180            | 190                 | Coimbra, Portugal <sup>(1)</sup> |
|                             |                                      | Ibuprofeno                    | 0-4926          | 0-369               |                                  |
|                             |                                      | Paracetamol                   | 80,7-9286       | 83,1-106            |                                  |
|                             |                                      | Ácido salicílico              | 0-257           | n.d.                |                                  |
|                             |                                      | Carbamazepina                 | 437-673         | 364-496             |                                  |
| Diclofenac                  |                                      | 0-269                         | 24,6-83,1       |                     |                                  |
| Sulfametoxazol              |                                      | 529-1662                      | 340-1679        |                     |                                  |
| Alprazolam                  | 19,1-49,1                            | 11,3-33,5                     |                 |                     |                                  |
| STP                         | Bendz <i>et al.</i> , 2005           | Ibuprofeno                    | 3590            | 150                 | Escânia, Suécia                  |
|                             |                                      | Carbamazepina                 | 1680            | 1180                |                                  |
|                             |                                      | Diclofenac                    | 160             | 120                 |                                  |
|                             |                                      | Triclosan                     | 380             | 160                 |                                  |
|                             |                                      | Sulfametoxazol <sup>(2)</sup> | 20              | 70                  |                                  |
|                             |                                      | Propanonol                    | 50              | 30                  |                                  |
|                             | Nakada <i>et al.</i> , 2007          | Naproxeno                     | 3650            | 250                 | Tóquio, Japão                    |
|                             |                                      | Ibuprofeno                    | 785             | 9,2                 |                                  |
|                             |                                      | Carbamazepina                 | 81,9            | 46,4                |                                  |
|                             |                                      | Triclosan                     | 316             | 158                 |                                  |
| Ternes <i>et al.</i> , 2007 | Sulfametoxazol                       | 104                           | 39,9            | Brunsique, Alemanha |                                  |
|                             | Naproxeno                            | 206                           | 84,9            |                     |                                  |
|                             | Ibuprofeno                           | 3400                          | 130             |                     |                                  |
|                             | Carbamazepina <sup>(3)</sup>         | 2000                          | 2100            |                     |                                  |
|                             |                                      | Diclofenac                    | 2000            | 1300                |                                  |
|                             |                                      | Sulfametoxazol                | 820             | 620                 |                                  |
|                             |                                      | Propanonol                    | 510             | 180                 |                                  |

n.d. – não definido

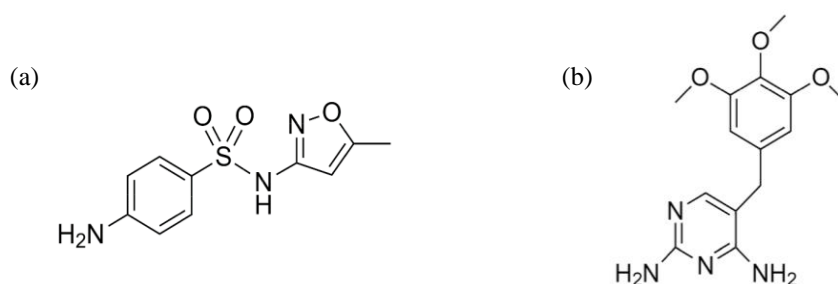
<sup>(1)</sup> Efluentes provenientes de quatro hospitais da cidade<sup>(2)</sup> Concentração no efluente maior do que a concentração no afluente<sup>(3)</sup> Carbamazepina não foi significativamente removida ao passar pela STP

Neste trabalho será estudada a degradação do fármaco sulfametoxazol, uma vez que é incidente na região de Coimbra (Portugal) e possui elevada resistência aos tratamentos aplicados nas estações de tratamento de águas residuais. Para tal, serão utilizados fotocatalisadores nanoestruturados à base de dióxido de titânio dopado com Cu, Mg e Ag sob a ação da luz solar. Será também testada a inclusão de uma fase superparamagnética que permitirá uma separação mais eficaz do catalisador.

### 2.1.1. Sulfametoxazol – SMX

O sulfametoxazol (*4-amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl)benzenesulfonamide*), cuja estrutura química está representada na Figura 2a, é um antibiótico bacteriostático sulfonamida (amidas de ácidos sulfônicos) que interfere na síntese de ácido fólico em bactérias suscetíveis.

O SMX é útil, em combinação com trimetoprima (Figura 2b), para o tratamento de uma variedade de infeções bacterianas, nomeadamente as urinárias e as do trato respiratório e gastrointestinal (*DrugBank*, 2020).



**Figura 2** – Estrutura molecular de: (a) SMX e (b) Trimetoprima.

Este fármaco possui massa molecular de 253,28 g/mol, intervalo de fusão de 168 °C a 172 °C e solubilidade em água de 610 mg/L a 37 °C (Straub, 2016). As sulfonamidas são caracterizadas por dois valores de constantes de dissociação: i) um  $pK_{a1}$  do azoto básico de 1,6, abaixo do qual ocorre a protonação do grupo amina; ii) um  $pK_{a2}$  do azoto ácido de 5,7, acima do qual ocorre a desprotonação do grupo  $SO_2NH$  (Mestre & Carvalho, 2019). Assim, o SMX é um composto catiónico abaixo de  $pK_{a1}$ , neutro entre  $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$ , e aniónico acima de  $pK_{a2}$ . Na gama de pH 5 a 9, está presente como espécie carregada negativamente em valores de pH superiores a 6 (Abellán *et al.*, 2007).

O sulfametoxazol tem vindo a ser identificado em muitos efluentes das estações de tratamento de águas residuais, em concentrações variáveis de 0,01 a 2 µg/L, em países como Espanha, França, Grécia, Itália, Suécia e Alemanha; nas águas superficiais, as concentrações deste fármaco podem variar entre 0,03 a 0,48 µg/L (Trovó *et al.*, 2008). É possível visualizar que as concentrações apresentadas na Tabela 1 deste fármaco se encontram dentro das gamas indicadas. Para além destes valores, o problema principal deste contaminante é o favorecimento da proliferação de bactérias resistentes nos ambientes aquáticos.

Outra via de entrada do SMX nos ambientes aquáticos é a sua utilização em práticas veterinárias, principalmente em ambientes de aquacultura (Trovó *et al.*, 2008).

As tecnologias convencionais utilizadas para tratar os antibióticos e outras classes de PPCP encontram-se descritas de seguida.

## 2.2. Métodos de tratamento dos fármacos nas águas residuais

As principais tecnologias de tratamento de águas residuais são divididas em quatro categorias: tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (Gupta *et al.*, 2012; Tchobanoglous *et al.*, 2003).

## 2. Fundamentos Teóricos

No tratamento preliminar dá-se a remoção de sólidos grosseiros através de processos como gradagem, equalização e/ou separação de óleos (Tchobanoglous *et al.*, 2003). No tratamento primário estão incluídos os processos de purificação de natureza física e química: neutralização, precipitação, coagulação, floculação, sedimentação e flotação. Geralmente, estes métodos são utilizados quando é necessário remover sólidos suspensos e parte da matéria orgânica em suspensão (Gupta *et al.*, 2012; Tchobanoglous *et al.*, 2003). A remoção de matéria orgânica dissolvida e em suspensão que não foi removida no tratamento primário é garantida no tratamento secundário, através de processos aeróbios e anaeróbios com lamas ativadas, lagoas de arejamento e anaeróbias, leitos de percolação e lagoas de estabilização (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Por fim, o tratamento terciário é importante para remover poluentes específicos e/ou matéria orgânica não removida no tratamento secundário, pretendendo-se obter uma água o mais limpa possível. Para isso, utilizam-se métodos como ultrafiltração e osmose inversa, adsorção, permuta iônica e filtração em leitos de areia (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Uma vez que os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal são cada vez mais utilizados, é necessário investigar a sua toxicidade e os potenciais métodos para a sua remoção dos cursos de água e efluentes industriais. Fármacos como ibuprofeno, paracetamol e sulfametoxazol possuem concentrações de efeito crítico (CEC) na ordem de 194 711 ng/L,  $2,40 \times 10^7$  ng/L e  $9,80 \times 10^7$  ng/L, respetivamente (Fick *et al.*, 2010). As implicações resultantes da descarga de PPCP no meio ambiente conduzem à necessidade de melhorar os métodos de descontaminação, para que estes poluentes sejam removidos das águas residuais com sucesso. Claro está que a seleção das tecnologias de tratamento necessárias depende do tipo de água residual que estamos a tratar.

Convencionalmente, o tratamento primário e secundário são os aplicados, e o terciário apenas se existir essa necessidade, já que são processos com elevados custos associados e, ainda assim, podem não remover os contaminantes na totalidade (Romeiro, 2018). Os processos típicos de remoção dos PPCP em WWTP incluem tecnologias avançadas de tratamento, como ozonização, adsorção com carbono ativado ou osmose inversa. No caso das STP, podem-se utilizar lamas ativadas como processo de remoção, no entanto, esta tecnologia depende das propriedades físico-químicas e biológicas dos poluentes (hidrofilicidade, solubilidade, volatilidade e biodegradabilidade) e das condições de operação da instalação de tratamento (capacidade de adsorção das lamas

ativadas). Para além disso, também podem ser utilizados processos terciários como desinfecção UV ou separações por membrana (Yang *et al.*, 2017).

De todas as tecnologias mencionadas, os processos de oxidação avançados são uma alternativa bastante promissora para os PPCP que não são totalmente removidos através dos métodos convencionais, como é o caso do sulfametoxazol (Kanakaraju *et al.*, 2018).

### **2.3. Processos de oxidação avançada**

Os processos de oxidação avançada baseiam-se na formação de espécies oxidantes altamente reativas, principalmente radicais  $\text{OH}^\bullet$ , que levam à destruição do poluente ou contaminante alvo (Klavarioti *et al.*, 2009). Estas espécies são responsáveis pela mineralização de compostos orgânicos persistentes, inativação de compostos patogénicos e decomposição de subprodutos de desinfecção (Silva, 2012).

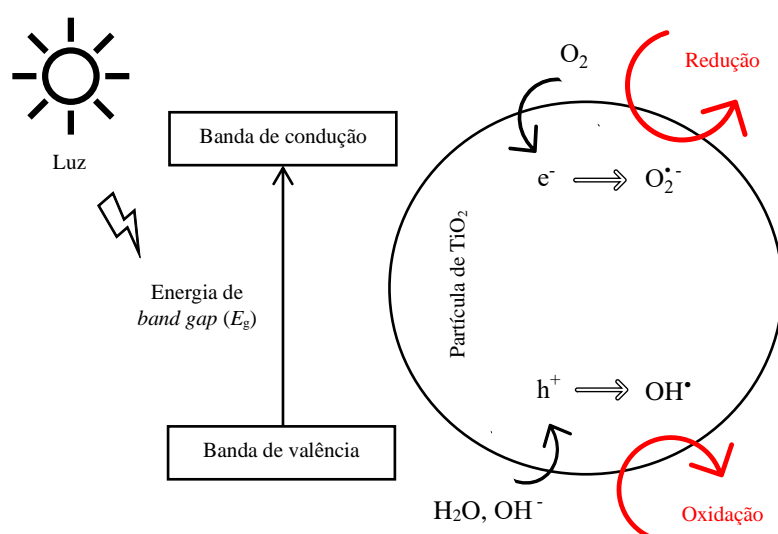
Os AOP podem ser empregues isoladamente ou em conjunto com outros processos físico-químicos e biológicos, dependendo do objetivo de remoção pretendido pela estação de tratamento (Romeiro, 2018). Os processos em questão podem ser classificados em homogéneos ou heterogéneos, tendo em conta se o catalisador e o sistema constituem apenas uma fase (líquida) ou se o catalisador é utilizado no estado sólido, respetivamente (Silva, 2012). Para a remoção de produtos farmacêuticos, os AOP dividem-se em processos fotoquímicos, não fotoquímicos e híbridos ou combinados, sendo as técnicas mais comuns reações Fenton e foto-Fenton, ozonólise e fotocátalise (Kanakaraju *et al.*, 2018). A fotocátalise heterogénea com  $\text{TiO}_2$  é a mais promissora e a aplicada neste trabalho, isto porque a utilização de fotocatalisadores de dióxido de titânio para produção de radicais hidroxilo aumenta significativamente a percentagem de degradação de contaminantes face a processos de fotocátalise homogénea (Tong *et al.*, 2012). Em comparação com outros métodos, o sucesso da titânia como fotocatalisador advém das suas propriedades físico-químicas, descritas na Secção 2.3.2. Na Tabela 2 encontram-se descritas as tecnologias referidas com o intuito de se perceber algumas diferenças entre elas, e no caso da fotocátalise, esta terá destaque na secção seguinte.

**Tabela 2** – Técnicas mais comuns de processos de oxidação avançados (Castro & Faria, 2001; Romeiro, 2018).

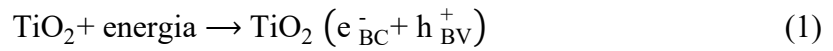
| Técnicas           | Características   |
|--------------------|---|
| <b>Fenton</b>      | Geração catalítica de radicais hidroxilo a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<br>$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$  |
| <b>Foto-Fenton</b> | Produção de radicais hidroxilo através da aplicação de radiação ultravioleta como adjuvante numa solução de peróxido de hidrogénio e uma quantidade catalítica de íon ferroso. Aproveitam-se assim as vantagens da reação Fenton e, deste modo, a mesma concentração de radicais é obtida utilizando uma menor concentração de íon ferroso<br>$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{energia} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$   |
| <b>Ozonólise</b>   | $\text{O}_3/\text{UV}$ – Ozonização combinada com a radiação UV. Primeiro ocorre a homólise do ozono induzida pela luz, obtendo-se um átomo de oxigénio no estado excitado, seguindo-se a formação de radicais hidroxilo<br>$\text{O}_3 + \text{energia} \rightarrow \text{O} (^1D) + \text{O}_2$ $\text{O} (^1D) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ – Os radicais hidroxilo são gerados, quer por decomposição do ozono na presença de $\text{HO}_2^-$ quer por fotólise de $\text{H}_2\text{O}_2$<br>$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$ $\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{energia} \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet$ |

### 2.3.1. Fotocatálise heterogénea

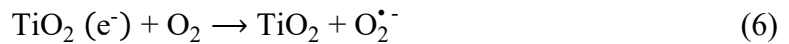
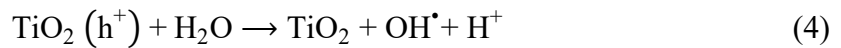
O processo de fotocatálise heterogénea dá-se quando um fotocatalisador semiconductor, como é o caso do  $\text{TiO}_2$ , é irradiado com fotões cuja energia é igual ou superior à sua energia de *band gap*,  $h\nu \geq E_g$ . Assim sendo, há absorção desses fotões, dando-se a formação dos pares eletrão/lacuna. A designada *band gap* caracteriza a região entre as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC) desse semiconductor (Herrmann, 1999). Na Figura 3 encontra-se o esquema conceptual do mecanismo da fotocatálise heterogénea com o fotocatalisador dióxido de titânio.

**Figura 3** – Esquema conceptual do mecanismo da fotocatálise heterogénea com o dióxido de titânio (adaptado de Herrmann, 1999; Romeiro, 2018).

A ativação do  $\text{TiO}_2$  consiste na absorção de fótons com energia igual ou superior a  $E_g$ , que dá origem a um elétron excitado que passa da BV para a BC, formando uma lacuna na banda de valência ( $h^+$ ) (Equação 1). As lacunas geradas na BV originam radicais  $\text{OH}^\bullet$  a partir de moléculas de água ou  $\text{OH}^-$  adsorvidas na superfície do semiconductor (Equação 2); o elétron na BC reduz o oxigénio adsorvido sobre o catalisador (Equação 3) (Herrmann, 1999; Romeiro, 2018).



A reação de oxidação ocorre na banda de valência aquando da captura de eletrões (Equações 4 e 5), enquanto a reação de redução dá-se na banda de condução pela libertação de eletrões, onde ocorre a formação do radical superóxido  $\text{O}_2^{\bullet -}$  (Equação 6), sendo assim o catalisador regenerado (Romeiro, 2018).



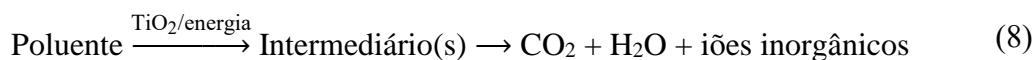
Pode também existir recombinação entre o radical superóxido e o  $\text{H}^+$  que é libertado aquando da reação de oxidação na banda de valência, obtendo-se água excitada que pode servir como radical (Equação 7). A coexistência de espécies  $\text{HO}_2^\bullet$  pode prolongar duplamente o tempo de recombinação da lacuna  $h^+$  em toda a reação de fotocatalise (Dong *et al.*, 2015).



Quando o processo de redução e oxidação não ocorrem simultaneamente, dá-se a acumulação de eletrões foto-excitados na BC, existindo uma recombinação com as lacunas da BV. Consequentemente, ocorre libertação de energia sob a forma de calor (processo de desativação do estado excitado) e a eficiência da fotocatalise diminui (Herrmann, 1999; Romeiro, 2018).

As lacunas fotogeradas e as espécies reativas de oxigénio formadas podem participar da degradação de poluentes orgânicos. Uma vez que a reação de fotocatalise se dá principalmente na superfície ativada do fotocatalisador, é necessário perceber-se as etapas de reação envolvidas na fotodegradação dos poluentes. Com o aumento do tempo de

irradiação, os compostos orgânicos em solução são degradados nos correspondentes intermediários e, posteriormente, mineralizados em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Dong *et al.*, 2015) (Equação 8).



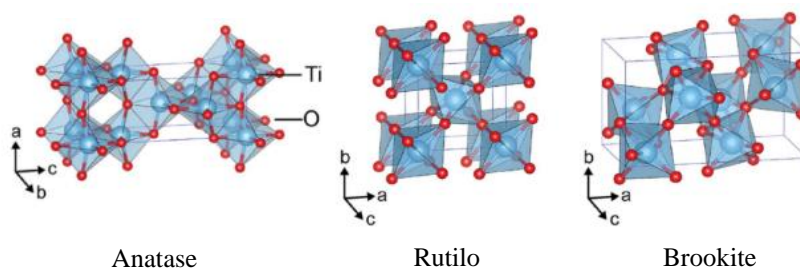
### 2.3.2. Dióxido de titânio como fotocatalisador

Os critérios mais importantes para se considerar um fotocatalisador semiconductor eficiente são uma energia de *band gap* adequada, ser económico, seguro, fotoestável e facilmente ativado pela luz solar (Gupta & Tripathi, 2011).

ZnO, PbS, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub> são exemplos de fotocatalisadores que possuem diversas limitações, como a instabilidade para a catálise em meios aquosos ou a dissolução rápida em água. Assim, surge o dióxido de titânio como um fotocatalisador perto de ser “ideal” devido ao seu desempenho na fotocatalise, estabilidade química, baixo custo e segurança tanto para os seres humanos como para o ambiente. Contudo, uma importante desvantagem é que não absorve luz visível (Gupta & Tripathi, 2011).

São várias as aplicações do dióxido de titânio, sendo divididas nas categorias de “energia” e “ambiente”. Muitas destas não dependem apenas das propriedades da titânia, mas também das modificações que podem ser feitas na sua estrutura e nas interações com o meio ambiente (Chen & Mao, 2007).

A titânia pertence à família dos óxidos de metais de transição e possui três fases cristalinas – anatase, rutilo e brookite (Figura 4) – que têm influência na sua atividade fotocatalítica (Gupta & Tripathi, 2011).



**Figura 4** – Estruturas cristalinas da titânia (retirado de Haggerty *et al.*, 2017).

O rutilo apresenta estrutura cristalina semelhante à anatase e é a fase cristalina do dióxido de titânio termodinamicamente mais estável (Romeiro, 2018), enquanto que a anatase e a brookite são as formas metaestáveis do TiO<sub>2</sub> (Mutuma *et al.*, 2015).

A fase cristalina anatase demonstra maior eficiência fotocatalítica e, normalmente, a sua formação é favorecida por temperaturas médias (< 600 °C) (Romeiro, 2018). Devido ao valor de energia de *band gap* na ordem de 3,20 eV, a anatase requer radiação UV ( $\lambda \leq 380$  nm) para que a energia luminosa fornecida seja superior à  $E_g$ , de forma a excitar o elétron da BV para a BC (Allen *et al.*, 2018; Pelaez *et al.*, 2012).

A fase metaestável brookite foi negligenciada como resultado da sua instabilidade termodinâmica e, portanto, o seu comportamento fotocatalítico não é demonstrado na literatura (Mutuma *et al.*, 2015).

Na Tabela 3 encontram-se algumas características específicas para as diferentes fases cristalinas do dióxido de titânio.

**Tabela 3** – Propriedades das fases cristalinas da titânia (Gupta & Tripathi, 2011; Pelaez *et al.*, 2012).

| Propriedades                    | Fases cristalinas |            |                        |
|---------------------------------|-------------------|------------|------------------------|
|                                 | Anatase           | Rutilo     | Brookite               |
| Energia de <i>band gap</i> (eV) | 3,20              | 3,02       | 2,96                   |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )  | 3,79              | 4,13       | 4,10-4,20              |
| Absorção da luz (nm)            | < 390             | < 415      | < 419                  |
| Sistema cristalino              | Tetragonal        | Tetragonal | Ortorrômbico           |
| Parâmetros de rede (Å)          | a = 3,784         | a = 4,594  | a = 9,184              |
|                                 | c = 9,515         | c = 2,959  | b = 5,447<br>c = 5,154 |
| Comprimento de ligação Ti-O (Å) | 1,937             | 1,949      | 1,87~2,04              |
|                                 | 1,965             | 1,980      |                        |
| Ângulo de ligação O-Ti-O        | 77,7°             | 81,2°      | 77,0°~105°             |
|                                 | 92,6°             | 90,0°      |                        |

### 2.3.3. Efeito da dopagem

A dopagem tem sido uma abordagem importante na “engenharia” de controlo da *band gap*, na medida em que leva a alterações na resposta ótica dos fotocatalisadores semicondutores. A maioria dos dopantes potencia o aumento da eficiência fotocatalítica das nanopartículas de dióxido de titânio, podendo levar à obtenção de sistemas fotocatalíticos que exibem maior eficiência, e têm a capacidade de conferir excelentes propriedades físico-químicas como elevada área de superfície específica e pequeno tamanho de cristalito (Gupta & Tripathi, 2011; Jain & Vaya, 2017).

Os dopantes são capazes de criar regiões de espaço de carga na superfície do TiO<sub>2</sub>, proibindo a recombinação dos pares elétron/lacuna fotogerados, que por sua vez aceleram



a formação do radical hidroxilo, aumentando assim a eficiência fotocatalítica (Jain & Vaya, 2017). Para além disso, a composição química do dióxido de titânio é alterada, mais especificamente o componente metálico (titânio) ou não metálico (oxigénio), que podem ser parcialmente substituídos para alterar as propriedades óticas do material, levando a desvios espectrais em direção à região do visível (Chen & Mao, 2007).

A degradação fotocatalítica de poluentes é uma das várias aplicações das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , sendo que a dopagem das mesmas permite preparar fotocatalisadores ativos à luz visível por meio do estreitamento do intervalo de banda, aumentando o rendimento dos sistemas fotocatalíticos. Os dopantes funcionam como local ativo para adsorção dos poluentes (Lee *et al.*, 2013).

Quando se fala em dopantes são vários os exemplos que podem ser dados, sendo que é possível agrupá-los em classes mais gerais, como elementos metálicos (normalmente metais de transição) e não metálicos, ou separá-los em classes mais específicas, tais como metais nobres, lantanídeos ou outras. Além disso, a dopagem pode ser feita com um, dois ou até três elementos (*co-doping* e *tri-doping*, respetivamente).

Na Tabela 4 encontram-se listados exemplos de trabalhos publicados na literatura acerca desta temática, onde é possível visualizar os valores obtidos para a energia de *band gap* dos fotocatalisadores nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  dopado com diversos elementos.

**Tabela 4** – Alguns dos trabalhos publicados com fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado com diversos elementos.

| Referência  | Fotocatalisador             | Energia <i>band gap</i> (eV) |
|---|-----------------------------|------------------------------|
| Reddy <i>et al.</i> , 2005  | $\text{TiO}_2$              | 3,3                          |
|   | N/ $\text{TiO}_2$           | 2,5                          |
|   | C/ $\text{TiO}_2$           | 2,9                          |
|   | S/ $\text{TiO}_2$           | 2,9                          |
| Murashkina <i>et al.</i> , 2015<br>Nota: xAl – percentagens mássicas        | Rutilo (valor teórico)      | 3,0                          |
|   | 0,0Al/ $\text{TiO}_2$       | 2,9                          |
|   | 0,1Al/ $\text{TiO}_2$       | 2,9                          |
|   | 0,3Al/ $\text{TiO}_2$       | 2,9                          |
|   | 0,5Al/ $\text{TiO}_2$       | 2,9                          |
|   | 0,7Al/ $\text{TiO}_2$       | 2,9                          |
|   | 0,9Al/ $\text{TiO}_2$       | 2,9                          |
| Chen <i>et al.</i> , 2016<br>Nota: xW – percentagens molares                | $\text{TiO}_2$              | 3,6                          |
|   | 0,010W/ $\text{TiO}_2$      | 3,5                          |
|   | 0,050W/ $\text{TiO}_2$      | 3,6                          |
|   | 0,075W/ $\text{TiO}_2$      | 3,6                          |
|   | 0,100W/ $\text{TiO}_2$      | 3,4                          |
| Talat-Mehrabad <i>et al.</i> , 2016<br>Nota: xAg yMg – percentagens molares | $\text{TiO}_2$              | 3,6                          |
|   | 0,08Ag/ $\text{TiO}_2$      | 3,3                          |
|   | 0,2Mg/ $\text{TiO}_2$       | 3,6                          |
|   | 0,08Ag0,2Mg/ $\text{TiO}_2$ | 3,1                          |

**Tabela 4** – Alguns dos trabalhos publicados com fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado com diversos elementos (continuação).

| Referência                              | Fotocatalisador                       | Energia <i>band gap</i> (eV) |
|---|---------------------------------------|------------------------------|
| Jalali & Mozammel, 2017                 | TiO <sub>2</sub>                      | 3,1                          |
| Nota: xAg yCu –<br>percentagens molares | 1,3Ag0,03Cu/TiO <sub>2</sub>          | 2,9                          |
|   | 1,0Ag0,07Cu/TiO <sub>2</sub>          | 3,0                          |
| Nethi <i>et al.</i> , 2017              | 0Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 3,0                          |
|   | $T_{\text{calcinação}}=500\text{ °C}$ |                              |
|   | 2Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 3,1                          |
|   | 5Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 3,1                          |
|   | 0Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 2,9                          |
| Nota: xZn – percentagens<br>mássicas    | $T_{\text{calcinação}}=600\text{ °C}$ |                              |
|   | 2Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 2,9                          |
|   | 5Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 3,0                          |
| Avilés-García <i>et al.</i> , 2018      | 0Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 2,7                          |
|   | $T_{\text{calcinação}}=700\text{ °C}$ |                              |
|   | 2Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 2,8                          |
|   | 5Zn/TiO <sub>2</sub>                  | 2,8                          |
|   | TiO <sub>2</sub>                      | 3,2                          |
|   | 2Mo/TiO <sub>2</sub>                  | 2,7                          |
| Nota: xW yMo –<br>percentagens mássicas | 0,3W1,7Mo/TiO <sub>2</sub>            | 2,8                          |
|   | 0,7W1,3Mo/TiO <sub>2</sub>            | 2,8                          |
|   | 1W1Mo/TiO <sub>2</sub>                | 2,9                          |
|   | 1,3W0,7Mo/TiO <sub>2</sub>            | 2,9                          |
|   | 1,7W0,3Mo/TiO <sub>2</sub>            | 3,0                          |
| Madadi <i>et al.</i> , 2018             | 2W/TiO <sub>2</sub>                   | 3,1                          |
|   | TiO <sub>2</sub>                      | 3,3                          |
|   | 3Ag/TiO <sub>2</sub>                  | 3,1                          |
|   | 5Ag/TiO <sub>2</sub>                  | 3,0                          |
| Nota: xAg – percentagens<br>mássicas    | 10Ag/TiO <sub>2</sub>                 | 3,0                          |

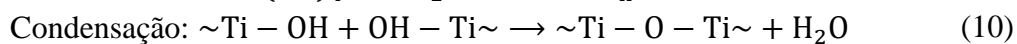
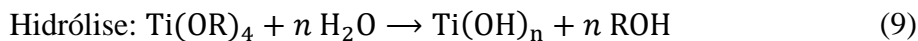
Como é possível observar pela Tabela 4, em comparação com o TiO<sub>2</sub>, os vários dopantes listados diminuem a sua energia de *band gap*, quer sejam aplicados sozinhos ou em duplas. Claro está que os valores obtidos nas referências dependem dos métodos de síntese utilizados, temperaturas de calcinação, percentagens molares/mássicas dos dopantes, entre outros fatores. No entanto, a dopagem torna assim possível a utilização dos fotocatalisadores noutras gamas de comprimento de onda de luz.

#### 2.4. Nanopartículas de dióxido de titânio produzidas por sol-gel

As propriedades das nanopartículas dependem, claramente, das técnicas de síntese utilizadas. O método escolhido irá interferir em propriedades como tamanho da partícula, propriedades de superfície e/ou estrutura cristalina. Sol-gel, deposição química de vapor e métodos solvatérmicos são exemplos de técnicas que poderão ser utilizadas na síntese de nanopartículas (Catauro *et al.*, 2018; Romeiro *et al.*, 2018).

O método sol-gel é o utilizado neste trabalho, uma vez que é o mais adequado para preparar as nanopartículas a baixa temperatura. Para além disso, a versatilidade, a elevada pureza dos materiais obtidos e controlo da microestrutura são também vantagens deste método (Catauro *et al.*, 2018).

O processo de síntese abrange cinco etapas. A primeira envolve duas reações, hidrólise (Equação 9) e condensação do precursor de titânia (Equação 10), formando-se um sol de titânia (Sodipo & Aziz, 2016). O precursor utilizado neste trabalho foi o tetraisopropóxido de titânio (TTIP).



De seguida, ocorre a separação das partículas do sol, lavagem, secagem e calcinação (Sodipo & Aziz, 2016). O dióxido de titânio foi calcinado na mufla para que se forme a fase cristalina pretendida, neste caso, a anatase (Herrmann, 1999; Mutuma *et al.*, 2015).

### 2.5. Propriedades magnéticas dos materiais

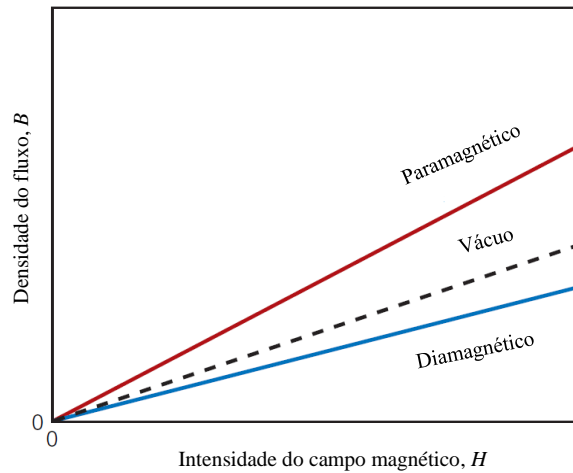
As propriedades magnéticas dos óxidos de ferro são exploradas numa vasta gama de aplicações, na qual se incluem os fotocatalisadores. Os sistemas magnéticos são facilmente recuperados, separados ou fixados no meio reacional através de um íman externo. Para além disso, ocorre transferência de carga e spin na interface entre o componente magnético e o componente catalítico ativo (Stefan *et al.*, 2014).

Os materiais podem ser classificados de diamagnéticos, paramagnéticos ou ferromagnéticos de acordo com a resposta a um campo magnético exterior. Dentro do ferromagnetismo, os materiais podem ser ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos (Vollath, 2013), como se descreverá nesta Secção.

O diamagnetismo advém do movimento orbital dos eletrões, agindo como pequenas voltas de corrente elétrica, produzindo campos magnéticos. Quando sujeito a um campo magnético exterior, os circuitos de corrente alinham-se de maneira a se oporem ao campo aplicado e, assim, os materiais diamagnéticos são expostos a uma força que os empurra para fora do campo, sendo repelidos por este. Contudo, este efeito é muito fraco e só é observável com campos magnéticos muito fortes. Apesar de este comportamento existir em todos os materiais, ele é frequentemente ocultado pelos efeitos do paramagnetismo ou ferromagnetismo (Vollath, 2013).

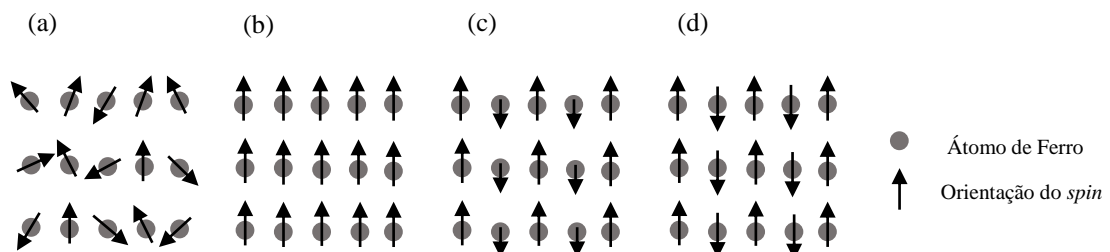
O paramagnetismo resulta do alinhamento dos dipolos atómicos, preferencialmente por rotação, com um campo magnético externo, sendo que a magnetização produzida é na direção do campo magnético aplicado. Uma vez que ambos os materiais, diamagnéticos e paramagnéticos, exibem magnetização apenas na presença de um campo externo, estes são considerados não-magnéticos. A densidade do fluxo magnético  $B$  no interior dos

materiais é praticamente a mesma que existiria no vácuo, como se pode observar na Figura 5 (Callister & Rethwisch, 2015). O comportamento de um material paramagnético na ausência de um campo magnético externo pode ser observado na Figura 6a.



**Figura 5** – Representação esquemática da densidade do fluxo magnético  $B$  em função da intensidade do campo magnético  $H$  para materiais diamagnéticos e paramagnéticos (adaptado de Callister & Rethwisch, 2015).

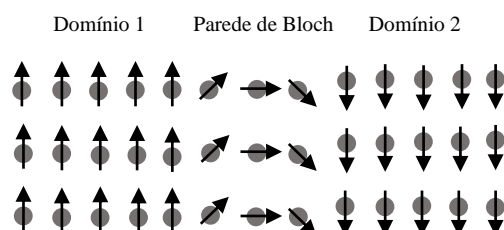
Os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo, manifestando magnetizações muito fortes e permanentes (Callister & Rethwisch, 2015; Vollath, 2013). Estas características são exibidas pelos metais de transição ferro, níquel, cobalto e alguns metais de terras raras. Os momentos magnéticos atômicos, que se devem aos *spins* dos elétrons que não são cancelados como consequência da estrutura eletrônica, originam os momentos magnéticos permanentes nestes materiais (Callister & Rethwisch, 2015). Também existe uma contribuição do momento magnético orbital, a qual é pequena em comparação com o momento devido ao *spin*. Para além disso, e mesmo na ausência de um campo externo, as interações de acoplamento num material ferromagnético fazem com que os momentos magnéticos de *spin* resultantes de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros (Callister & Rethwisch, 2015). A Figura 6b ilustra este tipo de magnetismo.



**Figura 6** – Ilustração de (a) paramagnetismo; (b) ferromagnetismo; (c) ferrimagnetismo e (d) antiferromagnetismo (adaptado de Vollath, 2013).

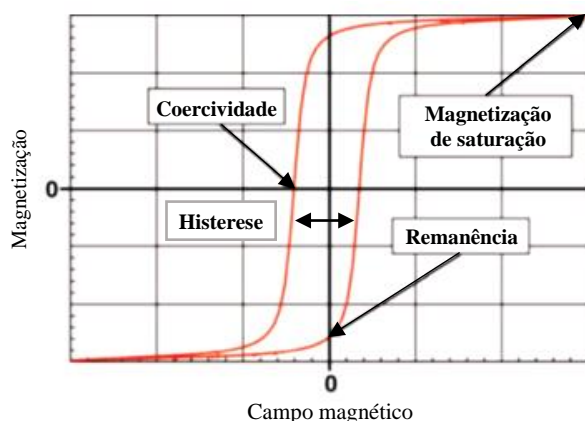
## 2. Fundamentos Teóricos

Por razões energéticas, o tamanho das faixas em que a orientação paralela ocorre é limitado. Esses intervalos, conhecidos como domínios magnéticos, geralmente são menores que o tamanho do grão. Dentro de um grão, os domínios magnéticos são separados por paredes de Bloch (Figura 7) e a direção de magnetização é alterada se estas paredes forem movidas (Vollath, 2013).



**Figura 7** – Separação de domínios magnéticos em materiais ferromagnéticos através de paredes de Bloch (adaptado de Vollath, 2013).

Para a maioria dos materiais ferromagnéticos, o material irá permanecer magnetizado até certo ponto após a remoção de um campo magnético externo, sendo este fenômeno conhecido como remanência. A máxima magnetização possível, também definida como magnetização de saturação, representa a magnetização resultante de todos os dipolos magnéticos mutuamente alinhados com o campo externo num material sólido. Outros dois conceitos conhecidos são histerese, tendência de um material reter a sua história magnética, e coercividade, campo magnético necessário para compensar a remanência (Callister & Rethwisch, 2015; Vollath, 2013). Na Figura 8 pode-se visualizar um esquema genérico de uma curva de magnetização.

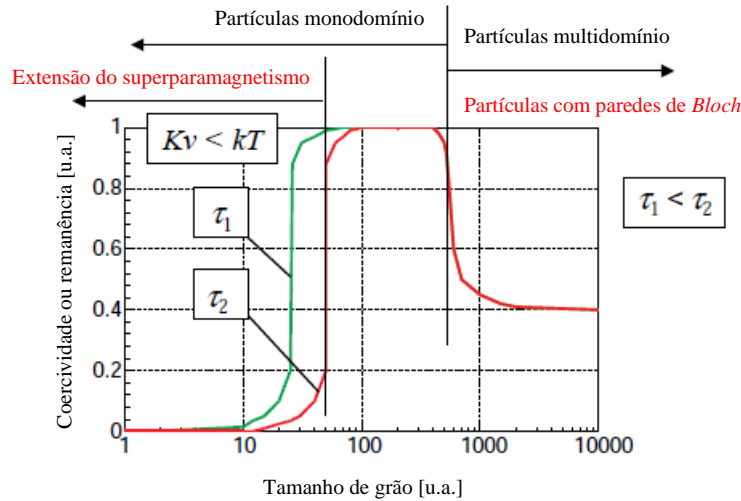


**Figura 8** – Esquema genérico de uma curva de magnetização (adaptado de Vollath, 2013).

Os materiais ferromagnéticos incluem ainda os ferrimagnéticos e antiferromagnéticos. No caso dos materiais ferrimagnéticos, os íons metálicos apresentam *spins* com sinais opostos, mas diferentes valências, sendo que não se anulam (Figura 6c). Os materiais

antiferromagnéticos não possuem propriedades magnéticas, dado que os momentos são idênticos e com sinais opostos, logo, anulam-se (Figura 6d) (Vollath, 2013). As características magnéticas dos materiais podem ser influenciadas pela temperatura, pois um aumento desta resulta num aumento da magnitude das vibrações térmicas dos átomos. Os movimentos térmicos atômicos dos materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos neutralizam as forças de acoplamento entre os momentos dos dipolos adjacentes, causando algum desalinhamento dipolar, independentemente de existir ou não um campo magnético externo. Assim, a magnetização de saturação é máxima a 0 K, temperatura na qual as vibrações térmicas são mínimas. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente, e depois abruptamente até zero no ponto que se designa por temperatura de Curie,  $T_C$  – temperatura máxima na qual existe a propriedade ferromagnética (Callister & Rethwisch, 2015; Vollath, 2013). Tal como acontece com os materiais ferromagnéticos, existe uma temperatura característica – temperatura de Néel,  $T_N$  – acima da qual o material é paramagnético e abaixo da qual é antiferromagnético (Vollath, 2013).

O comportamento de uma partícula isolada considerando a dependência da coercividade ou remanência em função do seu tamanho é mostrado graficamente na Figura 9. Como referido, grandes partículas magnéticas são separadas por paredes de Bloch em domínios magnéticos, sendo que o tamanho das paredes e os domínios são controlados energeticamente. Posto isto, a remanência e a coercividade são independentes do tamanho das partículas para tamanhos grandes. Assim que as paredes de Bloch facilitam a mudança da direção da magnetização, a coercividade e a remanência aumentam drasticamente. No entanto, uma diminuição significativa do tamanho das partículas leva a uma faixa de tamanhos onde estas consistem num único domínio magnético. Quando nos aproximamos dessa gama, diminui o número de paredes de Bloch, o que dificulta a mudança na direção da magnetização. Assim, observa-se uma diminuição repentina na remanência e coercividade para zero (Vollath, 2013).



**Figura 9** – Dependência da coercividade ou remanência de materiais magnéticos em função do tamanho do grão (adaptado de Vollath, 2013).

O tamanho da partícula em que esta etapa ocorre depende de  $\tau_m$  – constante do tempo da medição. Quanto menor esta constante, mais a etapa é deslocada para tamanhos de partícula menores. Isto deve-se ao facto das propriedades magnéticas das partículas com um único domínio serem influenciadas pelo seu tamanho (Vollath, 2013).

O superparamagnetismo ocorre em nanopartículas ferromagnéticas e ferrimagnéticas compostas por um único domínio magnético. Surge como resultado da anisotropia magnética, ou seja, da existência de direções cristalográficas preferenciais ao longo das quais os elétrons são prontamente alinhados e a substância facilmente magnetizada. Contudo, quando é retirado o campo, a partícula perde a magnetização, o que representa ter zero de remanência e coercividade (Callister & Rethwisch, 2015; Vollath, 2013). No caso de uma única nanopartícula magnética isolada – monodomínio magnético – a instabilidade térmica típica é dada pela Equação 11 (Vollath, 2013).

$$kT \geq K\nu \quad (11)$$

$K$  é a constante de anisotropia magnética,  $\nu$  o volume da partícula,  $K\nu$  é a energia de anisotropia magnética e  $kT$  a energia térmica, sendo  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Se esta condição for atendida, o material é superparamagnético, e  $T_B$  corresponderá à temperatura de bloqueio (Equação 12), temperatura a partir da qual o material deixa de exibir esse comportamento (Vollath, 2013).

$$T_B = \frac{K\nu}{k} \quad (12)$$

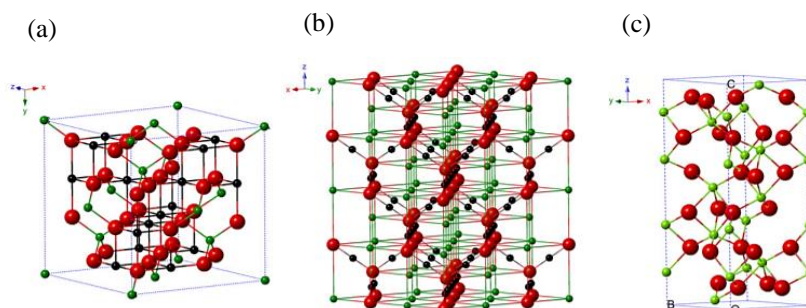
A temperatura de ocorrência do efeito superparamagnético é portanto dependente da constante anisotrópica e do tamanho das partículas (Cornell & Schwertmann, 2003).

## 2.6. Fases de óxidos de ferro e suas propriedades

Os óxidos de ferro são compostos amplamente difundidos na natureza e são fáceis de sintetizar em laboratório, constituídos por ferro juntamente com oxigênio, e/ou grupos hidróxido. Existem no total 16 compostos de ferro, entre óxidos, hidróxidos ou oxihidróxidos. Na maioria dos casos, o ferro está no estado trivalente, mas nos compostos FeO e Fe(OH)<sub>2</sub> o ferro apresenta-se no estado divalente e no Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> existe ferro divalente e trivalente (Cornell & Schwertmann, 2003).

Os óxidos de ferro consistem em redes compactadas de aniões, geralmente hexagonais ou cúbicas, nas quais os interstícios são parcialmente preenchidos com ferro bivalente ou trivalente predominantemente na coordenação octaédrica ou tetraédrica. Os vários óxidos diferem na composição e/ou na forma como as unidades estruturais básicas estão dispostas no espaço, isto é, a sua rede cristalina (Cornell & Schwertmann, 2003).

Os compostos em causa têm diversas aplicações, como por exemplo libertação controlada de fármacos, catálise, remediação ambiental, entre outras (Sodipo & Aziz, 2016). As formas mais encontradas na natureza são os minerais magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mostrando-se na Figura 10 a representação das estruturas cristalinas destes óxidos.



**Figura 10** – Estrutura cristalina dos óxidos de ferro: (a) Magnetite; (b) Maghemite; (c) Hematite (esferas pretas – Fe<sup>2+</sup>; esferas verdes – Fe<sup>3+</sup>; esferas vermelhas – O<sup>2-</sup>) (retirado de Wu *et al.*, 2015).

A magnetite, também conhecida como óxido de ferro negro ou *loadstone*, apresenta propriedades ferrimagnéticas à temperatura ambiente, diferindo das outras formas de óxidos de ferro uma vez que exibe o magnetismo mais forte entre os óxidos de metal de transição (Teja & Koh, 2009). No entanto, possui a menor resistividade entre estes devido à sua pequena energia de *band gap*, de cerca de 0,1 eV (Wu *et al.*, 2015). Pequenos grãos de magnetite ocorrem em quase todas as rochas cristalinas, assim como em muitas rochas sedimentares. Possui um teor de ferro de cerca de 70% em peso, sendo uma fonte valiosa deste mineral. Partículas com diâmetro inferior a 5 nm possuem comportamento superparamagnético à temperatura ambiente (Majewski & Thierry, 2007).



A maghemite é um mineral ferrimagnético à temperatura ambiente, tal como a magnetite, instável a altas temperaturas e perde suscetibilidade magnética com o tempo devido a oxidação gradual. Apesar disso, a dopagem é uma estratégia de estabilização que pode ser usada neste mineral para que este não se transforme em hematite a temperaturas elevadas. A sua temperatura de Curie é de difícil determinação uma vez que este mineral sofre uma mudança cristalográfica irreversível a 673 K com perdas magnéticas. No entanto, a  $T_C$  está definida num intervalo de valores entre 820 e 986 K. Possui uma energia de *band gap* de cerca de 2,0 eV e partículas com diâmetro inferior a 10 nm possuem comportamento superparamagnético à temperatura ambiente (Teja & Koh, 2009; Wu *et al.*, 2015).

A hematite é o mais antigo e conhecido mineral de óxido de ferro e está presente em rochas e solos. É extremamente estável e, frequentemente, o composto final das transformações de outros óxidos de ferro (Cornell & Schwertmann, 2003). Possui comportamento ferromagnético fraco à temperatura ambiente e passa por uma transição de fase a 260 K para um estado antiferromagnético – temperatura de Morin,  $T_M$ . À medida que o tamanho das partículas diminui, a  $T_M$  diminui também, sendo que para partículas menores que 8-20 nm a  $T_M$  tende a desaparecer (Teja & Koh, 2009). A sua energia de *band gap* é da ordem de 2,3 eV (Wu *et al.*, 2015).

Na Tabela 5 encontram-se resumidas várias propriedades físicas e químicas dos três óxidos de ferro descritos.

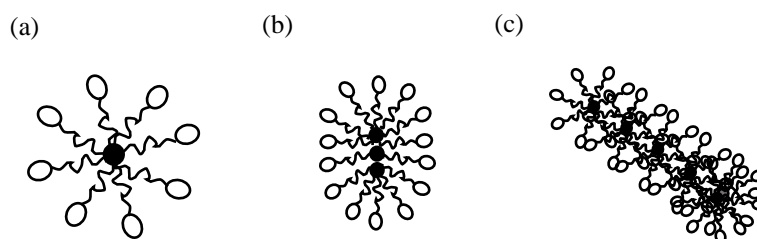
**Tabela 5** – Propriedades físico-químicas dos óxidos de ferro magnetite, maghemite e hematite (Cornell & Schwertmann, 2003; Teja & Koh, 2009).

| Propriedades                        | Óxidos de ferro  |   |  |
|-------------------------------------|--|---|--|
|                                     | Magnetite  | Maghemite   | Hematite   |
| <b>Fórmula química</b>              | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| <b>Cor</b>                          | Preta  | Castanho avermelhada  | Vermelha   |
| <b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b> | 5,18   | 4,87  | 5,26   |
| <b>T<sub>C</sub> (K)</b>            | 850  | 820-986   | 956  |
| <b>T<sub>decomposição</sub> (K)</b> | 1856-1870  | –   | 1623   |
| <b>T<sub>ebulição</sub> (K)</b>     | 2896   | –   | –  |
| <b>Tipo de magnetismo</b>           | Ferrimagnético   | Ferrimagnético  | Fracamente ferromagnético ou antiferromagnético  |
| <b>Sistema cristalográfico</b>      | Cúbico   | Cúbico ou tetragonal  | Hexagonal / Romboédrico  |
| <b>Tipo de estrutura</b>            | Espinela invertida   | Espinela defeituosa   | Tipo corindo   |
| <b>Tipo de rede</b>                 | Cúbica de faces centradas  | Cúbica de faces centradas   | Hexagonal compacta   |
| <b>Parâmetros de rede (nm)</b>      | a = 0,8396   | a = 0,8347 (cúbico)<br>a = 0,8347; c = 2,501 (tetragonal)                 | a = 0,5034; c = 1,375 (hexagonal)<br>a <sub>Rh</sub> = 0,5427; α = 55,3° (romboédrico)           |
| <b>Algumas aplicações</b>           | Pigmentos, pigmentos magnéticos, catalisadores, abrasivos/agentes de polimento | Pigmentos, pigmentos sintéticos e magnéticos, agentes corantes (medicina) | Joalheria, pigmentos, agentes corantes (medicina), catalisadores, abrasivos/agentes de polimento |

## 2.7. Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro produzidas por microemulsão

A síntese das nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPION, do inglês *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*) é um processo elaborado devido à sua natureza coloidal, no entanto, são vários os métodos que podem ser utilizados, tanto físicos, como químicos ou biológicos. São exemplos de métodos de síntese química a microemulsão, a co-precipitação, o sol-gel, os métodos hidrotérmicos e/ou solvotérmicos. A técnica escolhida dentro destas para a realização deste trabalho é a microemulsão, uma vez que permite obter partículas com tamanho muito pequeno e controlado (Maleki *et al.*, 2012; Sodipo & Aziz, 2016).

As microemulsões são sistemas transparentes, isotrópicos e termodinamicamente estáveis. Consistem numa dispersão de dois líquidos imiscíveis (“óleo” e água) juntamente com um surfactante, onde este se dispõe na interface destes líquidos, com as caudas hidrofóbicas do surfactante voltadas para a fase óleo e os grupos hidrofílicos (cabeça) para a fase aquosa (Sodipo & Aziz, 2016). O surfactante pode organizar-se em micelas – esféricas, elipsoides e cilíndricas (Figura 11) – ou em dupla camada, dependendo da constituição da emulsão (tipo de constituintes e concentrações), estrutura/tamanho do surfactante, pH e força iónica das soluções.

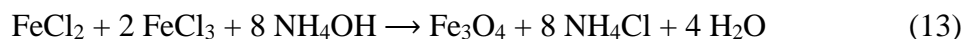


**Figura 11** – Diferentes formas de micelas: (a) esféricas; (b) elipsoides; (c) cilíndricas.

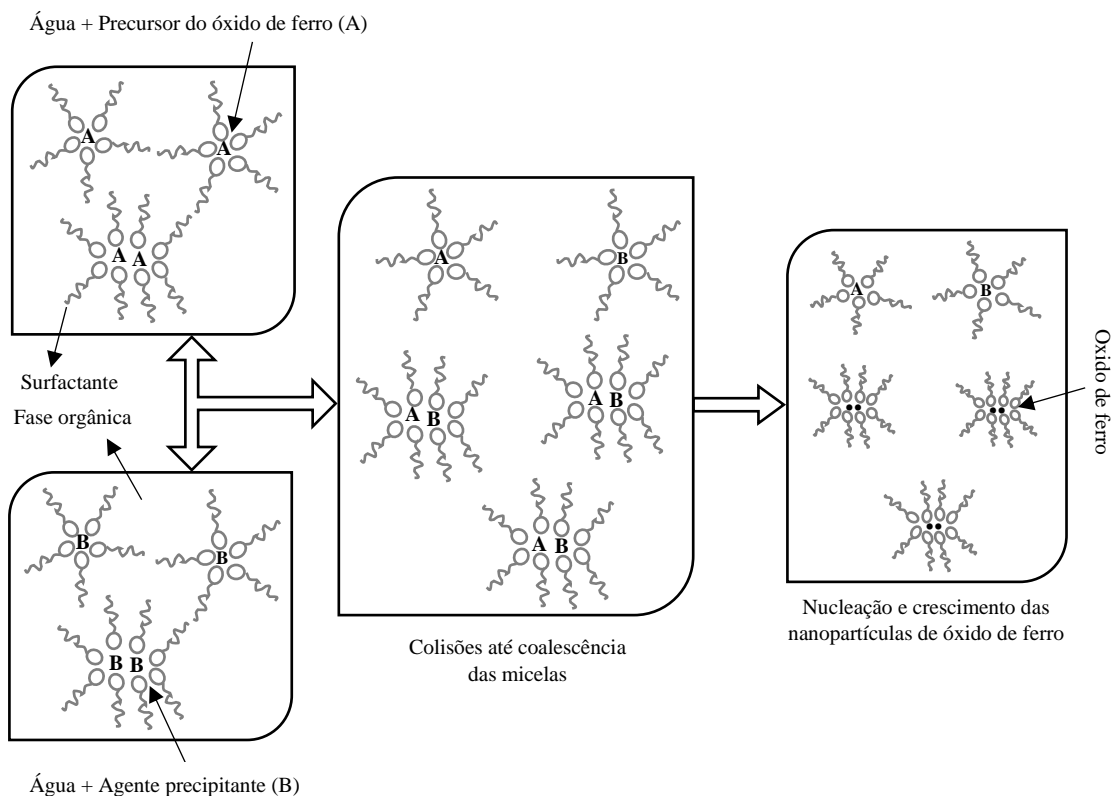
Existem dois tipos de microemulsões, as de óleo disperso em água (O/A) que geralmente dão origem a micelas diretas, e as de água dispersa em óleo (A/O) que resultam em micelas invertidas. Os SPION são normalmente sintetizados através da microemulsão A/O, onde cada micela atua como um “microrreator”. Uma característica única deste processo é que permite, geralmente, obter SPION monodispersos (Kickelbick, 2007).

Em termos práticos, para obter os SPION, misturam-se duas microemulsões que possuem reagentes apropriados. Uma das microemulsões possui os precursores de ferro – sais de Fe (II) e Fe (III) – e a outra microemulsão possui o agente de precipitação – geralmente hidróxido de amónia (NH<sub>4</sub>OH). Assim, as micelas colidem e coalescem, havendo a

nucleação e o crescimento das nanopartículas de óxido de ferro no seu interior, através de uma reação de co-precipitação, que está expressa na Equação 13.



A Figura 12 ilustra a síntese de SPION por este método.

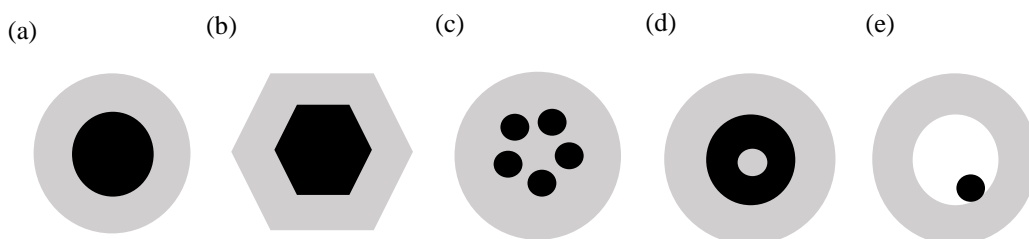


**Figura 12** – Esquema da síntese dos SPION pelo método de microemulsão (adaptado de Sodipo & Aziz, 2016).

## 2.8. Estruturas *core-shell* superparamagnéticas e suas vantagens para remediação ambiental

Ao longo dos últimos anos, têm vindo a crescer os esforços experimentais para a preparação de materiais nanoestruturados com propriedades multifuncionais. As nanoestruturas *core-shell* atraem uma considerável atenção, uma vez que são capazes de combinar materiais com diferentes potencialidades e funcionalidades, como por exemplo, juntar compostos fotocatalíticos com compostos magnéticos (Behrad *et al.*, 2015). Estas nanoestruturas possuem características promissoras para serem utilizadas em diversas aplicações, como eletrónica, biomédica ou catálise.

As nanopartículas podem ser categorizadas com base na sua constituição e estrutura. Existe uma ampla variedade de combinações diferentes em termos de constituição, incluindo materiais inorgânicos/inorgânicos, inorgânicos/orgânicos, orgânicos/inorgânicos e orgânicos/orgânicos. Na Figura 13 podem observar-se as várias classes estruturais das nanopartículas *core-shell* (Chaudhuri & Paria, 2012).



**Figura 13** – Diferentes classes estruturais das nanopartículas *core-shell*: (a) esféricas; (b) não esféricas; (c) múltiplos núcleos com uma única *shell*; (d) núcleo dielétrico com vários revestimentos; (e) núcleo móvel (adaptado de Chaudhuri & Paria, 2012).

As nanopartículas *core-shell* concêntricas são as mais comuns, onde o núcleo esférico é revestido pela *shell* de um material diferente (Figura 13a). Os avanços nas técnicas de síntese permitem não só sintetizar nanopartículas de forma esférica, mas também das mais variadas formas, tal como demonstrado na Figura 13b. É possível sintetizar nanoestruturas com um único revestimento, mas com vários núcleos de tamanho reduzido (Figura 13c). O exemplo (d) representa uma nanoestrutura com um núcleo dielétrico e revestimento de metal dispostos em camadas, ou seja, camadas dielétricas em nanoescala separam as camadas metálicas concêntricas. Por fim, o exemplo (e) representa uma partícula de núcleo móvel inserido num revestimento de bicamada, sendo que a primeira é retirada utilizando uma técnica adequada (Chaudhuri & Paria, 2012).

Uma vez que estas nanoestruturas são capazes de combinar materiais com diferentes funcionalidades, o objetivo muitas vezes passa por modificarmos a superfície destas partículas para que se possa aumentar, por exemplo, a estabilidade estrutural, atividade catalítica, seletividade, entre outros (Chaudhuri & Paria, 2012).

O dióxido de titânio pode ser utilizado no fabrico destes sistemas *core-shell* como agente fotocatalítico devido às diversas propriedades referidas anteriormente. Uma vez que as nanopartículas de titânia possuem dimensões muito pequenas, é bastante difícil a remoção destas do meio reacional. Para que seja possível contornar esta questão, podem-se combinar as nanoestruturas com materiais que possuem propriedades magnéticas, como

## 2. Fundamentos Teóricos

é o caso do óxido de ferro. Assim, é possível recuperar as partículas através de um campo magnético externo (Behrad *et al.*, 2015; Stefan *et al.*, 2014). A combinação de nanopartículas magnéticas com dióxido de titânio tem como vantagens adicionais a estabilidade e proteção do núcleo de óxido de ferro contra eventual oxidação e a reduzida toxicidade das mesmas (Stefan *et al.*, 2014).

A aplicação principal de interesse das nanoestruturas *core-shell* nesta dissertação é a sua utilização para degradação de fármacos. O revestimento que envolve as nanopartículas do núcleo fornece locais interfaciais núcleo/*shell* que potenciam a atividade catalítica e fotoestabilidade destas estruturas, melhorando a capacidade de remoção de poluentes (Chatterjee *et al.*, 2014). Além disso, a *shell* é capaz de proteger o núcleo de eventual oxidação e a excelente durabilidade desta protege o núcleo, servindo como um obstáculo para evitar a agregação das partículas do catalisador (Pham *et al.*, 2018).

### 3. Fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado – Estado da Arte

Ao longo dos últimos anos, vários são os trabalhos publicados sobre a modificação do dióxido de titânio tendo em vista melhorar as suas propriedades fotocatalíticas e eficiência. Isto porque i) o valor da energia de *band gap* é relativamente alto, requerendo luz ultravioleta para a fotoativação, ii) existe uma probabilidade significativa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , que coexistem na titânia, iii) a capacidade de absorção de poluentes orgânicos não polares é baixa, uma vez que a titânia possui superfície polar, e iv) a recuperação das partículas de titânia é difícil, dado que têm tamanho pequeno, sendo estas desvantagens que limitam as aplicações deste composto na fotocatalise (Moma & Baloyi, 2019).

A anatase, possuindo maior eficiência fotocatalítica, é a mais associada a processos de oxidação avançada, mais especificamente fotocatalise heterogénea. Diversos são os estudos que utilizam fotocatalisadores com a fase cristalina em questão (Binitha *et al.*, 2010; Devi *et al.*, 2010; Sahel *et al.*, 2010), como é o caso do *Aeroxide P25* que possui um rácio de 75:25 ou 80:20 anatase/rutilo (Tong *et al.*, 2012) ou *Degussa P25*.

A degradação do sulfametoxazol em água tem sido estudada ao longo dos últimos anos, visto que este não é removido na totalidade através dos métodos convencionais de tratamento das águas residuais. Como métodos inovadores de tratamento destacam-se os processos de oxidação avançada como ozonólise (Beltrán *et al.*, 2008), Fenton (Martini *et al.*, 2019), Foto-Fenton (Dias *et al.*, 2014) e Fered-Fenton (Wang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020). Existem estudos que utilizam fotocatalisadores na remoção do fármaco, mais especificamente dióxido de titânio (Abellán *et al.*, 2009), dióxido de titânio co-dopado com N/Cu decorado no nanotubo de carbono de parede única através do método de síntese hidrotérmico/sol-gel (Isari *et al.*, 2020) e ainda Moradi *et al.*, 2020 investigaram a degradação sonofotocatalítica do SMX em águas residuais farmacêuticas, utilizando um catalisador de heteroestrutura ternária composta por nanopartículas de MgO e ZnO ancoradas em nano folhas de grafeno sob UV-A e radiações ultrassónicas. Outros estudos presentes na literatura dizem respeito a materiais fotoativos, como as argilas bentonite e vermiculite (Martínez-Costa *et al.*, 2020), processos fotocatalíticos sob radiação UV-C e UV-A (Nasuhoglu *et al.*, 2011; Xekoukoulotakis *et al.*, 2011), e *biochar* estruturado com TiO<sub>2</sub> ou óxido de zinco (Gonçalves *et al.*, 2020; Kim & Kan, 2016).

A dopagem do fotocatalisador, tal como se ilustrou na Secção 2.3.3, é uma aplicação de elevado interesse para este trabalho, uma vez que a ideia é dopar os fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio com metais de transição e alcalino-terrosos, para estudar a degradação do sulfametoxazol em água, sob a ação da luz solar. Por outro lado, pretende-se obter uma nanoestrutura *core-shell* com núcleo de óxido de ferro superparamagnético (revestido por um filme de sílica que funciona como protetor dos SPION) para ser mais fácil a recuperação do catalisador. Assim sendo, as nanopartículas de óxido de ferro serão sintetizadas pelo método de microemulsão, sendo o dióxido de titânio e os dopantes aplicados posteriormente como revestimento dos SPION através do método sol-gel.

Portanto, o método inovador que será aplicado é a oxidação fotocatalítica com os catalisadores superparamagnéticos nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopado referidos. É importante referir que existem estudos que comprovam melhorias nas propriedades de absorção do fotocatalisador dopado, como é o caso da dopagem com Pd e Pt, resultando numa maior redução do SMX nas soluções aquosas testadas (Borowska *et al.*, 2019). Assim, encontram-se descritas, de seguida, as referências selecionadas que mais se enquadram nos objetivos da dissertação em termos de metais selecionados para dopagem, fármaco utilizado e nanopartículas sintetizadas, sendo descrito tanto os métodos de síntese como os resultados alcançados.

Na Tabela 6, as referências dizem respeito a nanoestruturas utilizadas para degradação do fármaco sulfametoxazol. De forma geral, a dopagem das nanoestruturas utilizadas tem como consequência uma diminuição do valor de energia de *band gap*, quando comparado com o valor do dióxido de titânio sem dopante (Zanella *et al.*, 2018; Martins *et al.*, 2019; Jahdi *et al.*, 2020). O mesmo acontece com as eficiências de degradação, ou seja, a dopagem permite obter valores de degradação do fármaco mais elevados (Chiang & Doong, 2015; Martins *et al.*, 2019; Jahdi *et al.*, 2020).

**Tabela 6** – Trabalhos publicados sobre fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado para remediação ambiental, utilizando como poluente o SMX.

| Referência                   | Reagentes   | Método de síntese                             | Poluente       | Resultados               |                         |  |                              |    |     |
|------------------------------|---|---|----------------|--------------------------|-------------------------|--|------------------------------|----|-----|
|                              |   |   |                | Fotocatalisador          | Tamanho cristalito (nm) | Área de superfície BET (m <sup>2</sup> /g) | Eficiência de degradação (%) |    |     |
| Chiang & Doong, 2015         | Precursor de titânia: Degussa P25<br>Dopante: CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, NaOH, HCl<br>Solventes: água destilada  | <i>Microwave-assisted impregnation method</i> | Sulfametoxazol | TiO <sub>2</sub>         | 25-30                   | 50   | 35                           |    |     |
|                              |   |   |                | 0,006Cu/TiO <sub>2</sub> |                         |  | 78                           |    |     |
|                              |   |   |                | 0,016Cu/TiO <sub>2</sub> |                         |  |                              |    |     |
|                              |   |   |                | 0,039Cu/TiO <sub>2</sub> | 2 500-19 000            | 52-59                                      | ~100                         |    |     |
|                              |   |   |                | 0,045Cu/TiO <sub>2</sub> |                         |  |                              |    |     |
|                              |   |   |                | 0,063Cu/TiO <sub>2</sub> |                         |  |                              |    |     |
| Zanella <i>et al.</i> , 2018 | Precursor de titânia: Ti(OBu) <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub><br>Dopantes: HAuCl <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O, AgNO <sub>3</sub> e Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2.5H <sub>2</sub> O<br>Bases: Ureia e NaOH<br>HNO <sub>3</sub><br>Solventes: 1-Butanol, água destilada | Sol-gel<br>Método de deposição-precipitação   | Sulfametoxazol | TiO <sub>2</sub>         | -                       | 48   | 3,2                          | 90 | 240 |
|                              |   |   |                | Au/TiO <sub>2</sub>      | 3,0                     | 52   | 3,2                          | 90 | 180 |
|                              |   |   |                | Ag/TiO <sub>2</sub>      | 4,0                     | 53   | 3,2                          | 45 | 240 |
|                              |   |   |                | Cu/TiO <sub>2</sub>      | 2,5                     | 56   | 3,2                          | 90 | 180 |
|                              |   |   |                | Au–Ag/TiO <sub>2</sub>   | 2,5                     | 63   | 3,1                          | 45 | 240 |
|                              |   |   |                | Au–Cu/TiO <sub>2</sub>   | 2,5                     | 64   | 3,2                          | 45 | 240 |
|                              |   |   |                |                          |                         |  |                              |    |     |



### 3. Fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado – Estado da Arte

**Tabela 6** – Trabalhos publicados sobre fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado para remediação ambiental, utilizando como poluente o SMX (continuação).

| Referência                   | Reagentes   | Método de síntese   | Poluente       | Resultados              |                              |  |  |     |
|------------------------------|---|---|----------------|-------------------------|------------------------------|--|--|-----|
|                              |   |   |                | Fotocatalisador         | Energia <i>band gap</i> (eV) | Eficiência de degradação (%)<br>$t_{deg}=60$ min |  |     |
|                              |   | Luz visível   | UVA            |                         |                              | Luz solar  |  |     |
| Martins <i>et al.</i> , 2019 | Precursor de titânia: Ti(OBu) <sub>4</sub><br>Dopantes: AgNO <sub>3</sub> e PdCl <sub>2</sub><br>Solventes: Etanol, metanol, isopropanol e água destilada                             | Sol-gel<br>Fotodeposição<br><br>• TiO <sub>2</sub> previamente preparado através do método de sol-gel, ocorrendo envelhecimento a 45 °C durante 24 h<br>• Mistura dos dopantes com a suspensão de TiO <sub>2</sub> em etanol, no caso da prata, e isopropanol, no caso do paládio<br>• Fotoirradiação das misturas durante 100 min (prata) e 6 h (paládio).<br>Separação dos catalisadores por centrifugação, seguida de secagem a 65-120 °C durante 12 h<br><br>Nota: xAg yPd – percentagens mássicas  | Sulfametoxazol | TiO <sub>2</sub>        | 3,4                          | -  | -  | -   |
|                              |   |   |                | 0,5Ag/TiO <sub>2</sub>  | 3,2                          | 68   | 87   | 90  |
|                              |   |   |                | 1Ag/TiO <sub>2</sub>    | -                            | 70   | 98   | 100 |
|                              |   |   |                | 0,5Pd/TiO <sub>2</sub>  | 3,1                          | 88   | 100  | 100 |
|                              |   |   |                | 1Pd/TiO <sub>2</sub>    | -                            | 97   | 100  | 100 |
| Jahdi <i>et al.</i> , 2020   | Precursor de titânia: Ti(OBu) <sub>4</sub><br>Dopantes: H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O e CF <sub>3</sub> COOH<br>Solventes: 2-Butanol, etanol e água desionizada | Hidrotermal<br><br>• Mistura do precursor de titânia com 2-Butanol num banho de gelo de forma a desacelerar o processo de hidrólise do TiO <sub>2</sub><br>• Adição de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O às amostras sob agitação durante 15 min, seguido do dopante C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> . Após 30 min de agitação, adição de água desionizada gota a gota<br>• Nanocompósitos sujeitos a um método de aquecimento assistido por micro-ondas a 180 °C durante 1 h<br>• Lavagem com etanol do material sintetizado, centrifugação com água desionizada durante 1 h, secagem numa estufa a 100 °C durante 8 h, moagem e calcinação a 400 °C durante 4 h<br><br>Nota: FPt <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> – percentagens molares<br><br>a – Após 90 min de degradação; b – Após 120 min de degradação | Sulfametoxazol | Fotocatalisador         | Energia <i>band gap</i> (eV) | Eficiência de degradação (%)                     |  |     |
|                              |   |   |                |                         |                              | Luz visível (direta)<br>$t_{deg}=120$ min        | Luz visível (simulação)<br>$t_{deg}=360$ min |     |
|                              |   |   |                | TiO <sub>2</sub>        | 3,2                          | 66,5   | -  |     |
|                              |   |   |                | F/TiO <sub>2</sub>      | 3,2                          | 69,7   | -  |     |
|                              |   |   |                | FPt0,5/TiO <sub>2</sub> | 3,2                          | 83,8   | 47,3   |     |
| FPt1/TiO <sub>2</sub>        | 3,1   | 84,5  | 56,0           |                         |                              |  |  |     |
| FPt3/TiO <sub>2</sub>        | 3,0   | 93,2 <sup>a</sup><br>93,3 <sup>b</sup>  | 57,6           |                         |                              |  |  |     |

Na Tabela 7, a literatura diz respeito a nanoestruturas *core-shell* dopadas utilizadas para remediação ambiental. É importante referir que as diferenças observadas nos resultados dos trabalhos apresentados têm como justificativa os métodos de síntese aplicados, os materiais/compostos utilizados e, mais importante ainda, as condições de síntese subjacentes.

Nos estudos implementados por Arora *et al.*, 2017, Mohammadi-Aghdam *et al.*, 2017, Mazhari & Hamadianian, 2018, Amini *et al.*, 2019 e Ghasemy-Piranloo *et al.*, 2020 foi estudada a degradação dos poluentes apresentados, variando, essencialmente, consoante as quantidades e o tipo de dopante utilizado, e com as condições de degradação (luz visível, UV ou ainda simulação de radiação). De um modo geral, as degradações das estruturas com dióxido de titânio variam na ordem dos ~60-96%, enquanto as estruturas dopadas conseguem atingir taxas de ~70-100%.

Na referência Mazhari & Hamadianian, 2018, onde se aplicaram diferentes percentagens molares às estruturas sintetizadas, conclui-se que o aumento destas leva a uma diminuição da  $E_g$ , ou seja, seria possível afirmar-se que quanto maior fosse a percentagem do dopante na estrutura, melhores seriam os resultados obtidos.

No caso da literatura Utami *et al.*, 2019, estudou-se o comportamento das nanoestruturas sintetizadas face à energia de *band gap* obtida, sendo que o aumento da percentagem molar do dopante aplicada tem como consequência uma diminuição da  $E_g$ .

De uma maneira geral, em todas as referências apresentadas, o tamanho de cristalito encontra-se na ordem de 7-153 nm, e no caso da área de superfície BET, a gama de valores encontra-se entre 19-245 m<sup>2</sup>/g.

No que toca à degradação oxidativa de SMX utilizando estruturas *core-shell*, esta tem sido uma área pouco explorada, o que torna esta dissertação inovadora. Assim, a presente dissertação ajudará nos esforços em curso para o desenvolvimento de fotocatalisadores semicondutores modificados de forma a serem utilizados eficientemente sob luz visível.

### 3. Fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado – Estado da Arte

**Tabela 7** – Trabalhos publicados sobre fotocatalisadores do tipo *core-shell* compostos por dióxido de titânio dopado e SPION para remediação ambiental.

| Referência                            | Reagentes  | Método de síntese  | Poluente         | Resultados  |  |                              |                              |                   |
|---------------------------------------|--|--|------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|-------------------|
|                                       |  |  |                  | Fotocatalisador   | Área de superfície BET (m <sup>2</sup> /g) | Energia <i>band gap</i> (eV) | Eficiência de degradação (%) |                   |
|                                       |  |  |                  |   |  |                              | UV                           | Visível           |
| Arora <i>et al.</i> , 2017            | Precursor de titânio: TEOT<br>Precursores de ferro: FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O e Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>Dopante: Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O<br>NH <sub>4</sub> OH<br>HCl<br>Solventes: Etanol e água destilada   | Co-precipitação<br><ul style="list-style-type: none"> <li>Mistura dos precursores de ferro separadamente em água destilada sob US durante 15 min. Junção das duas soluções sob US novamente durante 1 h, seguida da adição de NH<sub>4</sub>OH gota a gota. Agitação durante 1 h a 60 °C, lavagem das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com água destilada, centrifugação, seguida de secagem a 50 °C</li> <li>Suspensão das nanopartículas numa mistura de etanol e água destilada, seguida da adição de HCl sob US durante 30 min. Misturam-se TEOT e etanol com a solução anterior durante 5-6 h de agitação a 75 °C. Separação das nanopartículas, seguida de lavagem, centrifugação e secagem</li> <li>Adição do dopante à solução, após ajuste do pH com NH<sub>4</sub>OH. Agitação durante 4-5 h da mistura resultante, seguida de lavagem com água destilada, centrifugação e secagem a 50 °C</li> </ul> a – Após 50 min de tempo de radiação; b – Após 10 min de tempo de radiação  | Vermelho congo   | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | -  | 2,5                          | -                            | -                 |
|                                       |  |  |                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub>                      | -  | 3,2                          | 60,9 <sup>a</sup>            | 96,0 <sup>a</sup> |
|                                       |  |  |                  | Cu/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub>                   | 224  | 2,0                          | 71,7 <sup>a</sup>            | 95,7 <sup>b</sup> |
| Mohammadi-Aghdam <i>et al.</i> , 2017 | Precursor de titânio: TNBT<br>Precursores de ferro: FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O e FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>Precursor de sílica: TEOS<br>Dopante: Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O<br>HCl<br>NH <sub>4</sub> OH<br>PEG 400<br>Solventes: Etanol, 2-propanol, metanol, acetilacetona, água destilada-desionizada | Co-precipitação<br>Sol-gel<br><ul style="list-style-type: none"> <li>Dissolução dos precursores de ferro em HCl, seguida de adição do NH<sub>4</sub>OH e agitação contínua num banho ultrassônico do precipitado preto formado durante 20 min. Separação e lavagem das partículas magnéticas com etanol e água destilada</li> <li>Dispersão das partículas em etanol, seguida da adição de água desionizada e NH<sub>4</sub>OH, misturando-se sob US durante 45 min. Adição de TEOS e agitação durante 3 h. Separação e lavagem das partículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> com etanol</li> <li>Dispersão das partículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> em 2-propanol sob US durante 30 min, seguida da adição de PEG 400. Formação duma segunda mistura pela adição de TNBT e acetilacetona a 2-propanol sob agitação magnética durante 20 min. Junção das misturas, adição de água desionizada, seguida de agitação da mistura final a 60 °C durante 10 h. Separação e lavagem com etanol e água desionizada do precipitado Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, seguida de secagem a 70 °C e calcinação a 450 °C durante 2 h</li> <li>Dissolução do dopante em água desionizada e adição das partículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> à mistura. Agitação durante 30 min e adição de metanol. Agitação da solução sob radiação UV durante 12 h. Separação das partículas com um ímã, seguida de três lavagens com água desionizada e etanol e secagem a 60 °C durante 12 h</li> </ul> | Azul de metileno | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>    |  | 3,3                          |                              | 73                |
|                                       |  |  |                  | Cu/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> |  | 3,1                          |                              | 86                |

**Tabela 7** – Trabalhos publicados sobre fotocatalisadores do tipo *core-shell* compostos por dióxido de titânio dopado e SPION para remediação ambiental (continuação).

| Referência  | Reagentes  | Método de síntese  | Poluente                             | Resultados  |                              |  |                              |  |       |
|---|--|--|--------------------------------------|---|------------------------------|--|------------------------------|--|-------|
|   |  |  |                                      | Fotocatalisador   | Energia <i>band gap</i> (eV) | Eficiência de degradação (%)               |                              |  |       |
|   |  | UV<br>t <sub>deg</sub> =90 min   | Visível<br>t <sub>deg</sub> =180 min |   |                              |  |                              |  |       |
| Mazhari & Hamadani, 2018  | Precursor de titânia: TTIP<br>Precursores de ferro: FeCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O e Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>Precursor de sílica: TEOS<br>Dopante: Ag<br>Surfactante: CTAB<br>HCl<br>NH <sub>4</sub> OH<br>PEG 400<br>Solventes: Etanol, 2-propanol, acetilacetona, água destilada-desionizada | Co-precipitação<br>Sol-gel<br>Fotodeposição<br><br>• Mistura dos precursores de ferro com CTAB, etanol e água desoxigenada (borbulhamento com azoto) sob agitação magnética a 40 °C durante 20 min. Adição de NH <sub>4</sub> OH, mantendo a agitação por mais 30 min. Separação do precipitado preto com um magnete, lavagem com etanol e água três vezes e secagem a 60 °C durante 12 h<br>• Dispersão das nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em água desionizada, 2-propanol e NH <sub>4</sub> OH. Adição de TEOS sob agitação contínua por 24 h. Separação magnética do compósito Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> , seguida de lavagem com etanol e água três vezes e secagem a vácuo a 60 °C durante 12 h<br>• Dispersão das nanopartículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> em etanol sob US durante 15 min e adição de PEG 400 sob agitação magnética. Formação duma segunda mistura pela adição de TTIP a etanol e acetilacetona, sob agitação magnética durante 15 min. Junção das misturas sob agitação e após 30 min, adição de água desionizada. Agitação da mistura final Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> durante 12 h, seguida de centrifugação, lavagem com água desionizada e etanol, secagem a 60 °C durante 12 h e calcinação a 400 °C durante 2 h<br>• Dissolução do dopante em água desionizada e, de seguida, adição das nanopartículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> sob agitação mecânica. Desgaseificação da mistura utilizando azoto durante 30 min e agitação sob radiação UV durante 12 h. Separação magnética do compósito final, lavagem com etanol e secagem a 60 °C durante 12 h<br><br>Nota: xAg – percentagens molares | Laranja de metilo                    | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>      | 3,4                          | 93   | 72                           |  |       |
|   |  |  |                                      | 2Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>  | 3,3                          | 95   | 75                           |  |       |
|   |  |  |                                      | 4Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>  | 3,2                          | 94   | 78                           |  |       |
|   |  |  |                                      | 6Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>  | 3,2                          | 98   | 84                           |  |       |
|   |  |  |                                      | 8Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>  | 3,2                          | 96   | 80                           |  |       |
|   |  |  |                                      | 10Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> | 3,1                          | 91   | 75                           |  |       |
| Amini <i>et al.</i> , 2019  | Precursor de titânia: Ti(OBu) <sub>4</sub><br>Precursor de ferro: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>Precursor de sílica: Sílica gel 60<br>Dopantes: Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S<br>HCl<br>Solventes: Etanol, acetilacetona, água desionizada  | Sol-gel  | Diclofenac                           | Fotocatalisador   | Tamanho cristalito (nm)      | Área de superfície BET (m <sup>2</sup> /g) | Energia <i>band gap</i> (eV) | Eficiência de degradação (%)<br>t <sub>deg</sub> =213,85 min |       |
|   |  |  |                                      |   |                              |  |                              | LED  | Solar |
|   |  |  |                                      | TiO <sub>2</sub>  | 7,4                          | 19,9                                       | -                            | -  | -     |
|   |  |  |                                      | TiO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>                                      | -                            | -  | 3,2                          | -  | -     |
|   |  |  |                                      | Cu-S/TiO <sub>2</sub>   | 10,0                         | 56,8                                       | -                            | -  | -     |
|   |  |  |                                      | Cu-S/TiO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>                                 | 9,1                          | 244,9                                      | 3,0                          | 99,6   | 92,9  |
| Cu-S/TiO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 8,7  | 236,5  | 3,0                                  | 93,0  | 90,0                         |  |                              |  |       |

### 3. Fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado – Estado da Arte

**Tabela 7** – Trabalhos publicados sobre fotocatalisadores do tipo *core-shell* compostos por dióxido de titânio dopado e SPION para remediação ambiental (continuação).

| Referência                                    | Reagentes   | Método de síntese   | Poluente         | Resultados   |                         |   |
|---|---|---|------------------|--|-------------------------|---|
|   |   |   |                  | Fotocatalisador  | Tamanho cristalito (nm) | Energia <i>band gap</i> (eV)                              |
| Utami <i>et al.</i> , 2019                    | Precursor de titânia:<br>TTIP   | Sol-gel<br><br>• Adição dos precursores de ferro a água desionizada, e de seguida NH <sub>4</sub> OH. Formação de uma suspensão preta (magnetite) e remoção desta através de uma barra magnética, seguida de lavagem. Mistura desta com Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> sob agitação e separação da suspensão através de uma barra magnética, seguida de secagem a 80 °C durante a noite<br>• Adição das partículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a metanol sob agitação, seguido de TEOS, água desionizada e NH <sub>4</sub> OH. Separação da suspensão através de um ímã, lavagem e secagem a 80 °C durante a noite<br>• Mistura de metanol com Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> num banho ultrassônico, seguida da adição do TTIP, água desionizada e o dopante, sob agitação. Separação da suspensão formada através de uma barra magnética, secagem a 80 °C durante a noite e calcinação a 500 °C durante 3 h<br><br>Nota: xCu – percentagens molares   | Azul de metileno | Fotocatalisador  | Tamanho cristalito (nm) | Energia <i>band gap</i> (eV)                              |
|   |   |   |                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 11                      | -   |
|   | Precursor de sílica:<br>TEOS  |   |                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>                       | 13                      | -   |
|   | Precursos de ferro:<br>FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O e<br>FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O                     |   |                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>     | 11                      | 3,3   |
|   | Dopante:<br>CuSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O  |   |                  | 1Cu/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> | -                       | 3,0   |
|   | Surfactante:<br>Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub><br>NH <sub>4</sub> OH                        |   |                  | 3Cu/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> | -                       | 3,0   |
| Solventes: Metanol e água desionizada         | 5Cu/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>  | 21  | 2,9              |  |                         |   |
|   | 7Cu/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>  | -   | 2,8              |  |                         |   |
| Ghasemy-Pirantoo <i>et al.</i> , 2020         | Precursor de titânia:<br>Ti(OBu) <sub>4</sub>   | Co-precipitação<br>Sol-gel<br><br>• Mistura dos precursores de ferro com água desionizada. Aquecimento da mistura até 90 °C sob atmosfera de azoto. Adição de NH <sub>4</sub> OH, e reação da mistura durante 6 h. Separação do precipitado preto com um ímã e secagem a vácuo a 40 °C durante 10 h<br>• Dispersão das partículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , etanol e água destilada num banho ultrassônico durante 1 h. Adição de TEOS e NH <sub>4</sub> OH sob agitação mecânica vigorosa durante 8 h. Separação das partículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> através de um ímã, seguida de lavagem com água destilada e secagem a 40 °C durante 24 h<br>• Dispersão do compósito formado em etanol, HPC e água destilada num banho ultrassônico durante 1 h. Adição de TBOT e etanol ao sistema, mantendo-se a 85 °C durante 90 min. Lavagem do produto final Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> com etanol durante 10 min, seguida de secagem a 60 °C durante 4 h e calcinação a 500 °C durante 2 h<br>• Dispersão do compósito formado numa solução de Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> durante 30 min, seguida de adição da mistura de PVP com etanol, com aquecimento até 70 °C durante 4 h. Separação das partículas dopadas Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> com um ímã, seguida de secagem a 50 °C durante 10 h | Azul de metileno | Fotocatalisador  | Tamanho cristalito (nm) | Eficiência de degradação (%)<br>t <sub>deg</sub> =180 min |
|   |   |   |                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | -                       | 3   |
|   | Precursos de ferro:<br>FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O e<br>FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O                     |   |                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>                       | -                       | 5   |
|   | Precursor de sílica:<br>TEOS  |   |                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>     | 145                     | 68  |
|   | Dopante:<br>Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub><br>Hidroxipropilcelulose (HPC)<br>PVP<br>NH <sub>4</sub> OH |   |                  | Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>  | 153                     | 83  |
| Solventes: Etanol, água destilada-desionizada |   |   |                  |  |                         |   |

## 4. Materiais e Métodos

Neste capítulo, indicam-se todos os reagentes e materiais utilizados ao longo do trabalho. Descrevem-se ainda os métodos de síntese e as técnicas de caracterização dos materiais sintetizados, de degradação fotocatalítica e de quantificação do fármaco utilizado.

### 4.1. Compostos químicos utilizados

Na Tabela 8 encontram-se listados os compostos químicos utilizados na elaboração deste trabalho, assim como alguns dados físico-químicos. No Anexo I, encontram-se descritas as fichas de segurança dos mesmos.

**Tabela 8** – Dados físico-químicos dos compostos utilizados (informação retirada das fichas de segurança e das especificações dos compostos).

| Composto químico                         | Fórmula química   | Massa molecular (g/mol) | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Grau de pureza (%) | Aquisição                         |
|--|---|-------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 1-Butanol                                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O                                | 74,12                   | 0,81                           | 99,5               | Fisher Chemicals                  |
| CTAB<br>(Brometo de cetiltrimetilamónio) | C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN                             | 364,45                  | 2,30                           | > 99               | Acrôs Organics                    |
| Cloreto férrico hexahidratado            | FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O                           | 270,30                  | 1,82                           | 97                 | Sigma-Aldrich                     |
| Cloreto ferroso tetra hidratado          | FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O                           | 198,81                  | 1,93                           | > 99               |                                   |
| Dióxido de titânio (comercial)           | TiO <sub>2</sub>  | 79,87                   | 4,23                           | ≥ 99,5             | Sigma-Aldrich                     |
| Etanol                                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                                | 46,07                   | 0,79                           | 99%                | José Manuel Gomes dos Santos, LDA |
| Hidróxido de amónia                      | NH <sub>4</sub> OH  | 35,05                   | 0,91                           | 28-30 wt% em água  | Acrôs Organics                    |
| Tolueno                                  | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                                   | 92,14                   | 0,87                           | 99,98              | VWR Chemicals                     |
| Nitrato de cobre                         | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2,5H <sub>2</sub> O         | 232,59                  | 2,05                           | 99-102             | Chem-Lab                          |
| Nitrato de magnésio                      | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O           | 256,40                  | 1,46                           | Extra puro         | Acrôs Organics                    |
| Nitrato de prata                         | AgNO <sub>3</sub>   | 169,87                  | 4,35                           | ≥ 99,9             | Fisher Chemicals                  |
| SMX<br>(Sulfametoxazol)                  | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 253,28                  | 1,50                           | 98                 | Alfa Aesar                        |
| TEOS<br>(Tetraetoxissilano)              | C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si                | 208,33                  | 0,94                           | 98                 | Acrôs Organics                    |
| TTIP<br>(Tetraisopropóxido de titânio)   | C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti               | 284,26                  | 0,95                           | > 98               |                                   |

### 4.2. Procedimentos de síntese

As diversas etapas de síntese são descritas de seguida, pela ordem em que foram realizadas, obtendo-se assim as nanopartículas *core-shell* de dióxido de titânio dopado sobre um suporte superparamagnético de óxido de ferro (IO@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>).

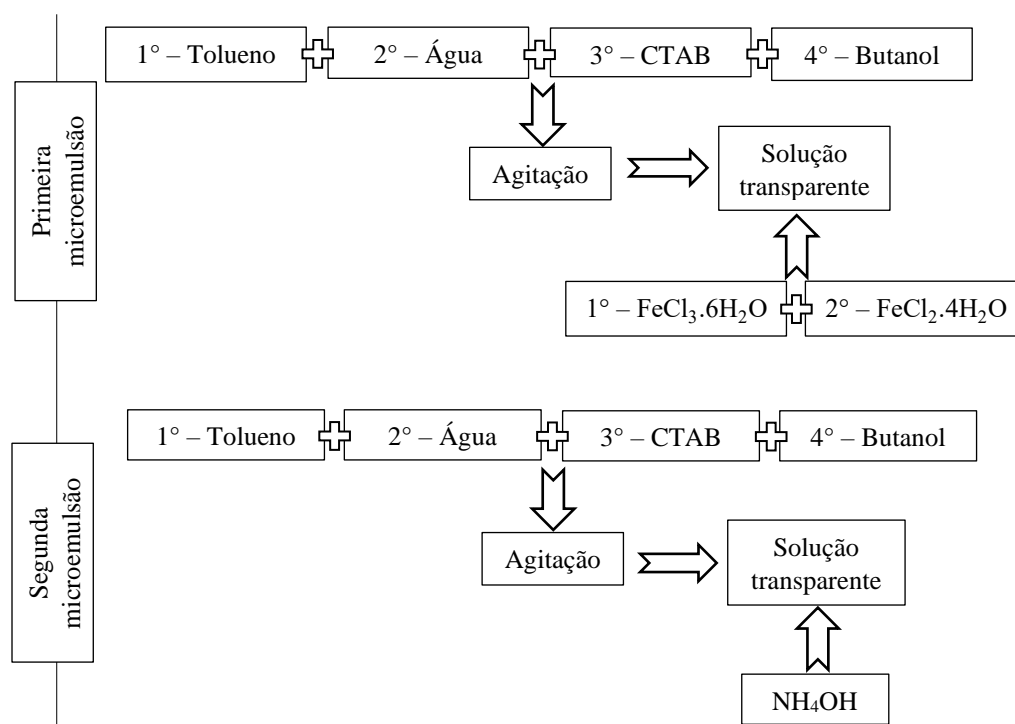
### 4.2.1. SPION

As nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (IO, do inglês *Iron Oxide*) foram sintetizadas através do método de microemulsão, seguindo um procedimento desenvolvido no grupo de investigação (Campos-Gonçalves *et al.*, 2017).

Neste trabalho, foram preparadas duas microemulsões idênticas para a síntese destas nanopartículas. A primeira é constituída por 300 mL de tolueno, 20,7 mL de água, 32,4 g de CTAB, 20,7 mL de butanol, 2,09 g de cloreto férrico hexahidratado e 0,76 g de cloreto ferroso tetra hidratado, sendo os reagentes adicionados por esta ordem. É importante referir que antes da adição dos precursores de ferro, é necessário que a solução esteja sob agitação e que fique transparente.

A segunda microemulsão é constituída pelas mesmas quantidades de tolueno, água, CTAB e butanol, introduzindo-se apenas 20,7 mL de hidróxido de amónia (28-30%) em vez dos precursores de ferro. De notar que a ordem de adição dos reagentes é a mesma.

Para que seja mais fácil a compreensão desta etapa, de seguida é apresentado um esquema com todos os passos realizados (Figura 14).



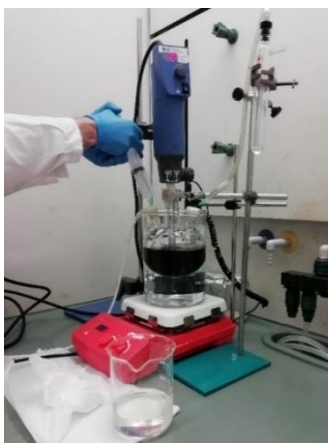
**Figura 14** – Passos experimentais para a obtenção das duas microemulsões utilizadas na síntese dos SPION.

Num balão de fundo redondo, com três entradas, é adicionada a primeira microemulsão, que é mantida numa atmosfera de azoto e com agitação vigorosa, utilizando um homogeneizador *IKA® T25 digital ULTRA TURRAX®* a 4000/4800 rpm durante 30 min. Na Figura 15 pode-se visualizar a montagem experimental.



**Figura 15** – Montagem experimental utilizada para a síntese dos SPION – primeira microemulsão.

De seguida, a segunda microemulsão é introduzida no reator com a ajuda de uma seringa, mantendo-se a agitação e a atmosfera inerte (Figura 16).



**Figura 16** – Montagem experimental utilizada para a síntese dos SPION – adição da segunda microemulsão.

Após a introdução total da segunda microemulsão, liga-se o aquecimento para que o sistema chegue à temperatura de 50 °C. Após se atingir esta temperatura, dá-se início à contagem de tempo da reação, permanecendo assim durante 1 h. Após esta etapa, as nanopartículas ficam em repouso até atingirem a temperatura ambiente e são posteriormente separadas magneticamente e lavadas cinco vezes com etanol.



#### 4.2.2. SPION com revestimento de sílica – IO@SiO<sub>2</sub>

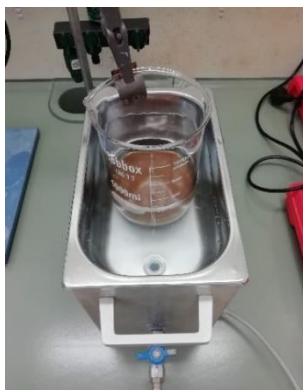
O revestimento dos SPION com sílica é feito seguindo dois procedimentos distintos. O procedimento 1 (P1) é iniciado com a dispersão das nanopartículas de óxido de ferro em 273 mL de etanol e 1,8 mL de TEOS, o precursor de sílica. Estas estão inseridas num banho de gelo a 0 °C, com agitação mecânica, como se pode observar na Figura 17. Passados 5 min, 27,3 mL de NH<sub>4</sub>OH são adicionados.



**Figura 17** – Montagem experimental utilizada para o revestimento das nanopartículas com sílica (P1).

A reação prossegue durante 2 h, sob agitação mecânica e à temperatura referida. Finalizado este tempo, as nanopartículas são separadas magneticamente, lavadas e centrifugadas cinco vezes com etanol e colocadas numa estufa de vácuo.

O revestimento dos SPION com sílica através do procedimento 2 (P2) (Mohammadi-Aghdam *et al.*, 2017) é iniciado com a dispersão das nanopartículas de óxido de ferro em 315 mL de etanol e, de seguida, adiciona-se 84 mL de água desionizada e 4,2 mL de NH<sub>4</sub>OH. A solução é colocada num banho ultrassónico (Bandelin *Sonorex Digiplus*) (Figura 18) durante 45 min, sendo que adicionava-se gelo ao mesmo para se manter uma temperatura controlada. Insere-se lentamente 8,4 mL de TEOS à solução anterior e a reação prossegue durante 3 h, sob agitação mecânica e à temperatura ambiente. Finalizado este tempo, as nanopartículas são separadas magneticamente, lavadas com água e etanol, três vezes cada, e colocadas numa estufa de vácuo.



**Figura 18** – Montagem experimental utilizada para o revestimento das nanopartículas com sílica (P2).

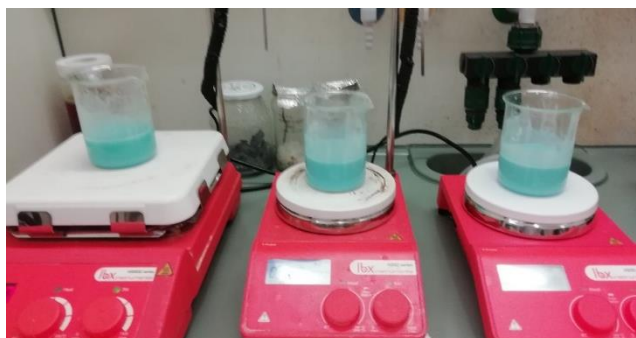
De notar que os procedimentos de revestimento com sílica (P1 e P2) utilizados para as amostras são identificados junto da nomenclatura das mesmas.

#### **4.2.3. Síntese de TiO<sub>2</sub>**

Numa placa agitada, introduzem-se 40 mL de TTIP e 20 mL de etanol. Procede-se à agitação magnética e, 45 min depois, adicionam-se 50 mL de água Milli-Q. Dá-se a formação do precipitado, ficando este a agitar por mais 2 h. O sólido é levado à estufa a 90 °C durante cerca de 12 horas. Posteriormente, procede-se à moagem das partículas seguida de calcinação sob corrente de ar a 400 °C/500 °C durante 2 h. Finda esta etapa, as partículas calcinadas são moídas novamente.

#### **4.2.4. Dopagem de titânia com metais de transição e alcalino-terrosos**

As partículas de titânia utilizadas foram dopadas com metais de transição e alcalino-terrosos. Colocam-se três copos em placas agitadas, onde se introduzem 40 mL de TTIP e 20 mL de etanol em cada um. Separadamente, colocam-se diferentes quantidades de dopante a dissolver em 50 mL de água Milli-Q. Passados 45 min, as soluções que contêm os dopantes adicionam-se à mistura anterior de TTIP e etanol. Dá-se a formação do precipitado, ficando este a agitar por mais 2 h, e por fim, o sólido é levado à estufa a 90 °C durante cerca de 12 horas. Posteriormente, procede-se à moagem das partículas, seguida de calcinação sob corrente de ar a 400 °C/500 °C durante 2 h. Finda esta etapa, as partículas calcinadas são moídas novamente. Na Figura 19 encontra-se a montagem experimental do procedimento.



**Figura 19** – Montagem experimental utilizada para a dopagem das partículas de titânia.

Para a temperatura de calcinação de 400 °C, utilizaram-se as quantidades 2 g/ 4 g/6 g para cada precursor de dopante. No caso da temperatura 500 °C, utilizaram-se 0,5 g/2 g/6 g na tentativa de garantir total dissolução dos sais e aproximar mais as quantidades de dopante às comumente utilizadas na literatura.

Os dopantes utilizados são cobre, magnésio e prata, utilizando-se para tal os precursores nitrato de cobre, nitrato de magnésio e nitrato de prata.

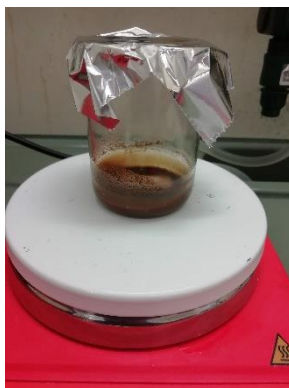
No caso de *co-doping* e *tri-doping*, a única diferença é que na dissolução dos dopantes em água Milli-Q, inserem-se as mesmas quantidades dos dois/três metais, de maneira a se formarem as respectivas duplas e triplas.

#### **4.2.5. Nanopartículas *core-shell* IO@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> dopadas**

A síntese das nanoestruturas *core-shell* dopadas é realizada pelo método sol-gel, onde se dá o revestimento das nanopartículas de óxido de ferro com titânia mais dopantes. O procedimento de síntese da titânia segue o protocolo descrito em Romeiro *et al.*, 2018.

Às nanopartículas IO@SiO<sub>2</sub> obtidas, adicionam-se 10,4 mL de TTIP e 4,8 mL de etanol, ficando sob agitação magnética durante 45 min. Adiciona-se de seguida a solução contendo os dopantes selecionados e água (13,0 mL) à mistura anterior, ficando esta sob agitação por mais 2 h. As nanopartículas IO@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> dopadas são depois sujeitas a um processo de secagem numa estufa de vácuo durante um dia. Posteriormente, o sólido amorfo é moído e sujeito a um processo de calcinação a 400 °C/500 °C.

Na Figura 20 encontra-se a montagem experimental deste procedimento.



**Figura 20** – Montagem experimental utilizada para a síntese das nanoestruturas *core-shell* dopadas.

### 4.3. Testes de degradação do SMX

Na degradação fotocatalítica do SMX sob luz solar sem catalisador (fotólise), colocou-se a solução aquosa do SMX de 16 mg/L (temática abordada na Secção 5.3.1) exposta à luz solar durante 6 h e sob agitação magnética, ausente de qualquer catalisador, tal como apresentado na Figura 21.



**Figura 21** – Montagem experimental para degradação do SMX sob luz solar sem catalisador.

No teste de adsorção do SMX com o catalisador *Degussa P25*, colocou-se a solução aquosa do fármaco (16 mg/L) juntamente com o catalisador comercial sob agitação magnética sem qualquer exposição solar durante 6 h (Figura 22).

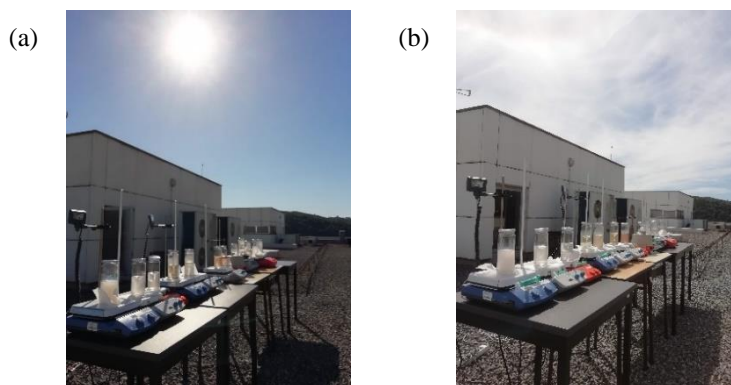
#### 4. Materiais e Métodos



**Figura 22** – Montagem experimental para o teste de adsorção do SMX sem luz solar na presença do catalisador *Degussa P25* na ausência de luz solar.

Para a realização dos testes de fotocatalise, insere-se dentro de frascos de vidro de 300 mL a solução aquosa de SMX, juntamente com o fotocatalisador a ser testado. Os frascos são colocados em placas, com agitação de 1000 rpm. A quantidade de catalisador inserida foi de 0,25 g/L (quantidade justificada na Secção 5.3.2). O fotocatalisador inserido nos reatores sofre uma etapa de pré-adsorção no escuro durante 90 min. Posteriormente, os frascos são expostos à luz solar, sendo 6 h o tempo de exposição máximo.

Na Figura 23 apresentam-se as montagens experimentais dos dois dias consecutivos de exposição sob luz solar (dia 19/05/2021 e dia 20/05/2021) dos fotocatalisadores selecionados para as experiências de degradação do fármaco em estudo.



**Figura 23** – Montagem experimental dos dois dias consecutivos de experiências de degradação do SMX sob luz solar na presença dos 12 fotocatalisadores selecionados: (a) primeiro dia (19/05/2021); (b) segundo dia (20/05/2021).

#### **4.4. Técnicas de caracterização dos fotocatalisadores**

As características físicas e químicas dos materiais sintetizados permitem estabelecer uma correlação entre o desempenho do fotocatalisador numa reação fotocatalítica com o método utilizado na sua preparação. Assim sendo, ao longo deste subcapítulo, serão descritas as várias técnicas aplicadas para a caracterização dos materiais obtidos.

##### **4.4.1. Calorimetria diferencial de varrimento e análise termogravimétrica – DSC/TGA**

A análise térmica fornece propriedades como entalpia, capacidade térmica, alterações de massa e coeficientes de expansão de calor. A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica na qual a massa de uma amostra é monitorizada em função da temperatura ou do tempo em que esta se encontra submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlada. Os instrumentos necessários para efetuar esta análise são microbalança de precisão, forno, termopares, cadinhos, sistema de fluxo de gás e microprocessador para controlo do instrumento e aquisição de dados. As alterações de massa fornecem informações sobre a composição da amostra, estabilidade térmica e parâmetros cinéticos das reações químicas. Para além disso, algumas das aplicações da TGA são focadas na química do estado sólido, nomeadamente no estudo das reações em estado sólido, reações de degradação térmica, transições de fase e diagramas de fase (Chirayil *et al.*, 2017; Romeiro, 2018).

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica de caracterização térmica de sólidos e líquidos. A amostra é inserida num cadinho que é colocado dentro do forno do sistema DSC, juntamente com um cadinho de referência. Ao aplicarmos um programa de temperatura controlada, as mudanças de fase podem ser caracterizadas e/ou o calor específico do material calculado. As quantidades de fluxo de calor de e para a amostra são calculadas com base em diferenças de temperatura em relação ao sistema de referência e em calibração prévia do sistema. Com esta técnica, podem ser estudadas várias propriedades, nomeadamente comportamento de fusão/cristalização, reações sólido-sólido, polimorfismo e grau de cristalinidade, transições vítreas, reações de reticulação, estabilidade oxidativa, comportamento de decomposição e determinação de pureza (Chirayil *et al.*, 2017).

A caracterização térmica das amostras e respectivas perdas de massa foram investigadas através da técnica DSC/TGA simultânea, utilizando o equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, numa atmosfera de azoto com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### 4.4.2. Espectroscopia de refletância difusa – DRS

A espectroscopia de refletância difusa (DRS, do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) é um método bem estabelecido para o estudo das características espectrais de materiais sólidos, tendo por base o princípio de que a luz refletida pelo material não só vem da superfície, mas também do seu interior (refletância difusa). Esta luz refletida internamente está sujeita a modificações pelas bandas de absorção do próprio material (López & Gómez, 2012). Assim sendo, esta técnica ótica permite, de forma indireta, a determinação da energia de *band gap* de materiais semicondutores.

O espectro de refletância difusa de um sólido pode ser descrito pela teoria de Kubelka–Munk (K-M ou  $F(R)$ ), sendo esta expressa na Equação 14.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (14)$$

$R$  é a refletância difusa,  $K$  é o coeficiente de absorção e  $S$  é o coeficiente de espalhamento. A função K-M modificada pode ser obtida multiplicando  $F(R)$  por  $h\nu$ , usando o coeficiente  $n$  associado a uma transição eletrónica, da seguinte forma (López & Gómez, 2012):

$$(F(R) \times h\nu)^n \quad (15)$$

É possível, assim, obter o intervalo de banda das partículas semicondutoras ao traçar esta equação em função da energia. O cálculo de  $E_g$  é feito através da Equação 16, designando-se este método por *Tauc Plot*.

$$\alpha (h\nu)^n \approx B (h\nu - E_g)^{1/n} \quad (16)$$

$E_g$  é a energia de *band gap* dada em eV,  $h$  a constante de Planck (J/s),  $B$  a constante de absorção,  $\nu$  a frequência da radiação ( $s^{-1}$ ) e  $\alpha$  o coeficiente de extinção, que é proporcional a  $F(R)$ . O valor de  $n$  pode ser 1/2 quando a transição é direta permitida, 2 para uma transição indireta permitida, 3/2 para transições proibidas diretas e 3 para uma transição proibida indireta (López & Gómez, 2012). O valor de  $E_g$  pode então ser determinado através da extrapolação do declive da tangente à curva na região linear do gráfico para o qual  $\alpha$  é zero.

A espectroscopia de refletância difusa foi realizada no espectrofotômetro UV-vis *Cary 5000 UV-Vis-NIR* da *Agilent Technologies*. Este equipamento possui duas fontes luminosas – uma lâmpada de deutério para radiação ultravioleta (187-350 nm) e uma lâmpada de halogéneo para radiação vis/NIR (330-2700 nm) – equipado com uma esfera integradora, sendo que se utilizou sulfato de bário como material de referência. Estes resultados serviram para selecionar as amostras que serão utilizadas numa próxima etapa de acordo com os valores de  $E_g$  obtidos.

#### 4.4.3. Difração de raios-X – XRD

A difração de raios-X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) é uma técnica de análise estrutural, ou seja, permite analisar a estrutura cristalina da amostra e, com base nesta, identificar as fases sólidas presentes (Callister & Rethwisch, 2015).

Quando um feixe de raios-X monocromático incide num sólido cristalino, com comprimento de onda  $\lambda$  e um ângulo  $\theta$ , os planos da rede cristalina difratam a radiação, como se fossem espelhos. Se a distância percorrida pelos raios-X difratados por planos paralelos sucessivos for um múltiplo inteiro  $n$  de  $\lambda$ , os raios serão difratados em fase, ou seja, existe interferência construtiva, produzindo um feixe de difração reforçado – difração coerente. Isto pode ser traduzido pela lei de Bragg (Equação 17) (Callister & Rethwisch, 2015).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (17)$$

Variando o ângulo  $\theta$ , a lei é satisfeita para os diferentes espaçamentos  $d$  de um material policristalino orientado aleatoriamente.

O padrão de difração do material é obtido num difractograma, que é constituído por vários picos, um para cada série de planos paralelos que difratou satisfazendo a lei de Bragg. Se o material em análise possuir diferentes fases, o difractograma é composto pela soma dos padrões de difração das fases diferentes (Callister & Rethwisch, 2015).

As fases podem ser identificadas através de análises qualitativas e quantitativas. Na análise qualitativa, a identificação é feita por comparação das posições dos diversos picos com os padrões de difração registados na base de dados do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*. Na análise quantitativa, avaliam-se as alturas ou áreas dos picos do padrão de difração de cada fase sólida presente e comparam-se estas com as de um padrão interno com quantidade conhecida.



#### 4. Materiais e Métodos

A difração de raios-X foi realizada num difratómetro de pó *8D Advance* da *Bruker* equipado com um detetor INEL-CURU com uma curvatura de 120°. Este utilizou radiação Cu  $\alpha$  ( $\lambda = 0,154184$  nm) filtrada por uma folha de Ni, na configuração  $\theta$ - $2\theta$  da geometria Bragg-Bretano e operou com uma voltagem de 40 kV e uma intensidade de corrente de 40 mA.

Neste trabalho, realizou-se apenas uma análise qualitativa das amostras selecionadas com base na técnica XRD. A identificação das fases cristalinas é realizada através da comparação dos picos obtidos com os padrões de difração existentes na base de dados ICDD-JCPDS instalada no software *DIFFRAC.SUITE EVA* do Departamento de Física da Universidade de Coimbra. A análise qualitativa dos difractogramas é realizada segundo o método de Pawley e o software *DIFFRAC.SUITE TOPAS*.

#### 4.4.4. Microscopia eletrónica de varrimento – SEM

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) permite caracterizar a microestrutura de um dado material, adquirindo informação sobre a morfologia, topografia, textura da superfície, tamanho das partículas, defeitos e outras características. Esta informação é obtida com elevada ampliação e profundidade de campo, e é também possível obter-se um mapeamento dos elementos químicos da superfície do material (Kickelbick, 2007).

Esta caracterização da microestrutura é conseguida através de um feixe de eletrões que bombardeia o material, com um varrimento que abrange uma área bem definida da sua superfície, o qual interage com os átomos na amostra. Vários sinais são produzidos e detetados, sendo que a posição do feixe é combinada com o sinal detetado para que uma imagem seja produzida (Reimer, 1998).

Os tipos de sinal mais comuns produzidos incluem os eletrões secundários emitidos pela superfície, removidos das orbitais externas dos átomos do material devido ao choque com os eletrões primários do feixe de eletrões, e os eletrões retrodifundidos do feixe de eletrões, que fornecem informação química/composição da superfície do material (Reimer, 1998).

As amostras devem ser analisadas em vácuo, para que as moléculas de gás de atmosfera não dispersem os eletrões do feixe. A ampliação pode ser controlada numa gama de 6 ordens de magnitude, de 10x a 500000x, e depende da razão entre as dimensões do

varrimento na amostra e do dispositivo de saída. A profundidade de campo pode ser 300x a de um microscópio ótico. A resolução alcançada pode atingir 1-5 nm, dependendo das características das amostras e do microscópio (Reimer, 1998).

Como resultado do bombardeamento por elétrons, são emitidos também raios-X característicos. Numa análise qualitativa, temos a identificação dos elementos da região da amostra em que o feixe de elétrons penetrou, considerando a posição dos picos do espectro de raios-X gerado. Numa análise quantitativa, temos a composição química da pequena região da amostra onde incide o feixe de elétrons, a partir da quantificação da intensidade dos raios-X medidos pelo espectrómetro para essa região (Reimer, 1998). O espectro obtido é único para cada estrutura eletrônica e serve de base à identificação e quantificação referidas dos elementos na amostra – técnica EDS (do inglês, *Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer*).

É importante referir que o material em análise necessita de ser bom condutor, caso contrário os elétrons acumulam-se na sua superfície, originando um brilho intenso que impossibilita uma observação com boa qualidade. Caso o material não possua esta característica, pode-se aplicar um filme de material condutor.

A microestrutura das amostras foi observada com o microscópio Compact/VPCompact FESEM (Zeiss Merlin), após serem revestidas com uma camada fina de carbono condutivo, e quimicamente caracterizadas com a técnica EDS (XMaxN, Oxford) após revestimento com uma fina camada de ouro, no Instituto Pedro Nunes (IPN).

#### **4.4.5. Magnetómetro de amostra vibrante – VSM**

O magnetómetro de amostra vibrante (VSM, do inglês *Vibrating-Sample Magnetometer*) é uma técnica que permite quantificar as propriedades magnéticas do material analisado, tais como momento magnético, histerese magnética, coercividade, intensidade da magnetização remanescente e magnetização de saturação. Para materiais superparamagnéticos, esta técnica permite a determinação da temperatura de bloqueio do material. Esta técnica é baseada na lei de Faraday, onde um campo magnético é gerado numa bobina quando existe alteração do seu fluxo magnético (Jordán *et al.*, 2018).

Para uma bobina com  $n$  voltas e uma determinada área transversal  $a$ , que pode gerar uma força eletromotriz  $V$ , tem-se a Equação 18, onde  $B$  é a densidade de fluxo magnético (Buschow & Boer, 2004).

$$V = -n a \frac{dB}{dt} \quad (18)$$

Se a bobina estiver posicionada num campo magnético constante  $H$ , a densidade do fluxo magnético é calculada através da Equação 19, onde  $\mu_0$  é a constante de permeabilidade no vácuo (Buschow & Boer, 2004).

$$B = \mu_0 H \quad (19)$$

Quando se coloca uma amostra com magnetização  $M$  na bobina, a densidade de fluxo passa a ser calculada pela Equação 20 e a mudança de fluxo correspondente pela Equação 20 (Buschow & Boer, 2004).

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (20)$$

$$\Delta B = \mu_0 M \quad (21)$$

Combinando as equações 18 e 21, é possível inferir que o sinal de saída é proporcional à magnetização da amostra e independente do campo magnético aplicado (Equação 22) (Buschow & Boer, 2004).

$$V dt = -n a \mu_0 M \quad (22)$$

No VSM, a amostra é submetida a um movimento sinusoidal (frequência  $\nu$ ) e a tensão correspondente é detetada nas bobinas de captação, sob a influência de um campo magnético uniforme  $H$  (Buschow & Boer, 2004).

A medição da magnetização das amostras foi realizada no magnetómetro de amostra vibrante *Dynacool PPMS*, com frequência de vibração de 40 Hz e amplitude de 2 mm no centro das bobinas, zona onde se coloca a amostra.

#### 4.4.6. Espectrometria de absorção molecular em UV-vis

A técnica de espectrometria de absorção molecular UV-vis utiliza radiação na região de comprimentos de onda do UV e visível, fazendo incidir esta sobre a amostra de forma a provocar transições eletrónicas nas moléculas de analito (Skoog *et al.*, 2007). É uma técnica muito utilizada para análise quantitativa de uma grande variedade de espécies inorgânicas e orgânicas, como é o caso dos fármacos.

A espectrometria de absorção molecular mede a luz absorvida (quantidade de energia) na excitação de moléculas/iões do estado eletrónico fundamental para estados excitados, quando expostas à radiação referida, e em função do comprimento de onda. As diferentes amostras apresentam máximos de absorção em comprimentos de onda característicos, que

dependem dos grupos cromóforos presentes na molécula, permitindo a quantificação da substância que os contém.

No caso do sulfametoxazol, este absorve na região do UV, mais concretamente na gama 190 nm-310 nm, sendo que para efeitos de quantificação, mediu-se a absorvância no comprimento de onda característico, que corresponde ao máximo de absorvância. Esta técnica recorre à lei de Beer-Lambert (Equação 23), onde  $A$  é a absorvância, diretamente proporcional à espessura do meio atravessado ( $b$ ) (1 cm) e à concentração das espécies absorventes ( $c$ ), sendo  $\varepsilon$  a constante de proporcionalidade ou absortividade molar, dada em L/(mol.cm).

$$A = \varepsilon b c \quad (23)$$

Esta lei estabelece que existe uma relação linear entre a absorvância e a concentração do analito. Assim sendo, é necessário determinar-se uma reta de calibração, sendo preparadas para tal várias diluições da solução mãe de SMX de 16 mg/L (Secção 5.3.1).

O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro *T70 + UV-VIS Spectrometer* da *PG Instruments Ltd*, com uma gama de comprimento de onda de 190 a 800 nm. As soluções de analito foram colocadas em cuvetes de quartzo.

#### 4.4.7. Cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) é uma técnica baseada na partição dos componentes de uma amostra entre a fase móvel líquida (eluente), pressurizada por uma bomba, e a fase estacionária sólida. Esta técnica permite a identificação e quantificação de cada componente, já que cada um interage de forma diferente com o sólido, levando à separação dos diferentes componentes conforme estes passam na coluna. Contrariamente ao que acontece numa técnica de cromatografia líquida clássica, em que o caudal da fase líquida é devido apenas à ação da gravidade, a cromatografia líquida de alta eficiência utiliza colunas de empacotamento com partículas de dimensões pequenas, operando a altas pressões para forçar a passagem do solvente (Skoog *et al.*, 2007).

A versatilidade desta técnica reside no grande número de fases estacionárias possíveis, possibilitando análises e separações de uma ampla gama de compostos com alta eficiência (Skoog *et al.*, 2007).

#### 4. Materiais e Métodos

O equipamento utilizado foi o *Beckman Coulter System Gold 508 Autosampler* e a coluna cromatográfica utilizada foi a *C18 Phenomenex Kinetex* de dimensões 100 mm x 4,6 mm, com 5  $\mu$  de diâmetro interno das partículas do empacotamento, mantida a 30 °C. A injeção foi de 100  $\mu$ l, o caudal da fase móvel foi 0,5 mL/min e consistiu numa mistura de metanol:0,1% de ácido fórmico, na razão 50:50 e o comprimento de onda de deteção foi de 266 nm (comprimento de onda característico do SMX).

## 5. Resultados e Discussão

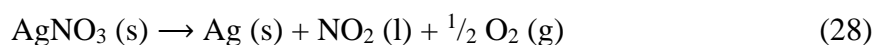
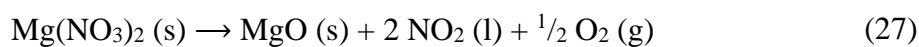
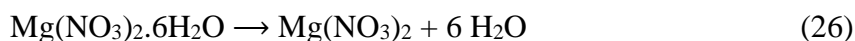
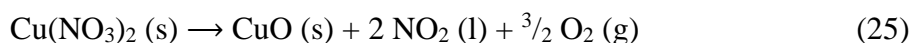
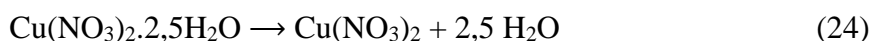
Neste capítulo, são descritos todos os resultados obtidos na caracterização dos materiais sintetizados, bem como na degradação fotocatalítica e quantificação do fármaco estudado neste trabalho – sulfametoxazol.

### 5.1. Calorimetria diferencial de varrimento e análise termogravimétrica

Os precursores dos dopantes utilizados neste trabalho – nitrato de cobre, nitrato de magnésio e nitrato de prata – foram submetidos a uma análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varrimento (Figura 24). O principal objetivo desta análise é verificar se as temperaturas utilizadas na calcinação removem o sal residual. Na Tabela 9 encontra-se a interpretação dos fenômenos que ocorrem ao longo da análise efetuada, assim como a perda de massa teórica calculada.

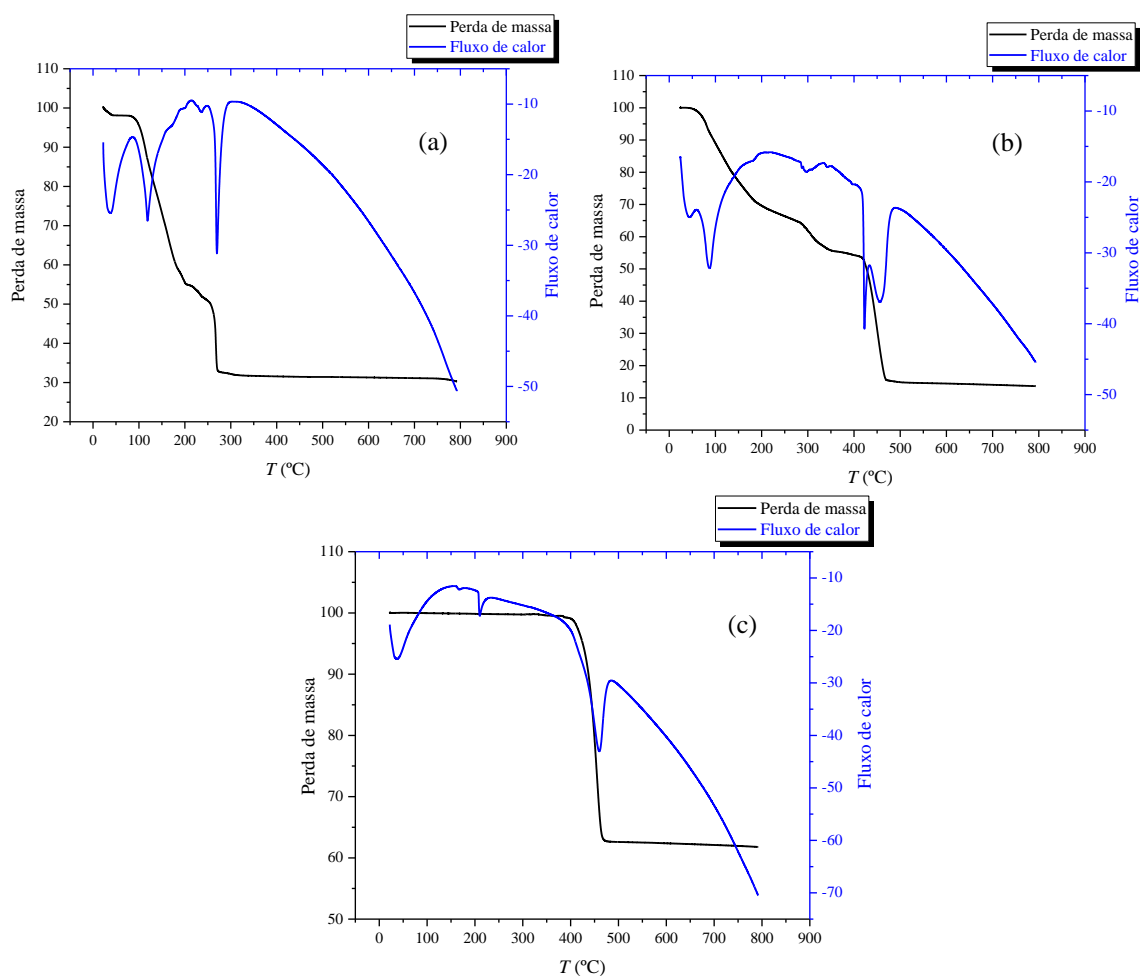
O primeiro fenômeno, no caso dos nitratos de cobre e prata, diz respeito à libertação de voláteis. Posteriormente, dá-se a perda de água nos precursores hidratados, formando-se uma solução salina concentrada (Cochran *et al.*, 2019). No caso do nitrato, a via de decomposição térmica deste é complexa, com muitos possíveis produtos de decomposição de NO<sub>x</sub> (Cochran *et al.*, 2019).

A decomposição térmica dos nitratos de cobre, magnésio e prata é ilustrada pelas reações apresentadas nas Equações 24 e 25, 26 e 27, e 28, respetivamente.



O nitrato de prata é o nitrato mais estável conhecido e pode ser fundido sem decomposição. Assim, a perda de peso observada deve-se à decomposição do nitrato de prata, dando origem às partículas de prata (El-Sayed *et al.*, 2011).

## 5. Resultados e Discussão



**Figura 24** – DSC/TGA de: (a) Nitrato de cobre; (b) Nitrato de magnésio; (c) Nitrato de prata (as linhas horizontais pretas correspondem a regiões onde não existem mudanças na massa das amostras com a variação da temperatura; a quantidade de fluxo de calor é dada pela curva a azul).

**Tabela 9** – Resultados quantitativos da análise de DSC/TGA aos precursores dos dopantes.

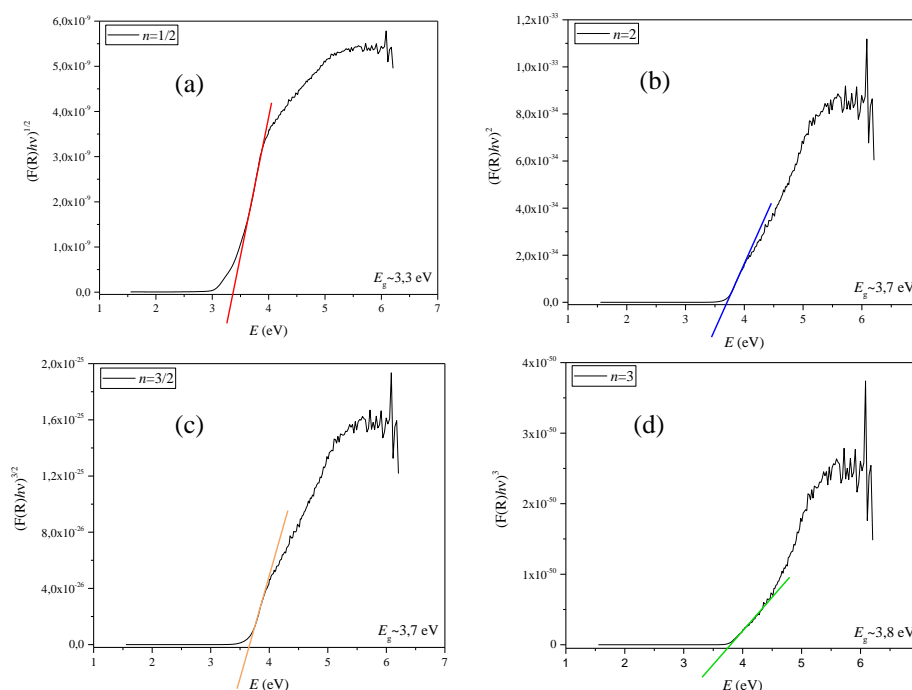
| TGA                        |                     |                   |               |                          |                               | DSC         |       |           | Fenómenos                                    |
|----------------------------|---------------------|-------------------|---------------|--------------------------|-------------------------------|-------------|-------|-----------|--|
| $T_i$<br>(°C)              | $T_{onset}$<br>(°C) | $T_{end}$<br>(°C) | $T_f$<br>(°C) | $\Delta W_{teórico}$ (%) | $\Delta W_{experimental}$ (%) | $T_{onset}$ | $T_p$ | $T_{end}$ |  |
| <b>Nitrato de cobre</b>    |                     |                   |               |                          |                               |             |       |           |  |
| 22,3                       | –                   | 48,0              | 74,2          | –                        | 2,1                           | 24,5        | 31,1  | 42,3      | Voláteis                                     |
|                            |                     |                   |               |                          |                               | 101,2       | 118,7 | 133,4     | Perda de H <sub>2</sub> O                    |
| 74,2                       | 98,4                | 177,8             | 241,0         | 19,3                     | 43,1                          | 158,6       | 173,5 | 188,3     |  |
|                            |                     |                   |               |                          |                               | 224,4       | 236,0 | 244,1     | Perda de NO <sub>2</sub><br>e O <sub>2</sub> |
| 241,0                      | 263,2               | 311,6             | 792,7         | 46,5                     | 24,8                          | 265,8       | 266,0 | 279,8     |  |
| Total (%)                  |                     |                   |               | 65,8                     | 70,0                          |             |       |           |  |
| <b>Nitrato de magnésio</b> |                     |                   |               |                          |                               |             |       |           |  |
| 24,1                       | 66,5                | 167,2             | 252,9         | 42,1                     | 33,9                          | 34,1        | 43,4  | 46,7      | Perda de H <sub>2</sub> O                    |
|                            |                     |                   |               |                          |                               | 74,0        | 86,9  | 90,5      |  |
| 252,9                      | 291,1               | 329,2             | 394,8         |                          |                               | 285,1       | 295,7 | 303,5     | Perda de NO <sub>2</sub><br>e O <sub>2</sub> |
|                            |                     |                   |               |                          |                               | 420,2       | 423,8 | 427,7     |  |
| 394,8                      | 424,2               | 442,5             | 461,6         | 42,1                     | 46,2                          | 450,2       | 456,0 | 475,7     |  |
| Total (%)                  |                     |                   |               | 84,2                     | 80,1                          |             |       |           |  |
| <b>Nitrato de prata</b>    |                     |                   |               |                          |                               |             |       |           |  |
| 22,0                       | 294,3               | 366,8             | 377,8         | –                        | 0,5                           | 207,4       | 210,2 | 218,9     | Voláteis                                     |
| 377,8                      | 427,5               | 463,7             | 792,1         | 36,5                     | 37,7                          | 431,6       | 460,8 | 474,1     | Perda NO <sub>2</sub> e<br>O <sub>2</sub>    |
| Total (%)                  |                     |                   |               | 36,5                     | 38,2                          |             |       |           |  |

Comparando os resultados obtidos de  $\Delta W_{\text{experimental}}$  com os valores teóricos calculados ( $\Delta W_{\text{teórico}}$ ), conclui-se que no caso do nitrato de cobre a degradação inicia-se muito cedo, sendo que se pode estar a assumir uma sobreposição de fenómenos. Ou seja, no momento em que se considera a perda de  $\text{NO}_2$  mais  $\text{O}_2$ , ainda pode estar a acontecer a perda de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ou então dar-se o caso contrário, a perda de  $\text{NO}_2$  mais  $\text{O}_2$  iniciar mais cedo.

No caso dos restantes nitratos, os valores teóricos e experimentais não possuem grande diferença entre si.

## 5.2. Seleção de amostras por DRS para testes de fotodegradação

Os fotocatalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa na região UV-vis. Na Figura 25 encontra-se representada graficamente a Equação 15 da Secção 4.3.2 para o fotocatalisador de referência *Degussa P25*, com os respetivos coeficientes associados às transições eletrónicas ( $n=1/2, 2, 3/2$  e  $3$ ).



**Figura 25** – Representação gráfica de  $\alpha (hv)^n$  em função da energia para o catalisador *Degussa P25*: (a)  $n=1/2$ ; (b)  $n=2$ ; (c)  $n=3/2$ ; (d)  $n=3$ .

Analisando a Figura 25, é possível concluir que quando se utiliza o modelo de *Tauc Plot* de expoente igual a  $1/2$  e  $2$ , o valor de  $E_g$  é mais próximo do valor indicado na literatura ( $3,20$  eV para o *Degussa P25* (Pelaez *et al.*, 2012)). A mesma análise foi feita também para as amostras  $\text{TiO}_2$   $400^\circ\text{C}$  e  $\text{TiO}_2$   $500^\circ\text{C}$ , estando as representações gráficas apresentadas no Anexo II. Conclui-se que os resultados destas amostras corroboram os



## 5. Resultados e Discussão

apresentados para o catalisador *Degussa P25*, sendo então 1/2 e 2 os valores de  $n$  considerados para a determinação da energia de *band gap* dos restantes fotocatalisadores, de modo a ter os resultados correlacionáveis. Na Tabela 10 apresentam-se as energias obtidas para todas as estruturas sintetizadas.

**Tabela 10** – Energias de *band gap* obtidas para todos os fotocatalisadores sintetizados.

| Amostra <sup>(1)</sup>  | $(F(R) \times hv)^{\frac{1}{2}}$<br>$E_g$ (eV) | $(F(R) \times hv)^{(2)}$<br>$E_g$ (eV) |
|---|--|--|
| <i>Degussa P25</i>  | 3,3  | 3,7                                    |
| TiO <sub>2</sub> 400 °C   | 3,1  | 3,3                                    |
| TiO <sub>2</sub> 500 °C   | 3,0  | 3,3                                    |
| <b>Dopante – Cobre</b>  |  |  |
| 0,06Cu/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                  | 2,7  | 3,1                                    |
| 0,1Cu/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                   | 2,1  | 2,6                                    |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                   | 2,0  | 2,7                                    |
| 0,02Cu/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                  | 2,9  | 3,1                                    |
| 0,06Cu/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                  | 1,9  | 2,7                                    |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | 1,2  | 1,4                                    |
| <b>Dopante – Magnésio</b>                                       |  |  |
| 0,06Mg/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                  | 3,2  | 3,4                                    |
| 0,1Mg/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                   | 3,2  | 3,4                                    |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                   | 3,2  | 3,4                                    |
| 0,01Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                  | 3,1  | 3,4                                    |
| 0,06Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                  | 3,2  | 3,4                                    |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | 3,1  | 3,4                                    |
| <b>Dopante – Prata</b>  |  |  |
| 0,09Ag/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                  | 2,8  | 3,2                                    |
| 0,2Ag/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                   | 2,1  | 2,8                                    |
| 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                   | 1,4  | 2,7                                    |
| 0,02Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                  | 3,0  | 3,3                                    |
| 0,09Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                  | 2,7  | 3,1                                    |
| 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | 2,0  | 2,7                                    |
| <b>Co-doping</b>  |  |  |
| 0,2Cu0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                              | 2,0  | 2,4                                    |
| 0,2Cu0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                              | 2,7  | 3,0                                    |
| 0,2Mg0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                              | 2,8  | 3,1                                    |
| <b>Tri-doping</b>   |  |  |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                         | 2,6  | 2,6                                    |
| <b>Core-shell</b>   |  |  |
| 0,2Cu/IO@SiO <sub>2</sub> _P1@TiO <sub>2</sub> 400 °C           | 2,8  | 3,3                                    |
| 0,2Cu0,2Mg/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C      | 2,1  | 2,7                                    |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C | 1,5  | 1,9                                    |

<sup>(1)</sup> Nomenclatura das amostras: o valor colocado junto dos dopantes diz respeito à proporção molar entre o metal e o titânio. No caso das amostras *core-shell*, junto da sílica é identificado o procedimento utilizado (P1 ou P2). A temperatura de calcinação utilizada na síntese é identificada no fim da nomenclatura de cada amostra.

Analisando os resultados de todas as amostras sintetizadas, fez-se a seleção das que se estudariam na etapa de fotocatalise com base no menor valor de energia de *band gap* obtido e na inovação possível de se aplicar neste trabalho, estando estas identificadas na Tabela 11.

**Tabela 11** – Estruturas selecionadas para fotodegradação do SMX.

| <i>Degussa P25</i>                                    |   |
|---|---|
| TiO <sub>2</sub> 400 °C                               | TiO <sub>2</sub> 500 °C   |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 400 °C                         | 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   |
| 0,2Cu/IO@SiO <sub>2</sub> _P1@TiO <sub>2</sub> 400 °C | 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   |
|   | 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   |
|   | 0,2Cu0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                              |
|   | 0,2Cu0,2Mg/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C      |
|   | 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                         |
|   | 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C |

O *Degussa P25* é o catalisador comercial selecionado de forma a se comparar os resultados obtidos deste com os das amostras selecionadas. De uma maneira geral, foram selecionadas mais amostras calcinadas a 500 °C devido a que a estrutura TiO<sub>2</sub> 500 °C apresenta valores de  $E_g$  mais baixos, em comparação com o material TiO<sub>2</sub> 400 °C.

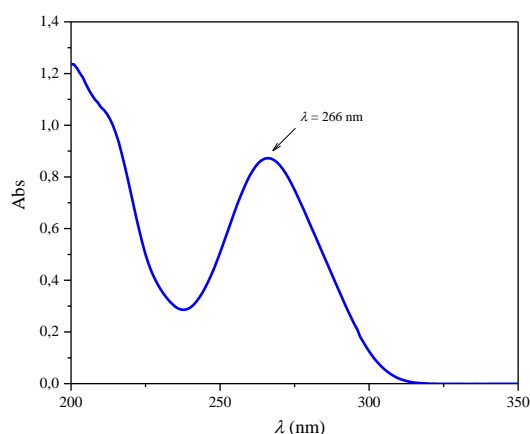
A inovação deste trabalho face à literatura apresentada na Tabela 4 e no Estado da Arte foi introduzida na síntese das estruturas de *co-doping* e *tri-doping*. Os materiais 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C apresentam valores promissores (1,2/1,4 eV; 3,1/3,4 eV; 2,0/2,7 eV, respetivamente), tendo sido, por isso, construídas as duplas 0,2Cu0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Cu0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,2Mg0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C, e a tripla 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C. Uma vez que a dupla de metais cobre e magnésio é a que possui  $E_g$  mais baixa (2,0/2,4 eV), foi esta a selecionada face às outras duas duplas. Assim sendo, prosseguiu-se para a dopagem das nanoestruturas *core-shell* com a dupla e tripla de dopantes supracitada (0,2Cu0,2Mg/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C).

Para se estudar as duas temperaturas de calcinação, selecionou-se a estrutura 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> calcinada a 400 °C. Isto deve-se aos baixos valores de  $E_g$  para esta amostra (2,0/2,7 eV) e para os baixos valores de *band gap*, de uma forma geral, do metal em questão. Seguiu-se posteriormente para a dopagem da *core-shell* com o mesmo dopante (0,2Cu/IO@SiO<sub>2</sub>\_P1@TiO<sub>2</sub> 400 °C), mantendo a temperatura de calcinação da estrutura simples.

### 5.3. Estudos de fotodegradação do SMX

#### 5.3.1. Quantificação do SMX através de espectrometria de absorção molecular UV-vis

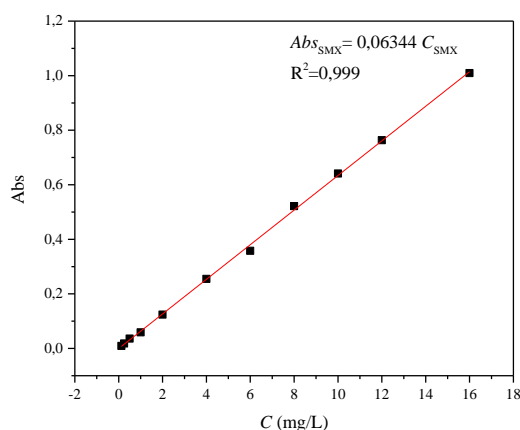
Para a análise da degradação fotocatalítica do SMX, foi utilizada a espectrometria UV-vis de forma a quantificar o fármaco através do seu espectro de absorvância. O sulfametoxazol em solução aquosa (16 mg/L) foi estudado por espectrometria de absorção UV-vis, obtendo-se o espectro representado na Figura 26.



**Figura 26** – Espectro de absorção UV-vis do SMX em solução aquosa.

O espectro de absorção representado fornece informações sobre o comprimento de onda em que o fármaco absorve uma maior intensidade de radiação. Portanto, conclui-se que este apresenta uma absorção máxima a 266 nm e ausência de absorção a partir de 310 nm.

De modo a obter-se a relação entre a absorvância e a concentração do poluente, foi necessário construir-se uma curva de calibração. Testaram-se as seguintes concentrações: 0,125; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 e 16,0 mg/L. O valor de 16 mg/L prende-se com o limite da técnica analítica. Na Figura 27 é possível observar-se a curva em questão.



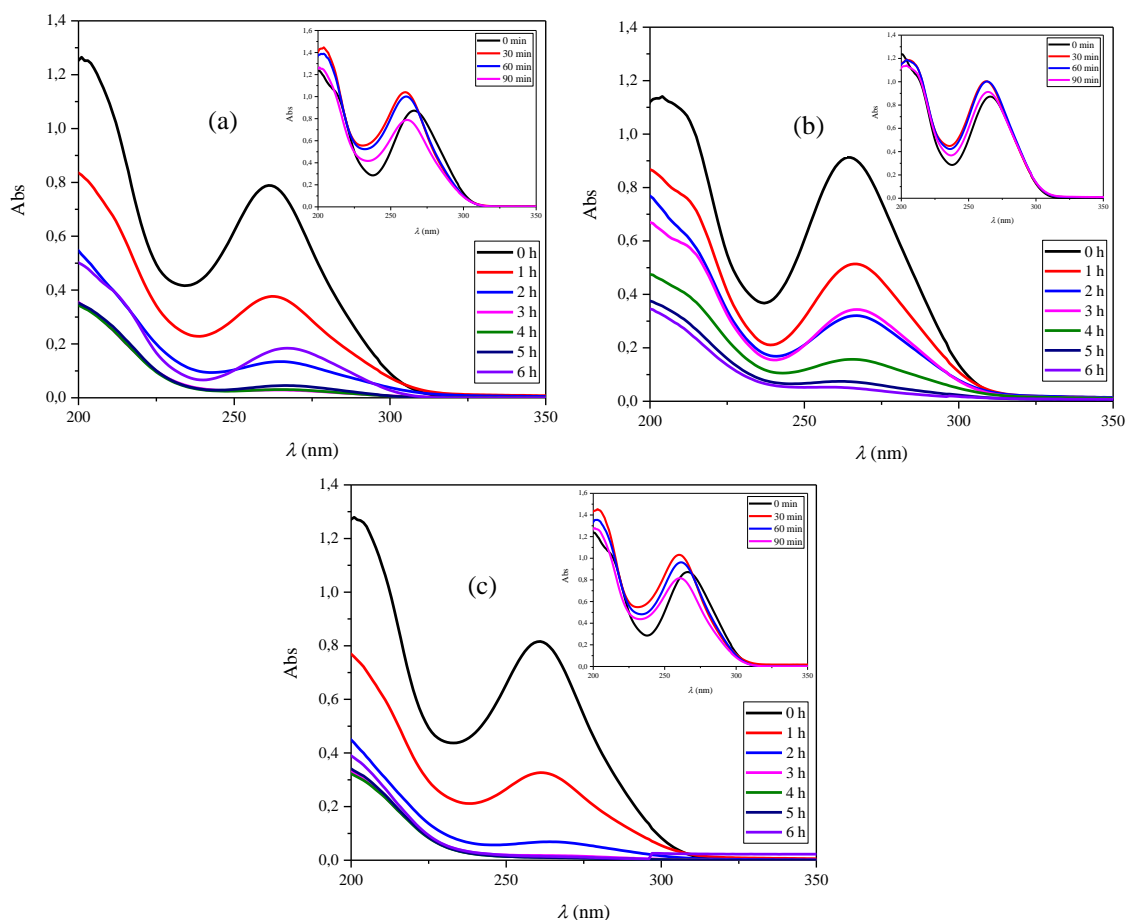
**Figura 27** – Absorvância em função da concentração de SMX – Curva de calibração.

É possível observar-se que as variáveis são linearmente proporcionais, já que o coeficiente de correlação do ajuste de um modelo linear é de  $\sim 0,999$ . Assim, é verificada a validade da lei de Beer-Lambert na gama de absorvância utilizada. A concentração do sulfametoxazol é, então, representada no gráfico.

### 5.3.2. Estudo da quantidade de fotocatalisador

Uma vez que as reações fotocatalíticas decorrem na superfície do catalisador, um dos parâmetros que tem influência na cinética da reação é a quantidade utilizada deste. Assim, foi necessário investigar-se o efeito da quantidade de catalisador na eficiência de degradação e, para tal, foi utilizado o catalisador *Degussa P25* como referência nas seguintes quantidades: 0,25; 0,50 e 0,75 g/L. Para cada ensaio, ocorreu uma etapa de pré-adsorção de 90 min e a concentração inicial de sulfametoxazol foi de 16 mg/L.

Na Figura 28 encontram-se os espectros de absorção UV-vis do SMX para as diferentes quantidades de *Degussa P25* utilizadas, sendo que os *insets* existentes na figura dizem respeito ao período de pré-adsorção.



**Figura 28** – Espectros de absorção UV-vis do SMX com diferentes quantidades do catalisador de referência *Degussa P25*: (a) 0,25 g/L; (b) 0,50 g/L; (c) 0,75 g/L.

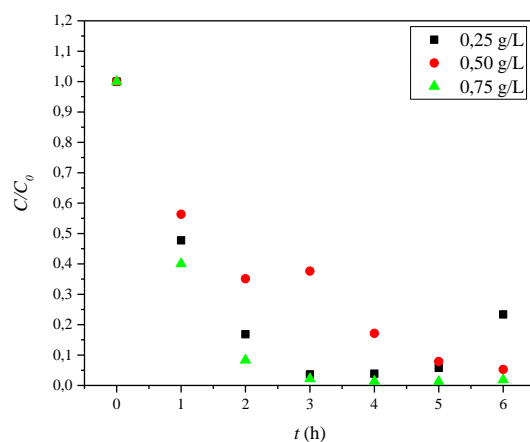
## 5. Resultados e Discussão

Na Figura 28a verifica-se que no período de pré-adsorção, existe um deslocamento da banda característica para comprimentos de onda menores e um ligeiro aumento da absorvância da mesma. Após 5 h de irradiação, observa-se um decréscimo acentuado da banda característica, no entanto, na última hora de exposição à luz solar, a absorvância aumentou, o que pode indicar formação de compostos intermediários.

No caso da Figura 28b, não existe deslocamento da banda característica no período de pré-adsorção e, durante o período de irradiação, existe um decréscimo acentuado da banda. Contudo, entre as 2 h e 3 h de exposição solar, é possível que exista formação de compostos intermediários, visto que o valor de absorvância nas 3 h é superior.

Por fim, na Figura 28c existe deslocamento da banda característica do fármaco para comprimentos de onda menores e um ligeiro aumento da absorvância da mesma durante os 90 minutos de pré-adsorção. No período de exposição solar, é visível que a banda característica sofre um decréscimo acentuado.

Dos espectros obtidos anteriormente, retiram-se os valores de absorvância no pico de cada curva para cada tempo de degradação, de modo a avaliar a variação da concentração do fármaco (Figura 29).



**Figura 29** – Perfil da concentração em função do tempo para as várias quantidades do catalisador *Degussa P25*.

Analisando a Figura 29, é possível observar que o fármaco é praticamente degradado com todas as quantidades de catalisador testadas. No entanto, existe alguma variabilidade experimental, tal como já foi abordado anteriormente, visto que existe alguns pontos em que a absorvância aumentou quando deveria diminuir. Posto isto, a análise das percentagens de adsorção e degradação das diferentes quantidades estudadas (Tabela 12) foi tida em conta até 3 h e 5 h de exposição solar, juntamente com o período de pré-adsorção, para que a análise dos resultados seja mais conclusiva.

Observando o perfil de degradação do SMX da Figura 29, é possível concluir que o catalisador *Degussa* P25 apresenta um comportamento compatível com as cinéticas de pseudo 1ª ordem para todas as quantidades em estudo. Assim sendo, a constante cinética ( $k$ ) é retirada de um ajuste deste modelo aos dados, tendo como base a Equação 29.

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (29)$$

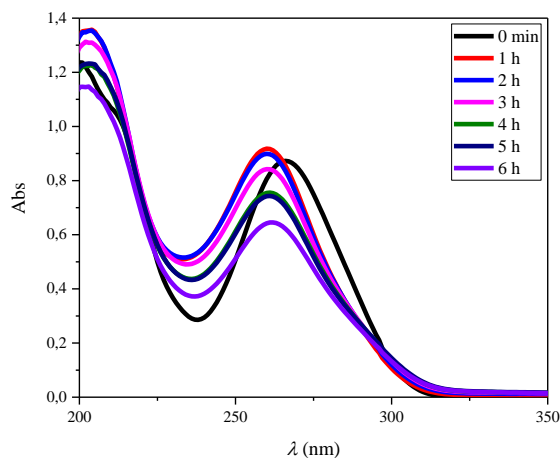
**Tabela 12** – Dados de adsorção e degradação fotocatalítica do SMX com diferentes quantidades do catalisador *Degussa* P25.

| Fármaco | Quantidades (g/L) | $t_{ads}$ (min) | % ads | $t$ (h) | % deg |
|---------|-------------------|-----------------|-------|---------|-------|
| SMX     | 0,25              | 90              | 9,6   | 3       | 96,4  |
|         | 0,50              | 90              | ~ 0   | 5       | 92,1  |
|         | 0,75              | 90              | 6,5   | 3       | 97,8  |

Dos dados compilados na Tabela 12, conclui-se que existiu adsorção em algumas quantidades testadas de catalisador, sendo desprezável a 0,50 g/L. Ao fim das 3 h de degradação fotocatalítica, essa mesma quantidade de catalisador foi a que apresentou uma percentagem de degradação mais baixa. No caso das quantidades 0,25 g/L e 0,75 g/L, já que possuem percentagens de degradação próximas, optou-se por escolher a menor quantidade de maneira a serem poupados custos associados.

### 5.3.3. Análise dos testes de degradação do SMX

Na Figura 30 observa-se o espectro de absorvância em UV-vis do SMX obtido do teste de degradação do fármaco sob luz solar na ausência de catalisador (fotólise), de forma a se estudar a influência deste nas experiências de fotodegradação.

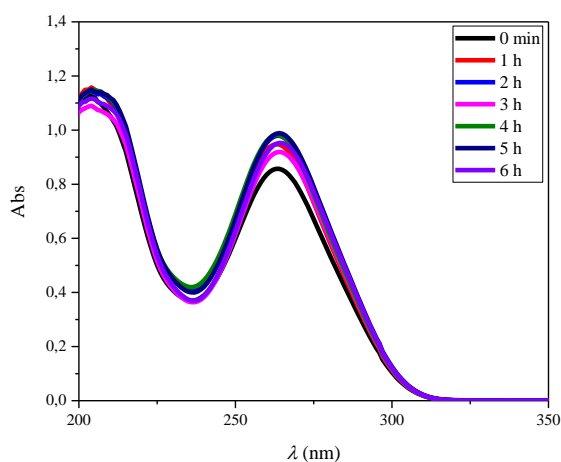


**Figura 30** – Espectro de absorção UV-vis da fotólise do SMX.

## 5. Resultados e Discussão

Como é possível observar, dá-se um ligeiro deslocamento da banda característica do fármaco para comprimentos de onda menores. Observa-se também que ao fim das 6 h, o decréscimo da banda característica é pouco significativo o que nos leva a concluir que a ausência de um fotocatalisador não permite uma degradação significativa do fármaco em questão (cerca de 26%).

Realizou-se também um teste de adsorção do SMX com o catalisador *Degussa* P25 na ausência de luz solar (Figura 31).

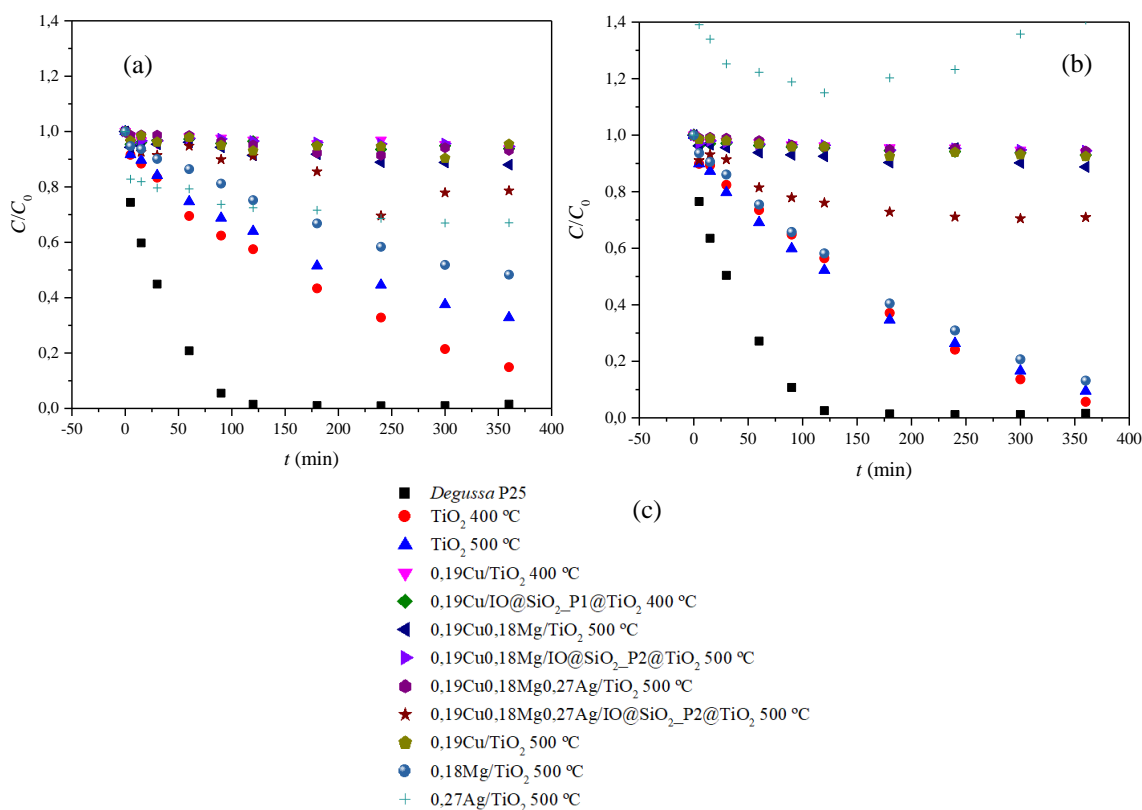


**Figura 31** – Espectro de absorção UV-vis do SMX – experiência na presença do catalisador *Degussa* P25 na ausência de luz solar.

Como é possível observar pelo espectro de absorção, praticamente não existe decréscimo da banda característica do fármaco ao longo das 6 h, o que nos leva a concluir que a luz solar tem um papel preponderante no desempenho do catalisador e consequente degradação do SMX. Sem luz solar, o catalisador por si só não degrada o fármaco.

### 5.3.4. Análise dos testes de degradação do SMX com os fotocatalisadores selecionados

O desempenho dos fotocatalisadores selecionados nos testes de fotodegradação do SMX sob luz solar é analisado de seguida. Os espectros de absorção UV-vis do fármaco com os fotocatalisadores utilizados e de ambos os dias de experiência encontram-se no Anexo III, com os respetivos *insets* respeitantes ao período de pré-adsorção. Na Figura 32 encontra-se resumido o desempenho dos catalisadores  $C/C_0$  em função do tempo de exposição.



**Figura 32** – Perfil da concentração em função do tempo de exposição solar para os 12 fotocatalisadores testados: (a) 19/05/2021; (b) 20/05/2021; (c) legenda das amostras.

De forma geral, os fotocatalisadores utilizados apresentam absorvância praticamente constante durante os 90 min de pré-adsorção como seria de esperar, existindo apenas deslocamento da banda característica do fármaco com algumas nanoestruturas, justificado com possíveis variações de pH (Trovó *et al.*, 2009). No entanto, para o caso das amostras 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C, em ambos os dias de experiência, ocorre diminuição gradual da absorvância. Isto significa que as nanoestruturas em questão adsorveram o SMX ao longo do tempo e não atingiram o equilíbrio de adsorção com a solução aquosa.

No que diz respeito ao comportamento dos fotocatalisadores no período de irradiação solar, este varia em função do catalisador e entre os dois dias de exposição.

Como tem vindo a ser referido, o *Degussa* P25 tem sido utilizado como catalisador de referência de forma a comparar com o comportamento fotocatalítico dos catalisadores utilizados nas experiências de fotocatalise. Em relação ao comportamento de degradação do fármaco, este catalisador possui uma percentagem de degradação não inferior a 90%, confirmando as excelentes propriedades fotocatalíticas (verificadas na Secção 2.3.2) referidas na literatura (Gupta & Tripathi, 2011).



## 5. Resultados e Discussão

As amostras TiO<sub>2</sub> 400 °C e TiO<sub>2</sub> 500 °C permitem perceber o comportamento das amostras dopadas face às nanoestruturas não dopadas com o mesmo procedimento experimental, assim como a influência da temperatura de calcinação. Conclui-se que apesar dos valores de degradação do fármaco serem um pouco inferiores às do catalisador de referência, continuam a ser valores muito promissores. De notar que no primeiro dia de exposição, a percentagem de degradação do TiO<sub>2</sub> 500 °C é um valor bastante mais baixo (~67%), podendo ser justificada pela variabilidade experimental da fotocatalise, já que no segundo dia, o valor é semelhante ao obtido para o TiO<sub>2</sub> 400 °C.

Em relação às nanoestruturas de dióxido de titânio dopado e às nanoestruturas *core-shell*, os resultados obtidos estiveram bem aquém do que era esperado. Baixas percentagens de degradação do fármaco e possível formação de compostos intermediários são as duas principais tendências observadas em ambos os dias de experiência. Além disso, na literatura Abellán *et al.*, 2007 é referido que a taxa de degradação do fármaco é variável face ao pH da solução aquosa devido i) à natureza iónica do poluente sujeito a degradação, uma vez que este composto também pode ser alterado por uma variação de pH, e ii) o tipo de intermediários que surgem ao longo da reação. As propriedades de superfície do catalisador também podem interferir visto que o TiO<sub>2</sub> tem natureza anfotérica, com ponto de carga zero entre 5,6 e 6,4 (Abellán *et al.*, 2007), e existem evidências de que a atividade fotocatalítica deste depende fortemente das fases superficiais presentes influenciadas pelo método de síntese, grau de calcinação e morfologia (Romeiro *et al.*, 2018).

Face à literatura que tem vindo a ser referida ao longo da presente dissertação, seria de esperar que tanto a dopagem como os compósitos *core-shell* fossem apresentar bons resultados de degradação fotocatalítica, já que os valores de energia de *band gap* das amostras seleccionadas foram menores. No entanto, tal não aconteceu. A nanoestrutura 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500°C foi a que apresentou uma percentagem de degradação do SMX mais elevada nos dois dias de experiência (51,7% e 86,9%, respetivamente). Ainda assim, obteve-se um valor que comprova a variabilidade experimental, já que este é mais baixo quando comparado com o *Degussa* P25. Apesar de se ter mantido as mesmas condições experimentais nos dois dias (períodos de exposição solar e não solar, rotações das placas magnéticas e tempos de amostragem), existiram diferenças que foram impossíveis de controlar, tais como o índice UV existente e a formação de compostos intermediários ao longo da reação.

Apesar do óxido de ferro ser utilizado numa vertente mais ligada ao magnetismo, segundo a Secção 2.8, este pode potenciar a fotocatalise estando presente num sistema núcleo/shell. No entanto, é possível observar que o *core* superparamagnético de óxido de ferro não trouxe grandes melhorias face às mesmas amostras dopadas mas sem a presença deste núcleo.

Na Tabela 13, apresentam-se compilados os resultados obtidos mais relevantes dos fotocatalisadores utilizados na degradação do SMX. De notar que no caso da amostra 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C, para o segundo diz experimental, os resultados obtidos foram desprezados. Não se apresenta a cinética de degradação fotocatalítica, uma vez que possivelmente esta amostra se trata de um erro, comprovado pela variabilidade experimental.

**Tabela 13** – Resultados da adsorção e cinética da degradação fotocatalítica do SMX para os 12 fotocatalisadores selecionados.

| Catalisador   | $t_{ads}$ (min) | % ads | $t_{deg}$ (h) | % deg | $k$ (min <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | Cinética                    |
|---|-----------------|-------|---------------|-------|--------------------------|-------|-----------------------------|
| Degussa P25   | 90              | 8,3   | 6             | 98,5  | 0,028                    | 0,987 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| TiO <sub>2</sub> 400 °C   | 90              | 7,1   | 6             | 85,1  | 0,004                    | 0,993 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 400 °C                                   | 90              | 10,4  | 6             | 6,2   | 0,136                    | 0,398 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,2Cu/IO@SiO <sub>2</sub> _P1@TiO <sub>2</sub> 400 °C           | 90              | 7,9   | 6             | 6,2   | 0,003                    | 0,423 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| TiO <sub>2</sub> 500 °C   | 90              | 7,1   | 6             | 67,2  | 0,005                    | 0,992 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | 90              | ~ 0   | 6             | 4,5   | 0,012                    | 0,503 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | 90              | ~ 0   | 6             | 51,7  | 0,003                    | 0,994 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | 90              | 70,3  | 6             | 32,9  | 0,019                    | 0,785 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,2Cu0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                              | 90              | 5,1   | 6             | 12,0  | 0,003                    | 0,785 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,2Cu0,2Mg/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C      | 90              | 6,5   | 6             | 5,4   | 0,326                    | 0,368 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                         | 90              | ~ 0   | 6             | 6,8   | 0,008                    | 0,833 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C | 90              | 23,3  | 6             | 21,4  | 0,003                    | 0,732 | Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem |

Primeiro dia de exposição (19/05/2021)

**Tabela 13** – Resultados da adsorção e cinética da degradação fotocatalítica do SMX para os 12 fotocatalisadores selecionados (continuação).

| Catalisador  | $t_{ads}$<br>(min) | % ads | $t_{deg}$ (h) | % deg | $k$ (min <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | Cinética           |
|--|--------------------|-------|---------------|-------|--------------------------|-------|--------------------|
| <i>Degussa</i> P25   | 90                 | ~ 0   | 6             | 98,4  | 0,023                    | 0,987 | Pseudo<br>1ª ordem |
| TiO <sub>2</sub> 400 °C  | 90                 | ~ 0   | 6             | 94,3  | 0,003                    | 0,995 | Pseudo<br>1ª ordem |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 400 °C  | 90                 | 1,9   | 6             | 6,3   | 0,004                    | 0,830 | Pseudo<br>1ª ordem |
| 0,2Cu/IO@SiO <sub>2</sub> _P1@<br>TiO <sub>2</sub> 400 °C              | 90                 | ~ 0   | 6             | 7,0   | 0,006                    | 0,769 | Pseudo<br>1ª ordem |
| TiO <sub>2</sub> 500 °C  | 90                 | 0,7   | 6             | 90,5  | 0,005                    | 0,994 | Pseudo<br>1ª ordem |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 500 °C  | 90                 | ~ 0   | 6             | 7,5   | 0,007                    | 0,928 | Pseudo<br>1ª ordem |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C  | 90                 | ~ 0   | 6             | 86,9  | 0,003                    | 0,998 | Pseudo<br>1ª ordem |
| 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C  | 90                 | 86,2  | 6             | ~ 0   | –                        | –     | –                  |
| 0,2Cu0,2Mg/TiO <sub>2</sub><br>500 °C                                  | 90                 | 0,9   | 6             | 11,2  | 0,014                    | 0,657 | Pseudo<br>1ª ordem |
| 0,2Cu0,2Mg/IO@<br>SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub><br>500 °C      | 90                 | ~ 0   | 6             | 5,5   | 0,008                    | 0,790 | Pseudo<br>1ª ordem |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/TiO <sub>2</sub><br>500 °C                             | 90                 | ~ 0   | 6             | 5,7   | 0,008                    | 0,956 | Pseudo<br>1ª ordem |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO<br>@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub><br>500 °C | 90                 | 27,4  | 6             | 29,1  | 0,013                    | 0,957 | Pseudo<br>1ª ordem |

Segundo dia de exposição (20/05/2021)

#### 5.4. Análise de produtos da degradação por HPLC

Segundo Abellán *et al.*, 2007, o sulfametoxazol é propenso a ser degradado por fotólise, mas os intermediários gerados a partir da degradação do SMX são suscetíveis à fotólise em menor grau. O fenômeno de fotólise ocorre quando a substância absorve luz, dando origem à degradação das moléculas orgânicas, devido às reações fotoquímicas que podem ocorrer. No estudo da fotocatalise, é muito importante ser capaz de separar a influência da fotólise, para se perceber a ação do catalisador.

Para estudar os intermediários presentes nas experiências de fotocatalise, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Devido aos custos associados, apenas se realizou análise a determinadas amostras obtidas no segundo dia de exposição (dia 20/05/2021). Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 14.

**Tabela 14** – Dados obtidos da técnica HPLC.

| Amostra  | Tempos de retenção (min)                           | Área (u.a.)   | Área (%)                                | Degradação do SMX (%) |
|--|--|---|---|-----------------------|
| Solução mãe SMX  | 7,033  | 11 891 637  | 100                                     | –                     |
| TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=90 min ads  | 5,517<br>6,917                                     | 229 667<br>13 024 767                                       | 1,7<br>98,3                             | +/- 100               |
| TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=1 h exposição   | 5,517<br>6,450<br>6,917                            | 333 674<br>279 270<br>7 550 776                             | 4,1<br>3,4<br>92,5                      | 63,5                  |
| TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=3 h exposição   | 5,583<br>6,633<br>7,117                            | 145 587<br>196 506<br>2 929 283                             | 4,5<br>6,0<br>89,5                      | 24,6                  |
| TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=6 h exposição   | 4,650<br>5,567<br>6,667<br>7,183                   | 129 806<br>89 527<br>70 674<br>557 914                      | 15,3<br>10,6<br>8,3<br>65,8             | 4,7                   |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=90 min ads                                      | 5,500<br>6,867                                     | 110 006<br>14 052 637                                       | 0,8<br>99,2                             | +/- 100               |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=1 h exposição                                   | 4,667<br>5,533<br>6,383<br>6,817                   | 240 750<br>133 737<br>73 797<br>9 275 947                   | 2,5<br>1,3<br>0,8<br>95,4               | 78,0                  |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=3 h exposição                                   | 4,633<br>5,533<br>6,433<br>6,883                   | 229 957<br>120 050<br>26 447<br>4 128 256                   | 5,1<br>2,7<br>0,6<br>91,6               | 34,7                  |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=6 h exposição                                   | 4,133<br>4,350<br>4,600<br>5,500<br>6,417<br>6,867 | 21 379<br>29 971<br>100 560<br>56 820<br>8 499<br>1 042 068 | 1,7<br>2,4<br>8,0<br>4,5<br>0,7<br>82,7 | 8,8                   |
| 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=90 min ads                                      | 5,550<br>7,033                                     | 327 534<br>1 564 402  | 17,3<br>82,7                            | 13,2                  |
| 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=6 h exposição                                   | 5,550<br>7,100                                     | 249 739<br>1 942 267  | 11,4<br>88,6                            | 16,3                  |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=90 min ads    | 5,483<br>6,967                                     | 121 707<br>9 364 115  | 1,3<br>98,7                             | 78,7                  |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=1 h exposição | 5,483<br>6,950                                     | 78 723<br>7 045 182   | 1,1<br>98,9                             | 59,2                  |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C<br>t=6 h exposição | 5,567<br>7,100                                     | 74 686<br>5 478 885   | 1,3<br>98,7                             | 46,1                  |

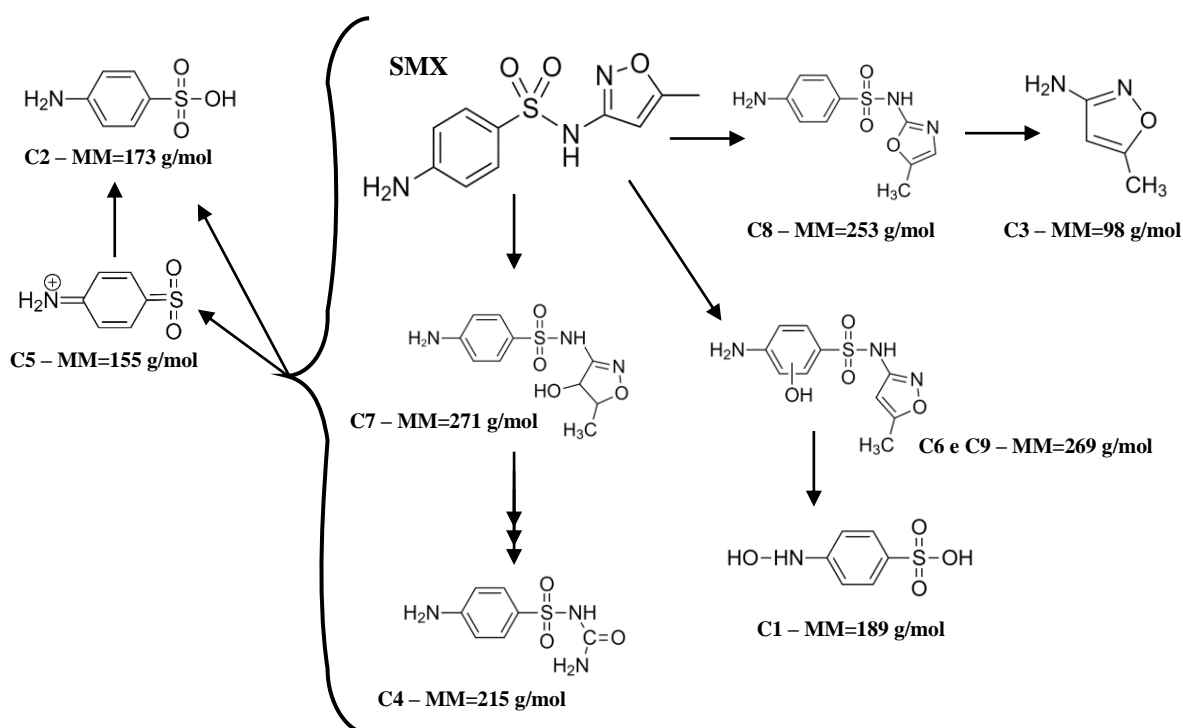
Na Tabela 14 é possível visualizar os tempos de retenção obtidos para as amostras analisadas, assim como a percentagem de área correspondente a cada tempo. A quarta coluna diz respeito à percentagem de área que corresponde o tempo de retenção do fármaco em estudo. A percentagem de degradação do SMX é obtida relacionando a área (u.a) e a área em percentagem da solução mãe do fármaco com as amostras em análise.

As amostras analisadas no período de pré-adsorção tinham como objetivo perceber-se se o deslocamento da banda característica do SMX se devia a alguma degradação. Concluiu-se que além do pico do fármaco, está presente outro composto (~ 5,5 min). No que diz respeito ao período de irradiação solar, as amostras analisadas, quando comparadas com as amostras do período de pré-adsorção, possuem mais picos de retenção. Isto indica que

a exposição solar aumenta a degradação do fármaco, fazendo com que se formem mais compostos intermediários.

De uma forma geral, os resultados obtidos corroboram o que já foi concluído no sentido em que a percentagem de degradação obtida da nanoestrutura  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}0,3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$   $500\text{ }^\circ\text{C}$  continua aquém do esperado e no caso do fotocatalisador  $0,2\text{Mg}/\text{TiO}_2$   $500\text{ }^\circ\text{C}$ , a percentagem é elevada, confirmando ser esta a amostra que obteve melhores resultados.

Em relação às vias de foto transformação do SMX, existem várias literaturas que abordam essa questão (Abellán *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2007; Trovó *et al.*, 2009; Zanella *et al.*, 2018).



**Figura 33** – Vias de foto transformação do SMX (adaptado de Trovó *et al.*, 2009).

A clivagem da ligação sulfonamida e o rearranjo do anel de isoxazol representam as principais vias de degradação, gerando intermediários mais abundantes e persistentes (C2, C3 e C8). Reações de hidroxilação também ocorrem no anel aromático. A adição de OH no anel isoxazol ocorre ao longo da formação de C7, assim como C4 que representa a única evidência da abertura do anel (Trovó *et al.*, 2009). Vários produtos inorgânicos (iões), incluindo sulfatos, amônia e nitratos, também são detetados, sendo que a libertação destes é um indicador de mineralização do SMX (Hu *et al.*, 2007). Na Tabela 15 encontra-se descrita a informação analítica dos vários intermediários que se podem formar na degradação do SMX.

**Tabela 15** – Produtos identificados da foto degradação do SMX (Trovó *et al.*, 2009).

| Composto | Tempo de retenção (min) | Fórmula química   |
|----------|-------------------------|---|
| C1       | 2,0                     | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> S                                     |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> S                                     |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S                                      |
| C2       | 2,2                     | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> S                                     |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> S                                     |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO<br>C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N                 |
| C3       | 5,7                     | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O                                      |
|          |                         | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO  |
| C4       | 6,2                     | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S                      |
|          |                         | C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> NaS                     |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> S                                     |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N                 |
| C5       | 8,1                     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> S                                     |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO  |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N   |
| C6       | 9,1                     | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S                     |
|          |                         | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NaS                   |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> S                                     |
|          |                         | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O                                      |
| C7       | 9,8                     | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S                     |
|          |                         | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NaS                   |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> S                                     |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N                 |
| C8       | 10,3                    | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S                     |
|          |                         | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NaS                   |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> S<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO |
| C9       | 16,3                    | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S                     |
|          |                         | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NaS                   |
|          |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> S                                     |

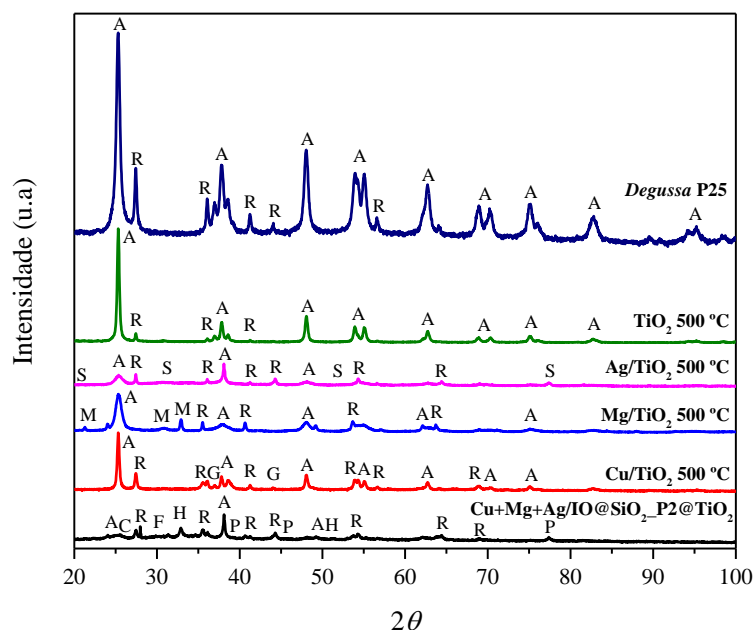
Assim sendo, conclui-se que são vários os compostos que podem ser formados ao longo da fotocatalise do SMX. Comparando os tempos de retenção apresentados na Tabela 15 com os obtidos na Tabela 14, conclui-se que os compostos C3 e C4 possuem valores semelhantes aos experimentais. Os restantes produtos, apesar de não terem concordância, dão a indicação de que a foto transformação do fármaco possui diversas vias, tal como visto na Figura 33. Além disso, estes compostos intermediários ao serem formados, têm influência direta no pH da solução aquosa, interferindo com o processo de degradação do SMX.

### 5.5. Caracterização microestrutural dos fotocatalisadores por XRD e SEM

Devido à falta de recursos e tempo, não se fez caracterização microestrutural de todos os fotocatalisadores utilizados no processo de fotodegradação do SMX. Assim sendo, fez-se a caracterização das estruturas que mereceram mais atenção após os resultados de fotocatalise. Para cada técnica, são identificados os fotocatalisadores que estão a ser alvo de estudo.

### 5.5.1. Difração de raios-X

Os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  500 °C,  $0,2\text{Cu}/\text{TiO}_2$  500 °C,  $0,2\text{Mg}/\text{TiO}_2$  500 °C,  $0,3\text{Ag}/\text{TiO}_2$  500 °C e  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}0,3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  foram caracterizados por XRD. Os difractogramas obtidos com a respectiva correspondência de fases encontram-se na Figura 34.



**Figura 34** – Difractogramas das nanoestruturas caracterizadas e do catalisador de referência *Degussa P25* (A – anatase; R – rutile; S –  $\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; M –  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; G –  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ; C –  $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ ; F –  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ; H – hematite; P – Ag Silver-3C).

Observando os difractogramas obtidos e comparando com o catalisador comercial *Degussa P25*, é possível concluir que os catalisadores sintetizados apresentam baixa cristalinidade evidenciada pelos picos largos e pouco intensos.

No caso do catalisador de referência, as fases cristalinas predominantes são a anatase e o rutile, continuando estas a serem predominantes no que diz respeito às nanoestruturas sintetizadas. É importante referir que a fase cristalina brookite não foi detetada e que a fase anatase é dominante com exceção das amostras com prata, porventura devido à temperatura de calcinação e rácio molar utilizados, conclusão também abordada na literatura Mosquera *et al.*, 2016.

Na Tabela 16 encontram-se resumidas as várias informações quantitativas obtidas pela difração de raios-X relativamente à rede cristalina dos fotocatalisadores, mais concretamente o tamanho médio das cristalites e os parâmetros de rede. As informações sobre o catalisador *Degussa P25* servem como termo de comparação.

**Tabela 16** – Tamanho das cristalites e parâmetros de rede obtidos para os fotocatalisadores selecionados.

| Amostras  | Fase cristalina | Tamanho médio do cristalito (nm) | Parâmetros de rede |              |              |
|---|-----------------|----------------------------------|--------------------|--------------|--------------|
|   |                 |                                  | <i>a</i> (Å)       | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| <i>Degussa</i> P25  | Anatase         | 28,4                             | 3,787              | ----         | 9,510        |
|   | Rutilo          | 43,5                             | 4,595              | ----         | 2,960        |
| TiO <sub>2</sub> 500 °C   | Anatase         | 39,8                             | 3,783              | ----         | 9,507        |
|   | Rutilo          | 80,0                             | 4,594              | ----         | 2,957        |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | Anatase         | 40,1                             | 3,783              | ----         | 9,512        |
|   | Rutilo          | 33,7                             | 4,592              | ----         | 2,964        |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | Anatase         | 12,6                             | 3,781              | ----         | 9,469        |
|   | Rutilo          | 126,6                            | 4,616              | ----         | 3,023        |
| 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | Anatase         | 14,7                             | 3,738              | ----         | 9,390        |
|   | Rutilo          | 98,0                             | 4,552              | ----         | 2,943        |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C | Anatase         | 36,2                             | 3,771              | ----         | 9,424        |
|   | Rutilo          | 31,0                             | 4,569              | ----         | 2,955        |
|   | Hematite        | 19,3                             | 5,043              | ----         | 13,859       |

Os diferentes dopantes utilizados na síntese das nanoestruturas aqui em questão levam à obtenção de diferentes tamanhos médios de cristalito. Os materiais TiO<sub>2</sub> 500°C, 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C apresentam cristais de anatase de dimensões superiores ao catalisador de referência *Degussa* P25. As restantes amostras possuem valores inferiores para a fase cristalina em questão, mostrando que esta fase não assume um elevado grau de cristalinidade quando se forma na presença dos dopantes Mg e Ag. No caso da fase cristalina rutilo, esta é minoritária e os valores têm maior variabilidade, o que se pode dever à pequena intensidade dos picos.

A nanoestrutura *core-shell* 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C, além das fases cristalinas da titânia, possui as fases Ag Silver-3C (3C – estrutura cristalina cúbica de faces centradas (Taneja *et al.*, 2001)), MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> e hematite observadas através do difractograma. A presença destas fases revela que neste sistema de síntese mais complexo, existe reação do dopante com a fase de óxido de ferro ou outros elementos e não existe total incorporação do precursor. A hematite aqui presente demonstra que o óxido de ferro oxidou em grande parte e, por isso, existiu perda de magnetismo, apesar de se ter utilizado um procedimento de revestimento com mais sílica (P2) face ao P1.

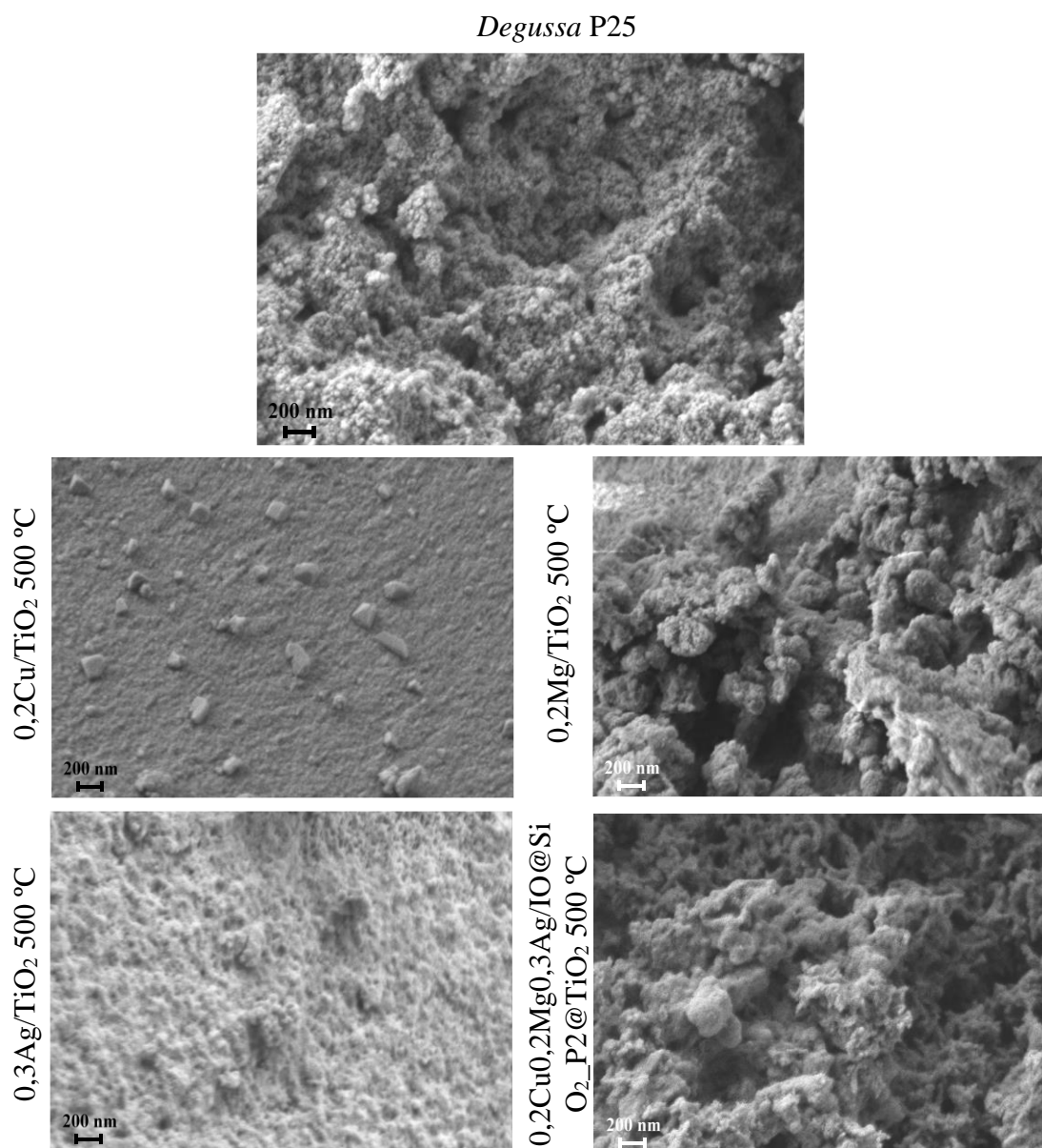
Analisando os dados apresentados, as cristalites destes materiais apresentam dimensões na escala nanométrica, não ultrapassando os 130 nm. Os parâmetros de rede *a* e *c* da fase anatase revelam uma maior variação para os fotocatalisadores 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C, corroborando diferenças estruturais na rede já observadas no tamanho das cristalites. Isto pode indicar uma maior incorporação na rede de titânia dos dopantes magnésio e prata. Além disso, o facto da amostra 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C possuir parâmetros de rede mais baixos (célula



unitária mais pequena) para a fase cristalina anatase indica que os parâmetros foram afetados por distorção na rede.

### 5.5.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A morfologia da superfície dos fotocatalisadores *Degussa* P25, 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@ TiO<sub>2</sub> 500 °C foi estudada por SEM, tal como apresentado na Figura 35.



**Figura 35** – Micrografias de SEM para as nanoestruturas de *Degussa* P25, titânia dopada com cobre, magnésio e prata, e nanoestrutura *core-shell* 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C (ampliação de 30,00 kX).

Como apresentado na Figura 35, é possível observar a morfologia do dióxido de titânio antes e após a dopagem com os metais em questão. Conclui-se que dos três dopantes, o

que integrou melhor nas amostras é o cobre, seguido da prata e por fim, o magnésio, quando estão isolados. Ambos os catalisadores foram sujeitos à mesma temperatura de calcinação, no entanto, como é possível observar, o catalisador 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C é o que possui uma estrutura mais similar em relação ao catalisador comercial. Os outros catalisadores dopados apresentam uma rede mais regular. No caso da amostra 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C, os dopantes parecem estar todos na mesma quantidade mássica no fotocatalisador.

Como mapeamento dos elementos químicos da superfície do material, as percentagens atômicas obtidas apresentam-se na Tabela 16.

**Tabela 17** – Percentagens atômicas dos elementos químicos presentes na superfície dos fotocatalisadores selecionados.

| Amostra   | Elementos químicos (%)           |      |      |      |     |      |      |      |
|---|----------------------------------|------|------|------|-----|------|------|------|
|   | O                                | Ti   | Cu   | Mg   | Ag  | Fe   | Si   |      |
| <i>Degussa P25</i>  | 73,2                             | 26,8 | –    | –    | –   | –    | –    |      |
| 0,2Cu/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | <i>Spectrum 1</i>                | 65,5 | 26,6 | 7,9  | –   | –    | –    |      |
|   | <i>Spectrum 2</i> <sup>(1)</sup> | 64,6 | 21,7 | 13,7 | –   | –    | –    |      |
|   | <i>Spectrum 3</i> <sup>(1)</sup> | 62,5 | 19,4 | 18,1 | –   | –    | –    |      |
|   | <i>Spectrum 4</i> <sup>(1)</sup> | 67,3 | 24,9 | 7,8  | –   | –    | –    |      |
| 0,2Mg/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | 75,2                             | 22,1 | –    | 2,7  | –   | –    | –    |      |
| 0,3Ag/TiO <sub>2</sub> 500 °C                                   | <i>Spectrum 1</i>                | 58,9 | 31,1 | –    | –   | 10,0 | –    |      |
|   | <i>Spectrum 2</i> <sup>(2)</sup> | 73,6 | 20,5 | –    | –   | 5,9  | –    |      |
| 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO <sub>2</sub> _P2@TiO <sub>2</sub> 500 °C | <i>Spectrum 1</i>                | 66,6 | 17,7 | 3,9  | 4,1 | 3,9  | 2,7  | 1,1  |
|   | <i>Spectrum 2</i> <sup>(3)</sup> | 60,0 | 4,5  | 3,8  | 2,0 | 3,5  | 15,6 | 10,6 |
|   | <i>Spectrum 3</i> <sup>(3)</sup> | 59,7 | 6,1  | 3,9  | 1,8 | 3,3  | 16,9 | 8,4  |
|   | <i>Spectrum 4</i> <sup>(3)</sup> | 60,1 | 5,4  | 3,8  | 2,0 | 5,3  | 14,8 | 8,7  |
|   | <i>Spectrum 5</i> <sup>(3)</sup> | 59,9 | 5,3  | 3,8  | 2,2 | 3,2  | 15,4 | 10,3 |
|   | <i>Spectrum 6</i> <sup>(3)</sup> | 59,8 | 4,9  | 3,6  | 2,1 | 4,3  | 15,9 | 9,5  |
|   | <i>Spectrum 7</i> <sup>(3)</sup> | 58,8 | 4,5  | 4,0  | 2,8 | 2,9  | 16,3 | 10,7 |
|   | <i>Spectrum 8</i> <sup>(3)</sup> | 59,4 | 4,2  | 3,8  | 2,0 | 3,5  | 15,9 | 11,1 |

<sup>(1)</sup> Morfologia de aglomerados presentes na superfície do catalisador 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C

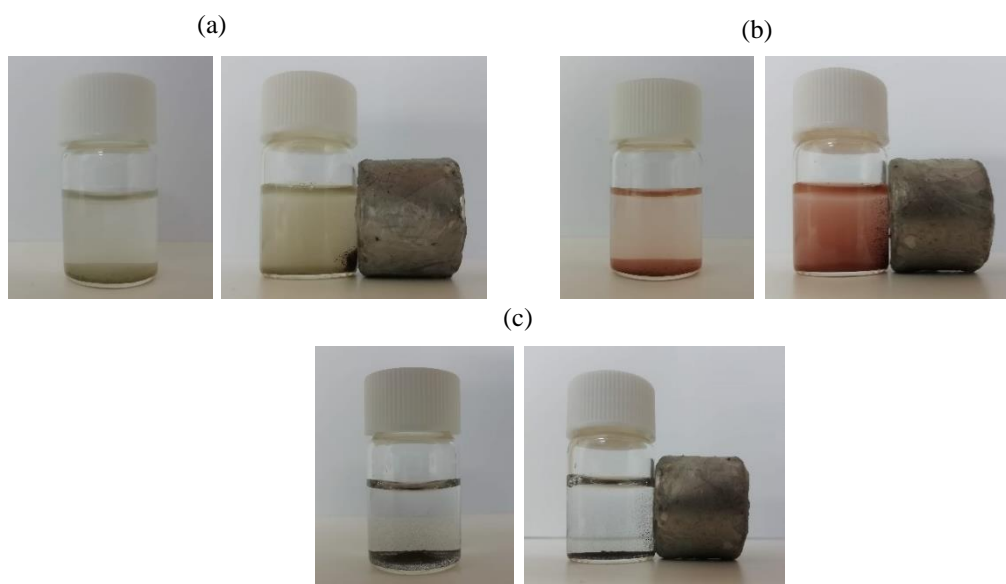
<sup>(2)</sup> Morfologia de aglomerados presentes na superfície do catalisador 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C

<sup>(3)</sup> Morfologia de aglomerados presentes na superfície do catalisador 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C

Da análise à Tabela 16, é possível concluir que o azoto presente nos precursores dos dopantes, nitrato de cobre, magnésio e prata, não está presente na superfície das amostras sintetizadas e aqui caracterizadas. No caso dos metais utilizados na dopagem, estes estão presentes na superfície, como verificado pelas percentagens atômicas obtidas. De referir que se analisou alguns aglomerados existentes nas superfícies das amostras (exceto para o catalisador comercial e 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C), estando as micrografias apresentadas no Anexo IV.

### 5.6. Comportamento magnético dos fotocatalisadores

Tal como tem vindo a ser mencionado, o objetivo de ter nanopartículas *core-shell* que possuam um núcleo de óxido de ferro é que estas possam ser recuperadas do meio reacional na presença de um íman externo. Assim sendo, verificou-se o comportamento das amostras  $\text{IO@SiO}_2\text{@TiO}_2$  dopadas junto a um íman. Na Figura 36, é possível observar o comportamento das nanoestruturas  $0,2\text{Cu}/\text{IO@SiO}_2\text{-P1@TiO}_2$  400 °C,  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C e  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}0,3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C.



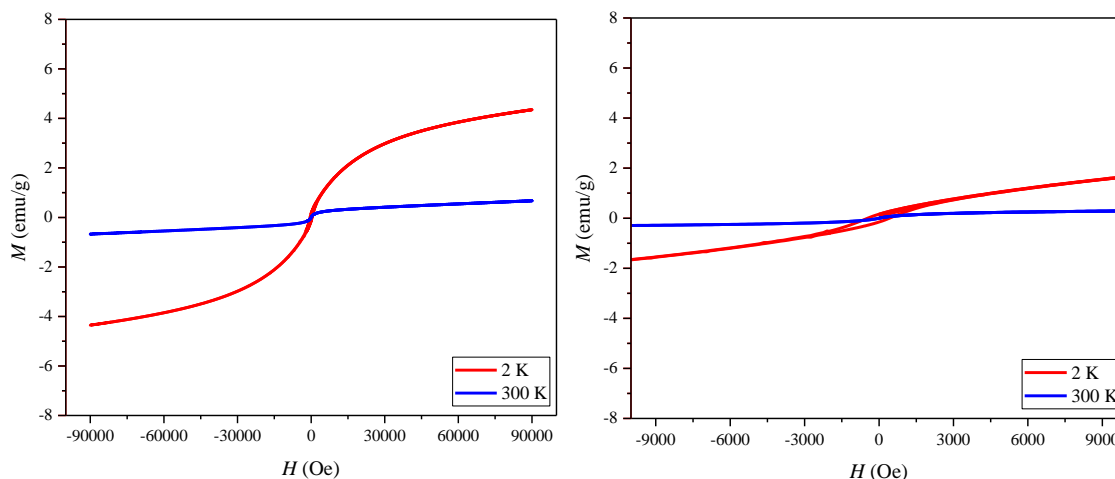
**Figura 36** – Comportamento das amostras na presença de um íman: (a)  $0,19\text{Cu}/\text{IO@SiO}_2\text{-P1@TiO}_2$  400 °C; (b)  $0,19\text{Cu}0,18\text{Mg}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C; (c)  $0,19\text{Cu}0,18\text{Mg}0,27\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C.

De forma geral, todas as amostras em questão são atraídas pelo íman utilizado, no entanto, a nanoestrutura  $0,2\text{Cu}/\text{IO@SiO}_2\text{-P1@TiO}_2$  400 °C é atraída com mais força. Assim, de maneira a se quantificar as propriedades magnéticas do material analisado, é utilizada a técnica do magnetómetro de amostra vibrante. De seguida apresentam-se os resultados com mais detalhe para a amostra  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}0,3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C.

#### 5.6.1. Magnetómetro de amostra vibrante

A técnica VSM foi utilizada para estudar o magnetismo da nanoestrutura *core-shell*  $0,2\text{Cu}0,2\text{Mg}0,3\text{Ag}/\text{IO@SiO}_2\text{-P2@TiO}_2$  500 °C, visto ser a mais inovadora face à literatura.

A determinação da magnetização de saturação baseia-se na curva de magnetização para temperaturas de 2 K e 300 K, a qual tem como característica a sua forma sinusoidal (Figura 37). Nesta curva é representada a variação do momento magnético das partículas ( $M$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado para as temperaturas em questão.



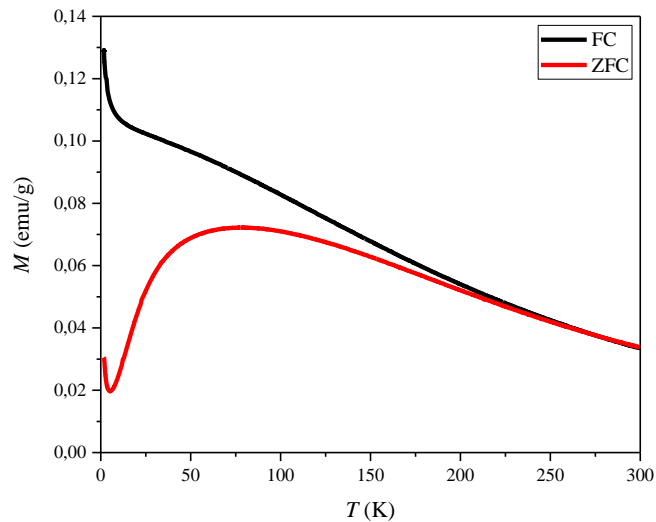
**Figura 37** – (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para a nanoestrutura  $0,19\text{Cu}0,18\text{Mg}0,27\text{Ag}/\text{IO}@\text{SiO}_2\text{-P2}@\text{TiO}_2$  500 °C; (b) vista detalhada da representação gráfica junto da origem.

A magnetização de saturação do material caracterizado a 2 K é de 4,4 emu/g e a 300 K é de 0,7 emu/g, concluindo-se que, com a diminuição da temperatura, a magnetização de saturação aumenta. De notar que, uma vez que a magnetização não se encontra estabilizada, implica que o seu valor possa ser superior ao retirado da representação gráfica, dependendo apenas do campo aplicado. Conclui-se também que não existe histerese a 300 K, logo não há remanência nem coercividade, verificando-se assim o comportamento superparamagnético na partícula a essa temperatura.

Comparando o valor de magnetização de saturação obtido pela nanoestrutura supracitada a 300 K e os SPION sem dopagem desenvolvidos no grupo de investigação Campos-Gonçalves *et al.*, 2017, conclui-se que o valor obtido deste (21,6 emu/g para um campo magnético  $H$  de 87 500 Oe) é bastante superior.

Para a determinação da temperatura de bloqueio do material, constroem-se as curvas de magnetização *field cooled* (FC – Amostra arrefecida antes sob campo) e *zero-field cooled* (ZFC – amostra arrefecida antes sem campo), representadas na Figura 38. Estas curvas consistem na variação da magnetização em função da temperatura para um campo magnético constante (199,7 Oe).

## 5. Resultados e Discussão



**Figura 38** – Curvas FC e ZFC para a nanoestrutura  $0,19\text{Cu}_{0,18}\text{Mg}_{0,27}\text{Ag}/\text{IO}@/\text{SiO}_2\text{-P2}@ \text{TiO}_2$  500 °C.

A temperatura de bloqueio do material corresponde à temperatura do pico da curva ZFC, ou seja, cerca de 80 K, abaixo da qual o material deixará de ser superparamagnético. Verifica-se que a magnetização da nanoestrutura é dependente da temperatura, visto que possui uma variação com a temperatura após a  $T_B$ .

## 6. Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram sintetizados fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio dopado, com um núcleo superparamagnético de óxido de ferro, com o objetivo de serem utilizados na degradação fotocatalítica do fármaco sulfametoxazol em solução aquosa. Recorreu-se às técnicas de microemulsão e sol-gel para as sínteses do *core* e da *shell* das partículas nanoestruturadas, respectivamente. Além disso, foi necessário um revestimento dos SPION com sílica, de forma a proteger o núcleo da perda de capacidade de ser atraído por um campo magnético (oxidação).

Produziram-se doze fotocatalisadores distintos, onde se variou a temperatura de calcinação, os dopantes utilizados e presença/ausência de núcleo superparamagnético.

Através da análise de espectroscopia de refletância difusa efetuada aos diferentes fotocatalisadores sintetizados, a energia de *band gap* foi avaliada. Utilizando os coeficientes associados às transições eletrônicas  $n=1/2$  e  $n=2$ , obtiveram-se valores desde 1,20 eV até 3,40 eV, dependendo das estruturas em questão, passando as amostras selecionadas com menor  $E_g$  para o procedimento de fotocatalise.

Em relação aos estudos de degradação do poluente, as percentagens de degradação obtidas ficaram bastante aquém do que era esperado. Uma vez que se obtiveram valores bastante promissores de *band gap*, era esperado que o comportamento dos fotocatalisadores fosse também ele promissor, o que não aconteceu. Percentagens de degradação baixas para algumas amostras foram os resultados obtidos. A formação de compostos intermediários, eventuais alterações de índices UV e pH da solução aquosa do SMX e as propriedades de superfície do catalisador interferiram com os resultados em questão. Possivelmente existiu também a desativação dos sítios ativos por combinação dos pares elétron-lacuna. Contudo, a nanoestrutura 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C apresentou um valor de degradação do fármaco relativamente elevado nos dois dias experimentais (~52% no primeiro dia e ~87% no segundo). A formação de compostos intermediários ao longo das reações foi confirmada pela técnica de HPLC.

As fases cristalinas e tamanho médio das cristalites foram determinados através da análise efetuada por difração raios-X, concluindo-se que os catalisadores sintetizados apresentam muito baixa cristalinidade. Os materiais apresentaram um tamanho médio de cristalite não superior a 130 nm, sendo que os catalisadores TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C e

0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C apresentaram o maior tamanho de cristalito para a anatase (39,8 nm; 40,1 nm e 36,2 nm, respectivamente). A nanoestrutura *core-shell* 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C, além das fases cristalinas da titânia, possui as fases Ag Silver-3C, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> e hematite. A presença destas revelou que neste sistema de síntese mais complexo, existiu reação do dopante com a fase de óxido de ferro ou outros elementos, não existindo total incorporação do precursor. Os parâmetros de rede *a* e *c* da fase anatase revelaram uma maior variação para os fotocatalisadores 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C, 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C e 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C, corroborando diferenças estruturais na rede.

Pelas micrografias obtidas de SEM, concluiu-se que dos três dopantes, o que melhor integrou as amostras foi o cobre, seguido da prata e por fim, o magnésio, quando isolados. O catalisador 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C foi o que obteve uma estrutura mais similar em relação ao catalisador comercial. No caso da amostra 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C, os dopantes encontravam-se todos na mesma quantidade mássica no fotocatalisador. Do mapeamento dos elementos químicos da superfície dos materiais analisados, conclui-se que as percentagens atômicas obtidas variaram consoante os locais/áreas analisados, visto que em algumas amostras, existiam aglomerados na superfície.

Da análise da técnica de VSM, conclui-se que a nanoestrutura 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C apresenta comportamento superparamagnético, já que não existe histerese a 300 K. A magnetização de saturação do material caracterizado a 2 K foi de 4,4 emu/g e a 300 K foi 0,7 emu/g.

Devido às várias interrupções e contratempos durante o trabalho experimental, a elaboração e testagem de novos materiais não foi possível, sendo necessário considerá-los para trabalhos futuros. A análise da degradação fotocatalítica poderia ser mais aprofundada através do estudo da reutilização dos fotocatalisadores utilizados, avaliando-se assim o ciclo de reutilização de cada nanocompósito. Além disso, poderia ser analisada a eficiência de mineralização do processo de tratamento, utilizando a medida de carbono orgânico total (TOC).

No que diz respeito às sínteses das nanoestruturas, poderiam ser testados outros dopantes (alumínio, zircónia, zinco, *etc.*) ou outras combinações relevantes para remediação ambiental, assim como outras técnicas de formação dos compósitos *core-shell* (co-precipitação, métodos hidrotérmicos e/ou solvotérmicos).

## Bibliografia

- Abellán, M. N., Bayarri, B., Giménez, J., & Costa, J. (2007). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(3–4), 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.02.017>
- Allen, N. S., Mahdjoub, N., Vishnyakov, V., Kelly, P. J., & Kriek, R. J. (2018). The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). *Polymer Degradation and Stability*, 150, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008>
- Amini, Z., Givianrad, M. H., Husain, S. W., Azar, P. A., & Saber-Tehrani, M. (2019). Cu-S codoping TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanocomposites as a novel purple LED illumination active photocatalyst for degradation of diclofenac: the effect of different scavenger agents and optimization. *Chemical Engineering Communications*, 207(11), 1536–1553. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1660652>
- Arora, P., Fermah, A., Rajput, J. K., Singh, H., & Badhan, J. (2017). Efficient solar light-driven degradation of Congo red with novel Cu-loaded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(24), 19546–19560. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9571-7>
- Avilés-García, O., Espino-Valencia, J., Romero-Romero, R., Rico-Cerda, J. L., Arroyo-Albiter, M., Solís-Casados, D. A., & Natividad-Rangel, R. (2018). Enhanced photocatalytic activity of Titania by Co-doping with Mo and W. *Catalysts*, 8(12). <https://doi.org/10.3390/catal8120631>
- Behrad, F., Farimani, M. H. R., Shahtahmasebi, N., Roknabadi, M. R., & Karimipour, M. (2015). Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> magnetic and photocatalyst bifunctional core-shell with superparamagnetic performance. *The European Physical Journal Plus*, 130(7), 144. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2015-15144-y>
- Beltrán, F. J., Aguinaco, A., García-Araya, J. F., & Oropesa, A. (2008). Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research*, 42(14), 3799–3808. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.019>
- Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R., & Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.012>
- Borowska, E., Gomes, J. F., Martins, R. C., Quinta-Ferreira, R. M., Horn, H., & Gmurek, M. (2019). Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by TiO<sub>2</sub> modified with noble metals. *Catalysts*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/catal9060500>
- Buschow, K. H. J., & Boer, F. R. (2004). *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic Publishers.



- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2015). *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach* (5ª Edição). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Campos-Gonçalves, I., Costa, B. F. O., Santos, R. F., & Durães, L. (2017). Superparamagnetic core-shell nanocomplexes doped with  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{Er}^{3+}$ / $\text{Ho}^{3+}$  rare-earths for upconversion fluorescence. *Materials and Design*, *130*, 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.064>
- Carmona, E., Andreu, V., & Picó, Y. (2014). Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Science of the Total Environment*, *484*(1), 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.085>
- Castro, J. P., & Faria, P. (2001). *Oxidação Química com Reagente de Fenton*. <https://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm>
- Catauro, M., Tranquillo, E., Dal Poggetto, G., Pasquali, M., Dell’Era, A., & Cipriotti, S. V. (2018). Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of  $\text{TiO}_2$  synthesized by the Sol-gel method. *Materials*, *11*(12), 2364. <https://doi.org/10.3390/ma11122364>
- Chatterjee, K., Sarkar, S., Jagajjanani Rao, K., & Paria, S. (2014). Core/shell nanoparticles in biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, *209*, 8–39. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.008>
- Chaudhuri, R. G., & Paria, S. (2012). Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, *112*(4), 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
- Chen, H. K., Chen, W. F., Koshy, P., Adabifiroozjaei, E., Liu, R., Sheppard, L. R., & Sorrell, C. C. (2016). Effect of tungsten-doping on the properties and photocatalytic performance of titania thin films on glass substrates. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *67*, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.016>
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, *107*(7), 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- Chiang, L. F., & Doong, R. A. (2015). Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by visible-light-sensitive  $\text{TiO}_2$  with low Cu addition. *Separation and Purification Technology*, *156*, 1003–1010. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.011>
- Chirayil, C. J., Abraham, J., Mishra, R. K., George, S. C., & Thomas, S. (2017). Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (pp. 1–36). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3>
- Cochran, E. A., Woods, K. N., Johnson, D. W., Page, C. J., & Boettcher, S. W. (2019). Unique chemistries of metal-nitrate precursors to form metal-oxide thin films from solution: Materials for electronic and energy applications. *Journal of Materials*

- Chemistry A*, 7(42), 24124–24149. <https://doi.org/10.1039/c9ta07727h>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (2ª Edição). Weinheim: Wiley - VCH.
- Devi, L. G., Kottam, N., Kumar, S. G., & Rajashekhar, K. E. (2010). Preparation, characterization and enhanced photocatalytic activity of Ni<sup>2+</sup> doped titania under solar light. *Open Chemistry*, 8(1), 142–148. <https://doi.org/10.2478/s11532-009-0115-y>
- Dias, I. N., Souza, B. S., Pereira, J. H. O. S., Moreira, F. C., Dezotti, M., Boaventura, R. A. R., & Vilar, V. J. P. (2014). Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 247, 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.020>
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- DrugBank*. (2020). Sulfamethoxazole. <https://go.drugbank.com/drugs/DB01015>. Data de acesso: 09/05/2020.
- El-Sayed, A. M., Ismail, F. M., & Yakout, S. M. (2011). Synthesis and structural investigations of Ag-added BaTiO<sub>3</sub>-CuO mixed oxide for CO<sub>2</sub> Gas Sensing. *International Journal of Chemical Engineering*, 2011, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2011/592075>
- Fernández-López, C., Guillén-Navarro, J. M., Padilla, J. J., & Parsons, J. R. (2016). Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain. *Ecological Engineering*, 95, 811–816. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.093>
- Fick, J., Lindberg, R. H., Tysklind, M., & Larsson, D. G. J. (2010). Predicted critical environmental concentrations for 500 pharmaceuticals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 58(3), 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2010.08.025>
- Ghasemy-Piranloo, F., Dadashian, S., & Bavarsiha, F. (2020). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> - Ag Photo-Catalytic Nano-structures with an Effective Silica Shell for Degradation of Methylene blue. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(9), 3740–3749. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01511-y>
- Gonçalves, M. G., da Silva Veiga, P. A., Fornari, M. R., Peralta-Zamora, P., Mangrich, A. S., & Silvestri, S. (2020). Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazole and methyl orange. *Science of The Total Environment*, 748, 141381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141381>

- Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview. *RSC Advances*, 2(16), 6380–6388. <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>
- Haggerty, J. E. S., Schelhas, L. T., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Garten, L. M., Sun, W., Stone, K. H., Perkins, J. D., Toney, M. F., Ceder, G., Ginley, D. S., Gorman, B. P., & Tate, J. (2017). High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Scientific Reports*, 7(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15364-y>
- Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- Hu, L., Flanders, P. M., Miller, P. L., & Strathmann, T. J. (2007). Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, 41(12), 2612–2626. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.026>
- Isari, A. A., Hayati, F., Kakavandi, B., Rostami, M., Motevassel, M., & Dehghanifard, E. (2020). N, Cu co-doped TiO<sub>2</sub>@functionalized SWCNT photocatalyst coupled with ultrasound and visible-light: An effective sono-photocatalysis process for pharmaceutical wastewaters treatment. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123685. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123685>
- Jahdi, M., Mishra, S. B., Nxumalo, E. N., Mhlanga, S. D., & Mishra, A. K. (2020). Mechanistic pathways for the degradation of SMX drug and floatation of degraded products using F-Pt co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *RSC Advances*, 10(46), 27662–27675. <https://doi.org/10.1039/d0ra05009a>
- Jain, A., & Vaya, D. (2017). Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanomaterial. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 62(4), 3683–3690. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072017000403683>
- Jalali, J., & Mozammel, M. (2017). Degradation of water-soluble methyl orange in visible light with the use of silver and copper co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(7), 5336–5343. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6192-8>
- Jordán, D., González-Chávez, D., Laura, D., León Hilario, L. M., Montebanco, E., Gutarra, A., & Avilés-Félix, L. (2018). Detection of magnetic moment in thin films with a home-made vibrating sample magnetometer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.088>
- Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 219, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>

- Khashan, S., Dagher, S., Tit, N., Alazzam, A., & Obaidat, I. (2017). Novel method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 322, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.045>
- Kickelbick, G. (2007). *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*. Weinheim: Wiley - VCH.
- Kim, J. R., & Kan, E. (2016). Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Environmental Management*, 180, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.016>
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402–417. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>
- Lee, H. U., Lee, S. C., Choi, S., Son, B., Lee, S. M., Kim, H. J., & Lee, J. (2013). Efficient visible-light induced photocatalysis on nanoporous nitrogen-doped titanium dioxide catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 228, 756–764. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.059>
- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Madadi, M., Ghorbanpour, M., & Feizi, A. (2018). Antibacterial and photocatalytic activity of anatase phase Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Micro and Nano Letters*, 13(11), 1590–1593. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5057>
- Majewski, P., & Thierry, B. (2007). Functionalized Magnetite Nanoparticles - Synthesis, Properties, and Bio-Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32(3–4), 203–215. <https://doi.org/10.1080/10408430701776680>
- Maleki, H., Simchi, A., Imani, M., & Costa, B. F. O. (2012). Size-controlled synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles and their surface coating by gold for biomedical applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(23), 3997–4005. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.06.045>
- Martínez-Costa, J. I., Maldonado Rubio, M. I., & Leyva-Ramos, R. (2020). Degradation of emerging contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic collector. *Catalysis Today*, 341, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.021>
- Martini, J., Orge, C. A., Faria, J. L., Pereira, M. F. R., & Soares, O. S. G. P. (2019). Catalytic Advanced Oxidation Processes for Sulfamethoxazole Degradation. *Applied Sciences*, 9(13), 2652. <https://doi.org/10.3390/app9132652>

- Martins, R. C., Domingues, E., Bosio, M., Quina, M. J., Gmurek, M., Quinta-Ferreira, R. M., & Gomes, J. (2019). Effect of different radiation sources and noble metal doped onto TiO<sub>2</sub> for contaminants of emerging concern removal. *Water*, *11*(5), 1–15. <https://doi.org/10.3390/w11050894>
- Mazhari, M.-P., & Hamadian, M. (2018). Preparation and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> and Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Water Treatment: Process Optimization by Response Surface Methodology. *Journal of Electronic Materials*, *47*(12), 7484–7496. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6690-y>
- Mestre, A. S., & Carvalho, A. P. (2019). Photocatalytic degradation of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, and sulfamethoxazole by semiconductor and carbon materials: A review. *Molecules*, *24*(20), 3702. <https://doi.org/10.3390/molecules24203702>
- Mohammadi-Aghdam, S., Sarkhosh, B., & Tajoddin, N. N. (2017). Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Cu nanocomposites: synthesis, characterization and investigation of the photocatalytic and magnetic property. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *28*(13), 9456–9463. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6688-x>
- Moma, J., & Baloyi, J. (2019). Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. In *Photocatalysts - Applications and Attributes* (pp. 37–56). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79374>
- Moradi, S., Sobhgol, S. A., Hayati, F., Isari, A. A., Kakavandi, B., Bashardoust, P., & Anvaripour, B. (2020). Performance and reaction mechanism of MgO/ZnO/Graphene ternary nanocomposite in coupling with LED and ultrasound waves for the degradation of sulfamethoxazole and pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology*, *251*, 117373. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117373>
- Mosquera, A. A., Albella, J. M., Navarro, V., Bhattacharyya, D., & Endrino, J. L. (2016). Effect of silver on the phase transition and wettability of titanium oxide films. *Scientific Reports*, *6*. <https://doi.org/10.1038/srep32171>
- Murashkina, A. A., Murzin, P. D., Rudakova, A. V., Ryabchuk, V. K., Emeline, A. V., & Bahnemann, D. W. (2015). Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, *119*(44), 24695–24703. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06252>
- Mutuma, B. K., Shao, G. N., Kim, W. D., & Kim, H. T. (2015). Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. In *Journal of Colloid and Interface Science* (Vol. 442, pp. 1–7). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>
- Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., & Takada, H. (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at

- a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 41(19), 4373–4382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.038>
- Nasuhoglu, D., Yargeau, V., & Berk, D. (2011). Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ( $\lambda_{\text{max}}=254\text{nm}$ ). *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.080>
- Nethi, S. K., Neeraja Aparna Anand, P., Rico-Oller, B., Rodríguez-Diéguez, A., Gómez-Ruiz, S., & Patra, C. R. (2017). Design, synthesis and characterization of doped-titanium oxide nanomaterials with environmental and angiogenic applications. *Science of the Total Environment*, 599–600, 1263–1274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.005>
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O’Shea, K., Entezari, M. H., & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Pham, V. L., Kim, D. G., & Ko, S. O. (2018). Oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline by Cu@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 631–632, 608–618. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.067>
- Reddy, K. M., Baruwati, B., Jayalakshmi, M., Rao, M. M., & Manorama, S. V. (2005). S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: Synthesis, characterization and redox charge transfer study. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), 3352–3358. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.016>
- Reimer, L. (1998). *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis* (2<sup>a</sup> Edição). Alemanha: Springer-Verlag.
- Romeiro, A., Azenha, M. E., Canle, M., Rodrigues, V. H. N., Silva, J. P., & Burrows, H. D. (2018). Titanium Dioxide Nanoparticle Photocatalysed Degradation of Ibuprofen and Naproxen in Water: Competing Hydroxyl Radical Attack and Oxidative Decarboxylation by Semiconductor Holes. *ChemistrySelect*, 3(39), 10915–10924. <https://doi.org/10.1002/slct.201801953>
- Romeiro, A. I. C. (2018). *Fotocatálise com óxidos metálicos semicondutores na degradação de fármacos e pesticidas em água*. Tese de doutoramento em Química. Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Sahel, K., Perol, N., Dappozze, F., Bouhent, M., Derriche, Z., & Guillard, C. (2010). Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B

- and Remazol Black 5 (RB5). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(2–3), 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.019>
- Silva, S. C. F. (2012). *Técnicas de oxidação avançada no tratamento de água para consumo humano*. Tese de Mestrado. Escola de Engenharia da Universidade do Minho.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (6ª Edição). USA: Thomson Brooks/Cole.
- Sodipo, B. K., & Aziz, A. A. (2016). Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 275–291. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.019>
- Stefan, M., Pana, O., Leostean, C., Bele, C., Silipas, D., Senila, M., & Gautron, E. (2014). Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 116(11), 114312. <https://doi.org/10.1063/1.4896070>
- Straub, J. O. (2016). Aquatic environmental risk assessment for human use of the old antibiotic sulfamethoxazole in Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 767–779. <https://doi.org/10.1002/etc.2945>
- Talat-Mehrabad, J., Khosravi, M., Modirshahla, N., & Behnajady, M. A. (2016). Sol-gel preparation and characterization of Ag and Mg co-doped nano TiO<sub>2</sub>: Efficient photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27. *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 595–609. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2044-z>
- Taneja, P., Banerjee, R., Ayyub, P., & Dey, G. K. (2001). Observation of a hexagonal (formula presented) phase in nanocrystalline silver. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 64(3), 6–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.033405>
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4ª Edição). New York: McGraw Hill.
- Teja, A. S., & Koh, P. Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55(1–2), 22–45. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>
- Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., & Andersen, H. R. (2007). Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66(5), 894–904. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.035>
- Tong, A., Braund, R., Warren, D., & Peake, B. (2012). TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of pharmaceuticals - A review. *Central European Journal of Chemistry*, 10(4), 989–1027. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0049-7>
- Trovó, A. G., Nogueira, R. F. P., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R., Sirtori, C., & Malato, S. (2008). Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton.

- Chemical and toxicological evaluation. *Water Research*, 43(16), 3922–3931. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.006>
- Trovó, A. G., Nogueira, R. F. P., Agüera, A., Sirtori, C., & Fernández-Alba, A. R. (2009). Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere*, 77(10), 1292–1298. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.065>
- Utami, A. R. P., Putra, S. N. S., Musawwa, M., & Kunarti, E. S. (2019). The influence of Cu dopant concentration on the optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite. *Materials Science Forum*, 948, 260–266. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.948.260>
- Vollath, D. (2013). *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications* (2<sup>a</sup> Edição). Alemanha: Wiley - VCH.
- Wang, C., Liu, Y., Huang, M., Xiang, W., Zhou, T., Wu, X., & Mao, J. (2020). Synergistic degradation of sulfamethoxazole in an oxalate-enhanced Fered-Fenton system: The critical heterogeneous solid-liquid interfacial mechanism and an insight in practical application. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122268. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122268>
- Wang, C., Liu, Y., Zhou, T., Huang, M., Mao, J., & Wu, X. (2019). Efficient decomposition of sulfamethoxazole in a novel neutral Fered-Fenton like/oxalate system based on effective heterogeneous-homogeneous iron cycle. *Chinese Chemical Letters*, 30(12), 2231–2235. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.055>
- Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., & Kim, W. S. (2015). Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2), 23501. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>
- Xekoukoulotakis, N. P., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Fatta-Kassinou, D., & Mantzavinos, D. (2011). Kinetics of UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today*, 161(1), 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.027>
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Zanella, R., Avella, E., Ramírez-Zamora, R. M., Castellón-Barraza, F., & Durán-Álvarez, J. C. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by deposition of Au, Ag and Cu metallic nanoparticles on TiO<sub>2</sub>. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 39(18), 2353–2364. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1354926>





## Anexos

### Anexo I – Fichas de segurança dos reagentes

Tabela I. 1 – Ficha de segurança do dióxido de titânio comercial.




|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Reagente</b>                   | TiO <sub>2</sub> -P25   |
| <b>Fórmula química</b>            | TiO <sub>2</sub>  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Nanopartículas brancas  |
| <b>Pictogramas</b>                |   |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H319 – Causa irritação ocular grave<br>H335 – Pode causar irritação respiratória  |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P261 – Evite respirar poeira/fumaça/gás/névoa/vapores/spray<br>P264 – Lave o rosto, as mãos e qualquer pele exposta cuidadosamente após o manuseio<br>P271 – Usar apenas ao ar livre ou numa área bem ventilada<br>P280 – Usar luvas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P304+P340 – SE INALADO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar<br>P312 – EM CASO DE INGESTÃO: ligue para um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou médico<br>P337+P313 – Se a irritação ocular persistir: consulte um médico<br>P403+P233 – Armazene em local bem ventilado. Mantenha a calma<br>P501 – Descarte o conteúdo/recipiente numa instalação aprovada de tratamento de resíduos |


Tabela I. 2 – Ficha de segurança do tolueno.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Reagente</b>                   | Tolueno  |
| <b>Fórmula química</b>            | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Líquido incolor  |
| <b>Pictogramas</b>                |    |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H225 – Líquido e vapor facilmente inflamáveis<br>H304 – Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias<br>H315 – Provoca irritação cutânea<br>H336 – Pode causar sonolência ou tonturas<br>H361 – Suspeito de afetar a fertilidade ou o feto<br>H373 – Pode causar danos aos órgãos por exposição prolongada ou repetida por ingestão  |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P201 – Obtenha instruções especiais antes de usar<br>P210 – Manter afastado do calor, superfícies quentes, faíscas, chamas abertas e outras fontes de ignição. Proibido fumar<br>P243 – Tome medidas preventivas contra descarga estática<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P301+P330+P331 – EM CASO DE INGESTÃO: enxaguar a boca. NÃO induza o vômito<br>P302+P352 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar com bastante água<br>P304+P340 – SE INALADO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração<br>P308+P310 – SE exposto ou preocupado: chame imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico<br>P403+P235 – Armazene em local bem ventilado. Mantenha a calma |


**Tabela I. 3** – Ficha de segurança do 1-Butanol.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Reagente</b>                   | 1-Butanol   |
| <b>Fórmula química</b>            | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Líquido incolor   |
| <b>Pictogramas</b>                |   |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H226 – Líquido e vapor inflamáveis<br>H302 – Nocivo por ingestão<br>H315 – Provoca irritação cutânea<br>H318 – Provoca lesões oculares graves<br>H335 – Pode causar irritação respiratória<br>H336 – Pode causar sonolência ou tonturas   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P210 – Manter afastado do calor, faísca, chama aberta, superfícies quentes e outras fontes de ignição. Proibido fumar<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P303+P361+P353 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou cabelo): retirar/retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/chuveiro<br>P304+P340 – SE INALADO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar<br>P310 – Ligue imediatamente para um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou médico |


**Tabela I. 4** – Ficha de segurança do CTAB.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Reagente</b>                   | CTAB (Brometo de cetiltrimetilamónio)  |
| <b>Fórmula química</b>            | C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Pó branco sólido   |
| <b>Pictogramas</b>                |    |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H302 – Nocivo por ingestão<br>H315 – Provoca irritação cutânea<br>H318 – Provoca lesões oculares graves<br>H335 – Pode causar irritação respiratória<br>H373 – Pode causar danos aos órgãos por exposição prolongada ou repetida por ingestão<br>H410 – Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P261 – Evite respirar poeira/fumaça/gás/névoa/vapores/spray<br>P273 – Evite a libertação para o meio ambiente<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P301+P312 – EM CASO DE INGESTÃO: ligue para um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou médico<br>P302+P352 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar com sabonete e água abundantes<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar |


**Tabela I. 5** – Ficha de segurança do hidróxido de amónia.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Reagente</b>                   | Hidróxido de amónia  |
| <b>Fórmula química</b>            | NH <sub>4</sub> OH   |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Líquido incolor  |
| <b>Pictogramas</b>                |    |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H302 – Nocivo por ingestão<br>H314 – Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves<br>H335 – Pode causar irritação respiratória<br>H410 – Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros  |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P260 – Não respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis<br>P273 – Evitar a libertação para o meio ambiente<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P301+P312+P330 – EM CASO DE INGESTÃO: caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. Enxaguar a boca<br>P303+P361+P353 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche<br>P304+P340+P310 – SE INALADO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração. Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar |


**Tabela I. 6** – Ficha de segurança do cloreto férrico hexahidratado.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Reagente</b>                   | Cloreto férrico hexahidratado   |
| <b>Fórmula química</b>            | FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Sólido amarelo  |
| <b>Pictogramas</b>                |   |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H290 – Pode ser corrosivo para os metais<br>H302 – Nocivo por ingestão<br>H315 – Provoca irritação cutânea<br>H318 – Provoca lesões oculares graves   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P280 – Usar proteção ocular/proteção facial<br>P301+P312+P330 – EM CASO DE INGESTÃO: caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. Enxaguar a boca<br>P302+P352 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com água<br>P305+P351+P338+P310 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico |


**Tabela I. 7** – Ficha de segurança do cloreto ferroso tetrahidratado.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Reagente</b>                   | Cloreto ferroso tetrahidratado   |
| <b>Fórmula química</b>            | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Cristais finos e fragmentos verde-claro  |
| <b>Pictogramas</b>                |    |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H302 – Nocivo por ingestão<br>H318 – Provoca lesões oculares graves  |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P280 – Usar proteção ocular/proteção facial<br>P301+P312+P330 – EM CASO DE INGESTÃO: caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. Enxaguar a boca<br>P305+P351+P338+P310 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico |


**Tabela I. 8** – Ficha de segurança do TEOS.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Reagente</b>                   | TEOS (Tetraetoxissilano)   |
| <b>Fórmula química</b>            | $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$   |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Líquido incolor  |
| <b>Pictogramas</b>                |   |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H226 – Líquido e vapor inflamáveis<br>H319 – Causa irritação ocular grave<br>H332 – Nocivo se inalado<br>H335 – Pode causar irritação respiratória   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P210 – Manter afastado do calor, superfícies quentes, faíscas, chamas abertas e outras fontes de ignição. Proibido fumar<br>P261 – Evite respirar poeira/fumaça/gás/névoa/vapores/spray<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P304+P340 – SE INALADO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar |


**Tabela I. 9** – Ficha de segurança do TTIP.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Reagente</b>                   | TTIP (Tetraisopropóxido de titânio)  |
| <b>Fórmula química</b>            | $C_{12}H_{28}O_4Ti$  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Líquido  |
| <b>Pictogramas</b>                |    |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H226 – Líquido e vapor inflamáveis<br>H319 – Causa irritação ocular grave<br>H331 – Tóxico se inalado<br>H336 – Pode causar sonolência ou tonturas   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P210 – Manter afastado do calor, superfícies quentes, faíscas, chamas abertas e outras fontes de ignição. Proibido fumar<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P304+P340 – SE INALADO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar<br>P310 – Ligue imediatamente para um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou médico |


**Tabela I. 10** – Ficha de segurança do SMX.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Reagente</b>                   | SMX (Sulfametoxazol)   |
| <b>Fórmula química</b>            | $C_{10}H_{11}N_3O_3S$  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Sólido branco  |
| <b>Pictogramas</b>                |    |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H302 – Nocivo por ingestão<br>H315 – Provoca irritação cutânea<br>H319 – Causa irritação ocular grave<br>H335 – Pode causar irritação respiratória   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P261 – Evite respirar poeira/fumaça/gás/névoa/vapores/spray<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P301+P312 – EM CASO DE INGESTÃO: ligue para um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou médico<br>P302+P352 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar com sabonete e água abundantes<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar |


**Tabela I. 11** – Ficha de segurança do nitrato de cobre.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Reagente</b>                   | Nitrato de cobre  |
| <b>Fórmula química</b>            | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Sólido azul   |
| <b>Pictogramas</b>                |   |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H272 – Pode agravar incêndios; comburente<br>H302 – Nocivo por ingestão<br>H315 – Provoca irritação cutânea<br>H319 – Causa irritação ocular grave<br>H410 – Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P210 – Manter afastado do calor, superfícies quentes, faíscas, chamas abertas e outras fontes de ignição. Proibido fumar<br>P273 – Evitar a libertação para o meio ambiente<br>P302+P352 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar com sabonete e água abundantes<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar |


**Tabela I. 12** – Ficha de segurança do nitrato de magnésio.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Reagente</b>                   | Nitrato de magnésio   |
| <b>Fórmula química</b>            | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Sólido branco   |
| <b>Pictogramas</b>                |   |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H272 – Pode agravar incêndios; comburente<br>H315 – Provoca irritação cutânea<br>H319 – Causa irritação ocular grave<br>H335 – Pode causar irritação respiratória |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P220 – Mantenha/armazene longe de roupas/materiais combustíveis<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial               |

**Tabela I. 13** – Ficha de segurança do nitrato de prata.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Reagente</b>                   | Nitrato de prata  |
| <b>Fórmula química</b>            | AgNO <sub>3</sub>   |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Sólido branco   |
| <b>Pictogramas</b>                |   |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H272 – Pode agravar incêndios; oxidante<br>H290 – Pode ser corrosivo para os metais<br>H314 – Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves<br>H410 – Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P220 – Mantenha/armazene longe de roupas/materiais combustíveis<br>P280 – Usar luvas de proteção/roupas de proteção/proteção ocular/proteção facial<br>P301+P330+P331 – EM CASO DE INGESTÃO: enxaguar a boca. NÃO induza o vômito<br>P303+P361+P353 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou cabelo): retirar/retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar banho<br>P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar<br>P310 – Ligue imediatamente para um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou médico |

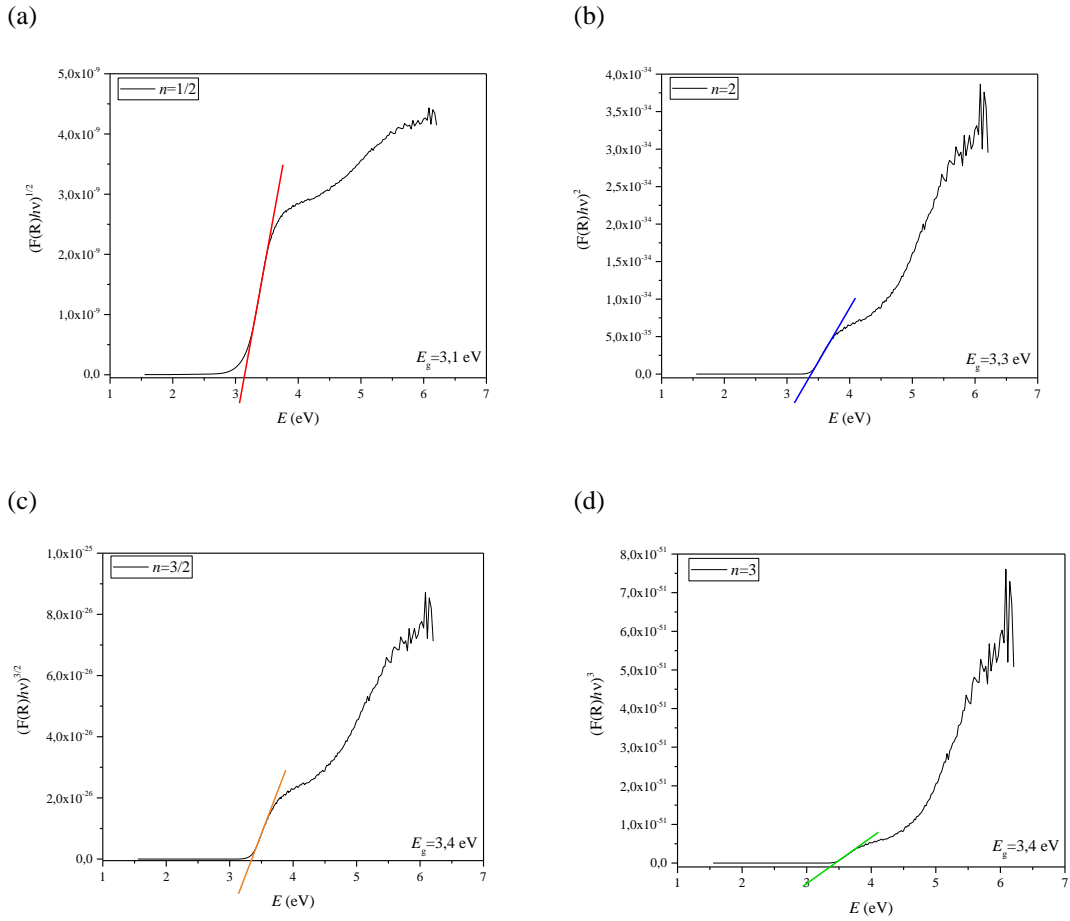
**Tabela I. 14** – Ficha de segurança do etanol.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Reagente</b>                   | Etanol  |
| <b>Fórmula química</b>            | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  |
| <b>Estado físico/Aparência</b>    | Líquido incolor   |
| <b>Pictogramas</b>                |   |
| <b>Advertências de perigo</b>     | H225 – Líquido e vapor altamente inflamáveis<br>H319 – Causa irritação ocular grave   |
| <b>Recomendações de prudência</b> | P210 – Manter afastado do calor, superfícies quentes, faíscas, chamas abertas e outras fontes de ignição. Proibido fumar<br>P264 – Lave o rosto, as mãos e qualquer pele exposta cuidadosamente após o manuseio<br>P280 – Usar proteção ocular/proteção facial<br>P303+P361+P353 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou cabelo): retirar/retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar banho<br>P337+P313 – Se a irritação nos olhos persistir: consulte um médico |



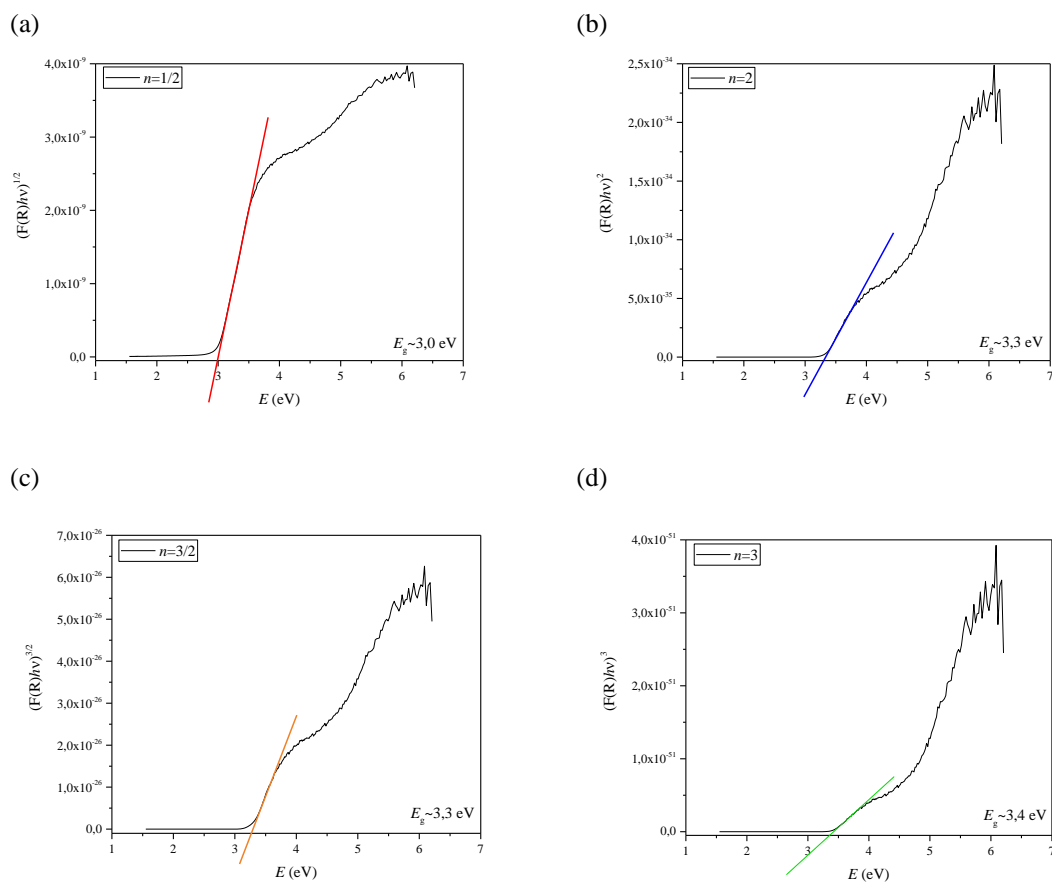
**Anexo II – Representações gráficas dos coeficientes associados às transições eletrônicas ( $n=1/2, 2, 3/2$  e  $3$ ) para as amostras  $\text{TiO}_2$  400 °C/ $\text{TiO}_2$  500 °C**

- $\text{TiO}_2$  400 °C



**Figura II. 1** – Representação gráfica de  $\alpha(h\nu)^n$  em função da energia para o catalisador  $\text{TiO}_2$  400 °C: (a)  $n=1/2$ ; (b)  $n=2$ ; (c)  $n=3/2$ ; (d)  $n=3$ .

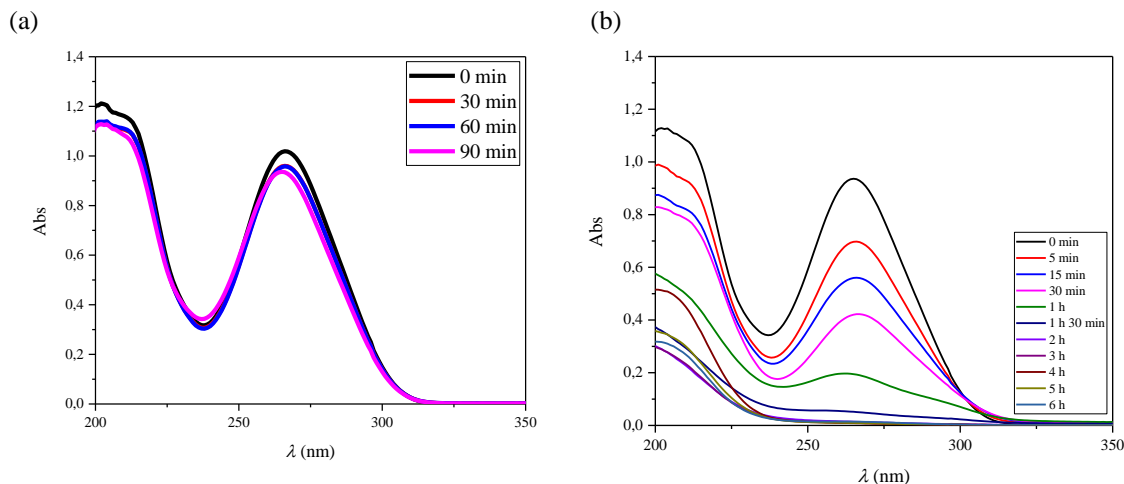
•  $\text{TiO}_2$  500 °C



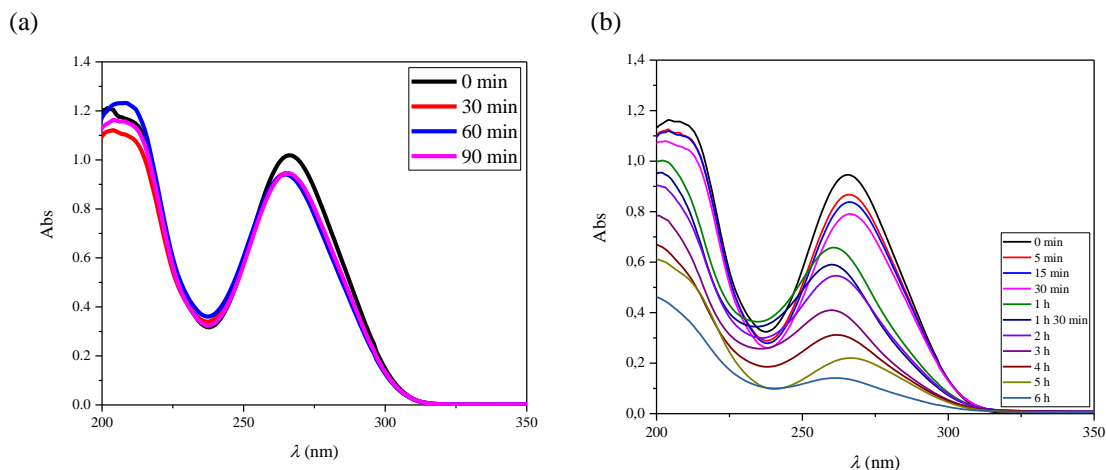
**Figura II. 2** – Representação gráfica de  $\alpha (h\nu)^n$  em função da energia para o catalisador  $\text{TiO}_2$  500 °C: (a)  $n=1/2$ ; (b)  $n=2$ ; (c)  $n=3/2$ ; (d)  $n=3$ .

### Anexo III – Resultados de absorvância das soluções de fármaco durante a degradação

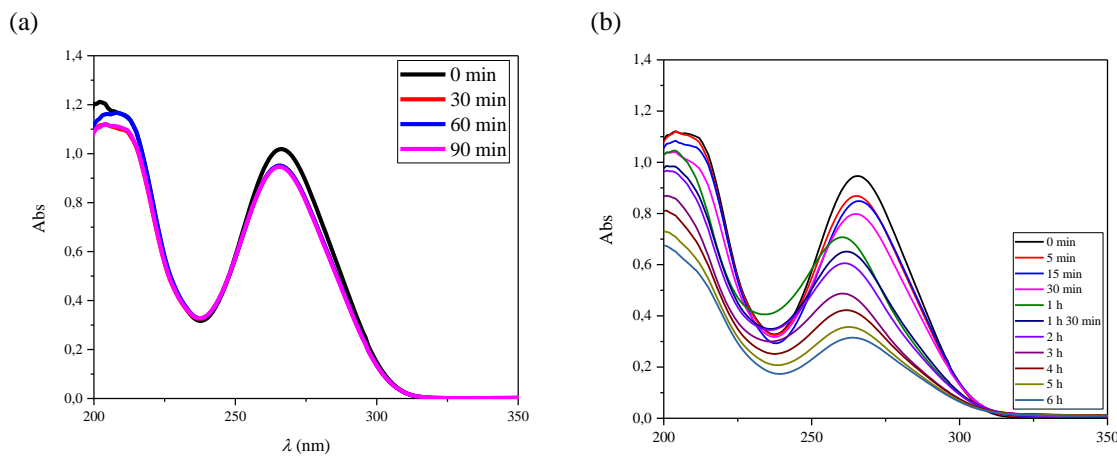
- Primeiro dia de exposição (19/05/2021)



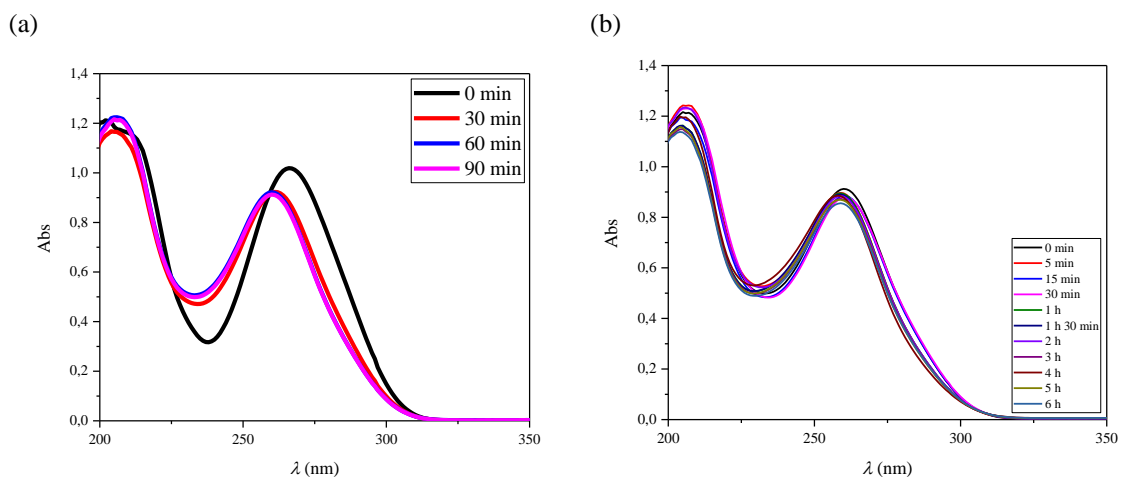
**Figura III. 1** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador *Degussa P25*: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



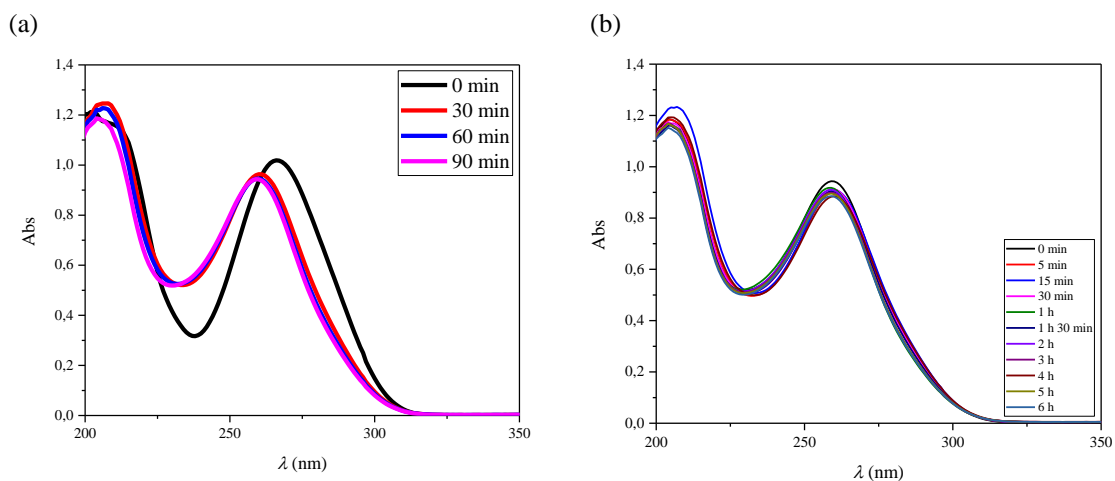
**Figura III. 2** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador  $TiO_2$  400 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



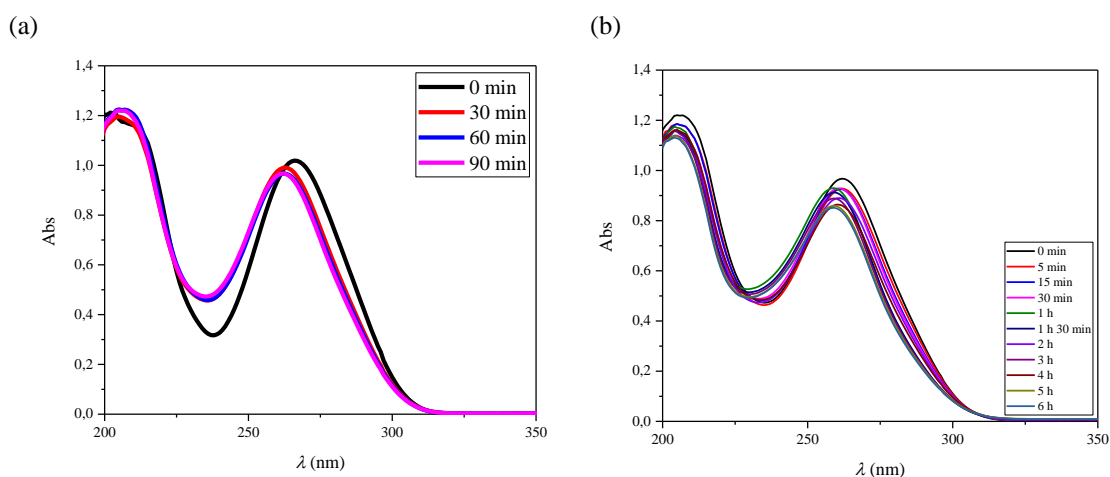
**Figura III. 3** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador  $TiO_2$  500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



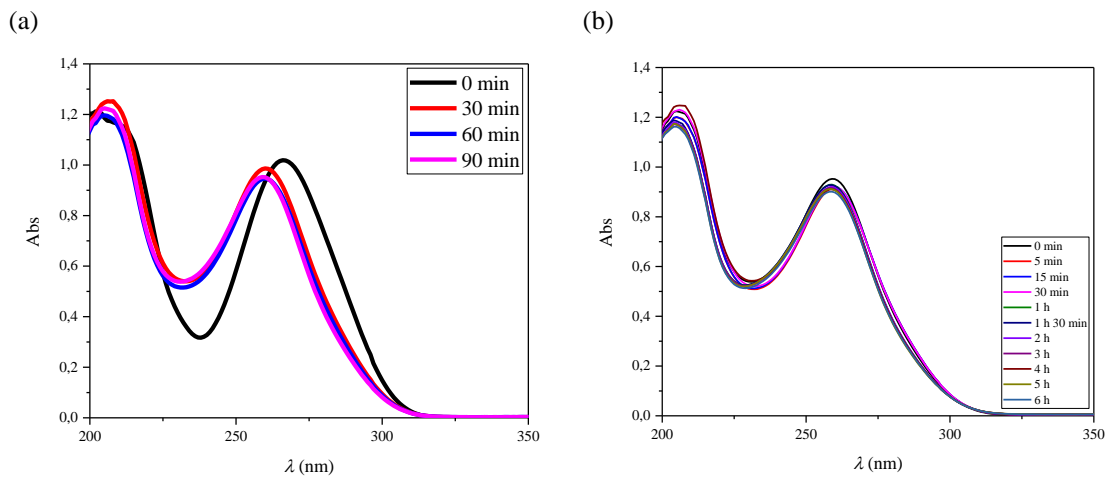
**Figura III. 4** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 400°C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



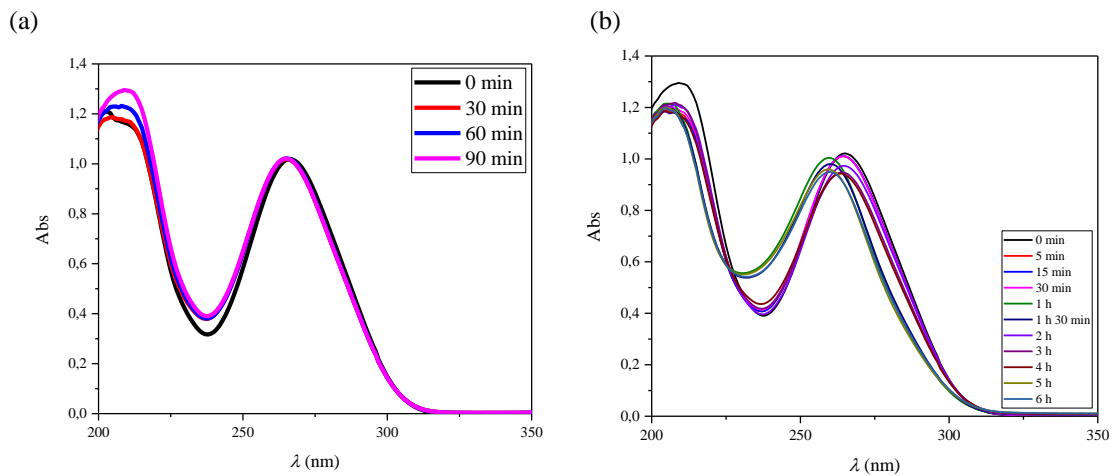
**Figura III. 5** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu/IO@SiO<sub>2</sub>\_P1@TiO<sub>2</sub> 400 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



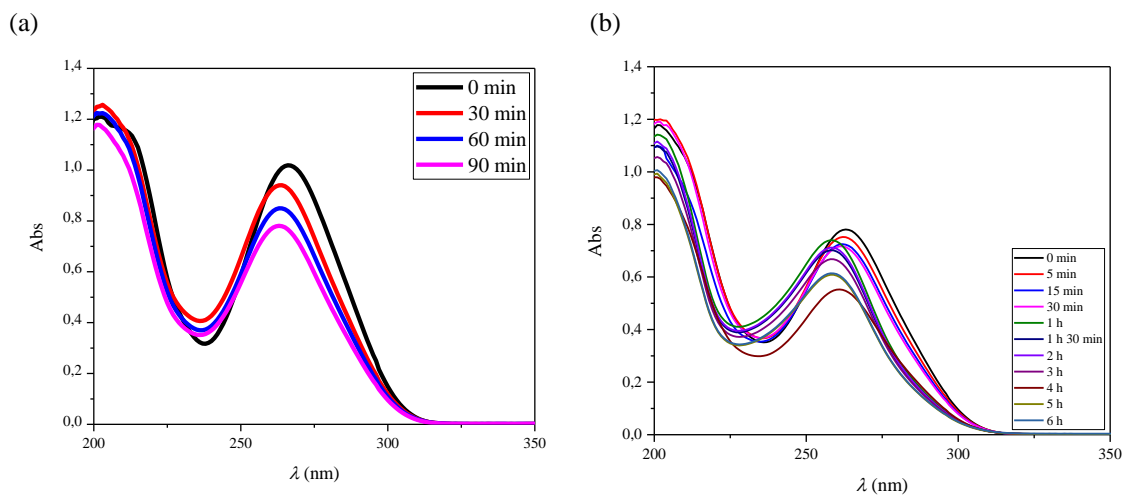
**Figura III. 6** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu<sub>0.2</sub>Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



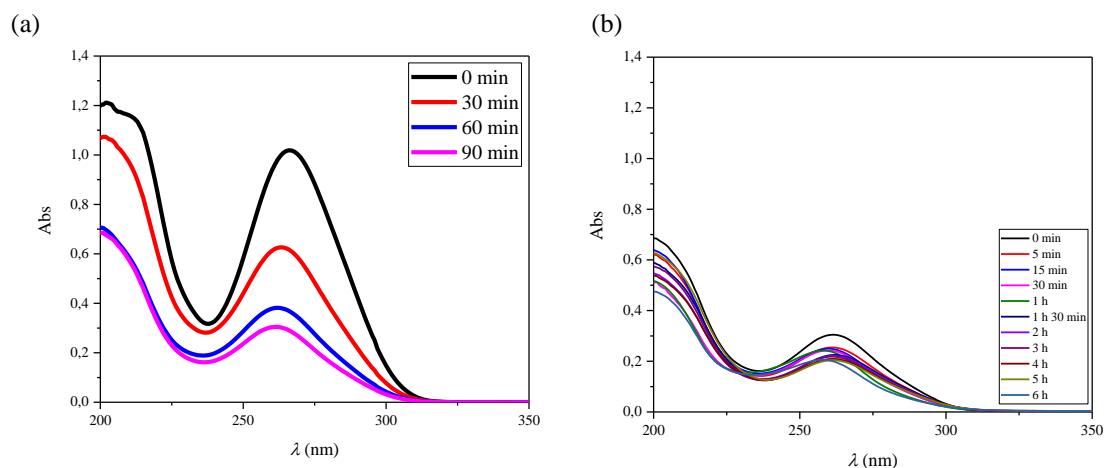
**Figura III. 7** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu0,2Mg/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@ TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



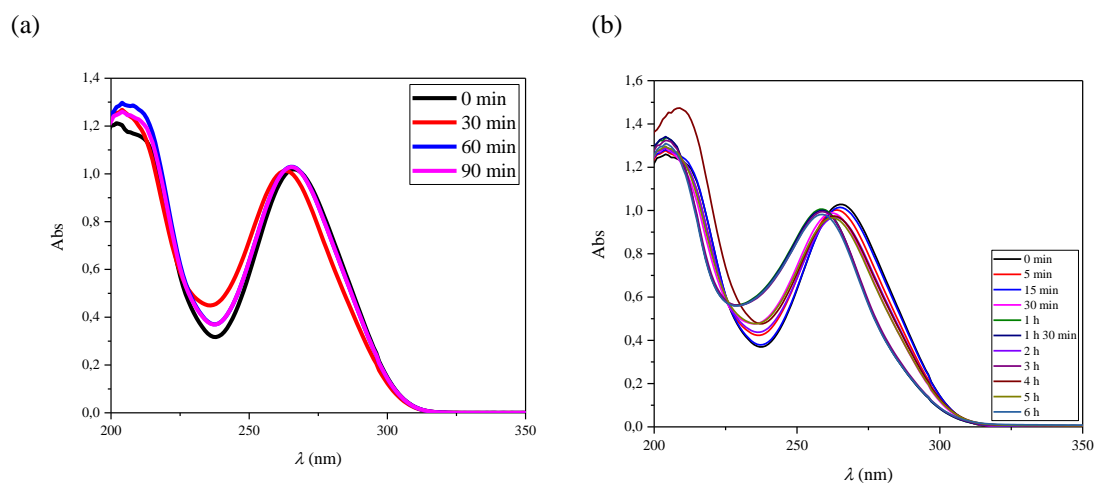
**Figura III. 8** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



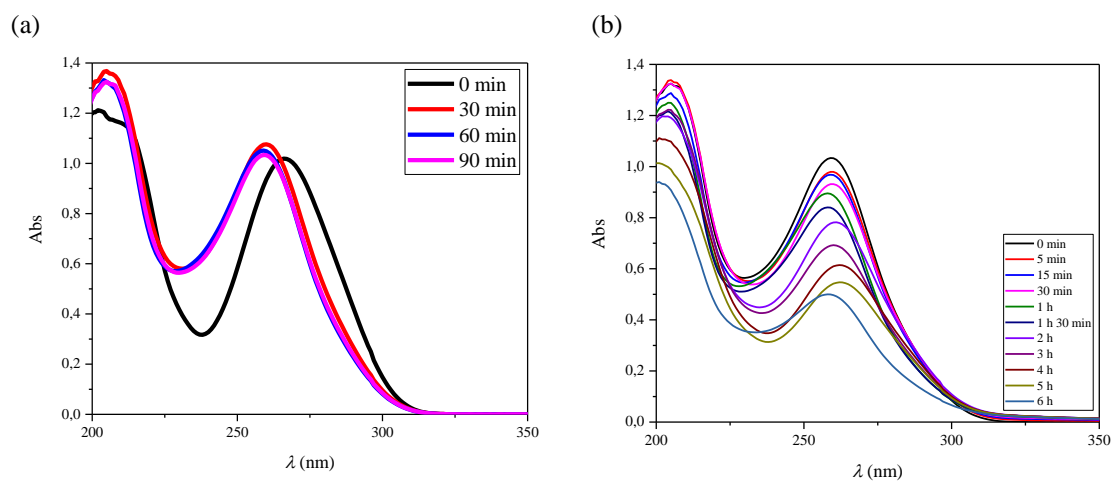
**Figura III. 9** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@ TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



**Figura III. 10** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.

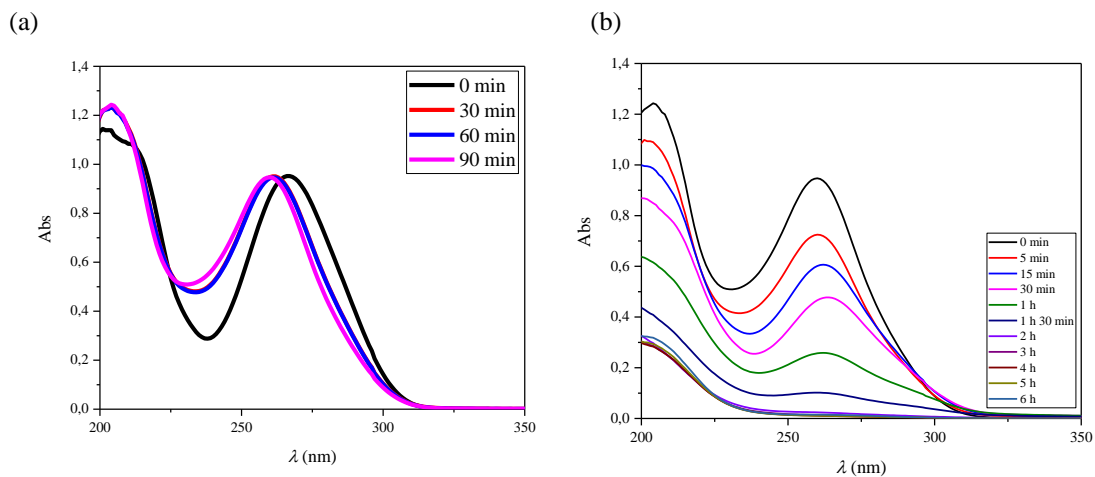


**Figura III. 11** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.

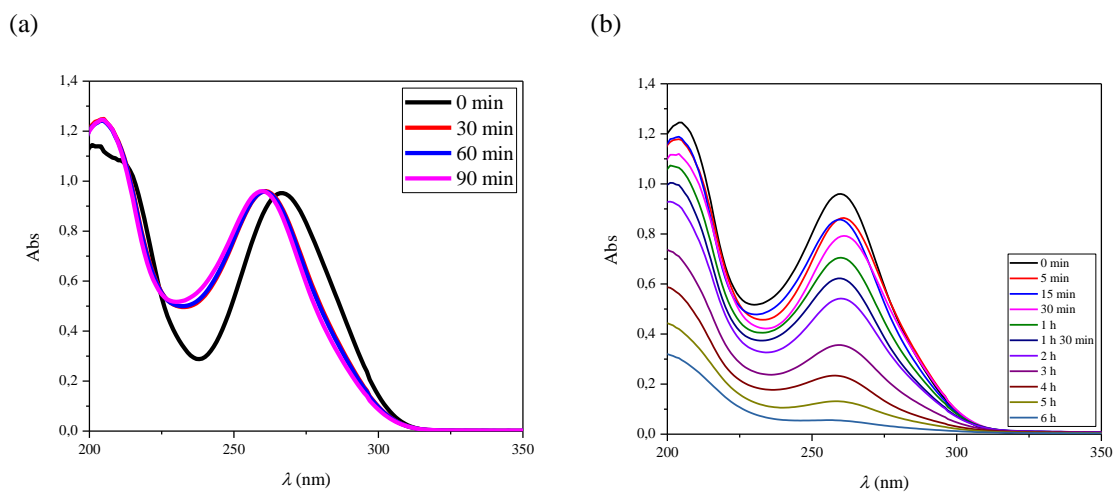


**Figura III. 12** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.

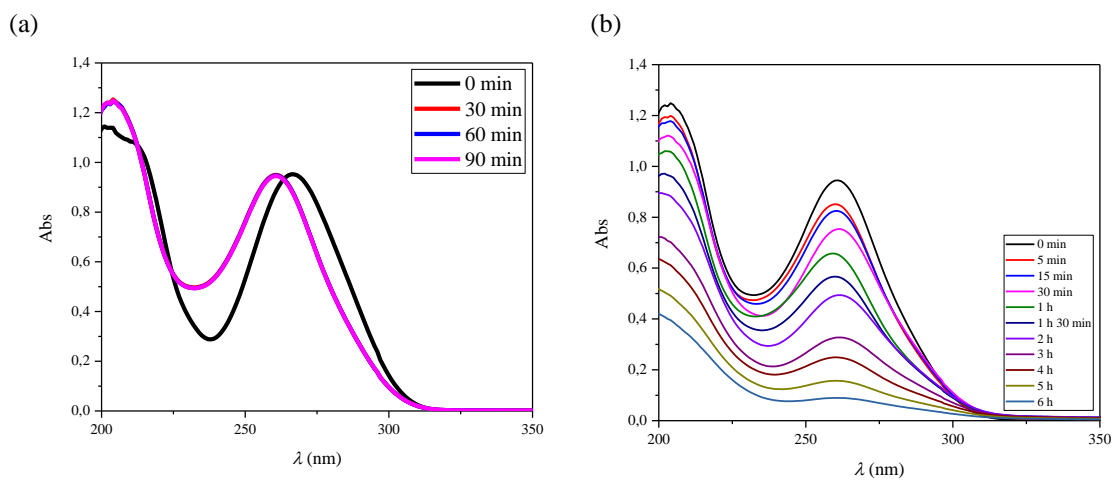
- Segundo dia de exposição (20/05/2021)



**Figura III. 13** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador *Degussa P25*: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



**Figura III. 14** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador  $\text{TiO}_2$  400 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



**Figura III. 15** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador  $\text{TiO}_2$  500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.

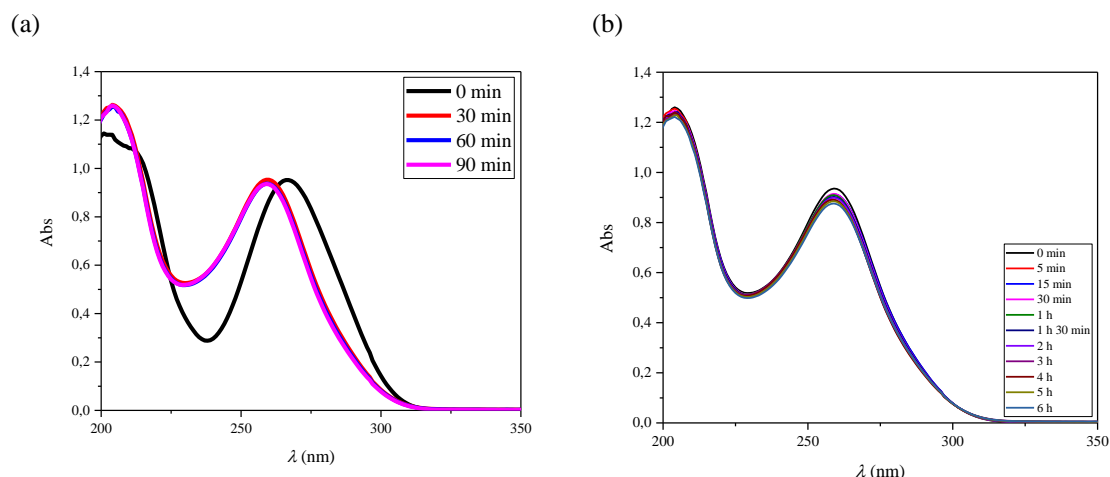


Figura III. 16 – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 400°C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.

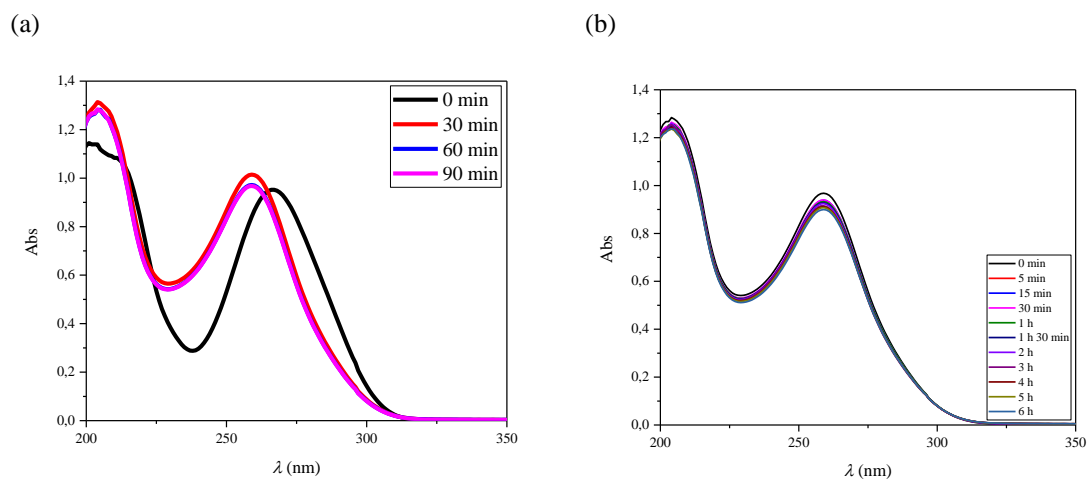


Figura III. 17 – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu/IO@SiO<sub>2</sub>\_P1@TiO<sub>2</sub> 400 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.

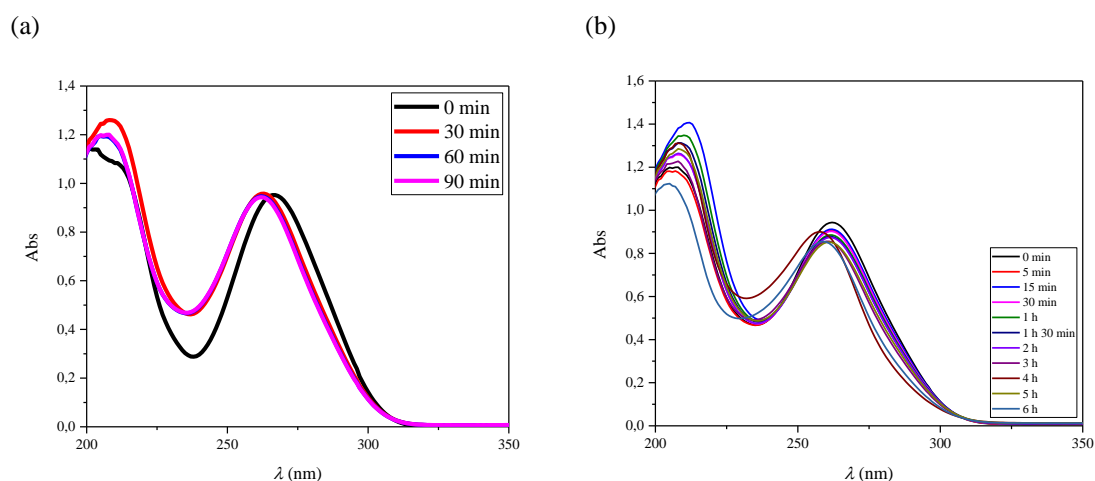
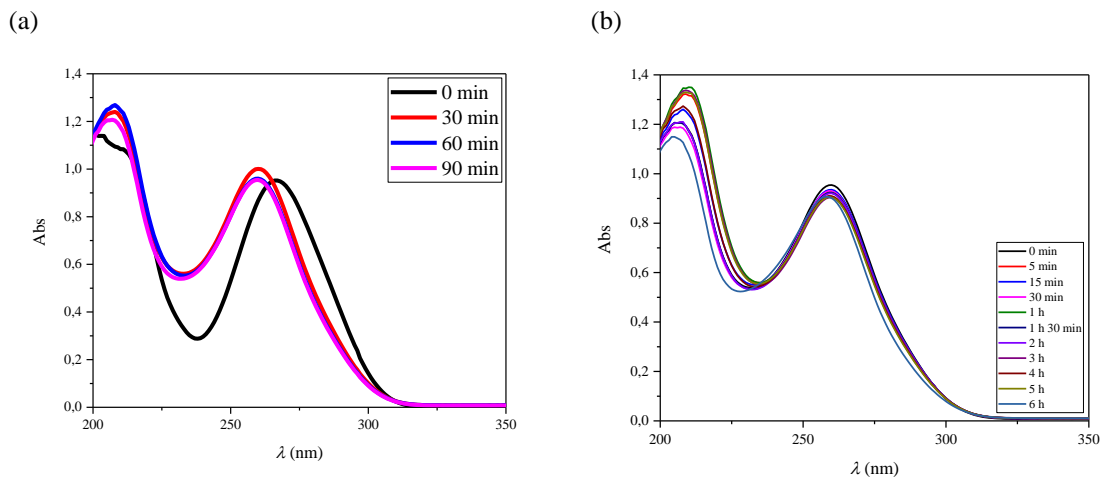
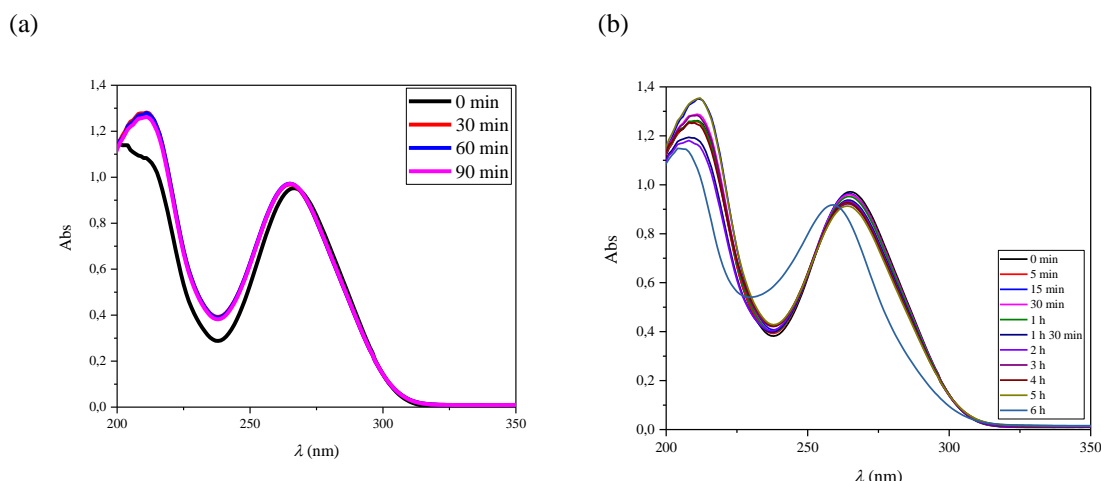


Figura III. 18 – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.

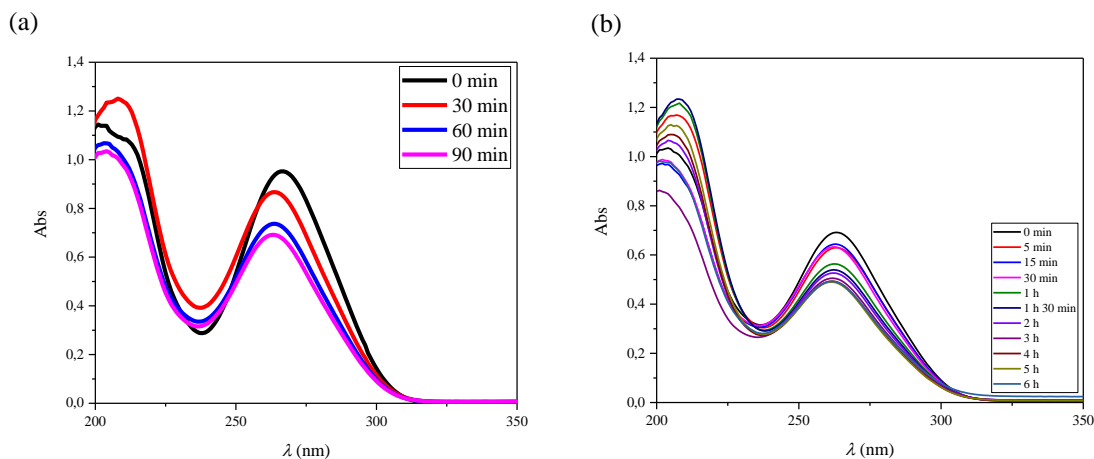




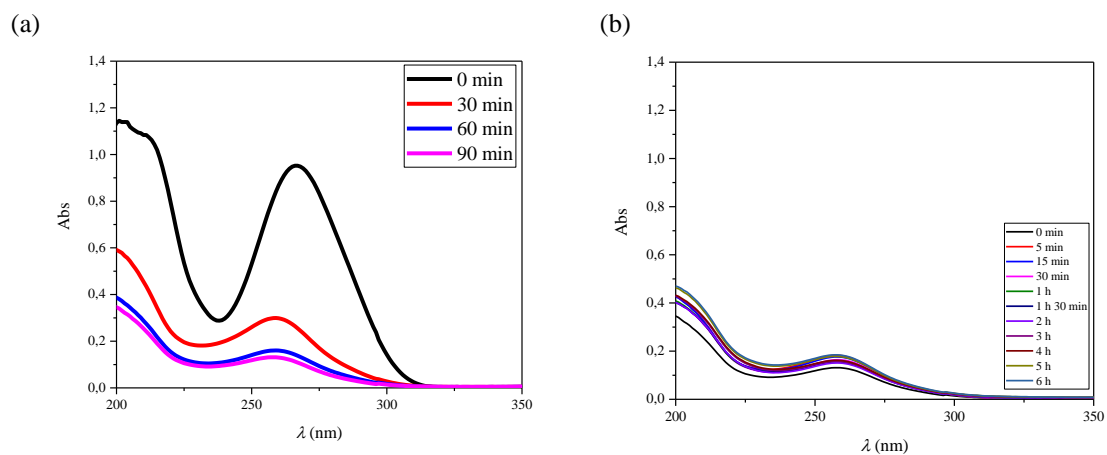
**Figura III. 19** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu0,2Mg/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



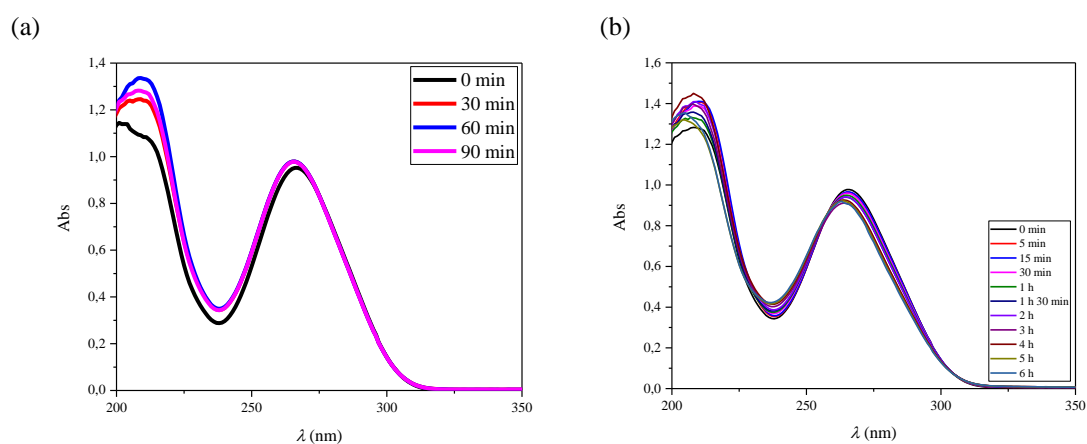
**Figura III. 20** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



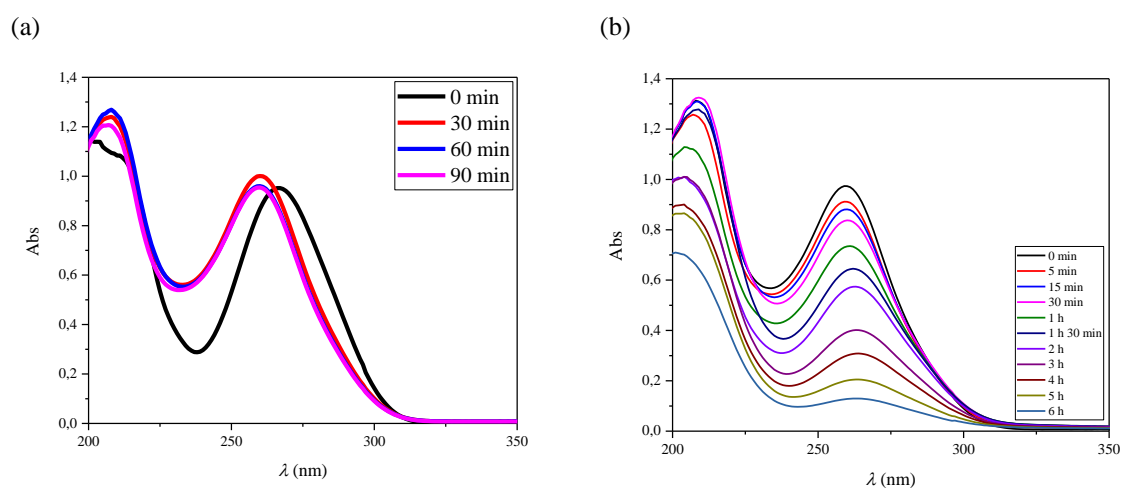
**Figura III. 21** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



**Figura III. 22** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



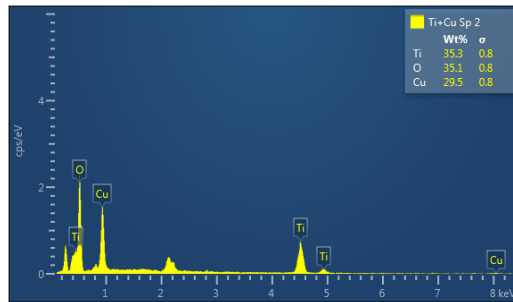
**Figura III. 23** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.



**Figura III. 24** – Espectros de absorção da degradação fotocatalítica do SMX com o catalisador 0,2Mg/TiO<sub>2</sub> 500 °C: (a) Período de pré-adsorção; (b) Período de irradiação solar.

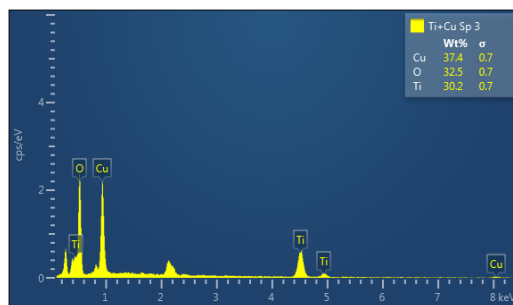
## Anexo IV – Micrografias de SEM dos aglomerados presentes na superfície dos fotocatalisadores

*Spectrum 2*

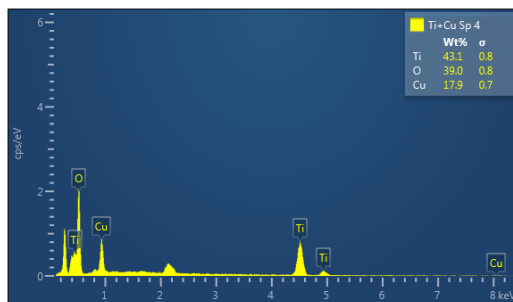


0,2Cu/TiO<sub>2</sub> 500 °C

*Spectrum 3*

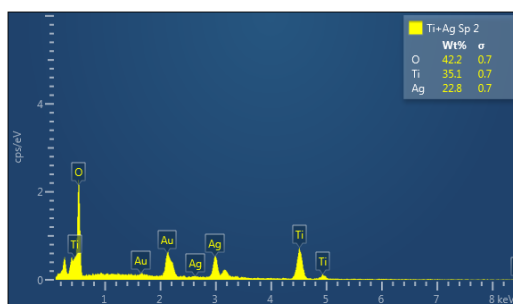


*Spectrum 4*



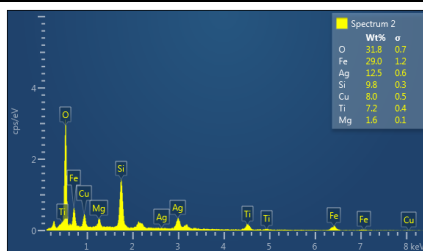
0,3Ag/TiO<sub>2</sub> 500 °C

*Spectrum 2*

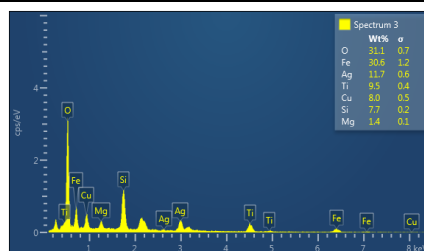


0,2Cu0,2Mg0,3Ag/IO@SiO<sub>2</sub>\_P2@TiO<sub>2</sub> 500 °C

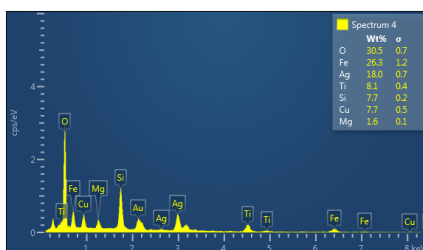
Spectrum 2



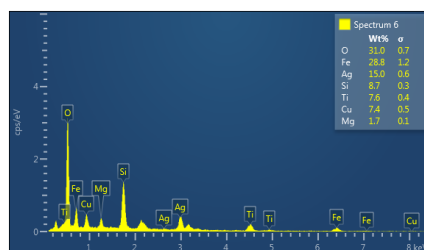
Spectrum 3



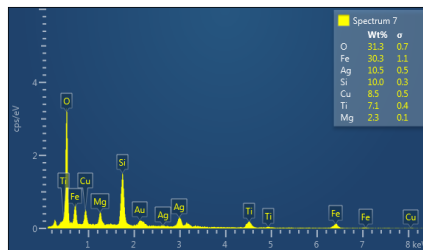
Spectrum 4



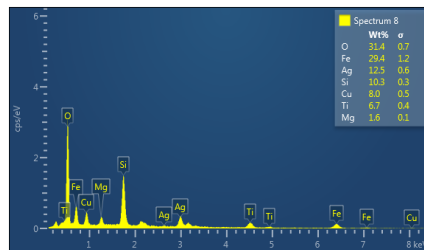
Spectrum 5



Spectrum 6



Spectrum 7



Spectrum 8