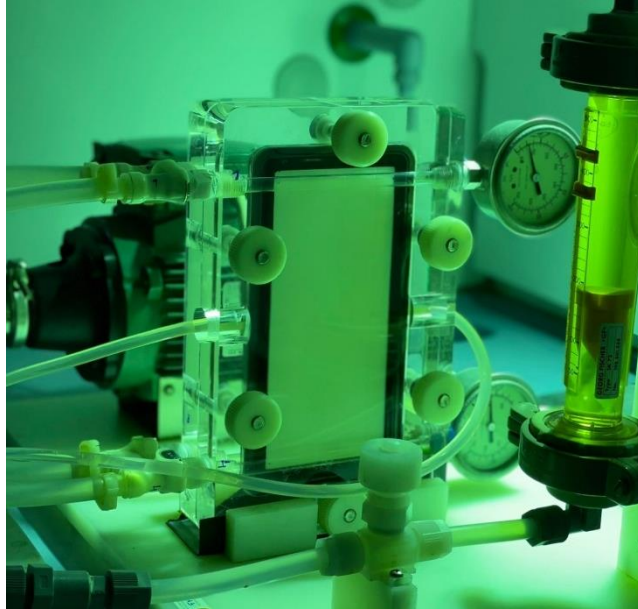




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Degradação de Fármacos Ativos com Nanopartículas Metálicas Incorporadas em Membranas de Ultrafiltração de Acetato de Celulose

BEATRIZ PINTO PRESTES

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e
Biológica

Orientadores:

Doutora Ana Sofia de Oliveira Figueiredo
Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutora Ana Catarina Cardoso de Sousa
Doutora Ana Maria Barreiros Joanaz de Melo
Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria

Junho 2022

*Dedico esta tese ao meu avô Fernando,
por sempre me incentivar na busca pelo conhecimento.*

Agradecimentos

A evolução é um percurso não solitário. Atingir objetivos muitas vezes vem associado a pessoas que nos ajudaram e que permitiram alcançar tudo o que desejamos, seja em termos profissionais como pessoais. Para chegar onde estou hoje, para desenvolver esta tese, terminar o curso e alcançar os meus objetivos, tive muita ajuda e muita gente para agradecer ao longo do meu percurso.

Antes de mais, o primeiro agradecimento vai para as instituições que me acompanharam ao longo da vida. Ao ISEL, pelo apoio e os ensinamentos nesta etapa final da minha vida académica. Ao Externato Frei Luís de Sousa, que me acolheu toda a minha vida e me ensinou tudo o que preciso para enfrentar o futuro que me avizinha. Um muito obrigado aos dois.

Agradeço também à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal, pelo suporte financeiro através dos projetos PTDC/QUI-QIN/29778/2017, PTDC/QUI-QIN/29778/2017 e UID/CTM/04 540/2019 e ao Instituto Politécnico de Lisboa pelo apoio financeiro através do projeto IPL/20 21/WASTE4CAT_ISEL.

Agradeço aos professores que me acompanharam durante a minha vida académica, uns com mais impacto que outros. Obrigado a todos os docentes que me apoiaram no desenvolvimento deste trabalho: Professora Paula Robalo, Professor Miguel Minhalma, Professora Catarina Sousa, Professor José Coelho, Professora Magda Semedo, Professora Mónica Besteiro e Professor Nelson Nunes. Às minhas orientadoras, Professora Ana Sofia Figueiredo e Professora Elisabete Alegria, um especial obrigado pelo apoio, a ajuda, a paciência e os conhecimentos que me deram não só no desenvolvimento deste trabalho, mas também como professoras ao longo do meu percurso no ISEL. Em particular, queria agradecer à Professora Ana Sofia por me desafiar e incentivar a participar neste projeto.

Agradeço a todos os meus colegas, uns mais próximos que outros, todos contribuíram para que chegasse até aqui. Agradeço também aos meus colegas de laboratório que me ensinaram tanta coisa: Rafaela Cabral e Hugo Lapa. Em especial ao Mohamed Soliman, que foi incansável e sempre disponível em todo o desenvolvimento deste trabalho, e que me ensinou tanto, um muito obrigado. Ao Ricardo e ao Guilherme, um enorme obrigado pela companhia e pelas gargalhadas.

Um agradecimento enorme aos meus colegas e amigos, Ailton, sempre disponível a ajudar, Mariana, sempre com uma palavra amiga e de conforto, e Gonçalo, companheiro de todas as gargalhas. Em especial, à Inês, minha parceira em todos os momentos, pessoais e profissionais, um muito obrigado e que sejamos sempre inseparáveis.

Agradeço imensamente à minha família e amigos de casa, um obrigado pelo apoio. Obrigado ao meu namorado, Tiago, pela paciência e pelo apoio enquanto escrevia a minha tese. À minha avó Lena, por todo o carinho e ajuda ao longo da minha vida, um obrigado enorme. Obrigado à minha irmã Marta, por ser a minha companheira de vida. Aos meus pais, obrigado pelo apoio e pelas oportunidades que me deram para conseguir chegar onde estou.

Preâmbulo

Ao longo do decorrer do trabalho de investigação que deu lugar a esta tese, percebi realmente que a investigação científica é um desafio permanente. Sempre que vemos uma publicação científica com os resultados obtidos e as conclusões feitas, ficamos com a ideia de que a investigação decorre sem percalços e que o percurso até às conclusões faz-se sem dúvidas e recuos.

Com experiência na componente prática do curso, as aulas de laboratório da licenciatura e do mestrado, pensei que seria fácil adaptar-me ao mundo da investigação. No entanto, a diferença entre as aulas e o que realmente acontece na realidade é enorme. Para além de ser um trabalho solitário, ao contrário das aulas de laboratório que eram em grupo, não decorre tudo como está descrito na literatura.

Ao desenvolver esta tese deparei-me com a realidade dos trabalhos científicos: tudo se baseia em tentativa e erro; as dúvidas na decisão do caminho que se deve escolher para seguir a investigação; quais as conclusões que se podem tirar perante resultados que são muito diferentes do que seria expectável; tentar fazer novas abordagens, corrigir e prosseguir até uma conclusão plausível, que faça sentido e que contribua com um novo conhecimento. Todo este percurso é fundamental, mesmo que ao longo do processo nos possamos sentir perdidos e sem rumo é importante recentrar, voltar a experimentar, rejeitar trabalho que possa não ter corrido bem por algum motivo e repetir, refazer, questionar, experimentar, tentar, repensar e avançar. Tudo isto contribui para atingir o objetivo, permite ganhar experiência no trabalho diário num laboratório, onde nem tudo corre bem, pensar em soluções menos evidentes, ultrapassar o problema e chegar ao resultado pretendido. Percebi que é por isso tão ou mais importante analisar os resultados maus e tirar conclusões sobre o que se procura na investigação. Analisar o que falhou ao longo deste ano de trabalho fez-me contactar com a realidade que é a procura do conhecimento, validar hipótese e ser resiliente. Considero assim importante incluir ao longo desta tese também os resultados considerados menos positivos e inconclusivos, mostrando o arranque do trabalho de laboratório até ao início do estudo do tema, que corresponde apenas a metade do trabalho que realmente fiz, que não inclui conclusões finais, mas que não faria sentido ignorar.

Resumo

O aumento de compostos farmacêuticos ativos (PhACs) nos sistemas hídricos tem sido um problema ambiental cada vez mais preocupante. Várias técnicas têm sido desenvolvidas a fim de remover estes compostos nas ETAR e ETA, como processos de separação física ou de degradação. Neste trabalho foi desenvolvido e estudado um processo híbrido de degradação de PhACs, a degradação fotocatalítica de Diclofenac (DCF), Paracetamol (PCM) e Ibuprofeno (IBP) com membranas de acetato de celulose incorporadas com nanopartículas (NPs) metálicas.

As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases, sendo as NPs incorporadas na matriz da membrana no momento da sua formação. As NPs utilizadas foram sintetizadas ou adquiridas e caracterizadas por análise TEM e FTIR-ATR. A caracterização das membranas foi feita por análise SEM e EDS, determinação do teor de água e através de ensaios de permeação para determinar a permeabilidade hidráulica e a rejeição aos sais e aos solutos orgânicos, com a consequente determinação do MWCO.

Foram realizados estudos de fotodegradação de DCF, PCM e IBP com NPs em suspensão (TiO_2 _NPs, $\text{TiO}_2\text{P25}$ _NPs, ZnO _NPs, Au/ZnO _NPs, Fe_3O_4 _NPs, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ _NPs e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ _NPs), com membranas em suspensão e em permeação (CA 22, CA 22-0,5 TiO_2 , CA 22-0,5 TiO_2 P25, CA 22-0,5 ZnO e CA 22-0,5 Fe_3O_4) numa instalação de ultrafiltração em fluxo tangencial. Todos os ensaios recorreram a uma luz de 125 W com um varrimento do espectro da gama do visível como fonte de irradiação.

Foi possível comparar os resultados obtidos em cada ensaio, notando que se conseguiu resultados mais promissores com o sistema híbrido de membranas incorporadas com NPs em permeação, tendo a membrana CA 22-0,5 TiO_2 permitido atingir maiores degradações de IBP e DCF. O PCM apenas foi possível degradar com NPs de dióxido de titânio em suspensão tendo-se obtido melhores resultados com as $\text{TiO}_2\text{P25}$ _NPs.

Assim, mostrou-se que a utilização do sistema híbrido de fotodegradação com membranas incorporadas com NPs metálicas em permeação numa instalação de ultrafiltração permite eliminar PhACs, nomeadamente o DCF e do IBP.

Palavras-Chave: Compostos farmacêuticos ativos, Diclofenac, Ibuprofeno, Paracetamol, Nanopartículas metálicas, Membranas de acetato de celulose, Fotocatálise, Degradação fotocatalítica, Ultrafiltração, Fluxo tangencial, Membranas incorporadas com nanopartículas metálicas.

Abstract

The rise of pharmaceutical active compounds (PhACs) in water systems has been an increasingly worrying environmental problem. Several techniques have been developed in order to remove these compounds in water treatment plants, such as physical separation or degradation processes. In this work, a hybrid process of degradation of PhACs, the photocatalytic degradation of Diclofenac (DCF), Paracetamol (PCM) and Ibuprofen (IBP) with cellulose acetate membranes incorporated with metallic nanoparticles (NPs), was developed and studied.

The membranes were prepared by the phase inversion method, and the NPs were incorporated into the membrane matrix at the time of its formation. The NPs used were synthesized or acquired and characterized by TEM and FTIR-ATR analysis. The characterization of the membranes was made by SEM and EDS analysis, determination of water content and through permeation tests to determine hydraulic permeability and salts and organic solutes rejections, with the consequent determination of MWCO.

Photodegradation studies of DCF, PCM and IBP were conducted with suspended NPs (TiO_2 _NPs, TiO_2 P25_NPs, ZnO_NPs, Au/ZnO_NPs, Fe_3O_4 _NPs, Fe_3O_4 @ TiO_2 _NPs and Fe_3O_4 @ZnO_NPs), with membranes in suspension and permeation (CA22, CA 22-0.5 TiO_2 , CA 22-0.5 TiO_2 P25, CA 22-0.5 ZnO and CA 22-0.5 Fe_3O_4) in an ultrafiltration facility in tangential flow. All tests used a 125 W light with a scan of the visible gamma spectrum as a source of irradiation.

It was possible to compare the results obtained in each experiment and note that more promising results were achieved with the hybrid system of permeation with membranes incorporated with NPs, with the CA 22-0.5 TiO_2 membrane achieving higher degradations of IBP and DCF. PCM was only possible to degrade with suspended titanium dioxide NPs and better results were obtained with TiO_2 P25_NPs.

Thus, it was shown that using the hybrid photodegradation system with membranes incorporated with metal NPs in permeation in an ultrafiltration installation allows to eliminate PhACs, namely DCF and IBP.

Keywords: Pharmaceutical active compounds, Diclofenac, Ibuprofen, Paracetamol, Metallic nanoparticles, Cellulose acetate membranes, Photocatalysis, Photocatalytic degradation, Ultrafiltration, Tangential flow, Membranes incorporated with metallic nanoparticles.

Índice

Introdução.....	1
Parte Experimental	13
2.1. Nanopartículas	13
2.1.1. <i>Síntese e Proveniência das Nanopartículas</i>	13
2.1.1.1. TiO ₂ _NPs.....	13
2.1.1.2. Au_NPs.....	14
2.1.1.3. ZnO_NPs	14
2.1.1.4. Au/ZnO_NPs	15
2.1.1.5. Fe ₃ O ₄ _NPs	15
2.1.1.6. Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ _NPs.....	17
2.1.1.7. Fe ₃ O ₄ @ZnO_NPs	17
2.1.2. <i>Caracterização das Nanopartículas</i>	19
2.2. Membranas.....	20
2.2.1. <i>Preparação das Membranas</i>	20
2.2.2. <i>Ensaio de Permeação das Membranas</i>	24
2.2.2.1. Permeabilidade Hidráulica	26
2.2.2.2. Rejeição aos Sais	26
2.2.2.3. Rejeição aos Solutos Orgânicos	27
2.2.3. <i>Caracterização Estrutural das Membranas</i>	28
2.2.3.1. SEM.....	28
2.2.3.2. Determinação do Teor de Água nas Membranas.....	30
2.3. Ensaio de Degradação	30
2.3.1. <i>Degradação de Corantes</i>	31
2.3.1.1. Degradação de Alaranjado de Metilo com Au_NPs.....	31
2.3.1.2. Degradação de Corantes com NPs em suspensão	32
2.3.1.3. Degradação de Alaranjado de Metilo com NPs em Suspensão.....	33
2.3.2. <i>Degradação de PhACs</i>	35
2.3.2.1. NPs em Suspensão.....	35
2.3.2.2. Membranas em Suspensão.....	39
2.3.2.3. Membranas em Permeação	40
Resultados e Discussão.....	41

3.1. Caracterização de Nanopartículas.....	41
3.1.1. TEM.....	41
3.1.2. FTIR-ATR.....	43
3.2. Membranas.....	45
3.2.1. Ensaio de Permeação das Membranas.....	46
3.2.1.1. Permeabilidade Hidráulica	46
3.2.1.2. Rejeição aos Sais	49
3.2.1.3. Rejeição aos Solutos Orgânicos	52
3.2.2. Caracterização Estrutural das Membranas.....	57
3.2.2.1. SEM.....	57
3.2.2.2. Determinação do Teor de Água nas Membranas.....	62
3.3. Ensaio de Degradação	63
3.3.1. Degradação de Corantes	63
3.3.1.1. Degradação de Alaranjado de Metilo com Au_NPs.....	63
3.3.1.2. Degradação de Corantes com NPs em Suspensão.....	64
3.3.1.3. Degradação de Alaranjado de Metilo com NPs em Suspensão.....	66
3.3.2. Degradação de PhACs	70
3.3.2.1. NPs em Suspensão.....	70
3.3.2.2. Membranas em Suspensão.....	81
3.3.2.3. Membranas em Permeação.....	83
3.4. Análise Conjunta dos Resultados.....	87
Conclusões.....	89
Bibliografia.....	93
Anexos.....	99

Abreviaturas

AM – Azul de Metileno

AMA – Azul de Metileno em Meio Ácido

AMN – Azul de Metileno em Meio Neutro

Au/ZnO_NPs – Nanopartículas de ouro suportado em óxido de zinco

Au_NPs – Nanopartículas de ouro

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CA – Acetato de Celulose

DCF – Diclofenac

EDS – Espetroscopia de raios X por Dispersão de Energia

ETA – Estação/Estações de Tratamento de Águas

ETAR – Estação/Estações de Tratamento de Águas Residuais

Fe₃O₄@TiO₂_NPs – Nanopartículas de óxido de ferro em *core-shell* com dióxido de titânio

Fe₃O₄@ZnO_NPs – Nanopartículas de óxido de ferro em *core-shell* com óxido de zinco

FTIR-ATR – Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada

IBP – Ibuprofeno

LM – Alaranjado de Metilo

LMA – Alaranjado de Metilo em Meio Ácido

LMN – Alaranjado de Metilo em Meio Neutro

MF – Microfiltração

MW – Peso molecular

MWCO – Limite de Exclusão Molecular

NF – Nanofiltração

NP – Nanopartícula

NPs – Nanopartículas

OI – Osmose Inversa

PCM – Paracetamol

PEG – Polietilenoglicol

PEGs – Polietilenoglicóis

PhAC – Composto Farmacêutico Ativo

PhACs – Compostos Farmacêuticos Ativos

POA – Processos de Oxidação Avançados

SEM – Microscopia Eletrônica de Varrimento

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TiO₂_NPs – Nanopartículas de dióxido de titânio

TiO₂P25_NPs – Nanopartículas de dióxido de titânio P25

UF – Ultrafiltração

ZnO_NPs – Nanopartículas de óxido de zinco

Símbolos

A – Área das membranas

Au/ZnO – Ouro suportado em óxido de zinco

concentração c_{AR} – Concentração da alimentação real

concentração c_P – Concentração do permeado

Fe₃O₄@TiO₂ – Óxido de ferro em *core-shell* com dióxido de titânio

Fe₃O₄@ZnO – Óxido de ferro em *core-shell* com óxido de zinco

f – Coeficiente de rejeição aparente

$h\nu$ – Energia de radiação

J_p – Fluxo de permeação à temperatura de ensaio

$J_p(25\text{ °C})$ – Fluxo de permeação à temperatura padrão de 25 °C

L_p – Permeabilidade hidráulica

m_m – Massa da membrana molhada

m_p – Massa de permeado

m_s – Massa da membrana seca

t_r – Tempo de recolha de permeado

ΔP – Pressão transmembranar

Índice de Figuras

Figura 1-1. Estruturas químicas do ibuprofeno (a) e do diclofenac (b).....	3
Figura 1-2. Estrutura química do paracetamol.....	4
Figura 1-3. Esquema do processo fotocatalítico sob o catalisador TiO ₂ (Araújo et al., 2016).....	5
Figura 1-4. Diagrama esquemático de membranas simétricas a) microporosas; b) densas (Baker, 2012).....	7
Figura 1-5. Diagrama esquemático de membranas assimétricas. a) Membrana assimétrica integral; b) Membrana assimétrica composta (Baker, 2012).	8
Figura 1-6. Esquema representativo do modo de operação em fluxo frontal e tangencial (Fane et al., 2011).....	9
Figura 1-7. Características dos processos com membranas (Ng et al., 2013).....	10
Figura 1-8. Representação esquemática de uma membrana incorporada com NPs, preparada pelo método de inversão de fases (Yin & Deng, 2015).	11
Figura 2-1. Adição de NaOH (1 M) à solução aquosa de nitrato de zinco e consequente formação de um precipitado branco.	14
Figura 2-2. a) Filtração simples para recolher o precipitado branco formado (Zn(OH) ₂); b) ZnO_NPs sintetizadas.	15
Figura 2-3. Síntese de Fe ₃ O ₄ _NPs.	16
Figura 2-4. a) Formação das Fe ₃ O ₄ _NPs após a adição de solução NaOH (1 M); b) Isolamento das NPs magnéticas com ajuda de um íman; c) Fe ₃ O ₄ _NPs.....	16
Figura 2-5. Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ _NPs.	17
Figura 2-6. a) Especificações colocadas na centrifugadora; b) Tubos utilizados na centrifugação.	18
Figura 2-7. Fe ₃ O ₄ @ZnO_NPs.....	19
Figura 2-8. Equipamento TEM utilizado na caracterização das NPs (MicroLab, Instituto Superior Técnico, Lisboa).....	19
Figura 2-9. a) Solução polimérica CA 22 num recipiente devidamente fechado; b) Várias soluções poliméricas num agitador para homogeneização das mesmas.	22
Figura 2-10. Faca colocada na extremidade da placa de vidro, pronta para iniciar a preparação das membranas.	22
Figura 2-11. Processo de síntese de membranas pelo método de inversão de fases, deslizando a faca ao longo do vidro.....	23
Figura 2-12. Banho de coagulação para formação das membranas, constituído por água desionizada e gelo.	23

Figura 2-13. Instalação de membranas de ultrafiltração completa (Laboratório de Ambiente, ISEL, Lisboa).....	24
Figura 2-14. Instalação de membranas de ultrafiltração (vista topo) (Laboratório de Ambiente, ISEL, Lisboa).	24
Figura 2-15. a) Célula de permeação e b) medidor de caudal da instalação de membranas de ultrafiltração (Laboratório de Ambiente, ISEL, Lisboa).....	25
Figura 2-16. Equipamento SEM utilizado na caracterização das membranas (MicroLab, Instituto Superior Técnico, Lisboa).	28
Figura 2-17. Frasco utilizado na secagem das membranas para análise em SEM.....	29
Figura 2-18. Montagem dos ensaios de degradação do alaranjado de metilo com Au_NPs.	32
Figura 2-19. Ensaios de degradação fotocatalítica do alaranjado de metilo sob a lâmpada de 125 W.	33
Figura 2-20. Montagem dos ensaios de degradação de PhACs na instalação de ultrafiltração. a) Vista exterior, com o tanque de alimentação em banho de água e em recirculação total; b) Vista interior, com a luz de 125 W a emitir a célula que contem as membranas (Laboratório de Ambiente, ISEL, Lisboa).	40
Figura 3-1. Imagens TEM das TiO ₂ _NPs, TiO ₂ P25_NPs, ZnO_NPs, Fe ₃ O ₄ _NPs, Fe ₃ O ₄ @ZnO_NPs e Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ _NPs.	42
Figura 3-2. Espectro FTIR-ATR das TiO ₂ P25_NPS, Fe ₃ O ₄ _NPs e Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ _NPs.	44
Figura 3-3. Espectro FTIR-ATR das ZnO_NPs e Fe ₃ O ₄ @ZnO_NPs.	45
Figura 3-4. Fluxos de permeação à água pura (25 °C).	47
Figura 3-5. Fluxos de permeação à água pura e permeabilidade hidráulica obtida para cada membrana estudada.	48
Figura 3-6. Permeabilidades hidráulicas obtida para as membranas estudadas.....	49
Figura 3-7. Retas de calibração Concentração vs. Condutividade do NaCl e Na ₂ SO ₄	50
Figura 3-8. Rejeições aos sais NaCl e Na ₂ SO ₄ obtidas para cada membrana estudada.....	51
Figura 3-9. Fluxos de permeado obtidos nos ensaios de rejeição aos sais, comparativamente com o fluxo à água pura a 1 bar, em cada membrana estudada.	51
Figura 3-10. Fluxos de permeado obtidos nos ensaios de rejeição aos solutos orgânicos, comparativamente com o fluxo à água pura a 1 bar, em cada membrana estudada.....	53
Figura 3-11. Rejeições aos solutos orgânicos de referência obtidas para cada membrana estudada.	54
Figura 3-12. Determinação do MWCO das membranas estudadas.	56
Figura 3-13. Imagens SEM da membrana CA 22: a) camada ativa, b) cross-section, c) camada porosa; CA 22-5 TiO ₂ : d) camada ativa, e) cross-section, f) camada porosa; CA 22-0,5 TiO ₂ : g) camada ativa, h) cross-section, i) camada porosa; CA 22-0,5 TiO ₂ P25: j) camada ativa, k) cross-section, l) camada porosa; CA 22-0,5 ZnO: m) camada ativa, n) cross-section, o) camada porosa; CA 22-0,5 Fe ₃ O ₄ : p) camada ativa, q) cross-section, r) camada porosa.	58

Figura 3-14. Análise EDS da camada ativa da membrana CA 22-0,5 TiO ₂ P25 em duas regiões diferentes.	59
Figura 3-15. Análise EDS da camada porosa da membrana CA 22-0,5 TiO ₂ P25 em duas regiões diferentes.	60
Figura 3-16. Análise EDS da camada ativa da membrana CA 22-0,5 Fe ₃ O ₄ em duas regiões diferentes.	61
Figura 3-17. Membrana CA 22-0,5 Fe ₃ O ₄ onde é possível ver as NPs incorporadas a olho nu. .	61
Figura 3-18. Teor de água determinado para cada membrana estudada, depois de 8 dias a secar na estufa a 40 °C.....	62
Figura 3-19. Efeito da quantidade de oxidante na degradação do LM em meio neutro. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/catalisador de 1:5 (temperatura entre 20 e 30 °C).	67
Figura 3-20. Efeito da quantidade de oxidante na degradação do LM em meio ácido. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/catalisador de 1:5 (temperatura entre 20 e 30 °C).	67
Figura 3-21. Efeito da quantidade de ZnO_NPs (catalisador) na degradação do LM. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/oxidante de 1:2,5 (temperatura entre 20 e 30 °C).	68
Figura 3-22. Efeito da quantidade de Au/ZnO_NPs (catalisador) na degradação do LM. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/oxidante de 1:2,5 (temperatura entre 20 e 30 °C).	68
Figura 3-23. Efeito da quantidade de Au_NPs (catalisador) na degradação do LM. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/oxidante de 1:2,5 (temperatura entre 20 e 30 °C).	69
Figura 3-24. Espectro UV-Vis do DCF ao fim de 1 h de degradação, sem catalisador e com 57,6 µL de H ₂ O ₂ (30%). Condições reacionais: 20 mL de DCF (40 mg/L), lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).....	72
Figura 3-25. Espectro UV-Vis do DCF ao fim de 1 h de degradação, sem catalisador e com 28,8 e 14,4 µL de H ₂ O ₂ (30%), e com 5 mg de catalisador (TiO ₂ _NPs) e 57,6 4 µL de H ₂ O ₂ (30%). Condições reacionais: 20 mL de DCF (40 mg/L), lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).	73
Figura 3-26. Espectro UV-Vis do DCF e do Catecol (produto de degradação do DCF), com os respectivos comprimentos de onda correspondentes ao valor máximo de absorvância.	74
Figura 3-27. Exemplificação de como decorre o achatamento do espectro UV-Vis, por sobreposição de espectros com comprimentos de onda máximos próximos.	74

Figura 3-28. Degradação fotocatalítica de PhACs com diferentes quantidades de TiO ₂ _NPs. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).	77
Figura 3-29. Degradação de PhACs com diferentes catalisadores. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 16 mg de catalisador, 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).....	78
Figura 3-30. Degradação fotocatalítica de PhACs com bloqueador de radiação. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 16 mg de TiO ₂ P25_NPs, 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).	80
Figura 3-31. Degradação de PhACs com membranas em suspensão. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 8,7 cm ² de membrana, 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).....	81
Figura 3-32. Degradação de PhACs com a membrana CA 22-0,5 TiO ₂ P25 em suspensão com bloqueador de radiação. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).	82
Figura 3-33. Fluxos de permeado à temperatura padrão dos ensaios de degradação com membranas em permeação.	83
Figura 3-34. Aparecimento de microrganismos nos ensaios de degradação com a membrana CA 22-0,5 ZnO.	84
Figura 3-35. Degradação de PhACs com membranas em permeação.	85
Figura 3-36. Resultados obtidos ao fim de 2 h de degradação de DCF com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação.	87
Figura 3-37. Resultados obtidos ao fim de 2 h de degradação de PCM com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação.	87
Figura 3-38. Resultados obtidos ao fim de 2 h de degradação de IBP com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação.	88
Figura 6-1. Retas de calibração Concentração vs. Área do pico dos solutos orgânicos de referência: PEG 1.000, 3.000, 6.000 e 10.000.....	99
Figura 6-2. Retas de calibração Concentração vs. Área do pico dos solutos orgânicos de referência: PEG 20.000 e 35.000 e Dextran T70.	100
Figura 6-3. Espetro UV-Vis e reta de calibração do DCF.	101
Figura 6-4. Espetro UV-Vis e reta de calibração do PCM.....	101
Figura 6-5. Espetro UV-Vis e reta de calibração do IBP.	102

Índice de Tabelas

Tabela 2-1. Composições das soluções poliméricas preparadas.	21
Tabela 2-2. Condições de preparação das membranas.....	21
Tabela 2-3. Proporção e volume de solvente utilizado na secagem das membranas por troca de solventes para análise em SEM.....	30
Tabela 2-4. Condições estudadas nos ensaios de degradação de alaranjado de metilo em meio ácido, na presença de Au_NPs.	32
Tabela 2-5. Condições reacionais estudadas nos ensaios de degradação de alaranjado de metilo com nanopartículas em suspensão.....	34
Tabela 2-6. Condições reacionais estudadas nos ensaios de degradação de alaranjado de metilo com nanopartículas em suspensão. (Continuação).....	35
Tabela 2-7. Condições estudadas na degradação de PhACs com NPs em suspensão.....	38
Tabela 3-1. Degradação de alaranjado de metilo em meio ácido na presença de Au_NPs.....	64
Tabela 3-2. Ensaios de degradação do alaranjado de metilo em meio ácido e neutro com NPs em suspensão.....	65
Tabela 3-3. Ensaios de degradação do azul de metileno em meio ácido e neutro com NPs em suspensão.....	65
Tabela 3-4. Condições utilizadas na degradação de DCF por outros autores e respectiva ponte para a concentração utilizada neste trabalho.	71
Tabela 3-5. Resultados obtidos nos ensaios prévios de degradação de DCF.....	75

Capítulo 1

Introdução

A água é vital à vida e, devido às atividades humanas e à má gestão dos recursos naturais, o stress hídrico tem vindo a ser reconhecido como um problema global. A urbanização, industrialização, poluição da água e o aquecimento global, têm levado à diminuição da qualidade da água potável ao longo das últimas décadas. O aumento do consumo de água associado ao rápido crescimento populacional têm colocado uma pressão alarmante nos recursos hídricos a nível mundial, tornando-se uma preocupação internacional (Guo et al., 2020; Jun et al., 2020; Sousa et al., 2018).

Um dos problemas ambientais em crescimento nos dias de hoje é a presença de compostos farmacêuticos ativos (PhACs) nos circuitos hídricos. Apesar de se encontrarem em baixas concentrações no ambiente (ng/L a µg/L), estes compostos são prejudiciais para o Homem e para os ecossistemas (Martínez et al., 2013; Martins et al., 2019; Maryam et al., 2020; Taheran et al., 2016).

Após a ingestão de fármacos, grande parte não é completamente metabolizada pelo organismo, levando à entrada dos mesmos no circuito de águas residuais através das excreções humanas e animais. Verifica-se uma elevada concentração de PhACs principalmente a nível dos efluentes provenientes de hospitais ou clínicas veterinárias, pois aí são administrados e consumidos muitos medicamentos. Para além disto, existe o problema da eliminação errada de medicamentos não utilizados nos meios aquáticos e a elevada concentração destes compostos nos efluentes da indústria farmacêutica e pecuária (Heberer, 2002; Le-Minh et al., 2010; Secondes et al., 2014; Vergili, 2013).

Os PhACs foram desenvolvidos de modo a garantir a sua maior eficiência, assegurando que não são inativados até cumprirem a sua ação pretendida (Secondes et al., 2014). Assim, estes contaminantes têm uma elevada resistência e baixa biodegradabilidade, permanecendo no ambiente e tornando difícil a sua eliminação nas estações de tratamento de águas (ETA) e de águas residuais (ETAR), entrando no meio aquático (Maryam et al., 2020; Mirzaei et al., 2016).

Os PhACs constituem um problema devido à sua toxicidade e potenciais riscos não só para os ecossistemas, mas também para a saúde humana (Mirzaei et al., 2016). Os problemas associados

à presença destes compostos incluem: interrupção endócrina; aumento da resistência microbiana aos fármacos, que leva ao aparecimento de superbactérias resistentes aos tratamentos e que originam problemas de saúde mundial; absorção pelas plantas; feminização dos peixes machos selvagens; perda de biodiversidade; bioacumulação na cadeia alimentar; infertilidade humana; e cancro (Heberer, 2002; Secondes et al., 2014; Taheran et al., 2016).

Existem vários PhACs pertencentes a vários grupos de fármacos, como analgésicos, anti-inflamatórios, antidepressivos, antiepiléticos, contraceptivos orais, antibióticos. Alguns são mais problemáticos que outros, dependendo da toxicidade do composto; da concentração nos esgotos, efluentes de ETAR, águas superficiais e água para consumo; da taxa de remoção dos mesmos nas ETAR; e das consequências que os PhACs provocam no Homem e nos ecossistemas (Heberer, 2002).

Devido à elevada resistência destes poluentes à degradação, apenas 40 a 60% dos PhACs são removidos nas ETAR (Martínez et al., 2013), sendo os analgésicos, anti-inflamatórios e bloqueadores beta os mais resistentes, com uma remoção de apenas 30 a 40% (Dharupaneedi et al., 2019). Assim, como os tratamentos existentes de águas e águas residuais não são eficientes na degradação completa destes contaminantes, vários estudos têm sido desenvolvidos para separar e degradar estes compostos, de modo a que não sigam para o meio hídrico, evitando problemas ambientais e de saúde pública no futuro.

Um dos grupos de PhACs mais preocupantes são os anti-inflamatórios não esteroides. Estão listados no top 10 dos poluentes mais persistentes (Izadi et al., 2020) e têm sido detetados nos sistemas aquáticos por todo o mundo, nomeadamente em águas superficiais (rios, lagos, mares e oceanos), águas subterrâneas, águas residuais (municipais, industriais e hospitalares), solos, água potável, neve e nos glaciares antárticos. Apesar de estarem presentes no ambiente em pequenas quantidades, estes fármacos têm efeitos ecotóxicos crónicos para os ecossistemas (Tyumina et al., 2020), levando ao surgimento de eventuais efeitos secundários tanto nos humanos como na vida aquática (Khalaf et al., 2020). São libertados para o ambiente na escala dos milhões de toneladas (Izadi et al., 2020), pois são administrados em elevadas quantidades para tratamento de inflamações e como analgésicos, sendo o grupo de fármacos mais vendido mundialmente (Heberer, 2002; Sousa et al., 2018). Como foi dito, estes compostos são biologicamente ativos, tendo uma elevada estabilidade e baixo tratamento nas ETAR, tornando-os persistentes no ambiente, sendo crucial a eliminação dos mesmos das águas residuais (Maryam et al., 2020; Tyumina et al., 2020).

Dentro dos anti-inflamatórios não esteroides, o diclofenac (DCF) e o ibuprofeno (IBP), cujas estruturas químicas se apresentam na Figura 1-1, são frequentemente encontrados em águas tratadas e de consumo por todo o mundo (Heberer, 2002; Izadi et al., 2020; Maryam et al., 2020; Vergili, 2013). Sendo consumidos mundialmente e com um volume de produção na ordem dos milhares de toneladas por ano, estes dois fármacos foram identificados como uma prioridade de investigação pela Agência do Ambiente do Reino Unido (*UK Environment Agency*) (Maryam et al., 2020; Vergili, 2013). Como tal, para este trabalho, foram selecionados estes dois compostos como objeto de estudo.

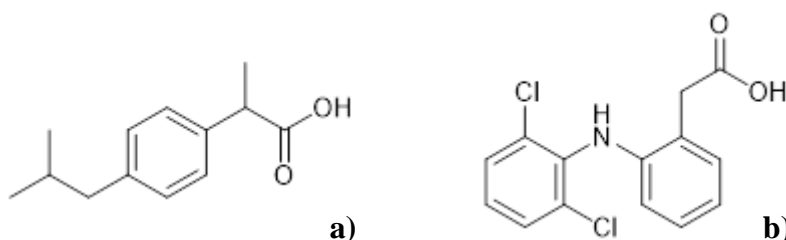


Figura 1-1. Estruturas químicas do ibuprofeno (a) e do diclofenac (b).

O ibuprofeno é um derivado do ácido propanóico bastante usado por todo o mundo como anti-inflamatório, analgésico e antipirético (Higgins & Duranceau, 2020; Khalaf et al., 2020). Está classificado como um potencial disruptor endócrino (Bhattacharya et al., 2020) e, no meio aquático, afeta a vida marinha, maioritariamente os peixes (Paíga et al., 2016). Encontra-se em águas residuais e em vários sistemas hídricos por todo o mundo, tanto superficiais como subterrâneas, tendo sido detetado nas águas de 28 países (Bhattacharya et al., 2020; Heberer, 2002; Tyumina et al., 2020). Na Europa, podemos encontrar o ibuprofeno em elevadas concentrações, sendo os valores máximos detetados em águas superficiais e águas residuais tratadas 20.000 ng/L e 60.000 ng/L, respetivamente (Tyumina et al., 2020). Em Portugal, este fármaco também foi detetado em diversos rios do norte e do centro do país, nomeadamente no rio Lis, em Leiria, com uma concentração máxima de 1.317 ng/L (Paíga et al., 2016).

O diclofenac é um anti-inflamatório e analgésico usado por todo o mundo, sendo produzido na ordem dos milhares de toneladas anualmente (Buser et al., 1998). É um derivado do ácido fenilacético e foi detetado nos sistemas hídricos, subterrâneos e superficiais, de 35 países (Tyumina et al., 2020). Este composto é de extrema preocupação para a saúde humana e para os ecossistemas, pois, para além da sua baixa degradação nas ETAR devido à sua resistência, é bastante tóxico, exhibe um elevado potencial de disrupção endócrina atrasando e diminuindo o sucesso de incubação dos ovos de peixes, degrada os órgãos digestivos e ainda causou a morte de

pássaros por se alimentarem de carcaças de gado tratado com este fármaco (Heberer, 2002; Lee et al., 2011; Secondes et al., 2014; Triebkorn et al., 2004). Na Europa encontramos concentrações mais baixas de diclofenac do que de ibuprofeno, sendo os valores máximos detetados em águas superficiais e águas residuais tratadas 3.000 ng/L e 5.000 ng/L, respetivamente (Tyumina et al., 2020). Em Portugal, também foi detetado este fármaco em águas marinhas, sendo 241 ng/L a concentração máxima encontrada nas praias de Vila Nova de Gaia (Lolić et al., 2015).

Para além do DCF e do IBP, outro PhAC foi estudado neste trabalho. O paracetamol (PCM), cuja estrutura química se encontra na Figura 1-2, é um analgésico antipirético muito popular a nível mundial. Este fármaco é o utilizado no tratamento de pacientes de vastas faixas etárias, podendo até ser administrado a grávidas e crianças (Santos et al., 2013; Spaltro et al., 2021). Apesar da elevada remoção deste fármaco nas ETAR (cerca de 97%) e de este não ser altamente persistente no ambiente, a entrada contínua do PCM nos ecossistemas devido ao elevado consumo a nível mundial, faz com que o mesmo seja encontrado em sistemas hídricos por todo o mundo, incluído na água potável (Heberer, 2002; Paíga et al., 2016; Santos et al., 2013; Spaltro et al., 2021). O paracetamol foi encontrado em diversos rios de Espanha, em concentrações que variam de 4,4 a 9.606 ng/L. Em São Paulo, no Brasil, algumas amostras da água do rio Monjolinho continham este fármaco em concentrações até 30.421 ng/L (Sousa et al., 2018). Em Portugal, este fármaco foi detetado em diversos rios, nomeadamente no rio Lis e no rio Leça, em concentrações até 527 ng/L e 925 ng/L, respetivamente (Gonçalves et al., 2013; Paíga et al., 2016). O PCM apresenta uma ameaça menor que o IBP e o DCF para os ecossistemas aquáticos, afetando principalmente a vida das dáfnias (pulgas da água) do rio Lis, em Portugal (Paíga et al., 2016).

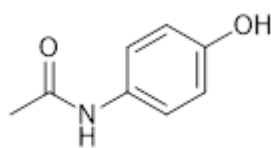


Figura 1-2. Estrutura química do paracetamol.

Pelos motivos mencionados anteriormente, é necessário desenvolver e otimizar tecnologias eficientes e económicas de remoção dos PhACs, para que possam ser implementadas nas ETAR, de modo a eliminar este problema ambiental em crescimento (Jun et al., 2020; Martínez et al., 2013).

Em geral, a separação dos PhACs é possível através de filtração por membranas ou por métodos de adsorção (Taheran et al., 2016). No entanto, é apenas possível isolar os fármacos, não havendo eliminação dos mesmos (Martínez et al., 2013). Para eliminar os PhACs, pode-se proceder à sua

degradação recorrendo a transformações químicas, através de processos de oxidação avançados (POA), como ozonização, fotólise, oxidação Fenton ou fotocatalise (Araújo et al., 2016; Mirzaei et al., 2016; Taheran et al., 2016).

Os POA baseiam-se na degradação de PhACs através da ação de um oxidante poderoso, o radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (Angosto et al., 2020; Maryam et al., 2020). Esta degradação consiste na transformação de estruturas complexas, neste caso os fármacos, em espécies mais simples, como dióxido de carbono ou água, passando por intermediários, os chamados produtos de degradação, através de uma série de reações radicalares em cadeia (Angosto et al., 2020; Araújo et al., 2016). O radical hidroxilo pode ser produzido por aplicação de radiação UV ou pela utilização de agentes oxidantes (como O_3 ou H_2O_2).

A fotocatalise é um tipo de POA, que funciona através da foto-indução, onde uma radiação UV ou de luz visível atua sob um catalisador sólido semiconductor, como nanopartículas (NPs) metálicas, sendo mais utilizado o dióxido de titânio (TiO_2) (Araújo et al., 2016). Na Figura 1-3 encontra-se um esquema representativo do processo fotocatalítico.

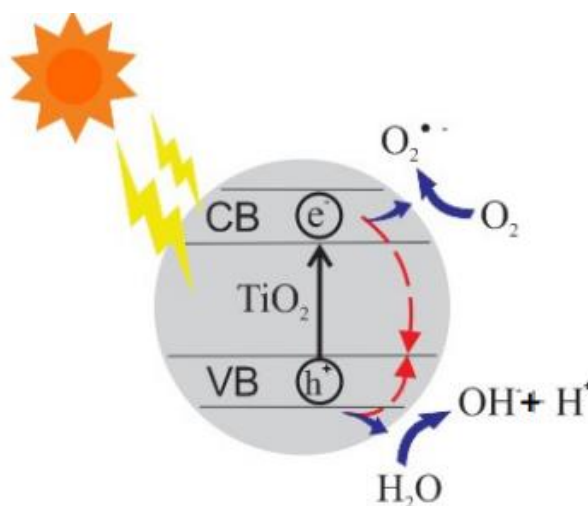


Figura 1-3. Esquema do processo fotocatalítico sob o catalisador TiO_2 (Araújo et al., 2016).

A diferença de energia entre a banda de valência (BV – região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC – região de energia mais alta) é designada de energia de *band-gap*. De modo a que haja transferência de elétrons da BV para a BC, é necessário irradiar o catalisador com uma energia de radiação ($h\nu$) maior ou igual à energia de *band-gap*. Esta transferência de elétrons (e^-) para a banda de condução vai criar lacunas na banda de valência (h^+), originando pares (h^+/e^-). Estes podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do catalisador, induzindo reações de oxidação/redução. As reações de redução podem originar a espécie radicalar $\text{O}_2\cdot^-$ e ainda desencadear reações que levam à formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Araújo et al., 2016).

Apesar dos processos fotocatalíticos terem um consumo energético elevado, pela utilização de lâmpadas UV para irradiar o substrato a degradar, é possível eliminar PhACs por este método. Existe apenas o problema da recuperação do catalisador que se encontra em suspensão (Maryam et al., 2020). Assim, têm sido desenvolvidos diversos sistemas híbridos utilizando métodos de separação conjugados com métodos de oxidação ou fotocatalise. Um dos exemplos destes sistemas são membranas incorporadas com NPs metálicas. Este método de eliminação dos PhACs é promissor pois, não só permite que ocorra a degradação fotocatalítica dos fármacos sem ser necessário recuperar o catalisador, como também pode haver retenção dos poluentes na superfície da membrana, havendo diminuição da concentração também por separação física, aumentando a capacidade de degradação. Neste trabalho foram desenvolvidas membranas de acetato de celulose incorporadas com diferentes NPs metálicas.

Uma membrana é uma estrutura fina e planar que permite separar duas fases. Funciona como uma barreira semipermeável, que separa um fluido (permeado) e restringe a passagem de várias espécies químicas de forma seletiva (concentrado) (Ng et al., 2013; Ribeiro, 2014).

As membranas podem ser preparadas a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos, dando origem a dois tipos de membranas. As membranas inorgânicas podem ser constituídas por porcelana ou vidro, no entanto estas são menos utilizadas devido aos seus custos elevados, falta de controlo no tamanho dos poros e baixos caudais. As membranas orgânicas são preparadas com polímeros, como acetato de celulose ou polisulfona. Estas têm diversas vantagens como a facilidade de preparação, possibilidade de controlar a formação de poros, maior flexibilidade e menores custos associados (Dharupaneedi et al., 2019; Ng et al., 2013).

O acetato de celulose é um polímero bastante utilizado nesta área, pois origina membranas eficientes, com fluxos moderados e elevadas rejeições aos sais. Outra vantagem do acetato de celulose é o seu baixo custo económico, ser proveniente de fontes sustentáveis e reconhecido como biodegradável. Por ter também uma boa resistência ao cloro e a outros produtos oxidantes e não ser tóxico (Peixoto et al., 2020), foi selecionado como polímero constituinte das membranas preparadas neste trabalho.

As membranas podem também ser divididas consoante o seu tipo de estrutura, simétrica ou assimétrica. As membranas simétricas têm uma estrutura uniforme, podendo ser diferenciadas entre membranas microporosas e densas ou nanoporosas. As membranas microporosas são semelhantes a um filtro tradicional em termos de estrutura e funções. Têm uma estrutura rígida com poros interconectados e distribuídos de forma aleatória. Nestas membranas, a rejeição de partículas ocorre quando estas são maiores que os poros da membrana, sendo que partículas mais

pequenas vão ser permeadas. Assim, a desvantagem deste tipo de membranas prende-se no facto de estas apenas separarem partículas de tamanhos distintos. As membranas densas permitem separar moléculas de tamanhos semelhantes, pois a separação baseia-se em mecanismos de difusão e solubilidade. Assim, o permeado é transportado através da membrana pelo gradiente de concentração (Baker, 2012; Reis & Zydney, 2007). Na Figura 1-4 estão representadas as membranas simétricas referidas.

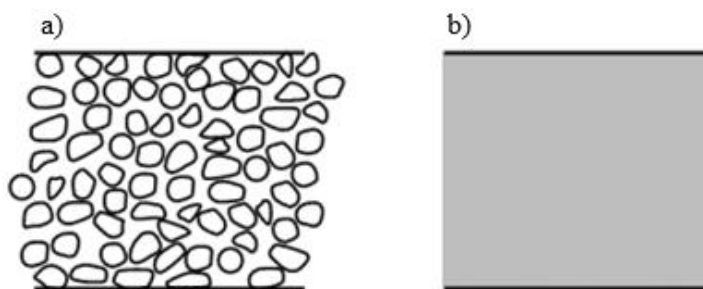


Figura 1-4. Diagrama esquemático de membranas simétricas **a)** microporosas; **b)** densas (Baker, 2012).

As membranas assimétricas são constituídas por uma camada fina superficial (camada ativa) que está suportada numa camada porosa (camada porosa ou camada de suporte). Estas duas camadas podem ser do mesmo material ou de dois materiais distintos, formadas em simultâneo ou separadamente. Normalmente, as membranas assimétricas compostas são constituídas por dois polímeros, enquanto as membranas assimétricas integrais têm apenas um polímero na sua constituição. O desempenho destas membranas em processos de separação depende maioritariamente das características da camada ativa, enquanto a camada porosa apenas confere suporte. A vantagem das membranas assimétricas é que, devido à menor porosidade da camada ativa relativamente à camada de suporte/porosa, os solutos com tamanho maior que os poros da camada ativa ficam retidos à superfície, impedido que entrem na estrutura da membrana e aí fiquem retidos. Assim, estas membranas apresentam uma boa resistência mecânica e elevados fluxos e rejeições (Baker, 2012; Reis & Zydney, 2007). As membranas assimétricas integrais serão mais aprofundadas pois serão as utilizadas neste trabalho.

Na Figura 1-5 estão representadas as membranas assimétricas integrais e compostas.

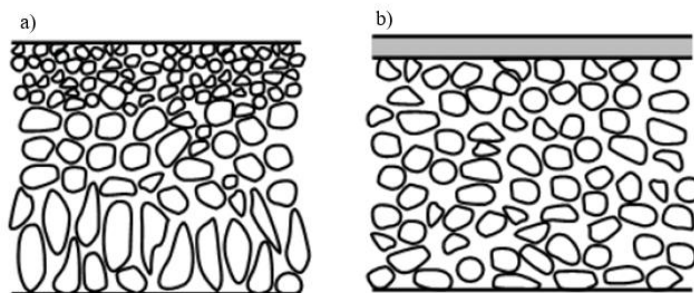


Figura 1-5. Diagrama esquemático de membranas assimétricas. **a)** Membrana assimétrica integral; **b)** Membrana assimétrica composta (Baker, 2012).

As membranas assimétricas integrais são preparadas pelo método de inversão de fases desenvolvido por Loeb e Sourirajan, que consiste na preparação de soluções poliméricas constituídas por um polímero (*eg.* acetato de celulose), um solvente forte (*eg.* acetona) e um solvente fraco (*eg.* formamida). O solvente fraco é o responsável pela formação dos poros, sendo que o tamanho dos mesmos pode ser controlado pela quantidade deste solvente na solução polimérica. A solução polimérica é colocada numa placa de vidro, havendo formação de um filme, controlando o tempo de evaporação do solvente, seguida da precipitação do polímero num banho de coagulação. Durante o tempo de evaporação do solvente, o solvente forte evapora da superfície do filme que está em contacto com o ar, promovendo um aumento da concentração do polímero nesta superfície, e assim, a quantidade residual de solvente restante é insuficiente para manter o polímero em solução, originando a camada ativa. Quando o filme e a placa de vidro são imersos no banho de coagulação, ocorre a difusão dos solventes e da água em direções opostas, formando uma estrutura porosa. Assim, obtém-se a membrana assimétrica (Figura 1-5 a)), com a camada ativa localizada na superfície que esteve exposta ao ar, e a camada porosa localizada na superfície que esteve em contacto com o vidro (Baker, 2012; Loeb, 1981).

Existem diferentes processos de separação com membranas, que podem operar de duas formas: em fluxo frontal ou em fluxo tangencial. Como se vê na Figura 1-6, em fluxo frontal a alimentação tem a mesma direção que o permeado, funcionando como uma filtração tradicional. Este modo de operação vai resultar na deposição do material na superfície da membrana, havendo diminuição de fluxo ao longo do tempo de funcionamento. Este material é constituído pelos solutos que são rejeitados pela membrana e são denominados de bolo, contribuindo para o aumento da resistência à transferência de massa. Nos processos em fluxo tangencial a alimentação desloca-se tangencialmente à membrana devido à pressão aplicada, havendo formação de dois efluentes: o permeado e o concentrado (Figura 1-6). Como foi dito anteriormente, o permeado é o fluido que passa através da membrana sem os solutos retidos pela mesma, que se encontram no concentrado.

Ao existirem dois efluentes, os solutos retidos vão sendo deslocados com o concentrado, diminuindo a velocidade de deposição do bolo de filtrado (Goswami & Pugazhenthii, 2020; Koros et al., 1996). Esta é a maior vantagem de operar em fluxo tangencial, sendo por isso o modo de operação mais utilizado em processos de membranas e também o que foi usado neste trabalho.

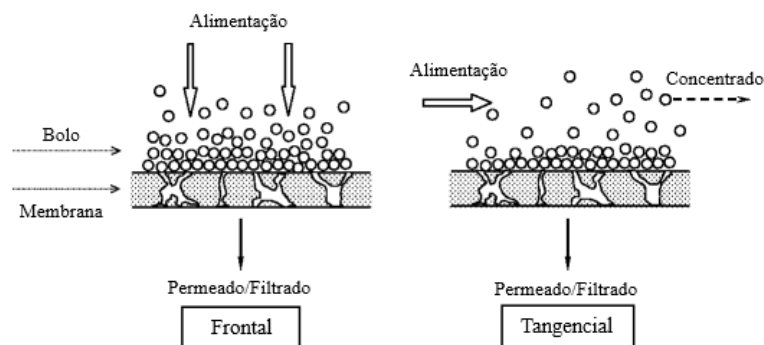


Figura 1-6. Esquema representativo do modo de operação em fluxo frontal e tangencial (Fane et al., 2011).

A tecnologia de separação com membranas baseia-se numa força motriz que é aplicada à membrana de modo a que ocorra a passagem ou rejeição das espécies envolvidas. Esta força aplicada à membrana pode ser um gradiente de pressão, de concentração ou de potencial elétrico (Ulbricht, 2006). Os processos cuja força motriz é o gradiente de pressão são os mais utilizados e têm bastantes aplicações industriais (Dharupaneedi et al., 2019). A permeação é promovida pela diferença de pressão na alimentação e no permeado (Gaspar, 2018). Estes processos de separação estão disponíveis em diferentes módulos, como Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). As principais diferenças entre estes processos estão relacionadas com as condições de operação (pressão) e as características morfológicas e de retenção das membranas utilizadas, sendo que a seleção do processo é baseada no tratamento ou separação pretendida (Dharupaneedi et al., 2019). De forma geral, os processos de separação com membranas têm a vantagem de terem baixos consumos energéticos e permitem trabalhar em contínuo (Reis & Zydney, 2007). Mas como se vê na Figura 1-7, quanto menor o tamanho de poros da membrana maior a pressão necessária ao processo, o que se traduz em maiores gastos de energia (Ng et al., 2013).

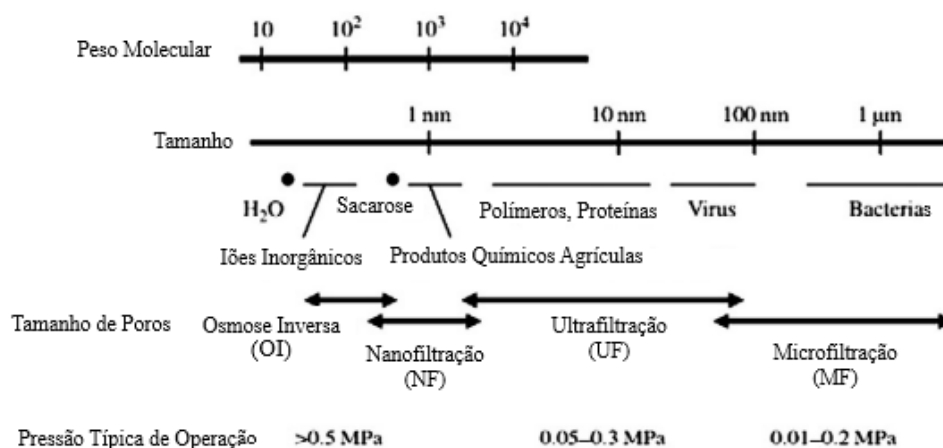


Figura 1-7. Características dos processos com membranas (Ng et al., 2013).

Normalmente, a purificação das águas e a remoção de poluentes como os PhACs é feita por processos de NF ou OI, devido ao seu baixo tamanho de poros. Os processos de UF também são utilizados no tratamento de águas, rejeitando macromoléculas pelo tamanho de partículas (o seu mecanismo de separação principal), mas também é capaz de adsorver alguns micropoluentes, dependendo da sua afinidade com a membrana. Comparativamente aos processos de NF e OI, a UF permite operar a pressões mais baixas, sendo vantajoso do ponto de vista económico (Al Aani et al., 2020; Dharupaneedi et al., 2019). Assim, escolheu-se trabalhar numa instalação de ultrafiltração em fluxo tangencial no desenvolvimento desta tese.

Como foi dito anteriormente, diferentes sistemas híbridos têm sido desenvolvidos e utilizados na degradação de PhACs. Membranas com nanocompósitos, como NPs metálicas, permitem não só que ocorra a fotocatalise sem o problema da recuperação do catalisador, como também melhoram as características das membranas. As membranas incorporadas com NPs apresentam uma melhoria na sua estrutura, características mecânicas e desempenho, melhorando a permeabilidade e a seletividade e diminuindo a colmatação (Ng et al., 2013; Yin & Deng, 2015). Este tipo de membranas também pode ser preparado pelo método de inversão de fases, onde as NPs são incorporadas na solução polimérica, resultando numa membrana com a morfologia representada na Figura 1-8 (Yin & Deng, 2015).



Figura 1-8. Representação esquemática de uma membrana incorporada com NPs, preparada pelo método de inversão de fases (Yin & Deng, 2015).

Assim, neste trabalho, procurou-se estudar a degradação de PhACs através da fotocatalise, recorrendo a NPs metálicas. Incorporou-se as mesmas em membranas de acetato de celulose de modo a avaliar a eficiência deste processo híbrido na degradação de fármacos, em particular numa instalação de ultrafiltração em fluxo tangencial.

Página deixada em branco para efeitos de paginação

Capítulo 2

Parte Experimental

Neste capítulo serão descritos os diversos procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento da tese, bem como os materiais, reagentes e equipamentos necessários para a realização do trabalho laboratorial. Este envolveu a síntese de NPs, a preparação de membranas e ensaios de degradação.

Em primeiro lugar é descrita a síntese das NPs preparadas neste trabalho (ZnO, Fe₃O₄, Fe₃O₄@TiO₂ e Fe₃O₄@ZnO) e a proveniência das que já se encontravam preparadas e disponíveis (TiO₂, TiO₂ P25, Au e Au/ZnO). Para além disto, são enumeradas as técnicas utilizadas para a caracterização das partículas.

Seguidamente, explica-se como foi feita a preparação das membranas impregnadas com NPs de TiO₂, TiO₂ P25, ZnO e Fe₃O₄. Enumeram-se também as caracterizações feitas às membranas, a instalação de UF utilizada e os ensaios de permeação realizados.

Para os ensaios de degradação foram utilizados corantes (alaranjado de metilo (LM) e azul de metileno (AM)) numa fase inicial, de forma a otimizar as condições experimentais e aperfeiçoar o método de trabalho. Após esta fase foram então feitos os ensaios de degradação de PhACs (DCF, PCM e IBP).

2.1. Nanopartículas

2.1.1. Síntese e Proveniência das Nanopartículas

2.1.1.1. TiO₂ NPs

Foram utilizadas dois tipos de NPs de dióxido de titânio comerciais: TiO₂_NPs, (TiO₂, > 98%, M&B – May & Baker) e TiO₂P25_NPs, (óxido de titânio(IV) aerioxide P25, TiO₂ P25, Acros Organics).

2.1.1.2. Au_NPs

As NPs de ouro (Au_NPs) utilizadas encontravam-se previamente sintetizadas e disponíveis para utilização. Recorreu-se ao método verde de preparação de NPs de Au a partir de folhas de chá preto, descrito por Alegria *et al.* (Alegria *et al.*, 2018). Estas partículas de 10 nm, ao contrário das restantes, encontravam-se em suspensão numa solução aquosa de concentração de $1,7 \times 10^{-8}$ M.

2.1.1.3. ZnO_NPs

A síntese de NPs de óxido de zinco (ZnO_NPs) seguiu o método descrito por Soliman *et al.* (Soliman, Karmakar, *et al.*, 2020). Todo o procedimento foi feito à temperatura ambiente, iniciando com a dissolução de 0,59 g de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fisher Chemical) na quantidade mínima de água desionizada necessária, sob agitação constante. De seguida, adicionou-se gota a gota uma solução de NaOH (1 M) (NaOH, Panreac) com agitação constante.

Com a adição do hidróxido de sódio, a solução de nitrato de zinco passou de transparente a esbranquiçada (como se vê na Figura 2-1) e, quando o pH passou de 7 a 10, interrompeu-se a adição de NaOH pois a reação estava completa.

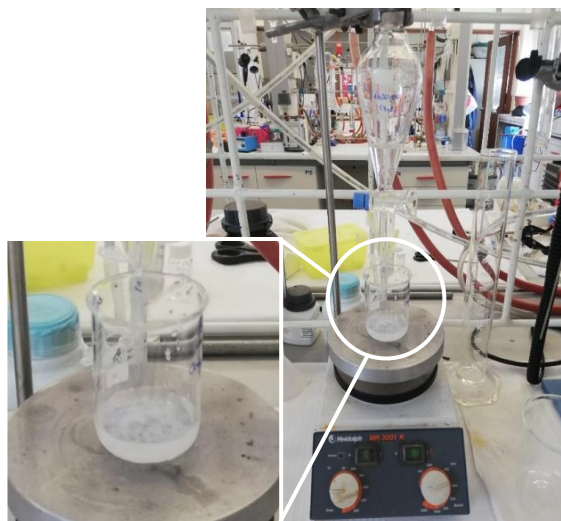


Figura 2-1. Adição de NaOH (1 M) à solução aquosa de nitrato de zinco e consequente formação de um precipitado branco.

Deixou-se a suspensão em repouso, de modo a depositar o precipitado branco, e fez-se, de seguida, uma filtração simples a fim de recolher as partículas formadas (Figura 2-2 a)). O precipitado foi lavado com água desionizada até pH neutro e deixado a secar na estufa durante a

noite, a 60 °C, onde ocorreu a formação de ZnO a partir de Zn(OH)₂. As NPs foram recolhidas e trituradas recorrendo a um almofariz e pilão até obtenção de um pó (Figura 2-2 b)).

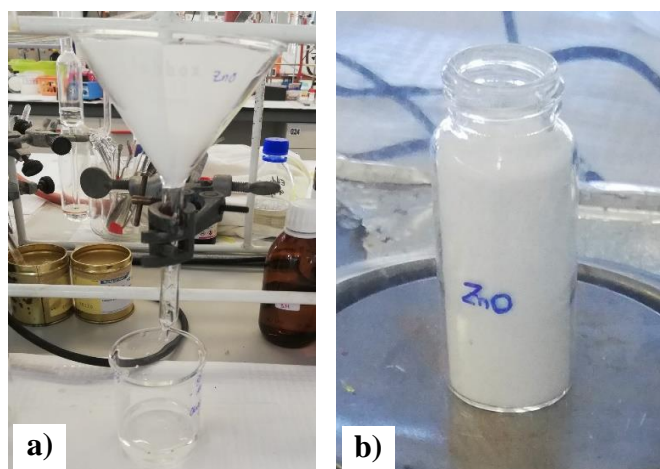


Figura 2-2. a) Filtração simples para recolher o precipitado branco formado (Zn(OH)₂); b) ZnO_NPs sintetizadas.

2.1.1.4. Au/ZnO_NPs

As NPs de ouro suportadas em óxido de zinco (Au/ZnO_NPs) tinham sido previamente sintetizadas pelo método descrito por Sampaio *et al.* (Sampaio *et al.*, 2016).

2.1.1.5. Fe₃O₄_NPs

A síntese das NPs de óxido de ferro (Fe₃O₄_NPs) baseou-se no método descrito por Stefanelli (Stefanelli, 2019). Primeiramente, introduziu-se 0,26 g de sulfato de ferro(II) heptahidratado (FeSO₄·7H₂O, Merck), 0,32 g de cloreto de ferro(III) anidro (FeCl₃, ≥ 98%, Merck) e 80 mL de água desionizada num balão de fundo redondo de 250 mL. Seguidamente, este foi colocado num banho de óleo com agitação e aquecimento a 50 °C. De seguida adicionou-se, gota a gota, uma solução de NaOH (1 M), tendo-se medido o pH da mistura reacional a cada 15-20 gotas (Figura 2-3).



Figura 2-3. Síntese de Fe_3O_4 _NPs.

A mistura reacional passou de cor de ferrugem (como se vê na Figura 2-3) para cor negra (Figura 2-4 a)), atribuindo-se esta mudança de cor à formação das nanopartículas quando adicionado o hidróxido de sódio. Ao atingir pH 10, a agitação e o aquecimento foram desligados, retirou-se a mistura reacional do banho de óleo e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente.

De seguida, passou-se ao isolamento das NPs formadas. Para tal, utilizou-se um íman para atrair as partículas magnéticas (Figura 2-4 b)) e removeu-se a solução sobrenadante. Lavou-se as NPs com água desionizada e repetiu-se o processo até pH neutro. Por fim, as Fe_3O_4 _NPs foram mantidas na estufa a 60 °C durante a noite, para secarem por completo. Com um almofariz e pilão, triturou-se o óxido de ferro até obtenção de um pó fino (Figura 2-4 c)).

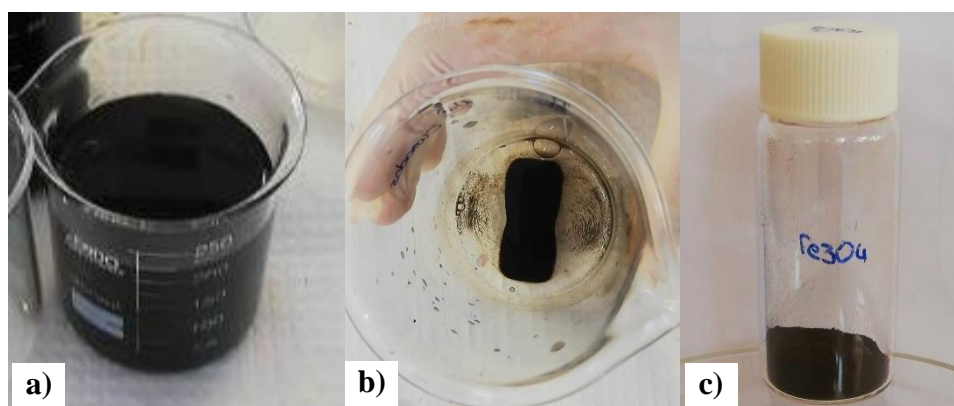


Figura 2-4. a) Formação das Fe_3O_4 _NPs após a adição de solução NaOH (1 M); b) Isolamento das NPs magnéticas com ajuda de um íman; c) Fe_3O_4 _NPs.

2.1.1.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ NPs

As NPs de óxido de ferro em *core-shell* com dióxido de titânio ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ NPs) foram sintetizadas segundo o método descrito por Stefanelli (Stefanelli, 2019).

Numa primeira fase, preparou-se uma montagem de condensação com refluxo onde se colocou um balão de fundo redondo de 500 mL num banho de óleo. Foram adicionados ao balão 100 mg de Fe_3O_4 NPs (preparadas de acordo com o procedimento descrito no tópico anterior), 250 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ absoluto $\geq 99,8\%$, Fisher Chemical) e 1 mL de tetraisopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ 98+%, Acros Organics). A mistura reacional foi mantida durante 10 min com agitação de 600 rpm e a 75 °C.

Após este período, adicionou-se 7 mL de etanol e 1 mL de água desionizada. Manteve-se a reação nas condições descritas acima durante 18 h. Ao fim deste tempo, removeu-se o balão do banho de óleo, deixando arrefecer até à temperatura ambiente.

O isolamento das NPs formadas, foi semelhante ao anterior, utilizando um ímã de modo a segurar as partículas enquanto o líquido sobrenadante era removido. Por fim, deixou-se as NPs do tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ NPs a secar na estufa a 60 °C durante a noite, e triturou-se as mesmas com um almofariz e pilão até à forma de pó (Figura 2-5).



Figura 2-5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ NPs.

2.1.1.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ NPs

A síntese das NPs de óxido de ferro em *core-shell* com óxido de zinco ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ NPs) baseou-se no método descrito por Huang *et al.* (Huang *et al.*, 2015). Num balão volumétrico de 50 mL adicionou-se 14 mg de Fe_3O_4 NPs (preparadas previamente segundo o procedimento

descrito em 2.1.1.5) e 20 mL de dietilenoglicol ($C_4H_{10}O_3$ >99,5%, Tokyo Chemical Industry). Colocou-se o balão no banho de ultrassons (Transsonic 660/H, Elma) durante 30 min, de modo a dispersar as NPs no solvente. Adicionou-se à mistura 50 mg de acetato de zinco ($C_4H_6O_4Zn$ anidro 99,9+%, Alfa Aesar), com agitação constante, durante 30 min. De seguida, colocou-se o balão num banho de óleo a 160 °C e deixou-se reagir durante 1h30.

Numa primeira instância, o precipitado foi recolhido por centrifugação (Hermle Z383 K) com uma velocidade de 11.130 rpm, durante 10 min (Figura 2-6 a)), utilizando os tubos da Figura 2-6 b). O precipitado foi lavado com etanol e água, três vezes cada, repetindo a centrifugação após cada lavagem e remoção do líquido sobrenadante. As partículas isoladas foram depois colocadas na estufa a 60 °C durante a noite, sendo depois trituradas com um almofariz e pilão até obter um pó.

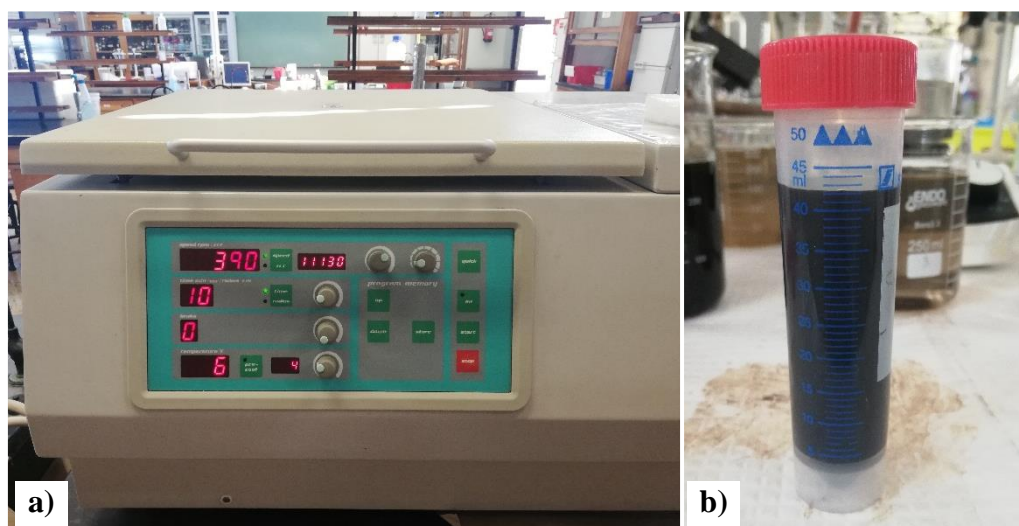


Figura 2-6. a) Especificações colocadas na centrifugadora; b) Tubos utilizados na centrifugação.

Este método teve um baixíssimo rendimento, apesar da rapidez do mesmo, pois o precipitado ficava colado às paredes do tubo depois de secar na estufa. Deste modo, procedeu-se ao isolamento das NPs pelo mesmo método usado nas partículas metálicas anteriores: com a ajuda de um íman segurou-se o precipitado na base do copo, removendo o líquido sobrenadante. A lavagem, a secagem e o trituramento das NPs formadas foram feitas do mesmo modo que no método da centrifugação, exceto que, após cada lavagem, a remoção do líquido sobrenadante era feito pelo método do íman. As NPs do tipo *core-shell* de $Fe_3O_4@ZnO$ _NPs formadas encontram-se na Figura 2-7.



Figura 2-7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ _NPs.

2.1.2. Caracterização das Nanopartículas

Algumas das NPs preparadas e adquiridas foram caracterizadas através de duas técnicas: a microscopia eletrónica de transmissão e a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

A morfologia da NPs de TiO_2 , TiO_2 P25, ZnO , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ foi estudada num microscópio de transmissão eletrónica TEM (*Transmission Electron Microscopy* – Microscopia Eletrónica de Transmissão) H-8100 Electron Microscope HITACHI (Figura 2-8), tendo as NPs sido previamente suspensas em etanol.



Figura 2-8. Equipamento TEM utilizado na caracterização das NPs (MicroLab, Instituto Superior Técnico, Lisboa).

As NPs TiO₂ P25, Fe₃O₄, Fe₃O₄@TiO₂ e Fe₃O₄@ZnO foram caracterizadas por FTIR-ATR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflection*). Esta caracterização fornece informações sobre a composição química, avaliando as vibrações das ligações químicas, permitindo identificar se ocorreu a síntese das NPs pretendidas, em especial para as NPs em *core-shell*. Esta análise foi feita num espectrofotômetro Cary 630 FTIR da Agilent Technologies, entre os 4.000 e os 400 cm⁻¹.

2.2. Membranas

Para estudar a eficácia dos processos híbridos na degradação dos PhACs, prepararam-se membranas de acetato de celulose incorporadas com NPs (descritas no capítulo 2.1). Todas as membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases descrito por Kunst & Sourirajan (Kunst & Sourirajan, 1974). Foi mantida a percentagem de acetato de celulose, formamida e acetona em todas as membranas preparadas, variando as NPs incorporadas e a sua quantidade na solução polimérica. Apenas foi feita a incorporação das TiO₂_NPs, TiO₂P25_NPs, ZnO_NPs e Fe₃O₄_NPs na matriz das membranas.

A caracterização das membranas preparadas foi feita através de ensaios de permeação e técnicas de caracterização estrutural, descritas neste capítulo. Para uma melhor compreensão, foi feito um resumo do funcionamento da instalação de ultrafiltração utilizada nos ensaios em permeação.

2.2.1. Preparação das Membranas

Foram preparadas diferentes soluções poliméricas com as composições apresentadas na Tabela 2-1. As condições de preparação das membranas estão resumidas na Tabela 2-2. De modo a facilitar a identificação das membranas, estas foram designadas com diferentes códigos. A membrana mais simples, ou seja, sem incorporação de NPs, designou-se por CA 22, pois é uma membrana de acetato de celulose (CA – do inglês *Cellulose Acetate*) e com 22% de formamida na solução polimérica que lhe deu origem. As membranas com incorporação de partículas metálicas na matriz mantiveram a mesma lógica na nomenclatura, pois a composição das soluções poliméricas em termos percentuais é a mesma. Assim, a identificação das restantes membranas provém do nome das NPs incorporadas e da percentagem das mesmas na solução polimérica.

Tabela 2-1. Composições das soluções poliméricas preparadas.

Membrana	CA 22	CA 22					
		TiO ₂		TiO ₂ P25	ZnO		Fe ₃ O ₄
		0,5	5	0,5	0,5	5	0,5
Solução Polimérica (wt%)							
Acetato de Celulose	17,00	16,92	16,19	16,92	16,92	16,19	16,92
Formamida	22,00	21,89	20,95	21,89	21,89	20,95	21,89
Acetona	61,00	60,70	58,10	60,70	60,70	58,10	60,70
Nanopartículas (wt%)							
TiO ₂ _NPs		0,49	4,76				
TiO ₂ P25_NPs				0,49			
ZnO_NPs					0,49	4,76	
Fe ₃ O ₄ _NPs							0,49

Tabela 2-2. Condições de preparação das membranas.

Condições de Preparação das Membranas	
Temperatura das soluções poliméricas (°C)	20 – 25
Temperatura ambiente (°C)	20 – 25
Tempo de evaporação do solvente (min)	0,5
Temperatura do banho de coagulação (°C)	0 – 4
Tempo de coagulação médio (h)	1 – 2

Começando pela solução polimérica CA 22, esta foi preparada num recipiente fechado (Figura 2-9 a)). Começou por se colocar o acetato de celulose ($MM \approx 30.000$ g/mol, Sigma-Aldrich), seguido da formamida (CH_3NO , Scharlau) e, por fim, a acetona (CH_3COCH_3 , $\geq 99,8\%$, Carlo Erba Reagents), nas proporções apresentadas na Tabela 2-1. Depois de preparada a solução, o recipiente foi fechado e selado com parafilm e fita-cola para evitar evaporação dos solventes. Agitou-se o seu conteúdo, de modo a evitar acumulação de acetato de celulose no fundo do recipiente, e, por fim, colocou-se o mesmo num agitador mecânico (IKA Labortechnik, KS 125 basic) devidamente balanceado, a 700 rpm, durante 24 h e à temperatura ambiente, de modo a obter uma solução homogénea (Figura 2-9 b)).

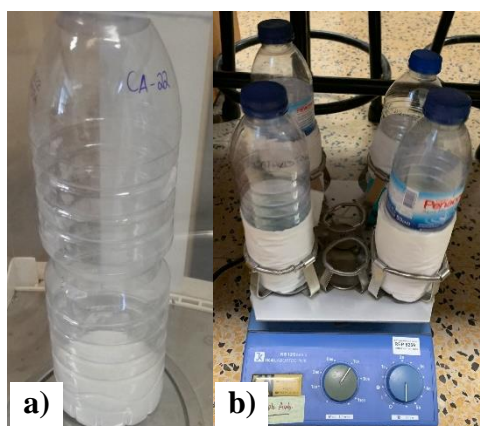


Figura 2-9. a) Solução polimérica CA 22 num recipiente devidamente fechado; b) Várias soluções poliméricas num agitador para homogeneização das mesmas.

As restantes soluções poliméricas foram preparadas da mesma forma, excetuando o facto de as NPs serem introduzidas depois do acetato de celulose e antes da formamida, nas proporções apresentadas na Tabela 2-1.

Preparadas as soluções poliméricas, passou-se à preparação das membranas através do método de inversão de fases.

Antes de iniciar a preparação das membranas, a placa de vidro e a faca foram lavadas, limpas com acetona e secas. A faca, com um canal de 0,25 mm de altura, foi colocada sobre uma das extremidades da placa de vidro, estando esse canal voltado para baixo. (Figura 2-10).



Figura 2-10. Faca colocada na extremidade da placa de vidro, pronta para iniciar a preparação das membranas.

Introduziu-se a solução polimérica no interior da faca, e puxou-se a mesma fazendo-a deslizar ao longo do vidro, formando um filme (Figura 2-11).

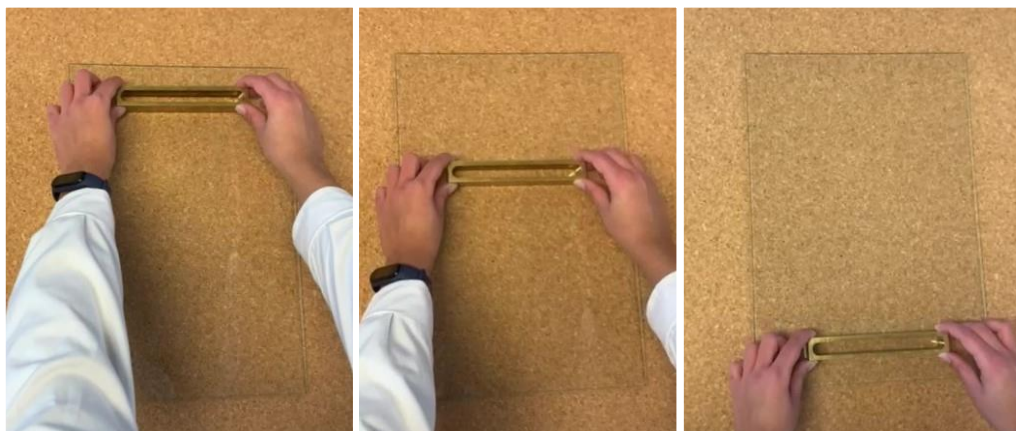


Figura 2-11. Processo de síntese de membranas pelo método de inversão de fases, deslizando a faca ao longo do vidro.

Esperou-se 30 s desde o momento em que se levantou a faca do vidro, sendo este o tempo de evaporação do solvente. Ao fim dos 30 s, a placa de vidro com o filme foi colocada num banho de coagulação constituído por água desionizada e gelo, que se encontrava entre 0 e 4 °C (Figura 2-12).



Figura 2-12. Banho de coagulação para formação das membranas, constituído por água desionizada e gelo.

Quando o filme começou a descolar do vidro, marcou-se a camada ativa (a camada exposta ao ar), retirou-se a membrana formada, lentamente para não a danificar, colocou-se a mesma dentro de uma caixa com água desionizada e guardou-se no frigorífico.

2.2.2. Ensaio de Permeação das Membranas

Os ensaios de permeação e de degradação foram realizados numa instalação de fluxo tangencial, utilizando as membranas de ultrafiltração preparadas. Esta instalação é constituída por um tanque de alimentação (Figura 2-13 (1)), uma bomba peristáltica (FLUID-O-TECH, Rotoflow) (Figura 2-13 e Figura 2-14 (2)), dois manómetros (Figura 2-14 e Figura 2-15 a) (5)), um medidor de caudal (Figura 2-13, Figura 2-14 e Figura 2-15 b) (4)) e duas células de permeação em série (Figura 2-13, Figura 2-14 e Figura 2-15 a) (3)) onde são colocadas duas membranas, cada uma com uma área de $148,8 \text{ cm}^2$, correspondendo a uma área total de $297,7 \text{ cm}^2$.

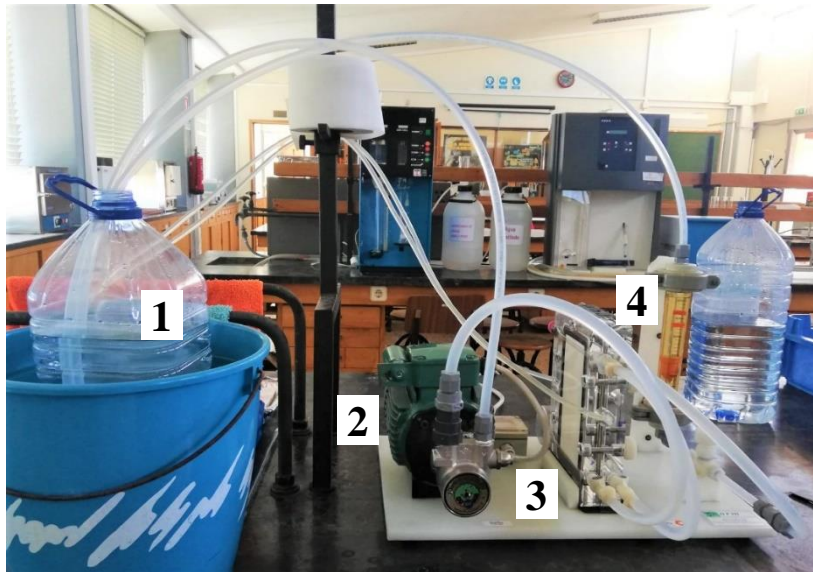


Figura 2-13. Instalação de membranas de ultrafiltração completa (Laboratório de Ambiente, ISEL, Lisboa).

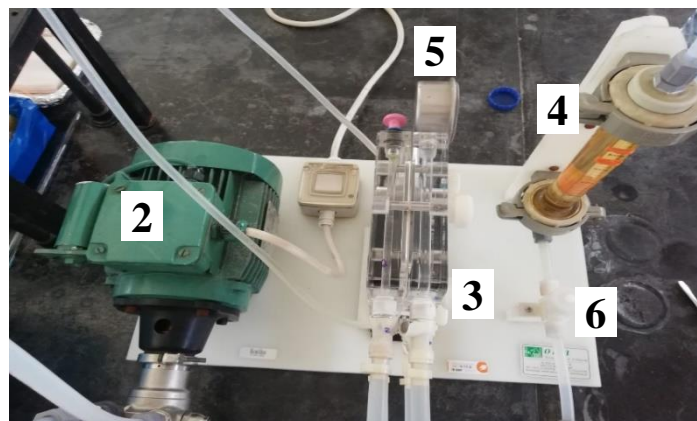


Figura 2-14. Instalação de membranas de ultrafiltração (vista topo) (Laboratório de Ambiente, ISEL, Lisboa).

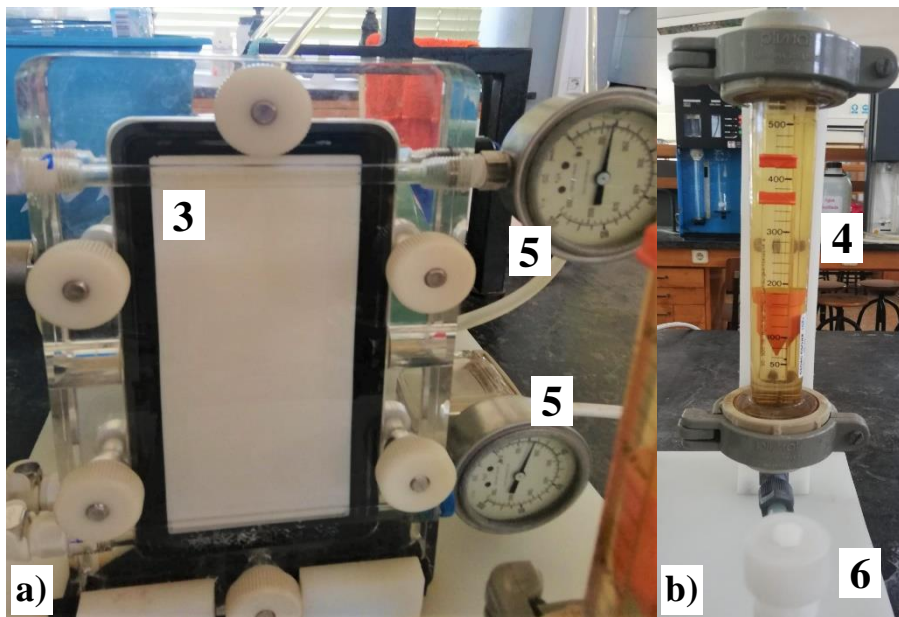


Figura 2-15. a) Célula de permeação e b) medidor de caudal da instalação de membranas de ultrafiltração (Laboratório de Ambiente, ISEL, Lisboa).

O caudal e a pressão são controlados por uma válvula à saída da instalação (Figura 2-14 e Figura 2-15 b) (6)) e pela válvula que controla a velocidade da bomba. O caudal é diretamente lido no medidor de caudal e a pressão é monitorizada pelos manómetros, sendo o valor real de pressão a média das duas leituras.

As membranas são colocadas nas células de permeação juntamente com um papel de filtro, que é disposto entre o suporte e a camada porosa da membrana, ficando a camada ativa da mesma em contacto com a alimentação. Molha-se o filtro e a membrana com água desionizada e fecha-se a célula de permeação. Este processo é feito em duplicado pois nesta instalação são usadas 2 membranas. Por fim, a célula é fechada e volta-se a colocar na instalação.

Para ligar a instalação é necessário garantir que as válvulas de controlo de caudal e da velocidade da bomba estão completamente abertas, de modo a evitar pressão no sistema. Liga-se a bomba e ajustam-se as válvulas de modo a obter um caudal de 180 L/h (utilizado em todos os ensaios efetuados) e a pressão desejada.

Para todas as membranas estudadas na instalação de ultrafiltração, foram feitos ensaios de caracterização em termos de permeação à água pura, permeação a sais e permeação a solutos orgânicos de referência, antes de dar início aos ensaios de degradação das soluções de PhACs.

Depois de serem colocadas na instalação, as membranas foram sujeitas a uma pressão de 3 bar e 180 L/h durante 2 h, para compactação das mesmas.

2.2.2.1. Permeabilidade Hidráulica

Depois da compactação das membranas, os primeiros ensaios realizados consistiram na determinação do fluxo à água pura, que mais tarde permitiu calcular a permeabilidade hidráulica através do declive obtido pela regressão linear entre o fluxo e a pressão transmembranar. Os ensaios foram realizados para 5 pressões: 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 bar. Depois de ajustada a pressão e de definir o caudal de trabalho (180 L/h), deixou-se estabilizar durante 15 min, seguindo-se a recolha de 3 amostras de permeado, medindo o tempo de recolha, a temperatura das amostras e quantificando a massa de permeado recolhida.

Os ensaios foram realizados em recirculação total, isto é, com o concentrado e o permeado a voltarem para o tanque de alimentação, exceto no momento de recolha do permeado. Para além disso, o tanque de alimentação encontrava-se num banho de água para tentar manter a temperatura constante, onde era adicionado gelo consoante a necessidade de diminuir a temperatura da alimentação (Figura 2-13).

2.2.2.2. Rejeição aos Sais

Os ensaios de rejeição aos sais permitem avaliar a capacidade da membrana reter sais mono e bivalentes. Para tal, utilizaram-se soluções de NaCl (NaCl, Merck) e Na₂SO₄ (Na₂SO₄, Laboratórios Barral), com uma concentração de 600 ppm.

A concentração dos sais foi determinada através da medição da condutividade das soluções, utilizando um condutivímetro (Multi 340i, WTW). Para fazer a reta de calibração Condutividade vs. Concentração, prepararam-se soluções de 200, 400, 600 e 800 ppm de cada um dos sais, e mediu-se a condutividade de cada uma delas.

A instalação de ultrafiltração encontrava-se em modo de recirculação total e com o tanque de alimentação termostaticado. Depois de medida a condutividade da solução inicial (600 ppm – condutividade da alimentação inicial) e de colocar a mesma no tanque de alimentação, definiu-se um caudal de 180 L/h e uma pressão de 1 bar e deixou-se estabilizar durante 15 minutos. Ao fim deste tempo voltou-se a medir a condutividade da alimentação, que corresponde à condutividade da alimentação real. É necessário fazer este passo pois a instalação tem um “volume morto” no

seu interior, que vai diluir ligeiramente a solução inicial. De seguida, iniciaram-se os ensaios que consistiram na recolha de 3 amostras de permeado, medindo o tempo de recolha, a temperatura da solução e quantificando a massa de permeado e a sua condutividade.

2.2.2.3. Rejeição aos Solutos Orgânicos

Os ensaios de rejeição aos solutos orgânicos de referência têm como finalidade a determinação do limite de exclusão molecular (MWCO – do inglês *Molecular Weight Cut-Off*) da membrana e foram realizados utilizando soluções de polietilenoglicóis (PEGs) de diferentes pesos moleculares: 1.000, 3.000, 6.000, 10.000 ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, Merck), 20.000 ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, Fluka) e 35.000 Da ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, Merck); e um Dextran T70 de 70.000 Da ($[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$, Pharmacia), com 600 ppm de concentração.

A concentração dos solutos foi determinada através da medição do índice de refração das soluções, utilizando um equipamento de HPLC-IR (LC-2000 Plus series HPLC, RI-2031 Plus, Jasco), apenas com uma pré-coluna funcionando como “ligação direta”, e utilizando apenas o medidor do índice de refração do equipamento. Foi necessário fazer uma reta de calibração para cada um dos solutos estudados, com as concentrações de 80, 200, 400, 600 e 800 ppm.

Tal como nos ensaios anteriores, a instalação de ultrafiltração encontrava-se a funcionar em modo de recirculação total e com o tanque de alimentação termostaticado. Depois de recolhida uma amostra da alimentação inicial, definiu-se um caudal de 180 L/h e uma pressão de 1 bar e deixou-se estabilizar durante 15 minutos. Ao fim deste tempo voltou-se a recolher uma amostra da alimentação, que, tal como anteriormente, corresponde à alimentação real. De seguida, iniciaram-se os ensaios que consistiram na recolha de 3 amostras de permeado, medição da temperatura da solução e quantificação da massa de permeado. As amostras de permeado foram analisadas posteriormente no HPLC-IR.

2.2.3. Caracterização Estrutural das Membranas

2.2.3.1. SEM

A caracterização estrutural das membranas foi feita por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscopy*), com o equipamento Scanning Electron Microscope HITACHI S-2400 BRUKER (Figura 2-16) disponível no MicroLab/Instituto Superior Técnico.

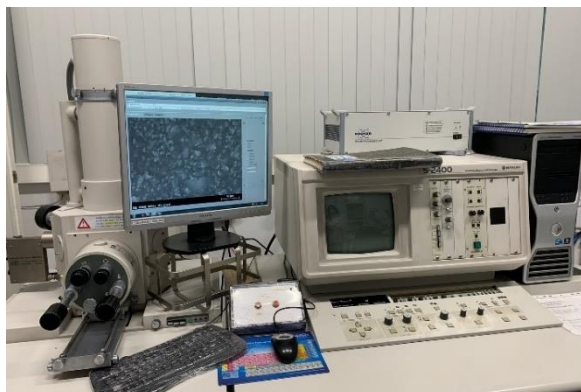


Figura 2-16. Equipamento SEM utilizado na caracterização das membranas (MicroLab, Instituto Superior Técnico, Lisboa).

Esta técnica de caracterização, complementada pela análise elementar EDS (Especroscopia de raios X por Dispersão de Energia – do inglês *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), permite verificar a incorporação das NPs metálicas na membrana, a estrutura e a assimetria da mesma.

Antes de observadas as membranas secas foram cortadas com nitrogénio líquido, de modo a obter um corte limpo e consistente, revestidas com uma camada fina de ouro e colocadas em placas de latão com fita adesiva de dupla face. Foram feitas análises à camada ativa, à camada porosa e à *cross-section*. Esta última consiste no corte transversal da membrana, e permite identificar a assimetria da mesma.

Para poderem ser analisadas por SEM mantendo a integridade estrutural das membranas, estas foram secas pelo método de substituição de solventes, descrito por Lui *et al.* (Lui *et al.*, 1988). Este método consiste na troca lenta dos solventes onde a membrana está imersa, evitando que os mesmos evaporem antes de terminar o último passo da secagem.

Começou por se cortar quadrados, com cerca de 2 cm de lado, de cada uma das membranas a analisar. Estes quadrados foram mantidos separadamente em frascos vedados (como o da Figura 2-17), devidamente identificados, com a camada ativa voltada para cima e bem imersos no solvente.



Figura 2-17. Frasco utilizado na secagem das membranas para análise em SEM.

Como as membranas estavam guardadas em água desionizada, o Dia 1 de secagem corresponde ao primeiro solvente: uma mistura de 25% (v/v) de isopropanol ($C_3H_8O \geq 99,8\%$, Honeywell) e 75% (v/v) de água. Para trocar o solvente segura-se a membrana com uma pinça, tendo o cuidado de não voltar a membrana (mantendo a camada ativa para cima), verte-se o solvente existente e enche-se com o novo solvente. Verifica-se se a membrana está completamente imersa e se não está colada ao fundo do copo, garantido que o solvente atinge todas as faces da membrana de igual forma. Fecha-se o frasco e coloca-se parafilm para vedar qualquer possível fuga, evitando a evaporação do solvente. O frasco com a membrana, devidamente selado e identificado é guardado num local fresco, e aguardam-se 24 h até nova troca de solvente.

Ao longo de 4 dias vai-se diminuindo a proporção de água e aumentando a de isopropanol, sendo que ao 5º dia é introduzido um novo solvente. Neste dia de secagem, a mistura de solventes é constituída por 75% (v/v) de isopropanol e 25% (v/v) de n-hexano (C_6H_{14} , Carlo Erba Reagents).

A troca dos solventes é feita durante 8 dias, estando a proporção e as quantidades de solventes usadas em cada dia apresentadas na Tabela 2-3. O importante é garantir que a membrana não fica sem solvente durante este processo, isto é, evitando ao máximo a evaporação do solvente no tempo entre trocas de solvente.

Tabela 2-3. Proporção e volume de solvente utilizado na secagem das membranas por troca de solventes para análise em SEM.

Dia	Água (% v/v)	Isopropanol (% v/v)	n-Hexano (% v/v)
1	75	25	0
2	50	50	0
3	25	75	0
4	0	100	0
5	0	75	25
6	0	50	50
7	0	25	75
8	0	0	100

No final do 8º dia, depois da membrana estar 24 h com 100% (v/v) de n-hexano, a mesma é retirada do frasco com cuidado, de modo a manter a camada ativa sempre voltada para cima. Esta é colocada num vidro de relógio devidamente limpo e identificado, e é guardada num exsiccador. Depois de totalmente secas, é importante voltar a marcar a camada ativa (face voltada para cima) para a análise SEM.

2.2.3.2. Determinação do Teor de Água nas Membranas

A determinação do teor de água nas membranas seguiu o procedimento descrito por Malaisamy *et al.* (Malaisamy *et al.*, 2002). Para isso foi cortada uma amostra de cada membrana, que se encontrava imersa em água, retirou-se o excesso de água da superfície com um papel suave e pesou-se. As amostras foram colocadas na estufa a 40 °C durante 8 dias, sendo novamente pesadas ao fim deste tempo. As amostras foram mantidas na estufa até peso constante.

2.3. Ensaio de Degradação

Como foi dito anteriormente, foram realizados ensaios de degradação de corantes e de PhACs. As condições experimentais em que estes ensaios foram realizados variaram em termos de catalisadores utilizados e condições reacionais.

Na degradação de corantes, estão descritos os diferentes ensaios preliminares realizados para o alaranjado de metilo (LM) e para o azul de metileno (AM), utilizando como catalisador NPs de ZnO, Au e Au/ZnO em suspensão.

Para otimização das condições de degradação dos PhACs, foram feitos ensaios preliminares utilizando o DCF. Nos ensaios de degradação dos PhACs utilizaram-se NPs em suspensão (TiO_2 , TiO_2 P25, ZnO , Au/ZnO , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}$), membranas incorporadas com catalisador (TiO_2 , TiO_2 P25, ZnO e Fe_3O_4 ,) em suspensão e em permeação.

2.3.1. Degradação de Corantes

No início desta tese, considerou-se importante ganhar método de trabalho com algo semelhante ao que se iria realizar para o desenvolvimento do tema. Começou então por se fazer ensaios de degradação com corantes. Existem muitos estudos feitos sobre este assunto, portanto é algo bastante conhecido, para além de ter uma componente visual que motiva quem está a trabalhar a primeira vez em degradações, pois a cor da solução fica mais fraca quando o corante se degrada, permitindo avaliar qualitativamente a degradação, de uma forma visual.

Foram feitos diferentes estudos de degradação, estudando diferentes condições, como a acidez do meio, o catalisador estudado, a luz utilizada e o corante degradado. Estas diferentes condições podem ser divididas em: degradação de alaranjado de metilo em meio ácido com Au_NPs , degradação de LM e azul de metileno com NPs em suspensão e degradação de LM com NPs em suspensão (a diferentes condições que nos ensaios anteriores). As NPs estudadas neste capítulo foram as NPs de Au , Au/ZnO e ZnO .

2.3.1.1. Degradação de Alaranjado de Metilo com Au_NPs

O estudo da degradação de alaranjado de metilo em meio ácido (LMA) com Au_NPs (em solução aquosa com uma concentração de $1,7 \times 10^{-8}$ M) avaliou 6 condições reacionais diferentes. A mistura reacional era constituída por 20 mL de uma solução de alaranjado de metilo ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, Labkem) com 20 mg/L de concentração e com pH 2 (recorrendo a uma solução de HCl (0,1 M)). A solução oxidante utilizada foi uma solução de H_2O_2 com concentração 0,1 M, preparada a partir de uma solução de peróxido de hidrogénio 30% (H_2O_2 , 30%, Carlo Erba Reagents). Todos os ensaios foram realizados com uma agitação constante de 500 rpm. Estudou-se o comportamento de duas luzes: uma lâmpada UV com um comprimento de onda fixo de 410 nm e uma luz de 125 W com um varrimento do espectro do visível (HPR Reflector UV 125 W, Philips). As amostras recolhidas no início e no fim da reação foram analisadas por espectroscopia UV-Vis (Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer, Agilent Technologies) na gama 300-700 nm.

As condições reacionais encontram-se resumidas na Tabela 2-4 e a montagem utilizada encontra-se na Figura 2-18.

Tabela 2-4. Condições estudadas nos ensaios de degradação de alaranjado de metilo em meio ácido, na presença de Au_NPs.

Ensaio	Tempo (h)	Irradiação	Oxidante (μL)	Volume NP (mL)
LMA Au_NPs 1	2	Luz 410 nm	30,6	1
LMA Au_NPs 2		Luz Visível 125 W	30,6	1
LMA Au_NPs 3			0,0	1
LMA Au_NPs 4	30,6		1	
LMA Au_NPs 5	30,6		2	
LMA Au_NPs 6	4		61,2	1

Condições Reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), pH = 2, oxidante H_2O_2 (0,1 M), Au_NPs ($1,7 \times 10^{-8}$ M), 500 rpm.



Figura 2-18. Montagem dos ensaios de degradação do alaranjado de metilo com Au_NPs.

2.3.1.2. Degradação de Corantes com NPs em suspensão

Selecionaram-se as condições ótimas reacionais dos ensaios anteriores (condições do ensaio LMA Au_NPs 6) e prosseguiu-se com os estudos de degradação de corantes com NPs em suspensão. Realizaram-se estudos com o alaranjado de metilo em meio ácido (LMA) e em meio neutro (LMN) e com o azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) em meio ácido (AMA) e em meio neutro (AMN). A alteração do pH foi feita recorrendo a uma solução de HCl (0,1 M).

Para ambos os corantes, a mistura reacional era constituída por 20 mL de solução de corante (20 mg/L), 61,2 μL de H_2O_2 (0,1 M) e 2 mg de catalisador (1 mL no caso da solução de Au_NPs). A mistura foi exposta à luz de 125 W durante 4 h com uma agitação constante de 500 rpm (montagem semelhante à utilizada na degradação do LM com Au_NPs – Figura 2-18). Os ensaios foram feitos com as NPs de Au/ZnO, Au e ZnO como catalisador, tendo sido feito um ensaio sem nanopartículas. Foram recolhidas amostras no início e no fim da reação, e foram analisadas por espectroscopia UV-Vis na gama 300-700 nm.

2.3.1.3. Degradação de Alaranjado de Metilo com NPs em Suspensão

Para estudar a fotodegradação do LM, realizaram-se ensaios com 20 mL da solução mãe de alaranjado de metilo (20 mg/L), 2 mg de catalisador (1 mL no caso das Au_NPs, que estão em solução) e 30,6 μL de H_2O_2 (0,1 M), que corresponde a uma razão molar substrato/oxidante/catalisador de 1:2,5:5. Foi utilizado um banho de água, para evitar o aquecimento excessivo da mistura reacional provocado pela lâmpada, uma agitação constante de 500 rpm e uma temperatura de ensaio entre 20-30 °C (Figura 2-19). Em todos os ensaios, as misturas reacionais foram mantidas durante 30 min no escuro, na ausência de oxidante, de modo a garantir a adsorção do corante pelo catalisador, e garantir que a redução da concentração do LM não corresponde à adsorção, mas sim à degradação do mesmo (Dai et al., 2007). Depois deste período inicial, a mistura foi sujeita à ação da luz de 125 W durante 2 h, tendo sido recolhidas amostras ao fim dos 30 min no escuro e 30, 60 e 120 min sob ação da luz. As amostras recolhidas foram centrifugadas (7.000 rpm mini centrifuge, TAL-DL 7K, BIOENDO) durante 10 min e analisadas por espectroscopia UV-Vis na gama 300-700 nm.



Figura 2-19. Ensaio de degradação fotocatalítica do alaranjado de metilo sob a lâmpada de 125 W.

Para estudar a influência do catalisador, variou-se a razão molar de substrato/catalisador para 1:10, correspondendo à adição de 4 mg de catalisador (2 mL para as Au_NPs) na solução, mantendo a quantidade de oxidante adicionado. Variou-se também o tipo de catalisador, tendo-se efetuado ensaios com Au/ZnO_NPs, ZnO_NPs e Au_NPs.

De modo a analisar a influência do oxidante, variou-se a razão substrato/oxidante para 1:5, correspondendo à adição de 61,2 μL de H_2O_2 (0,1 M) na mistura reacional. Testou-se também a performance do catalisador sem a presença de oxidante.

Por fim, foram realizados testes sem a adição de catalisador para verificar se a sua presença é fundamental na degradação do alaranjado de metilo, adicionando apenas 30,6 μL de H_2O_2 (0,1 M) na solução de LM. Nestes ensaios também se variou a razão molar substrato/oxidante para 1:5 (adicionando 61,2 μL de H_2O_2 (0,1 M)) e não se adicionou oxidante, para testar a degradação do AM apenas com a luz.

Todos os ensaios descritos foram realizados para valores de pH 6,5 e 2,5. A mistura reacional em meio ácido foi preparada através da adição de HCl (0,01 M). Estudou-se também, para pH 9,7, reações com uma razão substrato/oxidante/catalisador de 1:2,5:5 para as NPs de Au/ZnO, Au, ZnO e sem catalisador. A alteração do pH foi conseguida através da adição de uma solução NaOH (0,05 M).

De modo a facilitar, na Tabela 2-5 e na Tabela 2-6 estão resumidas as condições reacionais estudadas.

Tabela 2-5. Condições reacionais estudadas nos ensaios de degradação de alaranjado de metilo com nanopartículas em suspensão.

Nome	pH	Catalisador	Razão Molar substrato/catalisador	Razão Molar substrato/oxidante
LM 1	6,5	-	-	1:0
LM 2				1:2,5
LM 3				1:5
LM 4		ZnO_NPs	1:5	1:0
LM 5				1:2,5
LM 6				1:5
LM 7				1:10
LM 8		Au/ZnO_NPs	1:5	1:0
LM 9				1:2,5
LM 10				1:5
LM 11				1:10
LM 12		Au_NPs	1:5	1:0
LM 13				1:2,5
LM 14				1:5
LM 15				1:10

Tabela 2-6. Condições reacionais estudadas nos ensaios de degradação de alaranjado de metilo com nanopartículas em suspensão. (Continuação)

Nome	pH	Catalisador	Razão Molar substrato/catalisador	Razão Molar substrato/oxidante
LM 16	2,5	-	-	1:0
LM 17				1:2,5
LM 18				1:5
LM 19		ZnO_NPs	1:5	1:0
LM 20				1:2,5
LM 21				1:5
LM 22			1:10	1:2,5
LM 23		Au/ZnO_NPs	1:5	1:0
LM 24				1:2,5
LM 25				1:5
LM 26			1:10	1:2,5
LM 27		Au_NPs	1:5	1:0
LM 28				1:2,5
LM 29				1:5
LM 30			1:10	1:2,5
LM 31	9,7	-	-	1:2,5
LM 32		ZnO_NPs	1:5	1:2,5
LM 33		Au/ZnO_NPs	1:5	1:2,5
LM 34		Au_NPs	1:5	1:2,5

Condições Reacionais (Tabela 2-5 e Tabela 2-6): 20 mL de AM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água, H₂O₂ (0,1 M) como oxidante, Au_NPs com concentração de $1,7 \times 10^{-8}$ M e temperatura entre 20 e 30 °C.

2.3.2. Degradação de PhACs

Ao longo do desenvolvimento do trabalho foram realizados diversos ensaios de degradação de PhACs que seguiram procedimentos diferentes. Estes podem ser divididos em ensaios de degradação com NPs em suspensão e com membranas em suspensão e em permeação.

2.3.2.1. NPs em Suspensão

Os ensaios de degradação de PhACs com NPs em suspensão foram efetuados para observar o comportamento de cada catalisador e selecionar as condições reacionais ótimas a exportar para os restantes ensaios de degradação de PhACs. Como tal, foram efetuados diversos estudos prévios com o DCF, que se encontram descritos neste capítulo.

Assim, prepararam-se 500 mL de solução aquosa de 40 mg/L de cada PhAC: DCF (Diclofenac Sodium Salt, $C_{14}H_{10}C_{12}NNaO_2$, Alfa Aesar), PCM (Acetaminophen, $C_8H_9NO_2$, A5.000, Sigma), e IBP (Ibuprofen, $C_{13}H_{18}O_2$, > 98%, Tokyo Chemical Industry). As soluções foram guardadas no escuro.

∴ Ensaios Prévios com DCF

Neste tópico serão descritos os ensaios realizados para determinar as condições a utilizar na degradação de PhACs, recorrendo a diversos estudos prévios com o DCF. Aqui apenas estão apresentadas as condições reacionais, estando a descrição do que foi concluído no capítulo 3.3.2.1. Todos os ensaios foram realizados com 20 mL de uma solução de DCF, tendo-se utilizado diferentes concentrações em cada ensaio. A mistura era mantida no escuro durante 30 min, num banho de água, com uma agitação constante de 500 rpm e uma temperatura de ensaio entre os 20-30 °C. A mistura reacional era irradiada com a luz de 125 W a 25 cm de distância durante o tempo de reação, que variou para cada ensaio deste capítulo. As amostras recolhidas foram analisadas por espectroscopia UV-Vis na gama 190-350 nm.

O primeiro ensaio de degradação do DCF foi feito para uma solução de 2 ppm. Pela dificuldade da pesagem de 0,04 mg de substrato, preparou-se 10 mL de uma solução stock com 100 ppm, a partir da qual se preparou a solução de DCF com a concentração desejada. Foram realizados ensaios com 20 mL da solução de DCF (2 ppm), 25,65 μ L de H_2O_2 (30%) e 2 mg de catalisador, tendo sido testadas Au/ZnO_NPs, ZnO_NPs, TiO_2 _NPs e Au_NPs (1 mL no caso das Au_NPs, que estão em solução). Os ensaios de degradação tiveram a duração de 1 h, tendo sido recolhidas amostras no tempo 0 e ao fim de 1 h.

O segundo ensaio foi feito apenas com oxidante, tendo sido adicionados os 57,6 μ L de H_2O_2 (30%), numa solução de 20 mL de DCF (40 mg/L). O ensaio teve a duração de 1 h sob a incidência da lâmpada de 125 W. No fim do ensaio, foi medido o UV-Vis da solução. Nas mesmas condições, alterou-se a quantidade de oxidante para 28,8 e 14,4 μ L de H_2O_2 (30%). Realizou-se também um ensaio com 5 mg de TiO_2 _NPs e 57,6 μ L de oxidante, nas condições descritas anteriormente.

Testou-se também a degradação de uma solução de DCF com 40 mg/L, com recurso a 8 mg de TiO_2 _NPs como catalisador e 24 μ L de H_2O_2 (30%) como oxidante, deixou-se a reação decorrer durante 2 h.

∴ Degradação de PhACs

Os primeiros ensaios de degradação realizados aos PhACs foram com recurso a NPs em suspensão, permitindo avaliar quais os melhores catalisadores a transpor para os ensaios de degradação com membranas.

Em primeiro lugar, estudou-se o comportamento dos PhACs no escuro, para verificar que não ocorria degradação dos mesmos ao longo do tempo. Este passo foi importante para verificar a sua estabilidade e para garantir que as soluções mãe de PhACs (referidas anteriormente) não se iriam degradar enquanto guardadas no escuro. A mistura reacional era composta apenas por 20 mL de solução mãe de cada fármaco (DCF, PCM ou IBP), com 40 mg/L. A mistura foi mantida no escuro, com uma agitação constante de 500 rpm, durante 6 h. Foram recolhidas amostras ao fim de 1, 2 e 6 h, e foram analisadas por espectroscopia UV-Vis na gama 190-350 nm.

De seguida, decidiu-se avaliar como a luz presente no laboratório (considerada como “luz normal”) afetaria a concentração de cada fármaco. Para tal, foram realizados dois estudos: um sem catalisador e outro com 32 mg de TiO₂_NPs. Tal como anteriormente, a reação demorou 6 h, tendo sido retiradas amostras ao fim de 1, 2 e 6 h. Manteve-se uma agitação constante de 500 rpm, enquanto a mistura estava exposta apenas à luz presente no laboratório. As amostras do ensaio com catalisador foram centrifugadas antes de serem analisadas por espectroscopia UV-Vis.

Finalmente deu-se início aos ensaios de degradação com uma luz de 125 W, que se encontrava a 25 cm de distância da mistura reacional. Primeiro avaliou-se o efeito da luz nos fármacos, sem recurso a catalisador, com e sem bloqueador. O ensaio com o bloqueador (vidro de relógio) permite avaliar se o vidro funciona ou não como filtro de alguns comprimentos de onda, afetando o modo como a luz influencia a degradação. Foi necessário avaliar este aspeto porque as degradações iriam ocorrer, posteriormente, numa instalação de ultrafiltração com acrílico, que poderia afetar os resultados. Ambos se realizaram apenas com 20 mL de solução mãe de fármaco (40 mg/L) em banho de água (para evitar o aquecimento excessivo da mistura reacional, provocado pela lâmpada), agitação constante de 500 rpm e uma temperatura entre 20-30 °C. A reação decorreu durante 6 h, depois da mistura reacional estar 30 min no escuro, tendo sido recolhidas amostras ao fim de 1, 2 e 6 h, e analisadas por espectroscopia UV-Vis.

Por fim, os ensaios com catalisador foram feitos sob a lâmpada de 125 W durante 6 h, depois de 30 min no escuro para estabelecer um equilíbrio de adsorção e garantir que a diminuição da concentração se deve apenas à degradação do PhAC. As misturas reacionais, com 20 mL de solução mãe de fármaco (40 mg/L), foram mantidas em banho de água para evitar o aquecimento

excessivo da mistura reacional, provocado pela lâmpada, e agitação constante de 500 rpm (montagem semelhante à utilizada na degradação do LM com NPs em suspensão - Figura 2-19). Foram recolhidas amostras ao fim de 1, 2 e 6 h, que foram centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis. Realizaram-se ensaios com 8 e 32 mg de TiO_2 e 16 mg de cada catalisador estudado (TiO_2 _NPs, TiO_2 P25_NPs, ZnO _NPs, Au/ZnO _NPs, Fe_3O_4 _NPs, Fe_3O_4 @ TiO_2 _NPs e Fe_3O_4 @ ZnO _NPs). Foi também realizado um ensaio com 16 mg de TiO_2 P25_NPs com bloqueador, onde a diferença esteve na colocação de um vidro de relógio sob o copo onde ocorreu a reação.

Para melhor compreensão, as condições reacionais estudadas estão descritas na tabela abaixo.

Tabela 2-7. Condições estudadas na degradação de PhACs com NPs em suspensão.

Ensaio	Irradiação	Bloqueador	Catalisador	Massa Catalisador (mg)
PhACs NPs 1	Escuro	-	-	-
PhACs NPs 2	Luz	-	-	-
PhACs NPs 3	Normal	-	TiO_2	32
PhACs NPs 4	Lâmpada 125 W	-	-	-
PhACs NPs 5		Sim	-	-
PhACs NPs 6		-	TiO_2	32
PhACs NPs 7		-	TiO_2	8
PhACs NPs 8		-	TiO_2	16
PhACs NPs 9		-	TiO_2 P25	
PhACs NPs 10		-	ZnO	
PhACs NPs 11		-	Fe_3O_4	
PhACs NPs 12		-	Fe_3O_4 @ TiO_2	
PhACs NPs 13		-	Fe_3O_4 @ ZnO	
PhACs NPs 14		Sim	TiO_2 P25	

Condições Reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 6 h de reação (após 30 min no escuro para os ensaios 4 a 14), 500 rpm, em banho de água (para os ensaios 4 a 14), temperatura entre 20 e 30 °C.

Para calcular as percentagens de degradação dos ensaios, fez-se uma reta de calibração de cada fármaco estudado, que relaciona a concentração da solução com a absorvância da amostra. Para tal, foram preparadas soluções de 1, 5, 10, 20 e 40 mg/L que foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, entre os 190 e os 350 nm.

2.3.2.2. Membranas em Suspensão

Terminados os ensaios com NPs em suspensão foi possível escolher os catalisadores que seriam incorporados nas membranas a utilizar nas degradações seguintes. Depois de sintetizadas as membranas com as NPs selecionadas, tal como descrito no capítulo 2.2.1, estudou-se a degradação dos PhACs com as membranas em suspensão. Estes ensaios não só permitem comparar os resultados obtidos com as degradações com NPs, mostrando a vantagem, ou não, de se utilizar processos híbridos, mas também permite fazer uma ponte para os resultados que eventualmente se irão obter na degradação com recurso à instalação de UF.

A solução mãe foi preparada da mesma forma que nos ensaios de degradação de PhACs com NPs em suspensão (descritas em 2.3.2.1). À semelhança dos ensaios anteriores, a mistura reacional contém 20 mL de solução mãe de fármacos (40 mg/L) e 8,7 cm² de membrana. Ao considerar que as NPs estão distribuídas uniformemente pela membrana e que nenhuma se perdeu durante a síntese, o valor de área selecionado corresponde a 16 mg de catalisador, que foi o utilizado nos ensaios com NPs em suspensão. A degradação com a membrana CA 22-5 TiO₂ não foi estudada por falta de tempo, nem com a membrana CA 22-5 ZnO porque se rasgou no momento da formação.

A mistura reacional foi exposta à luz de 125 W a 25 cm de distância, com uma agitação constante de 500 rpm e num banho de água, de modo a manter a temperatura entre 20-30 °C, evitando um aquecimento excessivo (montagem semelhante à utilizada na degradação do LM com NPs em suspensão - Figura 2-19). Ao fim de 30 min no escuro, para que se atinja um equilíbrio de adsorção, deu-se início à reação com duração de 6 h. As amostras recolhidas ao fim de 1, 2 e 6 h foram analisadas por espectroscopia UV-Vis na gama 190-350 nm.

De modo a analisar qual a capacidade de adsorção da membrana CA 22, realizou-se um estudo no escuro. Assim, foi possível averiguar se a diminuição da concentração nos restantes ensaios se deve apenas à fotodegradação ou se ocorre alguma adsorção do fármaco na membrana. Este ensaio ocorreu de forma semelhante ao anterior, com exceção de que a mistura reacional se encontrava no escuro e sem banho de água durante as 6 h da reação.

Tal como nos ensaios com NPs em suspensão, foi feito um estudo com a membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25 com bloqueador, colocando um vidro de relógio sob a mistura reacional. Mais uma vez, este ensaio serviu para comparar os resultados obtidos sem o bloqueador e verificar se o acrílico da instalação de ultrafiltração irá afetar a reação de degradação.

2.3.2.3. Membranas em Permeação

A degradação de PhACs com membranas incorporadas com NPs, numa instalação de ultrafiltração é o objetivo principal desta tese. Estes ensaios são os que vão permitir fazer a ponte para as ETAR ou ETA, caso os resultados sejam promissores.

Tal como nos ensaios de permeação (descritos no capítulo 2.2.2), a instalação encontrava-se em modo de recirculação total, isto é, com o concentrado e o permeado a voltarem para o tanque de alimentação (exceto no momento de recolha do permeado), e com o tanque de alimentação termostaticado (Figura 2-20 a)). A solução de PhACs, com 4 L, que alimentava a instalação foi preparada para cada um dos ensaios, com 40 mg/L. As soluções de DCF e PCM foram todas preparadas imediatamente antes dos ensaios, com exceção da solução de IBP, que foi preparada sempre no dia anterior e mantida no escuro até ao ensaio de degradação, para estabilizar a concentração pela dissolução do IBP.

Depois de recolhida uma amostra da solução inicial de 40 mg/L e de colocar a mesma como alimentação, definiu-se um caudal de 180 L/h e uma pressão de 1 bar e deixou-se estabilizar durante 15 min no escuro. Ao fim deste tempo, recolheu-se uma amostra da alimentação, que corresponde à alimentação real, uma amostra do concentrado e 3 amostras de permeado. No momento da recolha das amostras de permeado, é medido o tempo de recolha, a temperatura das amostras e quantifica-se a massa de permeado.

Ao terminar esta etapa, deu-se início à reação, ligando a luz de 125 W a 25 cm de distância da célula de acrílico onde se encontravam as membranas (Figura 2-20 b)). A reação durou 2 h, tendo sido recolhidas amostras ao fim de 1 h, 1h30 e 2 h, da mesma forma que na etapa anterior.

Todas as amostras recolhidas foram analisadas posteriormente por espectroscopia UV-Vis na gama 190-350 nm.

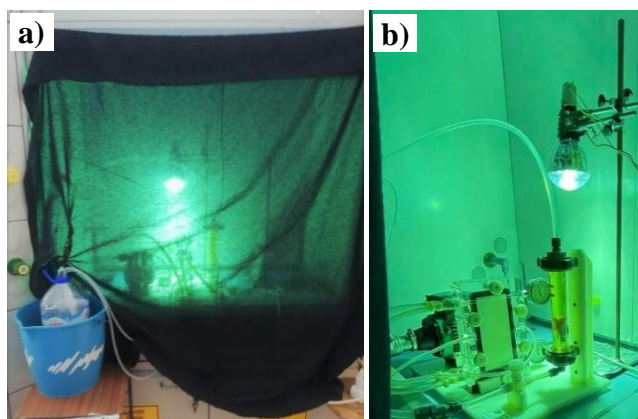


Figura 2-20. Montagem dos ensaios de degradação de PhACs na instalação de ultrafiltração. **a)** Vista exterior, com o tanque de alimentação em banho de água e em recirculação total; **b)** Vista interior, com a luz de 125 W a emitir a célula que contem as membranas (Laboratório de Ambiente, ISEL, Lisboa).

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os diversos resultados obtidos ao longo deste trabalho, discutindo-os de modo a poder tirar conclusões.

Foram avaliados os resultados da caracterização das NPs de TiO₂, TiO₂ P25, Fe₃O₄, Fe₃O₄@TiO₂ e Fe₃O₄@ZnO por TEM e FTIR-ATR.

Discutiu-se os resultados obtidos na caracterização das membranas através da análise estrutural (SEM) e dos ensaios de permeação à água pura, aos sais e aos solutos orgânicos.

Por fim, foram analisados os resultados obtidos nas degradações tanto de corantes como de PhACs. No caso destes últimos, foram avaliadas e comparadas as degradações obtidas nos ensaios com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação.

3.1. Caracterização de Nanopartículas

Neste ponto serão descritos os resultados obtidos na caracterização das partículas sintetizadas e adquiridas, pelas duas técnicas realizadas: TEM e FTIR-ATR.

3.1.1. TEM

As imagens TEM obtidas para as partículas TiO₂_NPs, TiO₂P25_NPs, ZnO_NPs, Fe₃O₄_NPs, Fe₃O₄@TiO₂_NPs e Fe₃O₄@ZnO_NPs encontram-se representadas na Figura 3-1.

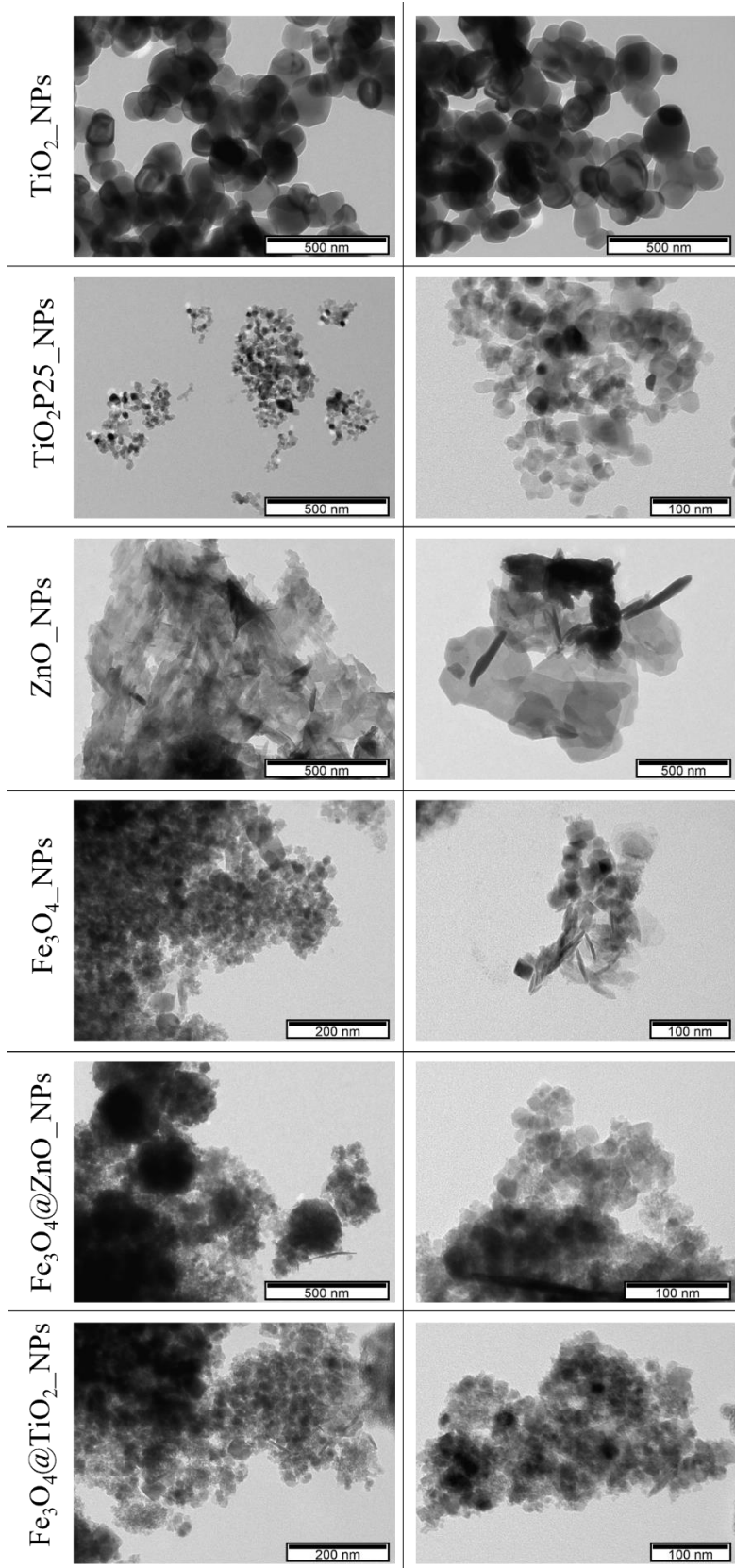


Figura 3-1. Imagens TEM das TiO₂_NPs, TiO₂P25_NPs, ZnO_NPs, Fe₃O₄_NPs, Fe₃O₄@ZnO_NPs e Fe₃O₄@TiO₂_NPs.

Começando pela análise das TiO₂_NPs, estas apresentam uma forma esférica e regular. Têm um tamanho mais ou menos uniforme, apesar de se verem algumas partículas de maior diâmetro. Pode-se estimar um tamanho de partículas de 120 nm.

As TiO₂P25_NPs têm a mesma estrutura que as anteriores, apenas com um tamanho mais pequeno, de cerca de 18 nm de diâmetro.

No caso das ZnO_NPs, estas têm uma forma não circular, semelhante a uma pétala.

As Fe₃O₄_NPs apresentaram duas estruturas diferentes: maioria das partículas tem uma forma circular, mas algumas têm uma forma laminar. Existe alguma aglomeração das partículas. Estas NPs são mais pequenas que as TiO₂_NPs e as ZnO_NPs, tendo-se determinado um valor aproximado de 30 nm de diâmetro das partículas esféricas.

Ao analisar as imagens TEM das Fe₃O₄@ZnO_NPs nota-se que estas apresentam muitos aglomerados. Apesar disso, verifica-se a existência maioritária de partículas esféricas. No entanto, é possível identificar a estrutura do ZnO, as partículas em forma de pétala, e algumas partículas laminares, provenientes das Fe₃O₄_NPs. Como existe bastante aglomeração destas partículas, torna-se mais complicada a estimativa do seu tamanho. Pode-se afirmar que estas são bastante mais pequenas que as ZnO_NPs e têm um diâmetro aproximado de 20 nm.

Por fim, as Fe₃O₄@TiO₂_NPs têm um aspeto relativamente semelhante às anteriores. Nestas partículas existe bastante aglomeração, mas não dividida em esferas como acontece com as Fe₃O₄@ZnO_NPs. Apresentam formas esféricas e laminares, indicando a presença de TiO₂ e Fe₃O₄, respetivamente. Devido à elevada aglomeração, mais uma vez, é difícil estimar o tamanho das partículas. Pode-se apenas afirmar que estas têm tamanhos inferiores a 100 nm.

3.1.2. FTIR-ATR

A análise FTIR-ATR permitiu identificar bandas características das NPs, de modo a verificar que estavam presentes os metais pretendidos. É importante notar que apenas se fez esta análise para as NPs de TiO₂ P25, Fe₃O₄, Fe₃O₄@TiO₂ e Fe₃O₄@ZnO.

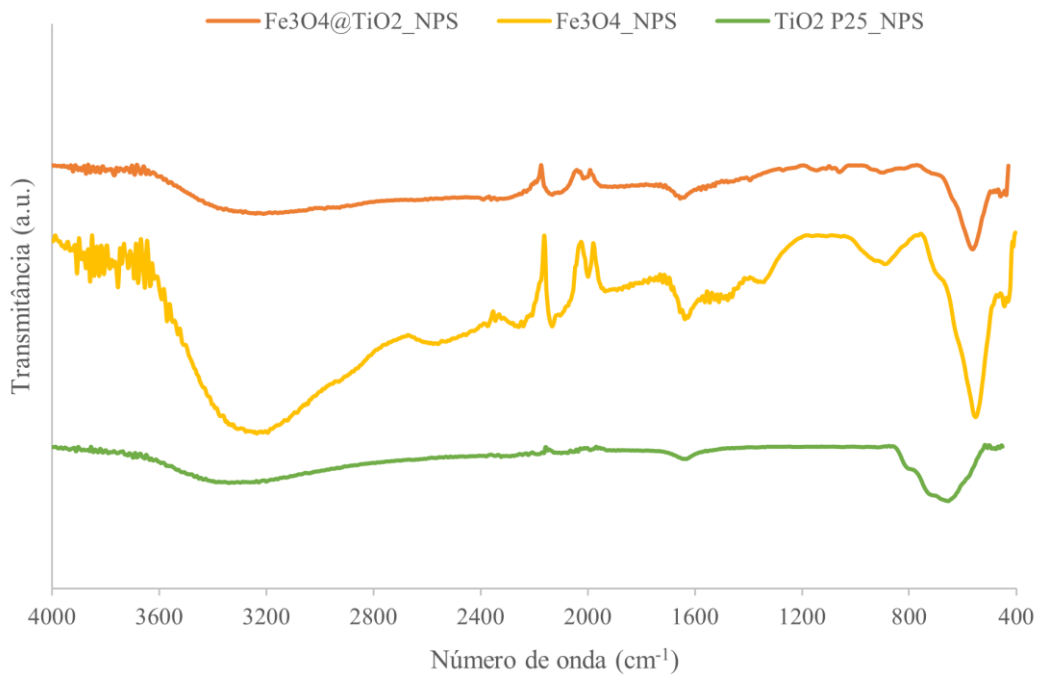


Figura 3-2. Espectro FTIR-ATR das TiO₂P25_NPs, Fe₃O₄_NPs e Fe₃O₄@TiO₂_NPs.

Analisando o espectro das TiO₂P25_NPs (linha verde da Figura 3-2), a banda larga entre os 3.600-3.100 cm⁻¹, centrada nos 3.300 cm⁻¹, e a banda a 1.635 cm⁻¹ estão na região de alongamento de grupos hidroxilo e pode corresponder à vibração O–H de moléculas de H₂O (Kanna & Wongnawa, 2008). A banda entre os 500-800 cm⁻¹ é atribuída à vibração de alongamento da ligação Ti–O–Ti (Khashan et al., 2017). Nos espectros das Fe₃O₄_NPs e Fe₃O₄@TiO₂_NPs (linha amarela e laranja da Figura 3-2, respetivamente), a banda larga entre os 3.400-3.100 cm⁻¹, centrada nos 3.250 cm⁻¹, e a banda a 1.629 cm⁻¹ revelam a presença de grupos OH. A banda nos 550 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de alongamento da ligação Fe–O (Nakamoto, 1997; Soliman, Kopylovich, et al., 2020).

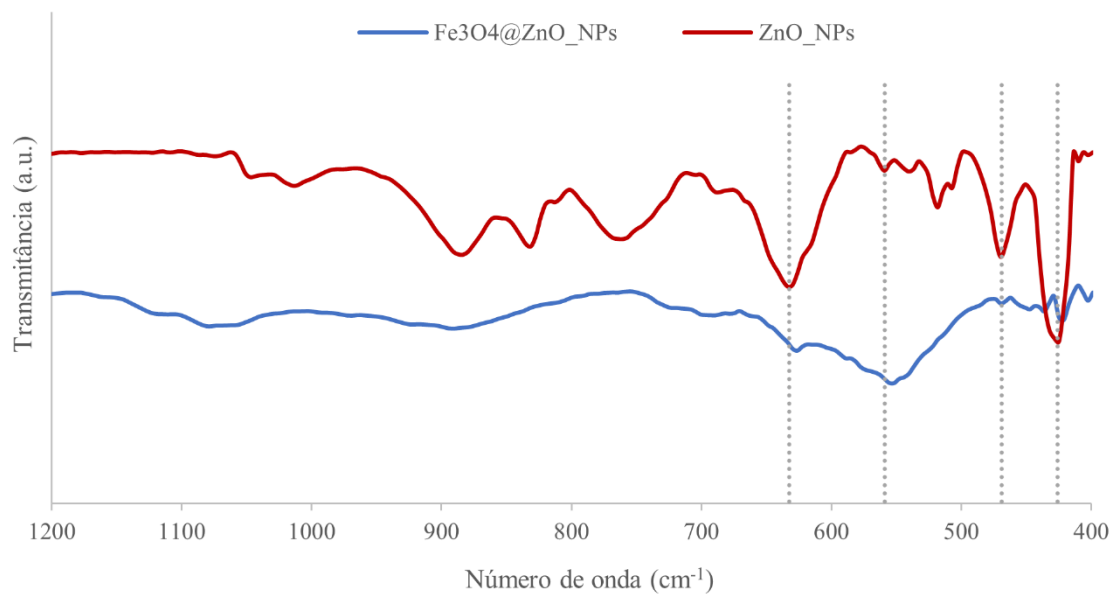


Figura 3-3. Espectro FTIR-ATR das ZnO_NPs e Fe₃O₄@ZnO_NPs.

Nos espectros das ZnO_NPs (linha vermelha da Figura 3-3), a principal banda característica, observada a 426 cm⁻¹, é atribuída à vibração de alongamento da ligação Zn–O. Depois da preparação do compósito em *core-shell*, esta banda teve uma ligeira mudança para 421 cm⁻¹, comprovando a ligação de Fe₃O₄ na superfície do ZnO e indicando a síntese bem-sucedida de Fe₃O₄@ZnO_NPs (linha azul da Figura 3-3) (Pudukudy & Yaakob, 2015; Rao & Rao, 2015; Shamhari et al., 2018; Soliman, Karmakar, et al., 2020).

3.2. Membranas

Neste capítulo serão analisados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados para caracterizar as membranas preparadas do ponto de vista da estrutura, da permeação e do teor de água. Por fim, são comparados os diversos resultados de modo a melhor caracterizar as membranas.

É de notar que a membrana CA 22-5 ZnO foi preparada, mas as NPs fizeram com que a membrana se rasgasse no momento da sua preparação. Assim, não se conseguiu obter nenhuma membrana sem estar rasgada, nem para caracterização, nem para os ensaios de degradação. A membrana CA 22-5 TiO₂ foi preparada e foi feita a sua caracterização estrutural, mas não se

implementou a mesma na instalação de ultrafiltração nem se fizeram ensaios em suspensão, por falta de tempo.

3.2.1. Ensaios de Permeação das Membranas

3.2.1.1. Permeabilidade Hidráulica

Os ensaios de permeação à água pura que permitem a determinação da permeabilidade hidráulica encontram-se descritos no capítulo 2.2.2.1. Após a definição dos parâmetros operacionais (caudal e pressão) e a sua estabilização, as amostras de permeado são recolhidas num copo e pesadas a fim de determinar a massa de permeado recolhido num dado período de tempo, através a seguinte expressão, onde m_p é a massa de permeado.

$$m_p = \text{massa}_{\text{copo cheio}} - \text{massa}_{\text{copo vazio}} \quad (1)$$

A partir deste parâmetro é possível calcular o fluxo de permeação à temperatura de ensaio (J_p), através da equação seguinte, onde A é a área das membranas ($297,7 \text{ cm}^2$), t_r é o tempo de recolha do permeado e m_p é a massa do permeado.

$$J_p = \frac{m_p}{t_r \times A} \quad (2)$$

Como a temperatura vai afetar o fluxo e não era possível manter sempre a alimentação a uma temperatura constante, através da seguinte expressão, foi possível calcular o fluxo de permeação à temperatura padrão de 25 °C ($J_p(25 \text{ °C})$).

$$J_p(25 \text{ °C}) = \frac{J_p}{0,901} e^{(-6,96 + \frac{2044}{273,15 + T_{\text{ensaio}}})} \quad (3)$$

Os resultados dos fluxos à água pura obtidos para diferentes pressões transmembranares estudados encontram-se na Figura 3-4.

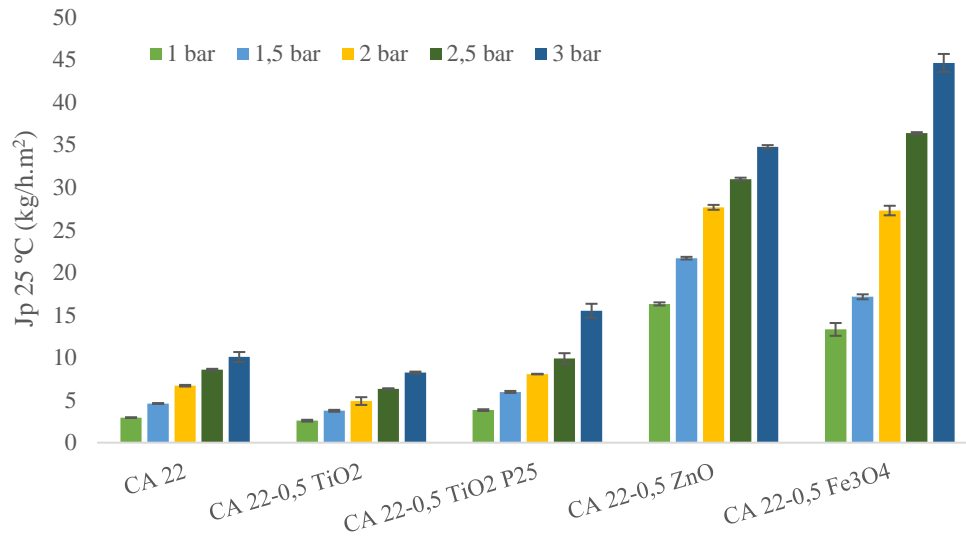


Figura 3-4. Fluxos de permeação à água pura (25 °C).

Verifica-se, como era expectável, que os fluxos de permeação à água pura aumentam com o aumento da pressão e de forma aproximadamente igual em todas as membranas com exceção da membrana CA 22-0,5 Fe₃O₄. Para esta membrana a partir dos 2 bar o fluxo tem um aumento mais acentuado do que para pressões mais baixas. É também possível verificar que as membranas CA 22, CA 22-0,5 TiO₂ e CA 22-0,5 TiO₂ P25 têm fluxos de permeação à água pura menores que a CA 22-0,5 ZnO e CA 22-0,5 Fe₃O₄. A membrana CA 22-0,5 TiO₂ é a que apresenta menores fluxos, enquanto a CA 22-0,5 ZnO apresenta fluxos mais elevados, excluindo às pressões de 2,5 e 3 bar.

Ordenando as membranas por ordem ascendente de fluxo de permeação à água pura a 1 bar tem-se:

$$CA\ 22-0,5\ TiO_2 < CA\ 22 < CA\ 22-0,5\ TiO_2\ P25 < CA\ 22-0,5\ Fe_3O_4 < CA\ 22-0,5\ ZnO$$

A permeabilidade hidráulica (L_p) corresponde à permeabilidade da membrana à água pura e representa a quantidade de água permeada por unidade de tempo, por unidade de superfície e por unidade de pressão transmembranar. É obtida através da relação linear entre o fluxo de permeação à água pura à temperatura padrão, J_p (25 °C), e a pressão transmembranar, ΔP , cuja equação é a seguinte:

$$J_p(25\ ^\circ C) = L_p \times \Delta P \quad (4)$$

Ao representar graficamente os fluxos à água pura obtidos (e corrigidos para a temperatura padrão de 25 °C), em função da pressão de ensaio, obtém-se um conjunto de pontos. Ao fazer uma regressão linear, tem-se a equação 4 e obtém-se a permeabilidade hidráulica para cada membrana. De modo a facilitar a representação, na Figura 3-6 encontram-se os resultados obtidos para todas as membranas estudadas, com as respectivas regressões lineares. É de notar que não foram considerados os fluxos de permeação à temperatura padrão dos ensaios a 3 bar. Retirou-se estes valores de modo a obter uma regressão linear mais aproximada dos resultados, ou seja, com um erro menor (R^2 mais perto de 1).

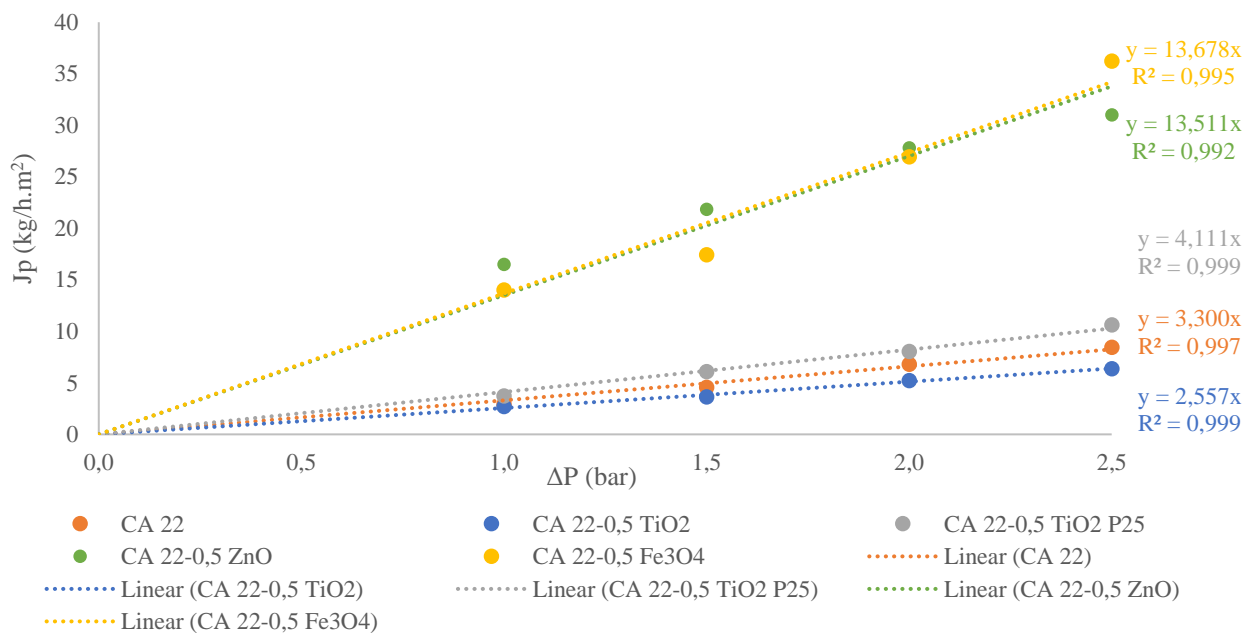


Figura 3-5. Fluxos de permeação à água pura e permeabilidade hidráulica obtida para cada membrana estudada.

Para uma melhor análise dos resultados, as permeabilidades obtidas estão resumidas na Figura 3-6.

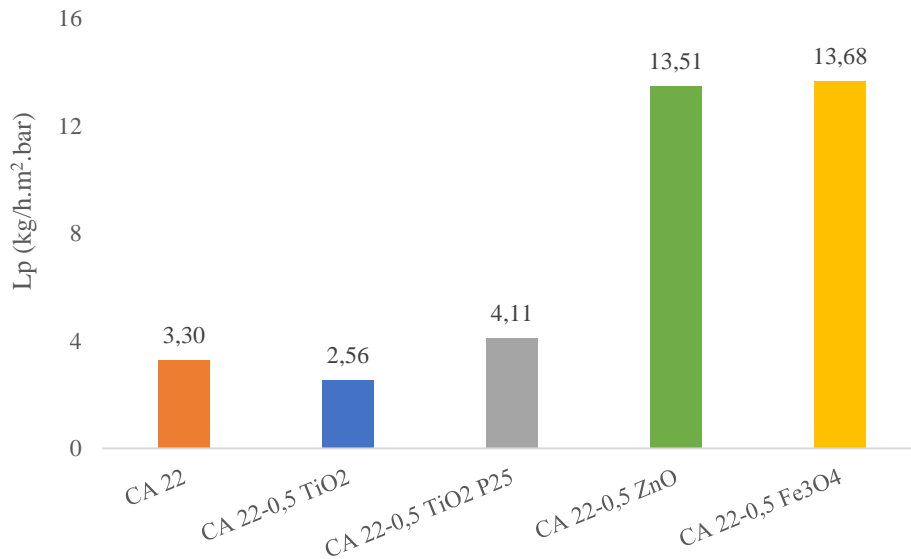


Figura 3-6. Permeabilidades hidráulicas obtida para as membranas estudadas.

Ao analisar o gráfico anterior, nota-se que a membrana que apresenta maior e menor permeabilidade hidráulica é a CA 22-0,5 Fe₃O₄, e a CA 22-0,5 TiO₂, respetivamente.

Seria de esperar que, quanto maior o fluxo, maior a permeabilidade hidráulica. Este comportamento verifica-se em todas as membranas, exceto na CA 22-0,5 Fe₃O₄. Comparativamente à membrana CA 22-0,5 ZnO, apesar desta apresentar fluxos de permeação à água pura maiores, os valores de permeabilidade hidráulica destas membranas são praticamente iguais. Como foi dito anteriormente, isto deve-se ao facto do fluxo da membrana CA 22-0,5 Fe₃O₄ a elevadas pressões, nomeadamente a partir dos 2 bar, ser maior que o fluxo da membrana com ZnO_NPs. Ou seja, o crescimento do fluxo em função da pressão é mais rápido na membrana CA 22-0,5 Fe₃O₄ do que na CA 22-0,5 ZnO, levando a uma alteração da permeabilidade hidráulica da primeira, ficando com o mesmo valor de L_p que a segunda, apesar de um menor fluxo a 1 bar.

As restantes membranas tiveram o comportamento esperado: membranas com maior fluxo de permeação têm permeabilidades hidráulicas maiores.

3.2.1.2. Rejeição aos Sais

Para determinar a rejeição aos sais, foi necessário elaborar uma reta de calibração que relaciona a condutividade da solução com a concentração que se encontra representada na Figura 3-7.

$$\text{NaCl: } \text{Concentração (ppm)} = 0,518 \times \text{Condutividade } (\mu\text{S/cm}) - 3,835 \quad (5)$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4: \text{Concentração (ppm)} = 0,615 \times \text{Condutividade } (\mu\text{S/cm}) + 59,969 \quad (6)$$

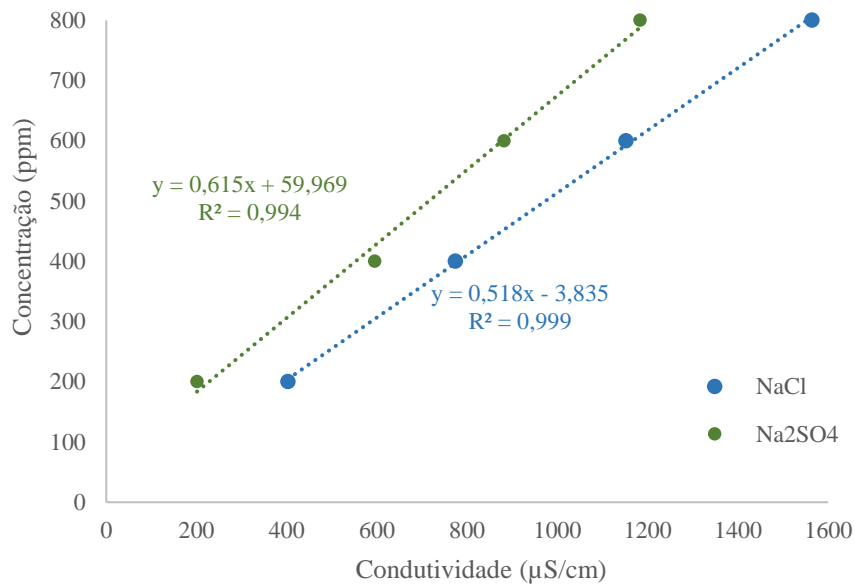


Figura 3-7. Retas de calibração Concentração vs. Condutividade do NaCl e Na₂SO₄.

Para determinar a rejeição aos sais, os valores de condutividade das soluções da alimentação e dos permeados foram convertidos em concentração utilizando as correlações retiradas da Figura 3-7. Como referido anteriormente no capítulo 2.2.2.2, foram recolhidas e analisadas amostras da alimentação inicial e real e de permeado. O coeficiente de rejeição aparente (f), é calculado pela seguinte expressão:

$$f (\%) = \frac{\text{Concentração}_{AR} - \text{Concentração}_P}{\text{Concentração}_{AR}} \times 100 \quad (7)$$

Onde AR corresponde à alimentação real e P ao permeado. Os resultados obtidos estão resumidos na Figura 3-8.

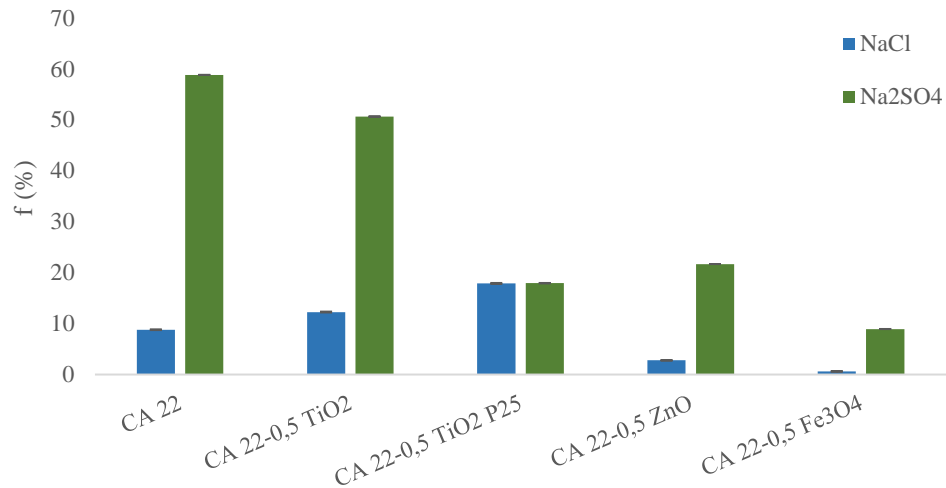


Figura 3-8. Rejeições aos sais NaCl e Na₂SO₄ obtidas para cada membrana estudada.

Em todas as membranas houve uma maior retenção do Na₂SO₄, comparativamente ao NaCl. Estas diferenças nas retenções podem ser explicadas pelos diferentes tamanhos dos iões, uma vez que o Cl⁻ é mais pequeno que o ião SO₄²⁻ (Boussu et al., 2006).

A membrana que permitiu atingir maior rejeição de Na₂SO₄ foi a CA 22, seguida pela CA 22-0,5 TiO₂, CA 22-0,5 ZnO, CA 22-0,5 TiO₂ P25 e, por fim, pela CA 22-0,5 Fe₃O₄. No caso do NaCl, a maior retenção foi obtida com a membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25, seguida da CA 22-0,5 TiO₂, CA 22, CA 22-0,5 ZnO e CA 22-0,5 Fe₃O₄. A membrana CA 22-0,5 Fe₃O₄ foi a que resultou em menores percentagens de rejeição para ambos os sais.

Nos ensaios de rejeições aos sais, também é possível avaliar como a presença e retenção de sais afetou o fluxo. Para tal, elaborou-se o gráfico da Figura 3-9, onde estão dispostos os valores de fluxo de permeado à temperatura padrão, a 1 bar, para a água pura, solução de NaCl e solução de Na₂SO₄, para cada membrana estudada.

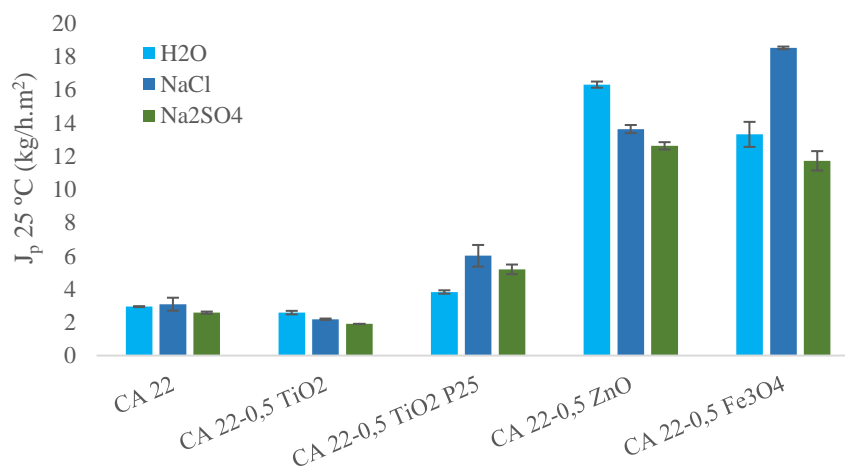


Figura 3-9. Fluxos de permeado obtidos nos ensaios de rejeição aos sais, comparativamente com o fluxo à água pura a 1 bar, em cada membrana estudada.

Para as membranas CA 22, CA 22-0,5 TiO₂ e CA 22-0,5 ZnO o fluxo à água pura é maior que o fluxo com a solução de NaCl, que por sua vez é maior que o fluxo obtido com a solução de Na₂SO₄. Este comportamento é o esperado pois, nos ensaios com a água pura, nada fica retido na membrana, logo o fluxo não é afetado. Com os sais existe retenção, logo há acumulação dos mesmos à superfície da membrana. Como o NaCl teve rejeições menores, ou seja, ficou menos retido nas membranas que o Na₂SO₄, a acumulação dos sais é menor, afetando menos o fluxo de permeação. Nas restantes membranas, apesar do comportamento do fluxo ao Na₂SO₄ na membrana CA 22-0,5 Fe₃O₄ ser o esperado, houve um aumento do fluxo de sais comparativamente ao fluxo à água pura.

É possível relacionar o fluxo com a rejeição aos sais, uma vez que estes são inversamente proporcionais. Isto é, quanto maior o fluxo da membrana, menor será a sua rejeição (Strathmann et al., 1975). Este comportamento verifica-se para todas as membranas estudadas. Analisando a Figura 3-8 e a Figura 3-9 em simultâneo, nota-se que membranas que tiveram menores fluxos (CA 22, CA 22-0,5 TiO₂ e CA 22-0,5 TiO₂ P25) resultaram em retenções maiores, enquanto as membranas CA 22-0,5 ZnO e CA 22-0,5 Fe₃O₄, que rejeitaram menos sais, apresentaram maiores fluxos.

A partir dos ensaios de rejeição aos sais, concluiu-se que as membranas estudadas são de UF, pelas rejeições aos sais pouco significativas (Dharupaneedi et al., 2019). Foi também possível calcular o volume morto da instalação, tendo sido determinado um volume de 400 mL.

3.2.1.3. Rejeição aos Solutos Orgânicos

O limite de exclusão molecular é um parâmetro utilizado na caracterização das membranas, que indica o peso molecular (MW) do soluto de referência, cujo coeficiente de rejeição é superior a 90,9%.

De modo a determinar o MWCO de cada membrana estudada, fizeram-se ensaios com diferentes solutos orgânicos de referência. É de notar que, como cada membrana tinha um comportamento diferente, não se estudaram todos os solutos em todas as membranas.

Para efetuar uma melhor análise dos resultados, foram comparados os fluxos de permeado obtidos em cada membrana, não só para os solutos orgânicos, como também para a água pura a 1 bar. Assim, os fluxos obtidos estão resumidos na Figura 3-10.

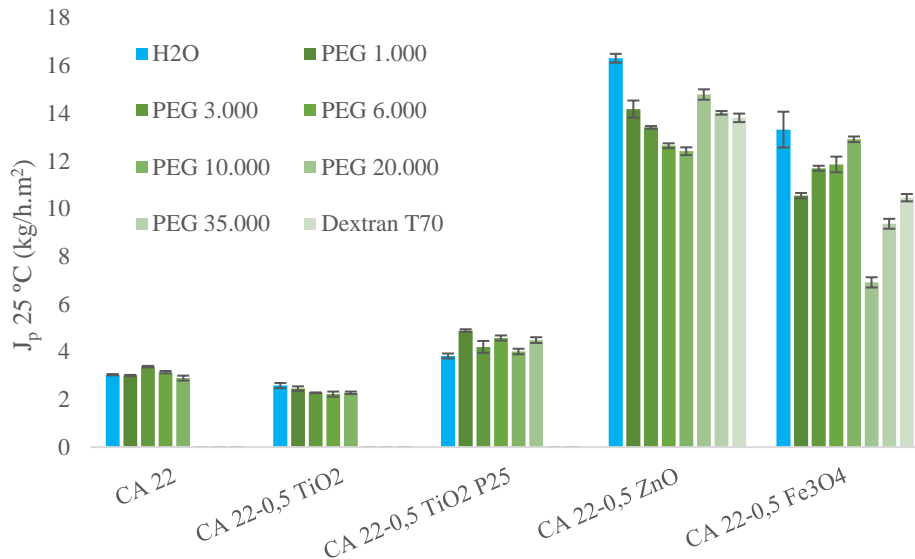


Figura 3-10. Fluxos de permeado obtidos nos ensaios de rejeição aos solutos orgânicos, comparativamente com o fluxo à água pura a 1 bar, em cada membrana estudada.

De uma maneira geral, os fluxos obtidos para os solutos orgânicos são menores que o fluxo de permeação à água pura. Tal como aconteceu nos ensaios de rejeição aos sais, este comportamento era o esperado pois, nos ensaios com a água pura, nada fica retido na membrana, logo o fluxo não é afetado. Nos ensaios com os solutos orgânicos vai haver retenção dos mesmos, acumulando-se na superfície da membrana.

Ao analisar o gráfico da Figura 3-10, nota-se que as membranas CA 22 e CA 22-0,5 TiO₂ tiveram menores fluxos de permeação, sendo estes praticamente constantes. Já na membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25, os fluxos variam entre 3,82 e 4,89 kg/h.m² sem seguirem nenhuma tendência. Para as restantes membranas os fluxos foram mais elevados que nas anteriores.

As membranas podem assim ser ordenadas por ordem ascendente de fluxo de permeação:

$$CA\ 22-0,5\ TiO_2 < CA\ 22 < CA\ 22-0,5\ TiO_2\ P25 < CA\ 22-0,5\ Fe_3O_4 < CA\ 22-0,5\ ZnO.$$

De modo a determinar a rejeição aos solutos orgânicos de referência, a fim de calcular o MWCO das membranas estudadas, foram analisadas as amostras recolhidas com um equipamento HPLC-IR obtendo a área do pico. Para relacionar esta área com a concentração da solução analisada, foram elaboradas retas de calibração para cada soluto orgânico (Anexo I):

$$\text{PEG 1.000:} \quad \text{Concentração (ppm)} = 0,004 \times \text{Área} + 22,531 \quad (8)$$

$$\text{PEG 3.000:} \quad \text{Concentração (ppm)} = 0,003 \times \text{Área} + 13,282 \quad (9)$$

$$\text{PEG 6.000:} \quad \text{Concentração (ppm)} = 0,003 \times \text{Área} + 15,278 \quad (10)$$

$$\text{PEG 10.000:} \quad \text{Concentração (ppm)} = 0,003 \times \text{Área} + 16,313 \quad (11)$$

$$\text{PEG 20.000:} \quad \text{Concentração (ppm)} = 0,003 \times \text{Área} + 17,083 \quad (12)$$

$$\text{PEG 35.000:} \quad \text{Concentração (ppm)} = 0,003 \times \text{Área} + 33,029 \quad (13)$$

$$\text{Dextran T70:} \quad \text{Concentração (ppm)} = 0,003 \times \text{Área} - 7,594 \quad (14)$$

Assim, foi possível determinar a concentração de cada amostra de alimentação e permeado recolhidas. A partir da equação 7 calcularam-se as rejeições aos solutos orgânicos, estando os resultados obtidos resumidos na Figura 3-11.

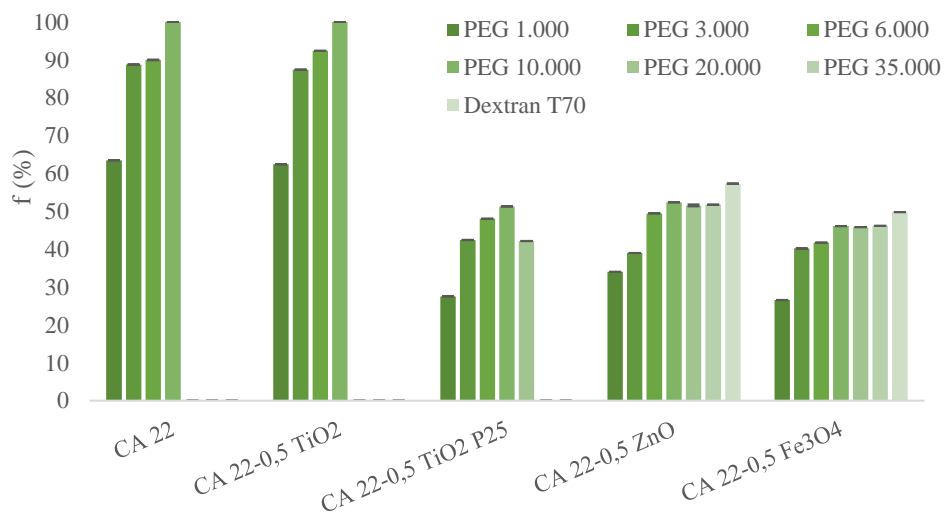


Figura 3-11. Rejeições aos solutos orgânicos de referência obtidas para cada membrana estudada.

Genericamente, nota-se que as membranas que apresentaram menor fluxo de permeação (CA 22 e CA 22-0,5 TiO₂) apresentam maiores rejeições. As restantes membranas têm coeficientes de rejeição aparente mais baixos. Para além disso, verificou-se que existe um aumento da rejeição

com o aumento do peso molecular dos solutos orgânicos. Este comportamento é esperado pois, quanto maior o peso molecular, mais os solutos ficam retidos nos poros das membranas.

Nas membranas CA 22 e CA 22-0,5 TiO₂ verificam-se elevadas rejeições para os PEG 3.000 e 6.000, sendo que para o PEG 10.000 se atingiu um coeficiente de rejeição de 100%.

Na membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25, nota-se que há um aumento da rejeição com o aumento do MW até ao PEG 10.000, diminuindo o coeficiente de rejeição aparente no PEG 20.000, contrariamente ao que seria esperado, por este soluto apresentar um maior peso molecular.

Nas restantes, nos ensaios até ao PEG 10.000, a rejeição aumenta com o aumento do MW. A partir deste soluto, as rejeições são constantes até aumentarem novamente no ensaio com o Dextran T70.

Como dito anteriormente, o fluxo de permeação está inversamente relacionado com a rejeição, logo à medida que o peso molecular dos solutos aumenta, estes vão ficando cada vez mais retidos na membrana. No entanto, isto não se traduz necessariamente em menores fluxos com o aumento do MW. Estes só terão uma diminuição considerável se houver acumulação de solutos à superfície da membrana. Se as condições hidrodinâmicas forem favoráveis (velocidade tangencial à membrana (caudal)) os solutos são removidos da superfície da membrana com a circulação da alimentação, seguindo para a corrente de concentrado, não havendo redução significativa do fluxo de permeação.

Para determinar o MWCO, é necessário fazer uma representação gráfica do peso molecular e em função de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)$, onde f corresponde ao coeficiente de rejeição aparente. Os resultados obtidos para cada membrana estão representados na Figura 3-12.

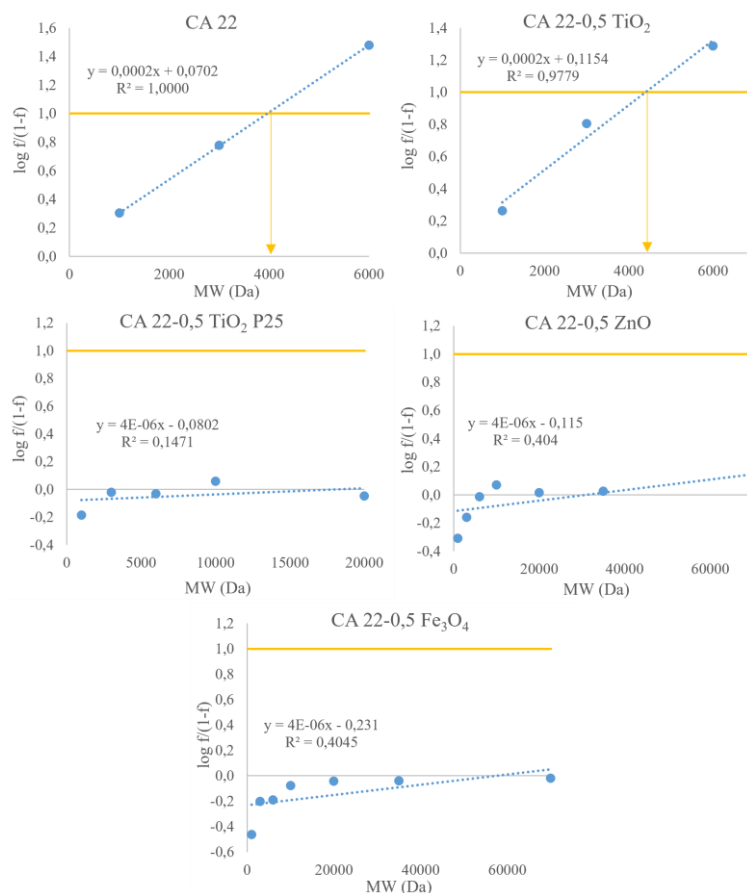


Figura 3-12. Determinação do MWCO das membranas estudadas.

Como se pode verificar, apenas se obtiveram resultados para as membranas CA 22 e CA 22-0,5 TiO₂. Através da equação da reta, determinou-se a interseção da mesma com a equação de valor 1, que corresponde ao coeficiente de rejeição a 90,9%. O valor calculado corresponde ao MWCO da membrana. Assim, o MWCO da membrana CA 22 é 4.649 Da, indicando que solutos acima deste peso molecular terão um coeficiente de rejeição superior a 90,9%. Para a membrana CA 22-0,5 TiO₂, obteve-se um MWCO de 4.423 Da, o que mostra que esta membrana retém solutos com menor peso molecular que a CA 22. Ao analisar o MWCO em conjunto com o fluxo de permeado, nota-se que estes são diretamente proporcionais, ou seja, a membrana CA 22 tem um valor de fluxo e de MWCO menor que a CA 22-0,5 TiO₂.

Para as restantes membranas, os resultados não foram os esperados e pensa-se que o problema poderá estar na análise das amostras e não no desempenho das membranas, provavelmente devido a algum problema no equipamento HPLC-IR, como perda do material da amostra injetada ou uma lavagem insuficiente da coluna. Também o facto das amostras retiradas em cada ensaio terem sido guardadas no frigorífico até serem analisadas, pode ter levado à discrepância dos resultados. Assim, não é possível determinar o MWCO. É, no entanto, possível prever o comportamento que

seria esperado considerando apenas os fluxos de permeação, pois os coeficientes de rejeição também foram afetados pelos erros referidos. Para um mesmo conjunto de solutos orgânicos, membranas que apresentem fluxos de permeação menores deverão apresentar MWCO menores. Deste modo, a membrana CA 22-0,5 ZnO é a membrana que deverá apresentar um MWCO maior, pois esta membrana apresenta o maior valor de fluxo, seguida pela membrana CA 22-0,5 Fe₃O₄. Das membranas que não obtiveram MWCO, a CA 22-0,5 TiO₂ P25 é a que teria um valor de limite de exclusão molecular menor, pois, das três, é a que apresenta menor fluxo.

Em suma, pouco se pode concluir dos ensaios de rejeições aos solutos orgânicos de referência pois não foi possível determinar o MWCO. Dever-se-ia ter estudado solutos orgânicos de maiores pesos moleculares, que não se fez, pois, as análises no HPLC-IR foram feitas à posteriori.

3.2.2. *Caracterização Estrutural das Membranas*

3.2.2.1. SEM

As membranas preparadas foram analisadas por SEM. Esta técnica de caracterização permite identificar a estrutura assimétrica das membranas de acetato de celulose preparadas pelo método de inversão de fases.

Na Figura 3-13 estão apresentadas as imagens SEM das camadas ativas e porosas e da secção transversal (*cross-section*) das membranas analisadas.

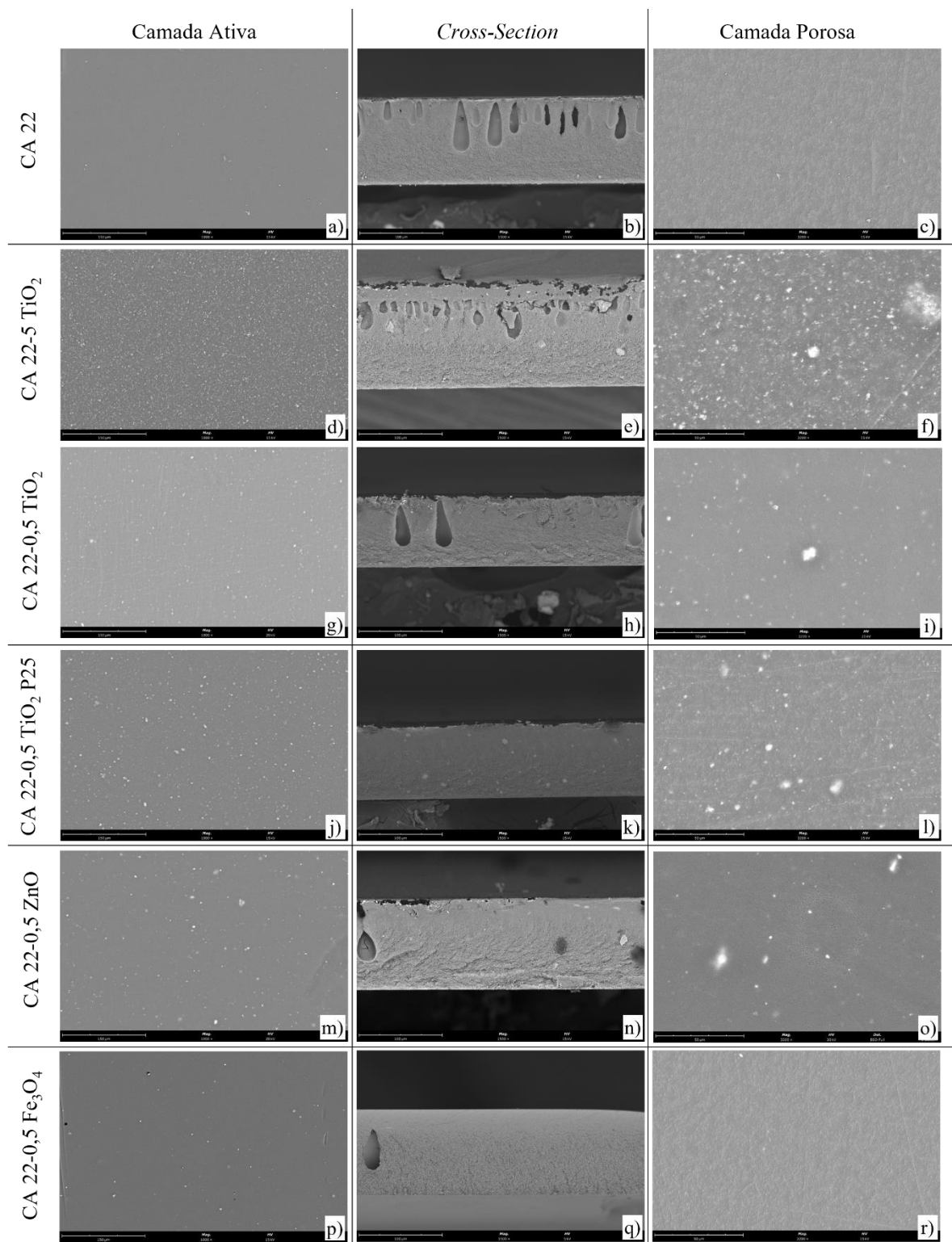


Figura 3-13. Imagens SEM da membrana CA 22: **a)** camada ativa, **b)** cross-section, **c)** camada porosa; CA 22-5 TiO₂: **d)** camada ativa, **e)** cross-section, **f)** camada porosa; CA 22-0,5 TiO₂: **g)** camada ativa, **h)** cross-section, **i)** camada porosa; CA 22-0,5 TiO₂ P25: **j)** camada ativa, **k)** cross-section, **l)** camada porosa; CA 22-0,5 ZnO: **m)** camada ativa, **n)** cross-section, **o)** camada porosa; CA 22-0,5 Fe₃O₄: **p)** camada ativa, **q)** cross-section, **r)** camada porosa.

É possível verificar a estrutura assimétrica das membranas, através da identificação das diferenças entre a camada ativa (Figura 3-13 a), d), g), j), m) e p)) e a camada porosa (Figura 3-13 c), f), i), l), o) e r)). Enquanto na primeira a superfície é mais lisa, a camada porosa tem um aspeto mais rugoso. Ao avaliar a *cross-section* (Figura 3-13 b), e), h), k), n) e q)) é possível notar uma divisão entre a camada ativa, mais fina e menos porosa, e a camada porosa, mais espessa e com uma textura esponjosa. Este aspeto confirma a assimetria das membranas. As estruturas em forma de lágrima são chamadas de *finger-tips*. É possível verificar a existência destas estruturas em todas as membranas, com exceção da CA 22-0,5 TiO₂ P25. Por fim, é possível identificar algumas NPs na superfície da membrana.

Os *finger-tips* formam-se pela rápida precipitação da solução polimérica e, segundo Strathmann *et al.*, quantos mais *finger-tips* existirem na membrana, maior o fluxo de permeação (Strathmann *et al.*, 1975). No entanto, neste trabalho, verificou-se precisamente o oposto, quanto mais *finger-tips* a membrana apresentou, menor o fluxo de permeação.

A presença das NPs foi comprovada por análise elementar EDS. Foram avaliadas as membranas CA 22-0,5 TiO₂ P25 e CA 22-0,5 Fe₃O₄. A primeira análise foi feita na camada ativa da CA 22-0,5 TiO₂ P25 em duas regiões diferentes (Figura 3-14).

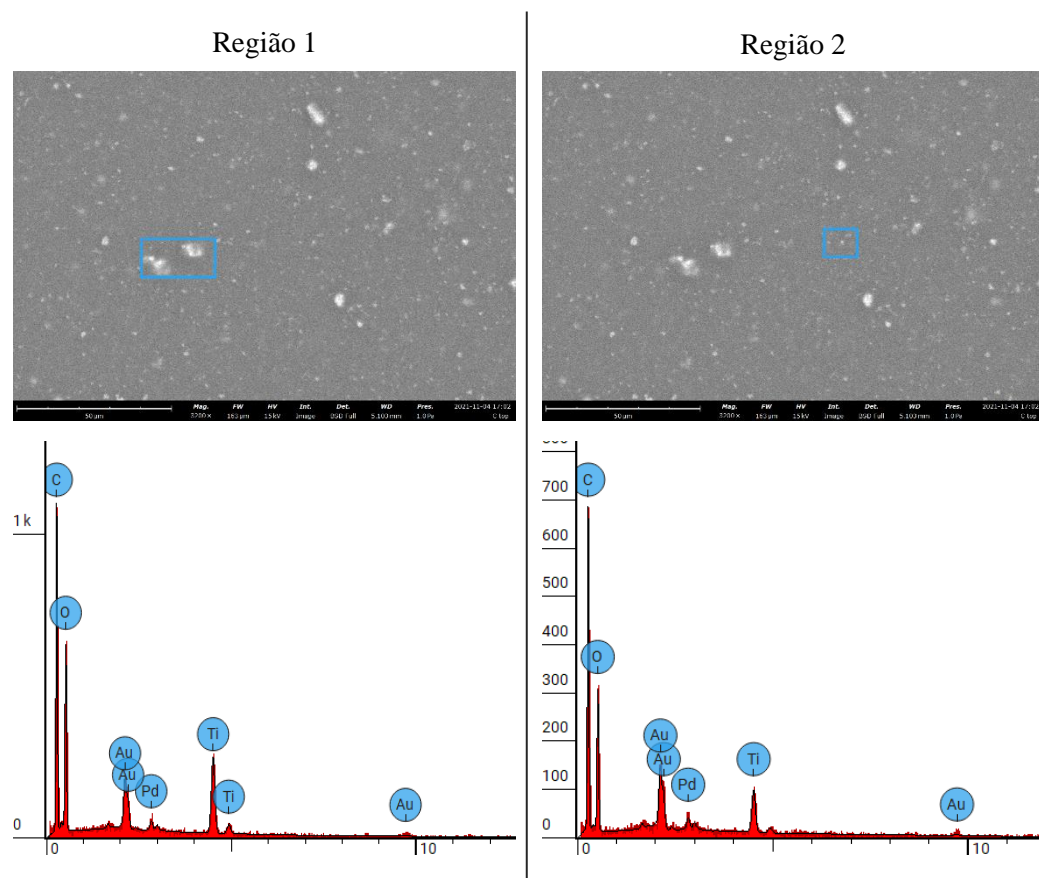


Figura 3-14. Análise EDS da camada ativa da membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25 em duas regiões diferentes.

Em ambas as regiões é possível verificar a presença de Ti, que indica que as partículas à superfície da membrana correspondem às TiO₂P25_NPs.

Foi analisada também a camada porosa desta membrana em duas regiões diferentes (Figura 3-15).

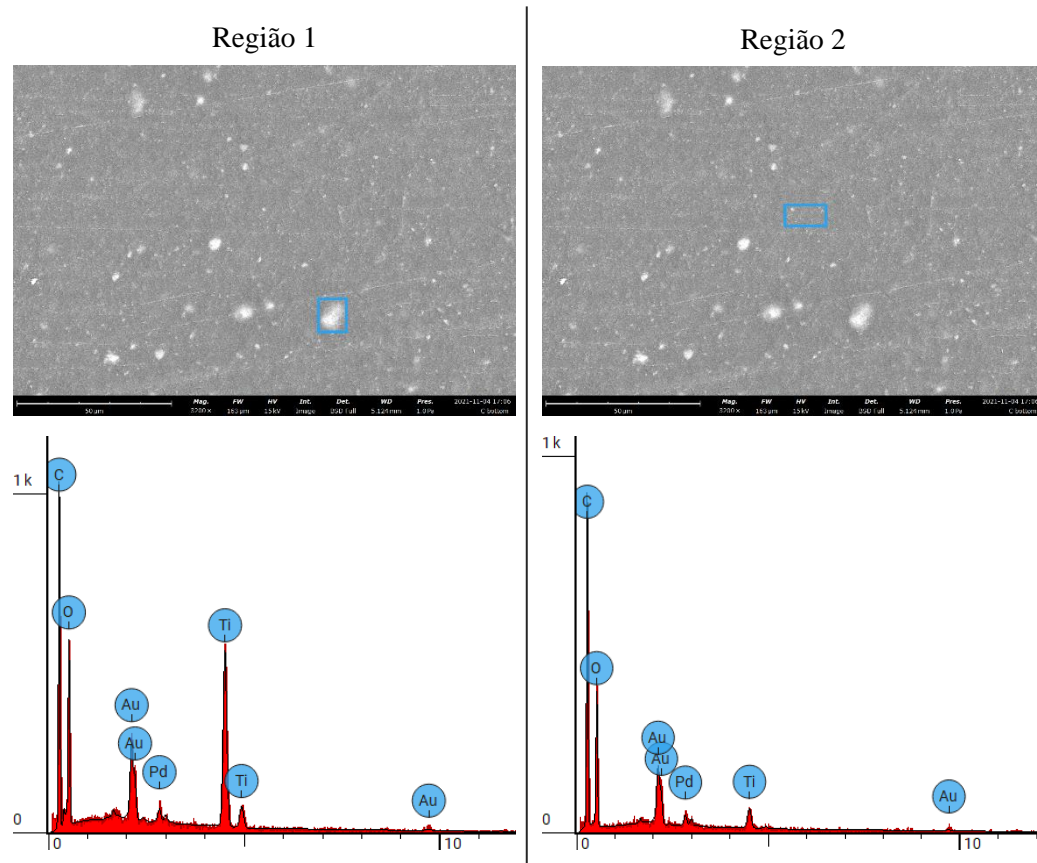


Figura 3-15. Análise EDS da camada porosa da membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25 em duas regiões diferentes.

Mais uma vez o titânio está presente na análise elementar, o que indica que as TiO₂P25_NPs foram incorporadas na membrana. Para além disso, nesta análise vemos que as NPs não ficaram apenas à superfície da membrana, mas que se encontram também na camada porosa da mesma. Perante este resultado é possível afirmar que as partículas encontradas no corte transversal da membrana (Figura 3-13 k), são as TiO₂P25_NPs. Estas NPs estão bem incorporadas na membrana, com uma distribuição aparentemente homogênea, estando presentes em toda a matriz da membrana.

A camada ativa da membrana CA 22-0,5 Fe₃O₄ foi também analisada em duas regiões de modo a verificar a existência de ferro (Figura 3-16).

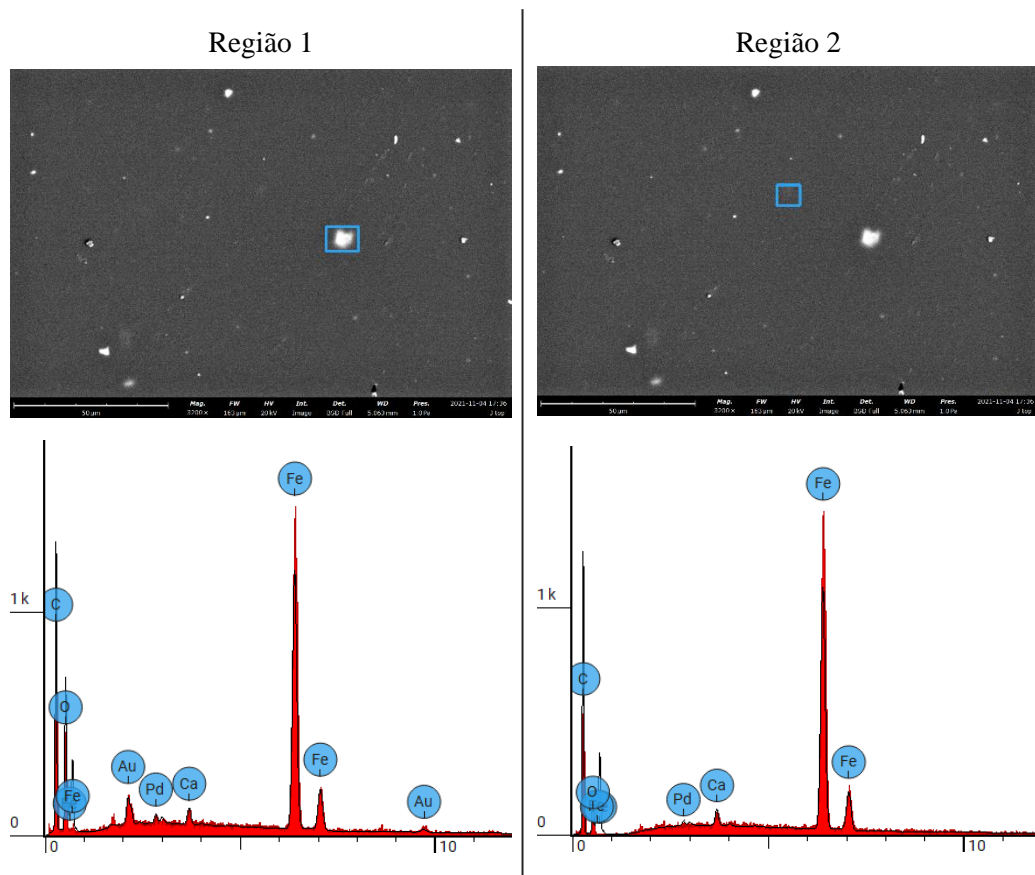


Figura 3-16. Análise EDS da camada ativa da membrana CA 22-0,5 Fe_3O_4 em duas regiões diferentes.

A camada ativa da membrana CA 22-0,5 Fe_3O_4 contém ferro na sua matriz, o que indica que as Fe_3O_4 _NPs foram incorporadas na membrana. As NPs são visíveis a olho nu (Figura 3-17) e é possível senti-las ao passar a mão pela camada ativa da membrana.



Figura 3-17. Membrana CA 22-0,5 Fe_3O_4 onde é possível ver as NPs incorporadas a olho nu.

Ao contrário do que se verificou anteriormente, não é possível identificar na imagem SEM (Figura 3-13 q)) a presença de partículas na *cross-section*, o que indica que as Fe_3O_4 _NPs não estão distribuídas pela matriz da membrana de forma tão homogênea como as $\text{TiO}_2\text{P25}$ _NPs.

Não foram realizadas mais análises EDS, mas verificam-se comportamentos semelhantes aos analisados, para outras membranas. Nomeadamente na membrana CA 22-0,5 ZnO, verifica-se a existência de partículas nas camadas ativa e porosas e *cross-section* (Figura 3-13 m), n) e o)). Seria interessante confirmar que as partículas correspondem de facto às ZnO_NPs por análise EDS, mas apenas com as imagens SEM é seguro afirmar que as partículas estão incorporadas de forma homogénea. Nas membranas CA 22-0,5 TiO₂ e CA 22-5 TiO₂ verifica-se o mesmo. Para além disso, entre estas duas membranas, é possível comparar a quantidade de partículas incorporadas. É visível pelas imagens SEM que a membrana com apenas 0,5% de TiO₂_NPs (Figura 3-13 g), h) e i)) tem menos partículas visíveis do que a membrana CA 22-5 TiO₂ (Figura 3-13 d), e) e f)).

3.2.2.2. Determinação do Teor de Água nas Membranas

O teor de água existente na estrutura da membrana permite-nos inferir acerca da porosidade da membrana e foi calculado a partir da seguinte expressão:

$$\text{Teor de Água (\%)} = \frac{m_m - m_s}{m_m} \times 100 \quad (15)$$

Onde m_m corresponde à massa da membrana molhada e m_s à massa da membrana seca, depois de 8 dias na estufa a 40 °C.

Calculou-se o teor de água para todas as membranas preparadas, estando os resultados obtidos resumidos na Figura 3-18.

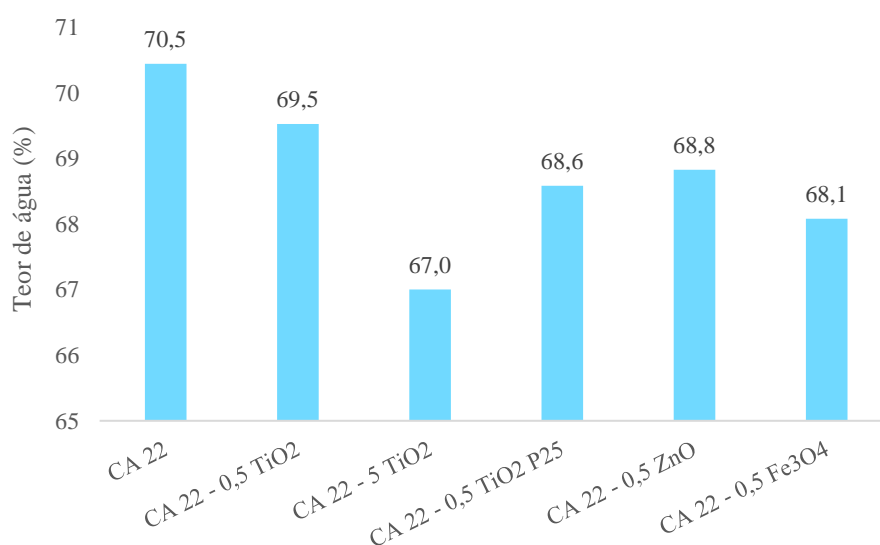


Figura 3-18. Teor de água determinado para cada membrana estudada, depois de 8 dias a secar na estufa a 40 °C.

Todas as membranas têm, aproximadamente, 70% de água na sua constituição. A membrana CA 22-5 TiO₂ é a que possui menos água nos seus poros, enquanto a CA 22 é a que possui mais.

É possível afirmar que a porosidade da membrana é diretamente proporcional ao teor de água na mesma (Chakrabarty et al., 2008). Assim, as membranas podem ser ordenadas por ordem ascendente de porosidade e teor de água: CA 22-5 TiO₂ < CA 22-0,5 Fe₃O₄ < CA 22-0,5 TiO₂ P25 < CA 22-0,5 ZnO < CA 22-0,5 TiO₂ < CA 22.

3.3. Ensaio de Degradação

Tal como acontece no capítulo 2.3, aqui serão descritos os resultados obtidos, e a sua discussão, nas degradações de corantes com NPs em suspensão e de PhACs com NPs e membranas em suspensão e com membranas em permeação.

3.3.1. Degradação de Corantes

Os ensaios de degradação de corantes podem ser divididos em três grupos: degradação de LM com Au_NPs; degradação de corantes (LM e AM) com NPs em suspensão (NPs de Au, ZnO e Au/ZnO); e degradação de LM com NPs em suspensão (NPs de Au, ZnO e Au/ZnO), em condições diferentes do grupo anterior.

3.3.1.1. Degradação de Alaranjado de Metilo com Au_NPs

Terminados os ensaios de degradação do alaranjado de metilo com Au_NPs, foi possível determinar a percentagem de degradação a partir das absorvâncias, de modo a excluir erros existentes na curva de calibração. Recorreu-se à seguinte equação para efetuar os cálculos:

$$\text{Taxa de Degradação (\%)} = \frac{\text{Absorvância inicial} - \text{Absorvância final}}{\text{Absorvância final}} \times 100 \quad (16)$$

As condições reacionais e as degradações obtidas nos ensaios de degradação estão resumidas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1. Degradação de alaranjado de metilo em meio ácido na presença de Au_NPs

Ensaio	Tempo (h)	Irradiação	Oxidante (μL)	Volume NP (mL)	Degradação (%)
LMA Au_NPs 1	2	Luz 410 nm	30,6	1	0
LMA Au_NPs 2		Luz Visível 125 W	30,6	1	51
LMA Au_NPs 3			0,0	1	8
LMA Au_NPs 4	30,6		1	57	
LMA Au_NPs 5	4		30,6	2	26
LMA Au_NPs 6		61,2	1	85	

Condições Reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), pH = 2, oxidante H_2O_2 (0,1 M), Au_NPs ($1,7 \times 10^{-8}$ M), 500 rpm.

Com os resultados obtidos nestes ensaios foi possível tirar algumas conclusões que mais tarde iriam servir para a degradação dos fármacos a estudar. Relativamente à lâmpada utilizada para a irradiação foi possível perceber que iria fazer diferença na degradação conseguida. Verificou-se que o alaranjado de metilo não se degradou com uma radiação de um comprimento de onda fixo de 410 nm, mas sim com um varrimento mais completo do espectro do visível. Consequentemente, selecionou-se uma lâmpada que permita o varrimento do espectro visível para os ensaios seguintes, pois quanto mais comprimentos de onda emitidos pela lâmpada, maior a probabilidade de o comprimento de onda necessário à oxidação do substrato estar a irradiar a solução, logo maior a probabilidade da degradação ocorrer. Para além disso, alguns autores mostraram que o diclofenac se degradava sob a luz solar, sendo a lâmpada que permite o varrimento do espectro visível a que mais se assemelha ao espectro emitido pelo sol (Buser et al., 1998; Packer et al., 2003). Os resultados também demonstraram que a quantidade de oxidante é a variável que afeta de forma mais significativa a degradação, pois a quantidade de oxigénio, sem a introdução de oxidante, não é suficiente para que ocorra a oxidação do corante. Estes resultados também foram considerados no estudo da degradação dos fármacos.

3.3.1.2. Degradação de Corantes com NPs em Suspensão

Foram calculadas as percentagens de degradação pela equação 16, estando os resultados obtidos resumidos na Tabela 3-2 e na Tabela 3-3.

Tabela 3-2. Ensaios de degradação do alaranjado de metilo em meio ácido e neutro com NPs em suspensão.

Ensaio	pH	Catalisador	Degradação (%)
LMA 1 *	2	Au_NPs	85
LMA 2		Au/ZnO_NPs	7
LMA 3		ZnO_NPs	41
LMA 4		-	25
LMN 1	6	Au_NPs	0
LMN 2		Au/ZnO_NPs	0
LMN 3		ZnO_NPs	0
LMN 4		-	0

* Ensaio LMA Au_NPs 6

Condições Reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 61,2 µL de H₂O₂ (0,1 M), 2 mg de catalisador (ou 1 mL de Au_NPs (1,7x10⁻⁸ M)), lâmpada 125 W, 500 rpm.

Tabela 3-3. Ensaios de degradação do azul de metileno em meio ácido e neutro com NPs em suspensão.

Ensaio	pH	Catalisador	Degradação (%)
AMA 1	2	Au_NPs	22
AMA 2		Au/ZnO_NPs	29
AMA 3		ZnO_NPs	24
AMA 4		-	14
AMN 1	6	Au_NPs	27
AMN 2		Au/ZnO_NPs	17
AMN 3		ZnO_NPs	97
AMN 4		-	30

Condições Reacionais: 20 mL de AM (20 mg/L), 61,2 µL de H₂O₂ (0,1 M), 2 mg de catalisador (ou 1 mL de Au_NPs (1,7x10⁻⁸ M)), lâmpada 125 W, 500 rpm.

Começando por analisar os resultados obtidos para o alaranjado de metilo. É possível afirmar que a degradação deste corante é favorecida em condições ácidas, uma vez que em meio neutro não ocorreu degradação do LM. As condições que permitiram atingir melhores resultados foi com as Au_NPs como catalisador (ensaio LMA 1 da Tabela 3-2).

Para os ensaios de azul de metileno, na maioria dos catalisadores, o pH da solução praticamente não afeta a degradação conseguida. As ZnO_NPs são a exceção, sendo favorecida a degradação em meio neutro. Este catalisador permitiu atingir a degradação mais elevada ao AM (pH = 6 - ensaio AMN 3 da Tabela 3-3).

Por fim, estes resultados revelaram que o funcionamento da fonte de radiação leva ao consequente aumento da temperatura da zona irradiada. Durante os ensaios e, apesar de as reações terem sido realizadas à temperatura ambiente, foi possível verificar que, após algum tempo sob irradiação, a mistura reacional evidenciou um aumento de temperatura, tendo inclusive, em alguns casos, havido evaporação de solvente. A partir destes ensaios, cuja montagem se encontra na Figura 2-18, a lâmpada foi reposicionada para uma posição mais elevada comparativamente aos copos reacionais, estando a uma distância de 25 cm dos mesmos (Figura 2-19). Para além disso, de modo a controlar e manter a temperatura, a mistura reacional passou a ser colocada em banho de água nos ensaios realizados posteriormente, sendo adicionado gelo antes da solução atingir os 40 °C.

3.3.1.3. Degradação de Alaranjado de Metilo com NPs em Suspensão

Foi estudada a degradação fotocatalítica do alaranjado de metilo, utilizando nanopartículas em suspensão, funcionando estas como catalisador. Avaliou-se o efeito do oxidante, da quantidade e do tipo de catalisador e ainda do pH da solução. As percentagens de degradação foram calculadas a partir equação 16.

De modo a avaliar o efeito da quantidade de oxidante na degradação do alaranjado de metilo, elaboraram-se os gráficos seguintes (Figura 3-19 e Figura 3-20). Consideraram-se apenas os ensaios em meio ácido e neutro, pois com pH de 9,7 (ensaios LM 31 a 34 da Tabela 2-6) não ocorreu degradação. Para além disso, excluíram-se os resultados obtidos nos ensaios sem catalisador (ensaios LM 1 a 3 da Tabela 2-5 e LM 16 a 18 e 31 da Tabela 2-6), pois não houve degradação significativa, sendo o maior valor observado 11% (para uma razão molar substrato/oxidante 1:2,5 e pH 6,5 – ensaio LM 2 da Tabela 2-5).

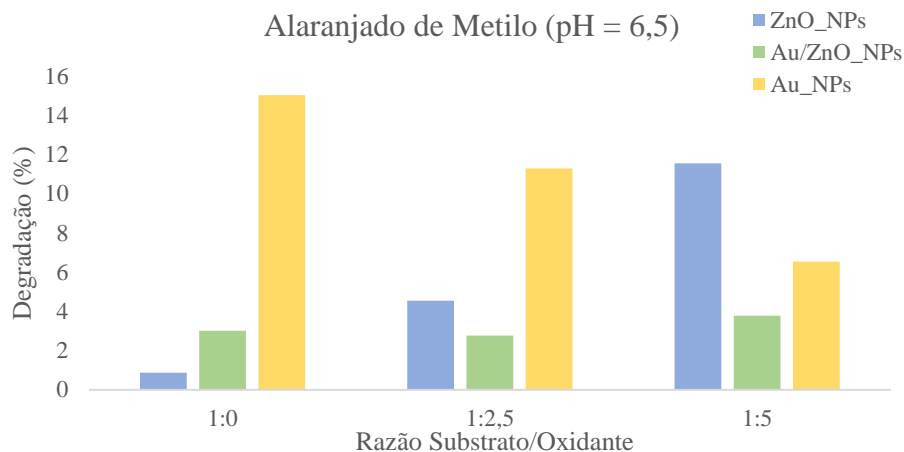


Figura 3-19. Efeito da quantidade de oxidante na degradação do LM em meio neutro. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/catalisador de 1:5 (temperatura entre 20 e 30 °C).

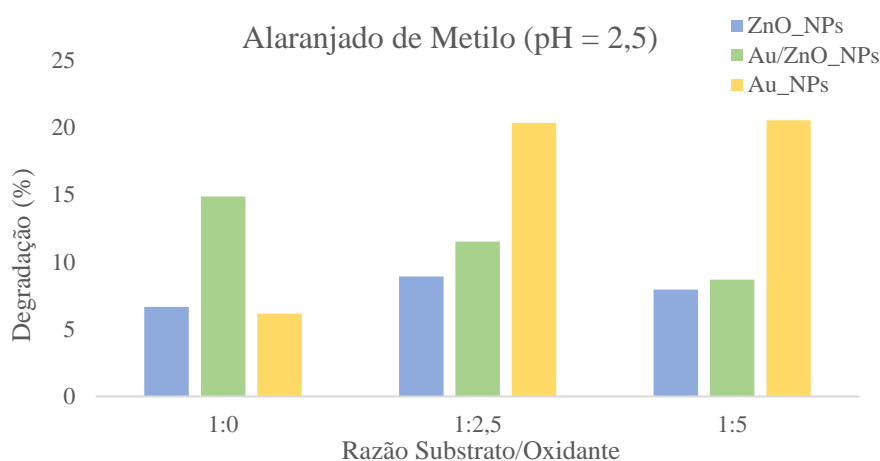


Figura 3-20. Efeito da quantidade de oxidante na degradação do LM em meio ácido. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/catalisador de 1:5 (temperatura entre 20 e 30 °C).

Pode também ser analisada a influência do catalisador, comparando os resultados para a mesma razão de substrato/oxidante, mas para razões substrato/catalisador diferentes. Tem-se então, para cada catalisador estudado, os seguintes gráficos (Figura 3-21, Figura 3-22 e Figura 3-23).

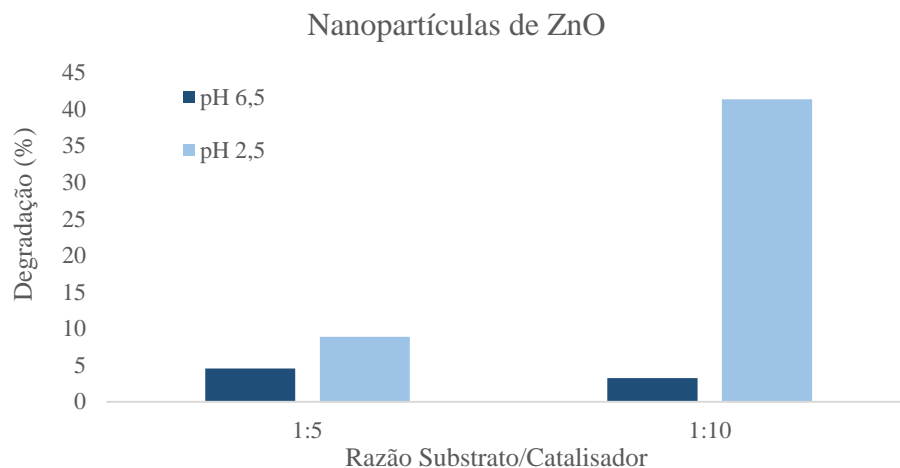


Figura 3-21. Efeito da quantidade de ZnO_NPs (catalisador) na degradação do LM. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/oxidante de 1:2,5 (temperatura entre 20 e 30 °C).

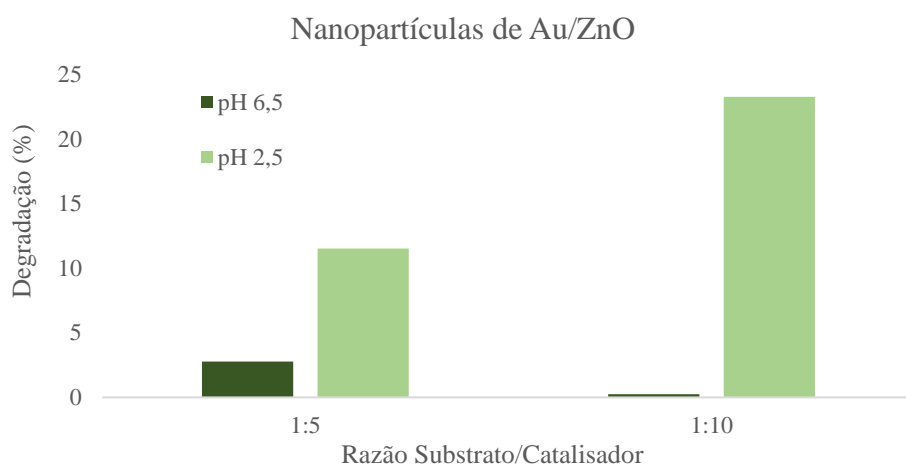


Figura 3-22. Efeito da quantidade de Au/ZnO_NPs (catalisador) na degradação do LM. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/oxidante de 1:2,5 (temperatura entre 20 e 30 °C).

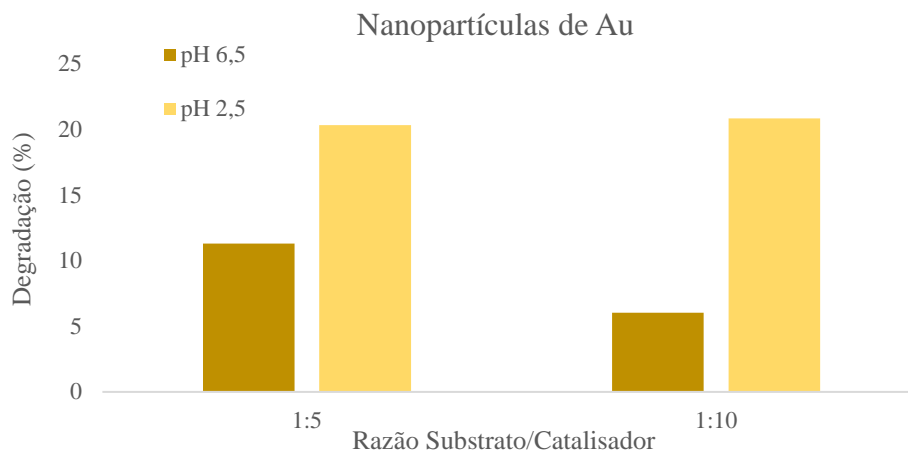


Figura 3-23. Efeito da quantidade de Au_NPs (catalisador) na degradação do LM. Condições reacionais: 20 mL de LM (20 mg/L), 2 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água e com uma razão substrato/oxidante de 1:2,5 (temperatura entre 20 e 30 °C).

Numa primeira instância nota-se que, de um modo geral, há uma maior degradação quando a reação ocorre em condições ácidas (com exceção dos ensaios LM 21 e LM 27 da Tabela 2-6). Este comportamento verifica-se tanto para as diferentes proporções de oxidante, como de catalisador.

Como foi dito anteriormente, não se obtêm degradações significativas para pH 9,7, nem sem recurso a catalisador. Assim, as nanopartículas são importantes para a degradação deste corante.

A aplicação do catalisador ZnO_NPs, resultou nos valores mais significativos de degradação em todos os ensaios efetuados, degradando 41% de alaranjado de metilo (pH = 2,5) com uma razão substrato/oxidante/catalisador de 1:2,5:10 (ensaio LM 22 da Tabela 2-6). Obtiveram-se degradações mais elevadas em meio ácido, havendo influência da quantidade de catalisador nos resultados, mas não de oxidante. Em meio neutro, observa-se o comportamento contrário, sendo que a quantidade de oxidante tem maior influência nos resultados que a quantidade de catalisador.

As Au_NPs permitiram ter degradações relativamente elevadas, quando comparadas com outros catalisadores, ainda que apenas na ordem dos 20%. Contrariamente ao que seria esperado, houve uma maior taxa de degradação, quando não se utilizou oxidante, do que com o dobro do mesmo. Poderá significar que o oxigénio do meio é suficiente para que a degradação ocorra. A utilização do dobro de nanopartículas não afeta a degradação do alaranjado de metilo em condições acídicas, tendo um comportamento inesperado quando em meio neutro, havendo uma redução da percentagem de degradação com o dobro do catalisador.

Por fim as Au/ZnO_NPs permitiram degradar o alaranjado de metilo, ainda que com taxas de degradação mais baixas, nomeadamente inferiores a 24%. Em condições ácidas verifica-se uma

maior degradação do corante que em condições neutras, havendo influência da quantidade de catalisador e oxidante nos resultados em pH de 2,5. Esperar-se-iam resultados mais promissores na utilização deste catalisador, uma vez que seria espectável que estas NPs tivessem a atividade catalítica dos metais que as constituem em simultâneo.

Em suma, as condições que permitiram uma maior taxa de degradação do alaranjado de metilo foram uma razão substrato/catalisador/oxidante de 1:10:2,5, em meio ácido (pH 2,5), com nanopartículas de óxido de zinco (ensaio LM 22 da Tabela 2-6).

3.3.2. Degradação de PhACs

Como foi dito no capítulo anterior, as degradações do PhACs podem ser feitas com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação. Apesar de diferentes, estas técnicas podem ser comparadas a fim de retirar diversas conclusões.

Ao longo deste tópico serão divididos os diferentes métodos de degradação, descrevendo os resultados e comparando-os dentro de cada técnica.

3.3.2.1. NPs em Suspensão

∴ Ensaios Prévios com DCF

Para os ensaios de degradação de PhACs escolheu-se o diclofenac como fármaco modelo, e testou-se a sua degradação de modo a encontrar as condições otimizadas para prosseguir os estudos com os restantes PhACs.

Primeiramente, escolheu-se qual a concentração de PhAC a utilizar. Em Lara-Peréz *et al.* 2020 foram testadas soluções de DCF de 250 mL, com concentrações a variar entre 10 e 105 ppm, obtendo-se taxas de degradação mais rápidas com concentrações de 10 e 20 ppm. Segundo os autores, noutros estudos realizados, utilizam-se concentrações entre os 10 e os 30 ppm (Lara-Pérez *et al.*, 2020). No entanto, como dito anteriormente, no meio ambiente, o DCF encontra-se em concentrações de 3×10^{-3} a 5×10^{-3} ppm (Tyumina *et al.*, 2020). Posto isto, pensou-se em utilizar concentrações de DCF mais baixas que nos estudos previamente realizados, de modo a assemelhar mais as soluções testadas à realidade das ETAR. Para além disto, Lara-Peréz *et al.* concluíram que soluções de concentração mais baixas (inferiores a 30,5 ppm) têm degradações até concentrações abaixo do detetável a partir dos 60 min de ensaio (o mesmo acontece a partir dos 90 min para uma

concentração de 50 ppm) (Lara-Pérez et al., 2020). Assim, seria possível diminuir o tempo de reação e realizar mais testes.

Escolheu-se então uma concentração de 0,2 ppm de modo a assemelhar-se com a realidade. No entanto, depressa se alterou para 2 ppm pois, para uma proporção 1 DCF: 2 H₂O₂ (30%), a quantidade de oxidante necessária era tão baixa que não era possível medir com o material disponível, sendo necessários $2,56 \times 10^{-3}$ µL de oxidante.

Iniciaram-se os ensaios de degradação com uma solução mãe de DCF com 2 ppm. Ao medir as absorvâncias das amostras no UV-Vis, não foi possível detetar nenhuma degradação, uma vez que o espectro da solução mãe tinha um valor de absorvância demasiado baixo para se notar alguma diferença na concentração. Como tal, mediu-se a solução stock (100 ppm) no UV-Vis para ver em que comprimento de onda se encontrava o máximo de absorvância e, depois de identificado o máximo nos 276 nm, foram feitas diluições da solução stock até se chegar a um valor de absorvância que cumprisse com a lei de Lambert-Beer (valor de absorvância inferior a 1,5) e que permitisse ver degradações. Assim, escolheu-se trabalhar com uma concentração de 40 mg/L.

Escolhida a concentração da solução, calculou-se a quantidade necessária de oxidante com uma proporção de 1 DCF: 2 H₂O₂ (30%). Eram necessários 0,513 µL de peróxido de hidrogénio (30%), que é uma quantidade demasiado pequena, sendo imensurável. Assim, iniciaram-se os estudos da proporção de oxidante necessária, tendo por base a bibliografia. Escolheram-se 4 trabalhos de diferentes autores onde foi feita a degradação do DCF com recurso a oxidante, a diferentes proporções (Achilleos et al., 2010; Alharbi et al., 2017; Angosto et al., 2020; Bagal & Gogate, 2014). Na Tabela 3-4 encontram-se resumidas as condições em que foram realizados os diferentes estudos, que razão molar de substrato/oxidante e que quantidade de H₂O₂ seria necessário utilizar para uma concentração de 40 mg/L.

Tabela 3-4. Condições utilizadas na degradação de DCF por outros autores e respetiva ponte para a concentração utilizada neste trabalho.

Autor	Oxidante	Catalisador	Razão Molar substrato/catalisador	Razão Molar substrato/oxidante	v H ₂ O ₂ (30%) * (µL)	Bibliografia
Achillos <i>et al.</i>	H ₂ O ₂	TiO ₂	1:50,0	1:45,5	11,6	(Achilleos et al., 2010)
Alharbi <i>et al.</i>		-	-	1:224,8	57,6	(Alharbi et al., 2017)
Angosto <i>et al.</i>		-	-	1:0,0468	0,0198	(Angosto et al., 2020)
Bagal e Goate	H ₂ O ₂ (30%)	TiO ₂	1:39,8	1:93,6	24,0	(Bagal & Gogate, 2014)

* para uma solução de 40 mg/L

Inicialmente era necessário garantir que a quantidade de oxidante era suficiente para que ocorresse fotocatalise com qualquer catalisador. Como tal, era preciso adicionar uma quantidade elevada de oxidante de modo a garantir que este estava em excesso. Assim, escolheu-se a proporção do artigo Alharbi *et al.*: 57,6 μL de H_2O_2 (30%) (Alharbi *et al.*, 2017).

O primeiro ensaio foi feito apenas com oxidante (57,6 μL) e teve um resultado inesperado, o espetro, ao final de 60 min, não revela um máximo a 274 nm, como se observa no espetro inicial (Figura 3-24).

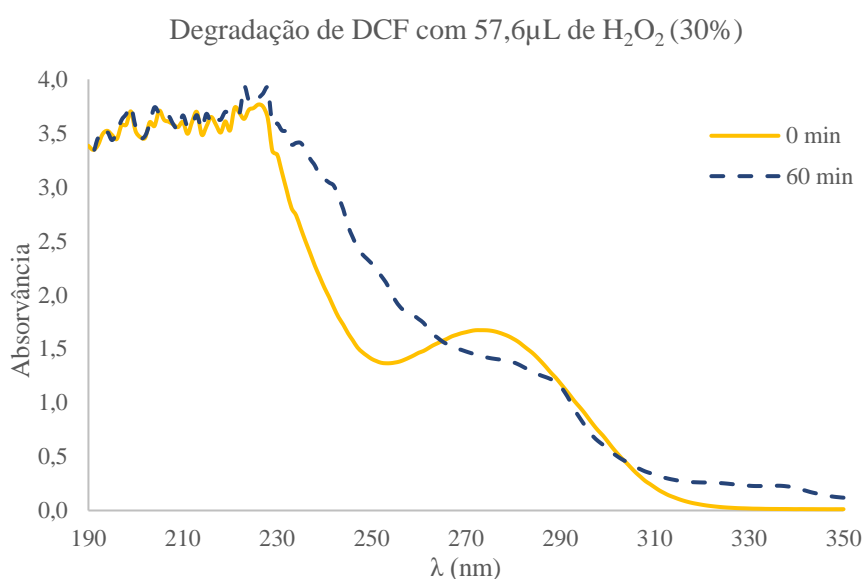


Figura 3-24. Espetro UV-Vis do DCF ao fim de 1 h de degradação, sem catalisador e com 57,6 μL de H_2O_2 (30%). Condições reacionais: 20 mL de DCF (40 mg/L), lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).

Pensou-se que esta ocorrência poderia dever-se ao facto de se estar a adicionar demasiado oxidante, então reduziu-se o volume de H_2O_2 para metade (28,8 μL). Como o comportamento se manteve (Figura 3-25), reduziu-se a quantidade de oxidante novamente para metade (14,4 μL), mas voltou-se a verificar o achatamento do espetro (Figura 3-25). Para tentar entender o que estava a causar este desvio, fez-se o espetro do H_2O_2 (30%). Este não apresentou nenhum máximo de absorvância, o que indica que não é o oxidante que influencia o espetro do DCF.

Para entender se este comportamento se iria alterar ao introduzir o catalisador na reação, repetiu-se a reação de 1 h com 57,6 μL de oxidante e 5 mg de catalisador, e verificou-se que o comportamento se manteve (Figura 3-25).

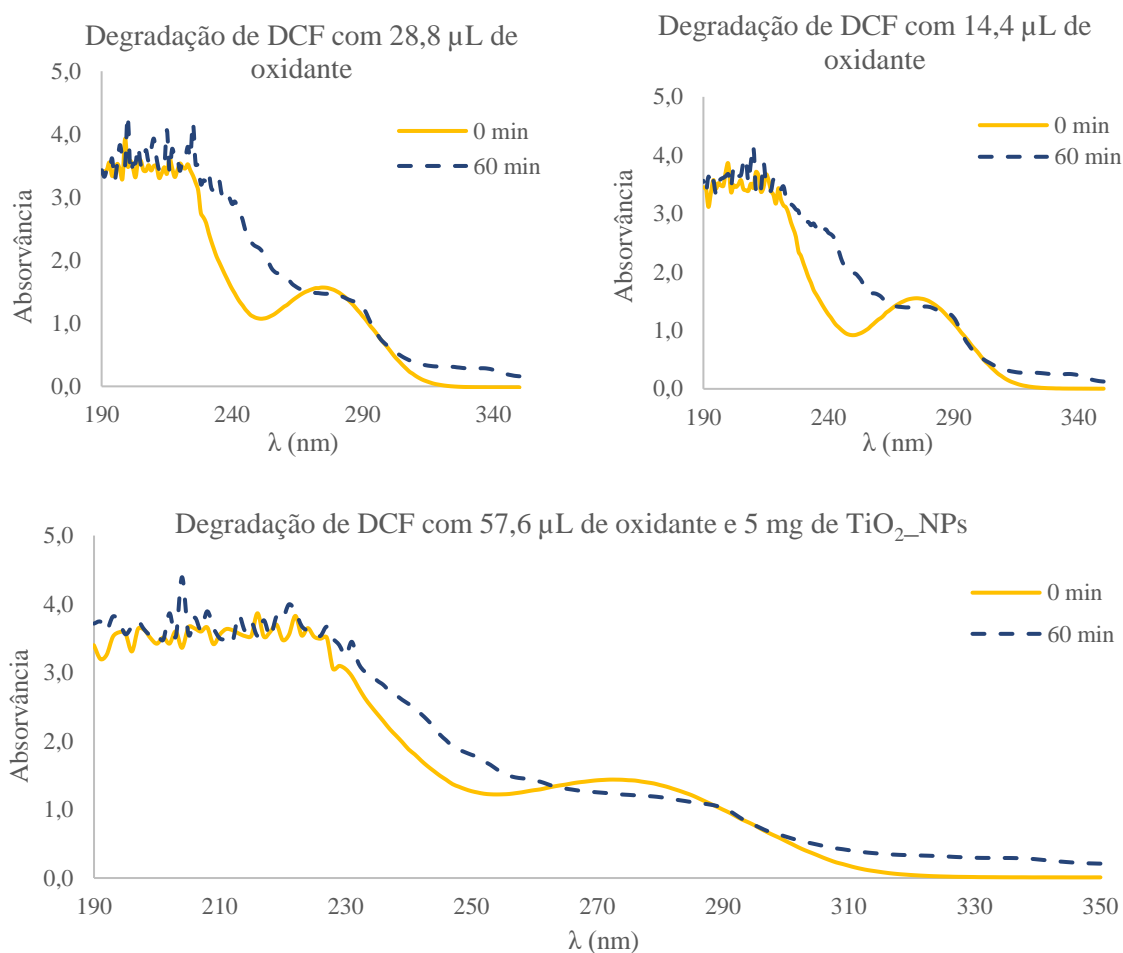


Figura 3-25. Espectro UV-Vis do DCF ao fim de 1 h de degradação, sem catalisador e com 28,8 e 14,4 μL de H₂O₂ (30%), e com 5 mg de catalisador (TiO₂-NPs) e 57,6 μL de H₂O₂ (30%). Condições reacionais: 20 mL de DCF (40 mg/L), lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).

Como o desvio do espectro se manteve em todos os ensaios, recorreu-se à literatura para tentar entender a causa. Moctezuma *et al.* estudaram o mecanismo da reação de degradação fotocatalítica do DCF, bem como os produtos de degradação intermediários. Segundo os autores, um dos produtos de degradação é o catecol (Moctezuma *et al.*, 2020). Como tal, procedeu-se à análise do espectro UV-Vis deste composto de modo a entender em que comprimento de onda se situava o máximo de absorvância (Figura 3-26).

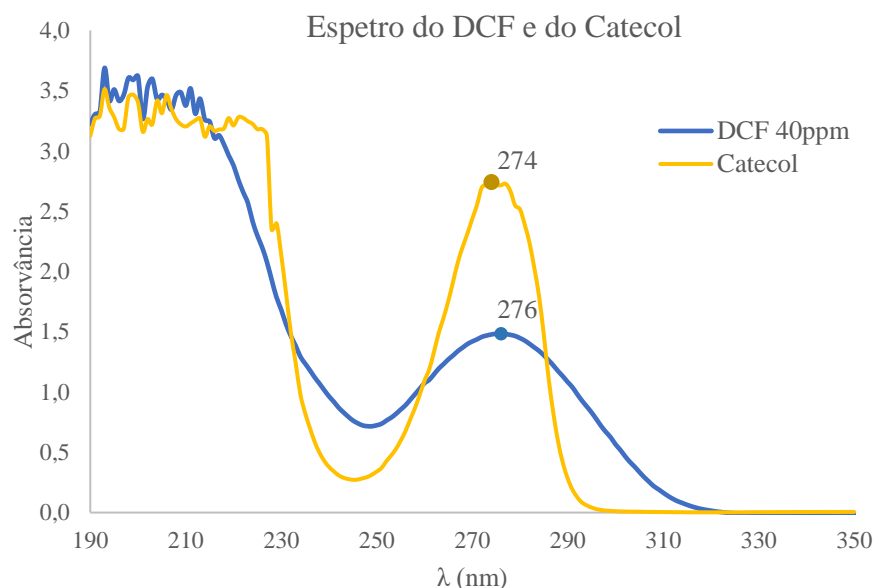


Figura 3-26. Espectro UV-Vis do DCF e do Catecol (produto de degradação do DCF), com os respectivos comprimentos de onda correspondentes ao valor máximo de absorvância.

Foi possível notar que o DCF tem um comprimento de onda máximo perto do $\lambda_{\text{máx}}$ de pelo menos um dos produtos de degradação que se formam quando da sua oxidação. Como os máximos de absorvância dos espectros são próximos, há um achatamento da curva, tal como se vê na Figura 3-27.

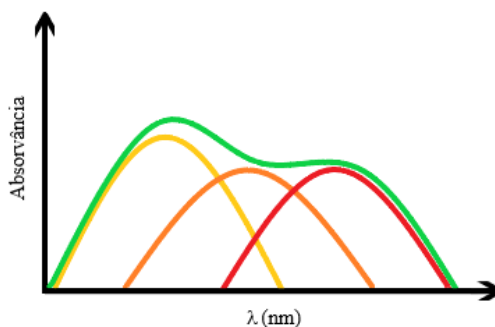


Figura 3-27. Exemplificação de como decorre o achatamento do espectro UV-Vis, por sobreposição de espectros com comprimentos de onda máximos próximos.

Os espectros marcados a vermelho, laranja e amarelo exemplificam espectros cujos máximos de absorvância se encontram em comprimentos de onda próximos, como acontece com o DCF e os seus produtos de degradação. O espectro verde é o espectro que o equipamento exporta, que tem uma forma alterada, pois abrange os 3 espectros presentes. Isto é o que acontece no espectro do DCF depois da degradação, o espectro desvia pois começam a formar-se produtos de degradação com máximos de absorvância em valores de comprimento de onda semelhantes (Figura 3-24 e Figura

3-25). Para verificar que é de facto o que ocorre e para entender como solucionar este problema, pois não se podiam descontar os valores dos espectros dos produtos de degradação, por não se saber em que concentrações se encontravam no meio, recorreu-se à bibliografia. Achilleos *et al.* depararam-se com o mesmo problema e resolveram-no considerando, tal como foi feito neste trabalho, que o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvância do DCF se mantém, independentemente do achatamento do espectro. Os autores salvaguardam que “(...) os valores de concentração apresentados (...) podem contabilizar o substrato residual e possivelmente alguns dos seus produtos intermediários.” (Achilleos *et al.*, 2010).

Deste modo, conhecida a causa do desvio do espectro do DCF, decidiu-se avançar com os estudos, salvaguardando também o erro contabilizado na consideração de um $\lambda_{\text{máx}}$ fixo nos 276 nm. Calculou-se, desta forma, a percentagem de degradação dos ensaios anteriores através da equação 16. Assim, pode-se resumir estes resultados na Tabela 3-5.

Tabela 3-5. Resultados obtidos nos ensaios prévios de degradação de DCF.

Nome	Catalisador	Massa Catalisador (mg)	Volume H ₂ O ₂ (μL)	Degradação (%)
DCF 1	-	-	57,6	14,3
DCF 2			28,8	6,2
DCF 3			14,4	10,2
DCF 4	TiO ₂	5	57,6	14,0

Condições Reacionais: 20 mL de DCF (40 mg/L), 1 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água, H₂O₂ (30%) como oxidante, temperatura entre 20 e 30 °C.

Como a degradação para os ensaios com diferentes quantidades de oxidante (Tabela 3-5) é semelhante, decidiu-se alterar o artigo de referência, pois o escolhido anteriormente não indicava a razão molar substrato/catalisador. Escolheu-se então o artigo de Bagal e Goate, pois eram os únicos que indicavam a concentração do H₂O₂ usado (Bagal & Gogate, 2014).

Com 8 mg de TiO₂_NPs como catalisador e 24 μL de H₂O₂ (30%) como oxidante, ao fim de 1 h tinha-se degradado 16% do DCF, sendo que ao fim de 2 h a percentagem de degradação era apenas de 20%. Com estas baixas degradações, decidiu-se estudar o comportamento da reação sem oxidante, uma vez que o mesmo é uma adição extra à mistura reacional. Isto é, ao transpor os resultados adquiridos nesta tese para a indústria, nomeadamente para ETAR, o ideal seria adicionar o mínimo possível à mistura reacional, para não aumentar a carga poluente da mesma e o número de tratamentos necessários. Assim, removeu-se o oxidante para todos os ensaios realizados

posteriormente, e aumentou-se o tempo de reação para 6 h, avaliando a evolução da mesma ao longo do tempo.

∴ Degradação de PhACs

De modo a determinar a percentagem de degradação dos ensaios de degradação de PhACs com NPs em suspensão, recorreu-se a retas de calibração dos fármacos, apresentadas no Anexo II.

A partir dos espectros obtidos para cada solução de PhACs analisada, foi feita uma relação linear entre os máximos de absorvância e a concentração da solução correspondente. Deste modo, as equações seguintes permitem determinar a concentração dos fármacos a partir da absorvância obtida por espectroscopia UV-Vis.

$$\underline{\text{DCF}} \quad \text{Concentração (mg/L)} = 30,495 \times \text{Absorvância} - 0,280 \quad (17)$$

$$\lambda_{\text{máx}} = 276 \text{ nm}$$

$$\underline{\text{PCM}} \quad \text{Concentração (mg/L)} = 15,867 \times \text{Absorvância} + 0,252 \quad (18)$$

$$\lambda_{\text{máx}} = 243 \text{ nm}$$

$$\underline{\text{IBP}} \quad \text{Concentração (mg/L)} = 29,114 \times \text{Absorvância} - 3,416 \quad (19)$$

$$\lambda_{\text{máx}} = 222 \text{ nm}$$

Ao analisar as amostras recolhidas por espectroscopia UV-Vis, obtém-se valores de absorvância. Determina-se o valor máximo de absorvância e converte-se o mesmo em concentração, através das retas de calibração (equação 17 para o DCF, equação 18 para o PCM e equação 19 para o IBP). Para calcular a percentagem de degradação, utiliza-se os valores de concentração obtidos, através da seguinte equação.

$$\text{Taxa de Degradação (\%)} = \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \times 100 \quad (20)$$

Avaliando os ensaios realizados sem a luz de 125 W (ensaios PhACs NPs 1, 2 e 3 da Tabela 2-7), podemos dizer que não ocorreu degradação sem a presença da luz. Começando com o ensaio 1 (sem catalisador no escuro), que obteve uma degradação de 0%, podemos concluir que existe estabilidade dos fármacos e que os mesmos não se degradam ao longo do tempo sem a presença de luz. Confirma também que as soluções mãe utilizadas não se foram degradando com o decorrer do tempo, não afetando a concentração inicial dos ensaios. Os ensaios 2 e 3 obtiveram também

degradações nulas, apesar da mistura reacional estar exposta à luz e de haver catálise. Estes resultados confirmam a perigosidade destes compostos para o meio ambiente, pois não se degradam ao longo do tempo, daí a importância de encontrar métodos de degradação dos mesmos.

Nos ensaios de fotodegradação, não houve degradação do IBP nem do PCM para os ensaios sem catalisador, com e sem bloqueador (ensaios PhACs NPs 4 e 5 da Tabela 2-7). No entanto, verificou-se a ocorrência de degradação para os ensaios com DCF. Sem bloqueador, houve uma degradação de 35% do DCF. O bloqueador afetou a degradação pois, para as mesmas condições, obteve-se apenas uma degradação de 20%. De facto, o bloqueador afeta a fotodegradação do DCF, pois filtra a radiação que é emitida, alterando a radiação que atinge a mistura reacional. O facto de existir degradação do DCF com luz, confirma que o DCF se degrada com a luz visível e irá verificar-se se o catalisador permite degradações mais elevadas ao fim do mesmo tempo de reação.

Os resultados obtidos na degradação de PhACs com diferentes quantidades de TiO_2 _NPs, encontram-se resumidos na Figura 3-28.

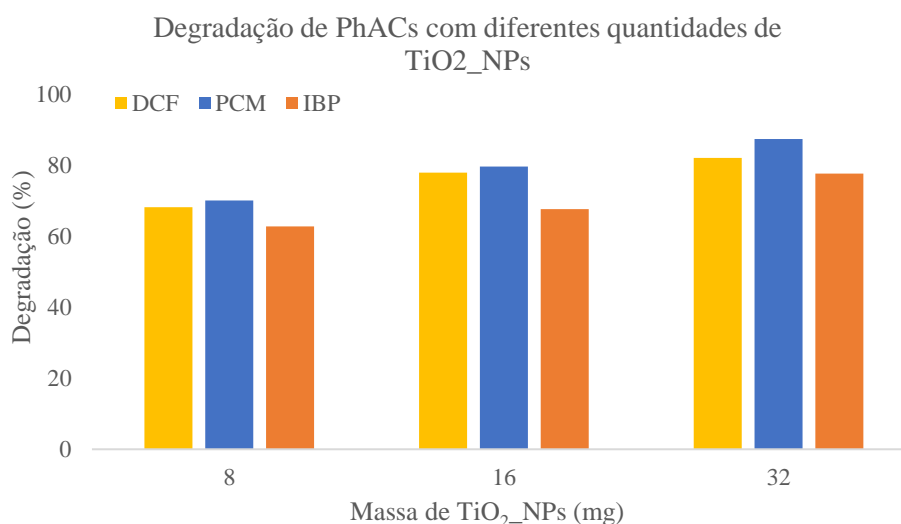


Figura 3-28. Degradação fotocatalítica de PhACs com diferentes quantidades de TiO_2 _NPs. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).

Numa primeira instância, é possível notar que a degradação fotocatalítica permite obter degradações maiores do que sem recurso a catalisador. Como seria de esperar, quanto maior a quantidade de catalisador na mistura reacional, maior a degradação conseguida.

É possível verificar que, de maneira geral, as TiO_2 _NPs levaram a maiores degradações do PCM que dos restantes fármacos, sendo o IBP o que obteve piores taxas de degradação dos 3.

Estes ensaios permitiram escolher qual a quantidade de NPs a utilizar nas degradações com os restantes catalisadores. Escolheu-se uma massa de 16 mg de catalisador pois, apesar de com 32 mg

se obter uma degradação maior (no caso das TiO₂_NPs), o incremento na degradação com o dobro do catalisador não é suficiente para justificar a utilização de mais NPs. Assim, os restantes ensaios com catálise, foram feitos com 16 mg de NPs.

Os resultados obtidos para as degradações fotocatalíticas dos fármacos estudados, com 16 mg de NPs como catalisador, estão resumidos na Figura 3-29.

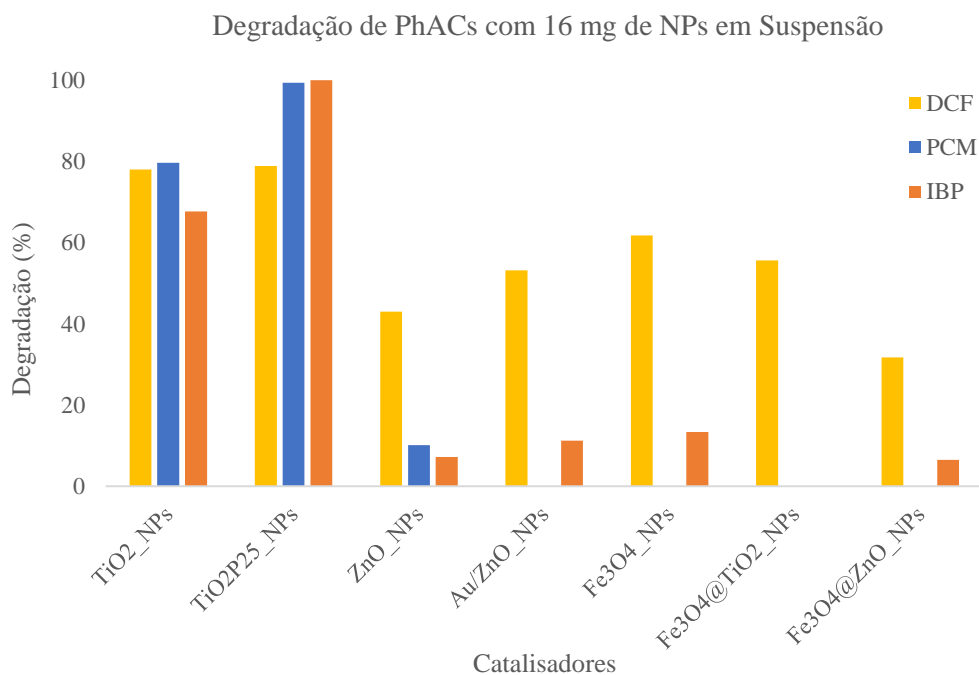


Figura 3-29. Degradação de PhACs com diferentes catalisadores. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 16 mg de catalisador, 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).

É possível verificar que, ao contrário dos outros fármacos, apenas com o DCF se obteve degradações em todos os catalisadores estudados. Este comportamento era esperado pois o DCF degradou-se sob a luz de 125 W, quando não se utilizou catalisador. Ou seja, a degradação que vemos é em parte provocada apenas pela radiação. As NPs de óxido de titânio foram as que permitiram atingir maiores degradações do DCF, sendo que, apesar de pouco significativo, as TiO₂P25_NPs tiveram uma degradação ligeiramente maior (78,9% em vez de 78% com as TiO₂_NPs). Nota-se também que as Au/ZnO_NPs permitiram alcançar uma maior degradação deste PhAC quando comparadas com as ZnO_NPs. Este era o comportamento esperado pois, seria espectável que estas Au/ZnO_NPs tivessem a atividade catalítica dos metais que as constituem em simultâneo. Quanto às NPs em *core-shell*, tiveram um comportamento contrário do espectável, pois seria esperado que tivessem a atividade catalítica dos metais que as constituem, em

simultâneo. As $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ _NPs e as $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ _NPs permitiram obter degradações do DCF menores que as Fe_3O_4 _NPs e que as TiO_2 _NPs e ZnO _NPs, respetivamente. É também de notar que a degradação obtida no ensaio com este catalisador deveu-se apenas à ação da luz, pois a percentagem de degradação foi menor que a conseguida no ensaio sem catalisador (ensaio PhACs NPs 4 da Tabela 2-7).

Os ensaios de degradação do PCM foram os que obtiveram piores resultados, mostrando que apenas as NPs de TiO_2 , TiO_2 P25 e ZnO permitiram degradar este fármaco. Seria de esperar que as NPs com diferentes metais incorporados tivessem maior atividade catalítica que os metais que as constituem. Mais uma vez não se verificou este comportamento. As $\text{TiO}_2\text{P25}$ _NPs permitiram atingir a maior degradação de PCM.

As degradações obtidas nos ensaios com o IBP mostram que, novamente, as NPs incorporadas não permitiram atingir resultados promissores. Pelo contrário, as NPs em *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ _NPs e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ _NPs tiveram resultados piores que as NPs com os metais que lhes deram origem. Foi possível obter um incremento de 4% na degradação com as Au/ZnO _NPs, comparativamente com o obtido com as ZnO _NPs, tal como seria de esperar. A maior degradação de todos os ensaios feitos com 16 mg de NPs em suspensão foi conseguida no ensaio com o IBP e com $\text{TiO}_2\text{P25}$ _NPs como catalisador.

De uma maneira geral podemos afirmar que o catalisador é importante na degradação destes fármacos, sendo que o tipo de catalisador irá afetar os resultados obtidos. As NPs de dióxido de titânio foram as que permitiram obter maiores degradações, sendo que as $\text{TiO}_2\text{P25}$ _NPs foram as que permitiram atingir percentagens de degradação mais elevadas para os três PhACs. Para além disto, estes ensaios também permitiram escolher quais as NPs que iriam seguir para a incorporação nas membranas. Tendo em conta as elevadas percentagens de degradação obtidas com as TiO_2 _NPs e as $\text{TiO}_2\text{P25}$ _NPs, estes catalisadores foram imediatamente selecionados para os estudos com membranas. Apesar dos resultados não tão promissores das ZnO _NPs e das Fe_3O_4 _NPs, estas também foram incorporadas nas membranas. As Fe_3O_4 _NPs permitiram atingir percentagens de degradação do DCF mais elevadas (excetuando os ensaios com as NPs de TiO_2 e TiO_2 P25). Já as ZnO _NPs, apesar das baixas degradações conseguidas, foram as únicas que permitiram degradar o PCM (com exceção das TiO_2 _NPs e as $\text{TiO}_2\text{P25}$ _NPs). Outro fator que ajudou na escolha das NPs foi a dificuldade e rendimento da síntese das mesmas. No caso das Au/ZnO _NPs, estas terminaram e não foi possível sintetizar mais. As sínteses de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ _NPs e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ _NPs não só consumiam Fe_3O_4 _NPs (essenciais aos ensaios de degradação), como tinham um rendimento muito baixo por cada lote de NPs sintetizado. Por falta

de tempo, estas não foram incorporadas nas membranas, se bem que seria interessante estudar o seu comportamento quando incorporadas em membranas de acetato de celulose. Por fim, pensa-se que os diferentes resultados de degradação se devem às diferenças de energia de *band-gap* de cada NP estudada, que, por falta de tempo, não foi avaliada neste trabalho. Sabe-se que, quanto menor a energia de *band-gap*, menor a energia necessária emitir ao catalisador para haver transferência dos eletrões da banda de valência para a banda de condução, iniciando a degradação fotocatalítica (Araújo et al., 2016). Assim, pode-se afirmar que as NPs que obtiveram piores resultados têm energias de *band-gap* maiores que as partículas que permitiram atingir boas degradações. Deste modo, seria interessante avaliar o *band-gap* de cada NP de modo a melhor justificar os resultados obtidos.

Para entender se o acrílico presente na instalação de ultrafiltração iria ou não afetar a degradação dos fármacos, fizeram-se estudos com TiO₂P25_NPs como catalisador e um bloqueador de radiação (vidro de relógio). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3-30.

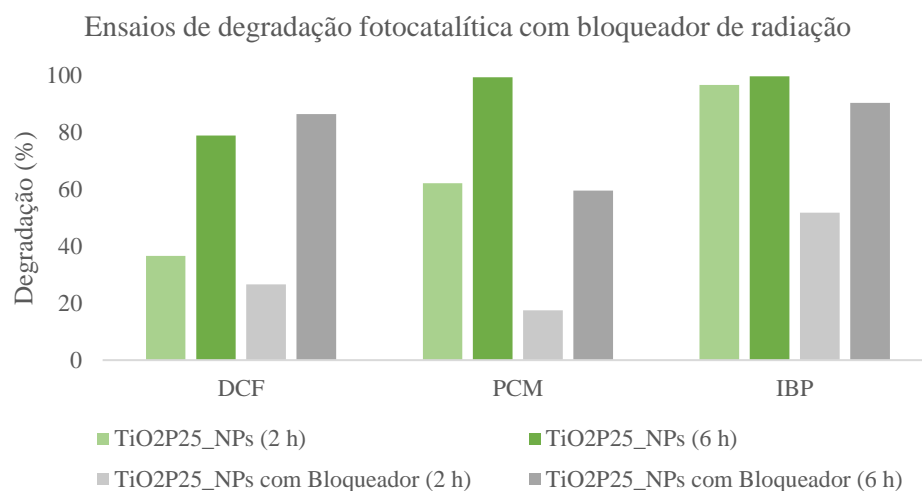


Figura 3-30. Degradação fotocatalítica de PhACs com bloqueador de radiação. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 16 mg de TiO₂P25_NPs, 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).

É possível verificar com uma primeira análise que em todos os ensaios com bloqueador, ao fim de 2 h, as degradações obtidas eram significativamente mais baixa que nos ensaios sem o vidro de relógio. Este comportamento pode dever-se ao facto de o vidro realmente funcionar como um filtro da radiação, tornando a luz emitida menos intensa. Ao fim das 6 h de reação, com exceção do PCM, as degradações com bloqueador atingem valores semelhantes aos obtidos sem vidro de relógio no mesmo tempo de reação. Assim, foi possível concluir e salvaguardar que os ensaios

efetuados com bloqueador resultam em degradações menores comparativamente aos ensaios sem o vidro de relógio. Em princípio, poderá existir uma diminuição da degradação na instalação de ultrafiltração com a célula de acrílico.

3.3.2.2. Membranas em Suspensão

Ao terminar os ensaios com NPs em suspensão, foi feita a preparação das membranas com as NPs selecionadas.

O primeiro ensaio consistiu na degradação dos PhACs no escuro, com a membrana CA 22. Não se verificou nenhuma degradação para nenhum dos fármacos, indicando que não ocorria adsorção do substrato pela membrana.

As restantes percentagens de degradação obtidas foram calculadas pela equação 20, depois de se ter determinado as concentrações através das retas de calibração. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3-31.

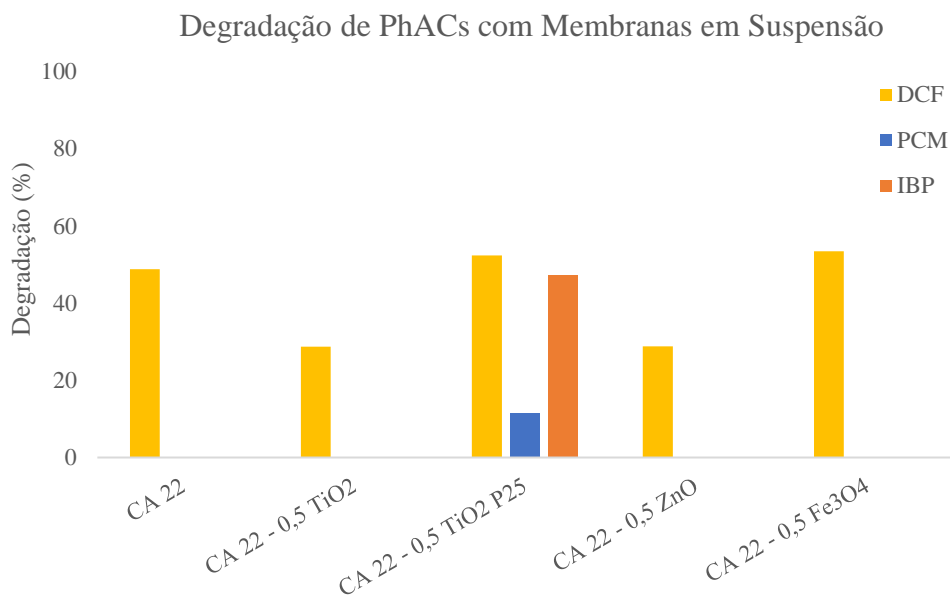


Figura 3-31. Degradação de PhACs com membranas em suspensão. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 8,7 cm² de membrana, 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).

Em primeiro lugar, é de notar que as percentagens de degradação obtidas nestes ensaios são inferiores às conseguidas nos ensaios de degradação com NPs em suspensão. Para estes ensaios, a área de membrana a utilizar foi determinada considerando que todo o catalisador ficou incorporado e de forma homogénea na estrutura da membrana. Esta consideração ideal poderá justificar a

diferença de resultados obtidos, uma vez que a quantidade de catalisador presente na membrana pode não ser equivalente à quantidade utilizada nos ensaios de degradação com o catalisador em suspensão.

Tal como aconteceu com as NPs em suspensão, as TiO₂P25_NPs permitiram atingir resultados mais promissores. A membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25 foi a única que degradou o IBP e o PCM, apesar da baixa degradação conseguida para este último fármaco.

Como só se obtiveram degradações para o DCF em todas as membranas estudadas, apenas é possível comparar os resultados obtidos para este PhAC. Nota-se que houve degradação para a membrana CA 22. Como não ocorreu diminuição da concentração com esta membrana no escuro, é possível afirmar que este resultado se deve principalmente à ação da luz. A membrana que permitiu atingir maior percentagem de degradação do DCF foi a CA 22-0,5 Fe₃O₄ apesar de não ter um aumento de degradação significativo quando comparado com as restantes membranas.

Mais uma vez, de modo a averiguar se o acrílico presente na instalação de ultrafiltração iria ou não afetar a degradação dos fármacos, fizeram-se estudos com a membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25 em suspensão e um bloqueador de radiação (vidro de relógio). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3-32.

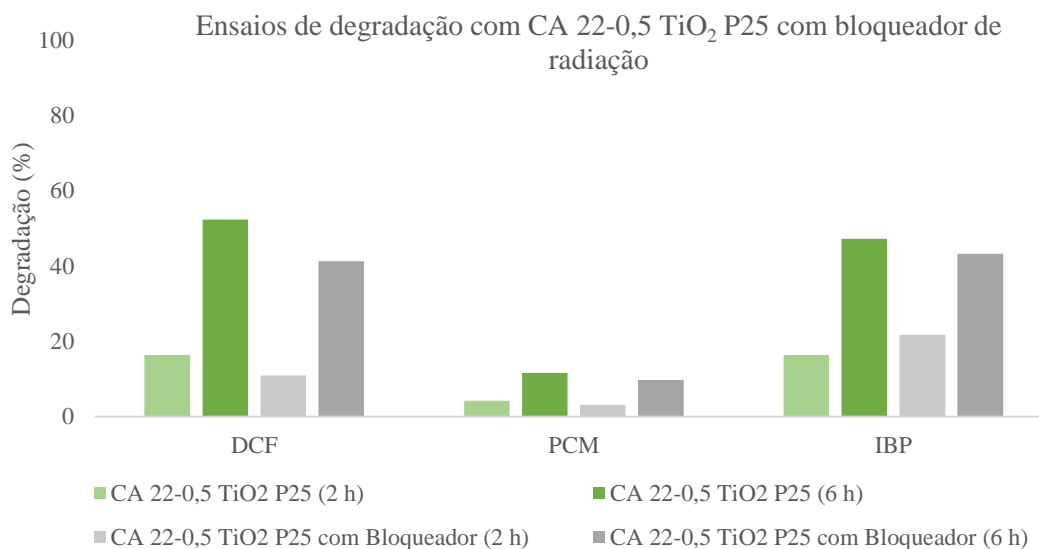


Figura 3-32. Degradação de PhACs com a membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25 em suspensão com bloqueador de radiação. Condições reacionais: 20 mL de DCF/PCM/IBP (40 mg/L), 6 h de reação após 30 min no escuro, lâmpada 125 W a 25 cm de distância, 500 rpm, em banho de água (temperatura entre 20 e 30 °C).

Apesar de não se obterem valores muito diferentes quando se utiliza o bloqueador de radiação, a degradação é menor quando a reação ocorre com o vidro de relógio. Comparando estes resultados com os obtidos anteriormente (Figura 3-30), nota-se que com membranas há uma menor influência do bloqueador na degradação. Este comportamento mostra que o acrílico da instalação de ultrafiltração, em princípio, não irá afetar de forma significativa as degradações obtidas nos ensaios de degradação com membranas em permeação.

3.3.2.3. Membranas em Permeação

Os últimos ensaios de degradação realizados foram os ensaios de degradação de PhACs com membranas incorporadas com NPs, em permeação numa instalação de ultrafiltração.

Antes de avaliar as degradações é importante analisar os fluxos de permeado obtidos, determinados pela equação 3, e compará-los com o fluxo à água pura a 1 bar (Figura 3-33).

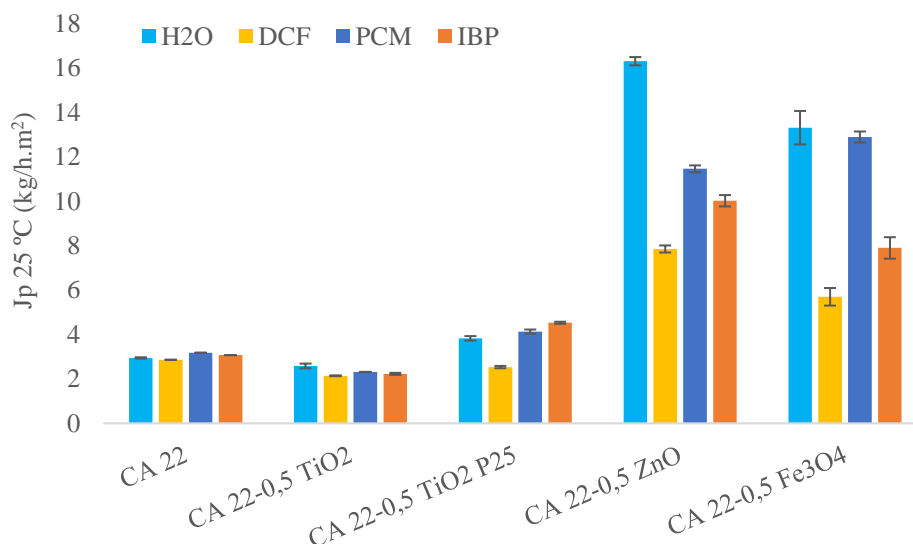


Figura 3-33. Fluxos de permeado à temperatura padrão dos ensaios de degradação com membranas em permeação.

É possível verificar que, tal como aconteceu nos ensaios de permeação, as membranas CA 22, CA 22-0,5 TiO₂ e CA 22-0,5 TiO₂ P25 apresentam fluxos menores quando comparados com os resultados das membranas incorporadas com NPs de ZnO e Fe₃O₄.

Pela análise dos fluxos da CA 22 e CA 22-0,5 TiO₂, nota-se que estes são comparáveis e semelhantes ao fluxo de permeação à água pura, o que poderá indicar que não há acumulação dos solutos à superfície da membrana apesar de poder haver a sua retenção/degradação.

No caso da membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25, houve uma diminuição do fluxo do permeado com o DCF, comparativamente à água pura e aos restantes fármacos. Isto indica que a diminuição da concentração desta solução pode-se dever não só à degradação do DCF como também à retenção do mesmo.

Nota-se na membrana CA 22-0,5 ZnO que existe uma grande diminuição no fluxo dos fármacos comparativamente à água pura. No entanto, pela Figura 3-35, nota-se que não houve alteração da concentração da solução de PCM, apesar da alteração do fluxo, indicando que não ocorreu retenção deste fármaco. O motivo pela diminuição do fluxo comparativamente à água pura pode dever-se ao possível desenvolvimento de microrganismos durante os ensaios de degradação com esta membrana. Como se vê na Figura 3-34, a membrana tem uma aparente sujidade na sua superfície, ou seja, na camada ativa, como em toda a instalação. Estas vão colmatar a membrana ou pelo menos diminuir a sua capacidade de permeação, levando a uma diminuição do fluxo de permeado. Evitar o desenvolvimento destes microrganismos é complicado pois a luz usada é semelhante à luz solar e promove o crescimento dos mesmos. Para além disso, a temperatura da instalação varia entre os 15 e os 30 °C, devido ao aquecimento da lâmpada e da bomba, o que proporciona também condições que podem favorecer o desenvolvimento destes microrganismos. No caso da diminuição do fluxo do IBP e do DCF, mostra que houve retenção e que as diminuições dos fluxos respeitaram os respetivos pesos moleculares, ou seja, o DCF, que tem um MW maior (296 g/mol), apresentou um fluxo menor que o IBP (206 g/mol).

Por fim, a CA 22-0,5 Fe₃O₄ teve o mesmo comportamento que a anterior, com exceção do desenvolvimento de microrganismos e da diminuição do fluxo do PCM comparativamente à água pura.

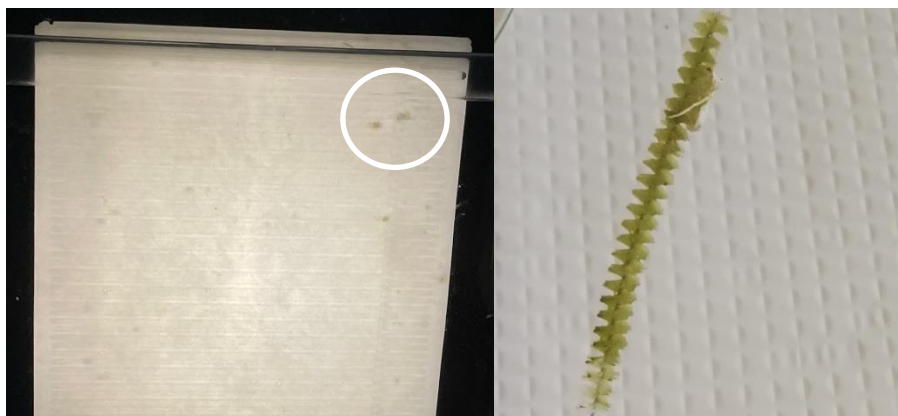


Figura 3-34. Aparecimento de microrganismos nos ensaios de degradação com a membrana CA 22-0,5 ZnO.

As percentagens de degradação obtidas foram calculadas pela equação 20, depois de se ter determinado as concentrações através das retas de calibração. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Figura 3-35.

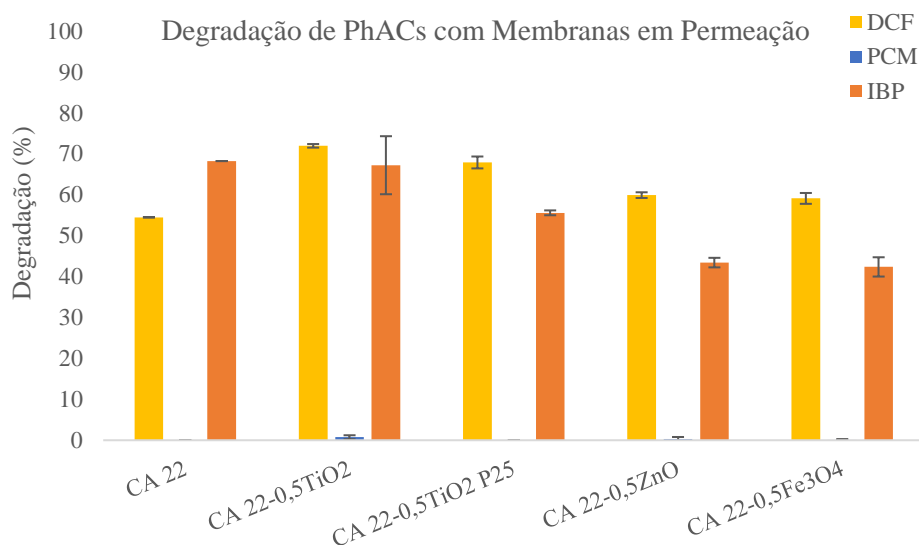


Figura 3-35. Degradação de PhACs com membranas em permeação.

A primeira conclusão que se pode tirar pela análise do gráfico anterior é que não houve qualquer degradação ou retenção significativa do PCM com nenhuma membrana estudada. Como o PCM é o que apresenta menor peso molecular (151 g/mol), comparativamente ao DCF (296 g/mol) e ao IBP (206 g/mol), não ficou retido na superfície das membranas. Para além disso, e conforme os resultados obtidos com as membranas em suspensão, nenhuma membrana permite a degradação deste fármaco. Apesar de a membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25 em suspensão ter degradado o PCM, com a membrana em permeação não houve qualquer diminuição da concentração. Como foi visto nos ensaios de degradação com bloqueador de radiação, em princípio o acrílico da instalação não afetou a radiação emitida na membrana e na solução, de modo a afetar a degradação. Esta conclusão pode ser comprovada com o facto de ter ocorrido degradação para os restantes fármacos. O motivo pelo qual o PCM não se degradou pode dever-se ao facto de este passar com facilidade pelos poros da membrana, não ficando tempo suficiente sob a ação da luz e em contacto com o catalisador para que ocorra degradação fotocatalítica.

Para os restantes fármacos, notou-se que foi possível diminuir a concentração dos mesmos no permeado.

Pela análise da membrana CA 22, apesar desta não conter nenhuma NP incorporada para degradar fotocataliticamente os PhACs, verificou-se uma diminuição da concentração dos mesmos. Esta diminuição poderá dever-se à retenção dos fármacos e também à degradação por ação da luz. No entanto, esta possibilidade só se aplica ao DCF, pois, como estudado no capítulo 3.3.2.1 – *Ensaaios com PhACs*, apenas este composto degradou sem catalisador. Para além disso, a degradação obtida nesse ensaio, ao fim de 2 h, foi de 17%, enquanto com a CA 22 em permeação, obteve-se uma percentagem de degradação de 55%. Isto indica que a diminuição da concentração não se deve apenas à degradação fotocatalítica. No entanto, para o IBP, uma vez que este não se degradou apenas com a luz, poderá haver alguma afinidade deste fármaco com a membrana, que permita a diminuição da sua concentração no permeado.

Com a membrana CA 22-0,5 TiO₂ os resultados foram promissores. No caso do DCF, nota-se que foi possível obter uma maior degradação que com o IBP. Isto pode indicar que o DCF de facto se degradou com esta membrana, o que significa que a diminuição da concentração do permeado se deveu também à degradação fotocatalítica deste fármaco. É possível também notar que o erro associado à percentagem de degradação obtida para o IBP é bastante elevado. Ao retirarmos uma das amostras de permeado, a degradação passa de 67 para 71%, mostrando que também poderá ter ocorrido alguma degradação do IBP.

Para as restantes membranas, o comportamento foi semelhante entre elas. Em primeiro lugar, os fluxos ao DCF foram menores que ao IBP, ou seja, a rejeição ao DCF seria maior que ao IBP. Este comportamento verificou-se, havendo uma maior percentagem de degradação para o DCF que para o IBP. Esta diminuição de concentração pode dever-se não só à retenção como à degradação ou até à afinidade referida.

Com os resultados obtidos, não é possível identificar o que levou de facto à diminuição de cada concentração em cada membrana, pois as NPs incorporadas vão afetar as características das membranas, podendo alterar a afinidade e a retenção destes fármacos. Seria interessante averiguar a retenção dos mesmos, sem a ação da luz, para entender se a diminuição da concentração se deve à degradação fotocatalítica ou não. Por falta de tempo não foi possível fazer esse estudo, mas foi possível mostrar que os processos híbridos de membranas incorporadas com NPs em suspensão permitem diminuir a concentração do DCF e do IBP no permeado, sendo ou não por degradação. Também foi possível concluir que a membrana CA 22-0,5 TiO₂ foi a que permitiu alcançar maiores percentagens de degradação para DCF (72%) e para o IBP (71%). Mais estudos deverão ser realizados a fim de encontrar uma solução para a eliminação do PCM, talvez recorrendo a membranas de NF, devido ao pequeno MW deste fármaco.

3.4. Análise Conjunta dos Resultados

Foram elaborados os gráficos da Figura 3-36, Figura 3-37 e Figura 3-38, a fim de melhor comparar os resultados obtidos em cada estudo de degradação de fármacos (com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação), ao fim de 2 h de ensaio.

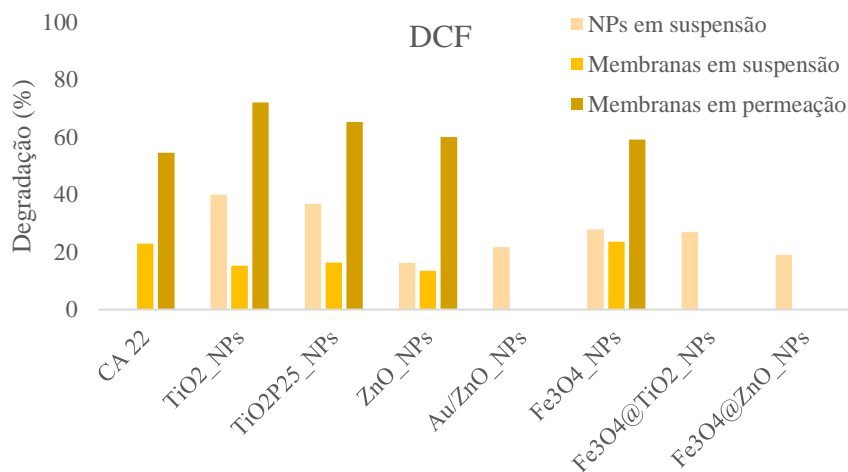


Figura 3-36. Resultados obtidos ao fim de 2 h de degradação de DCF com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação.

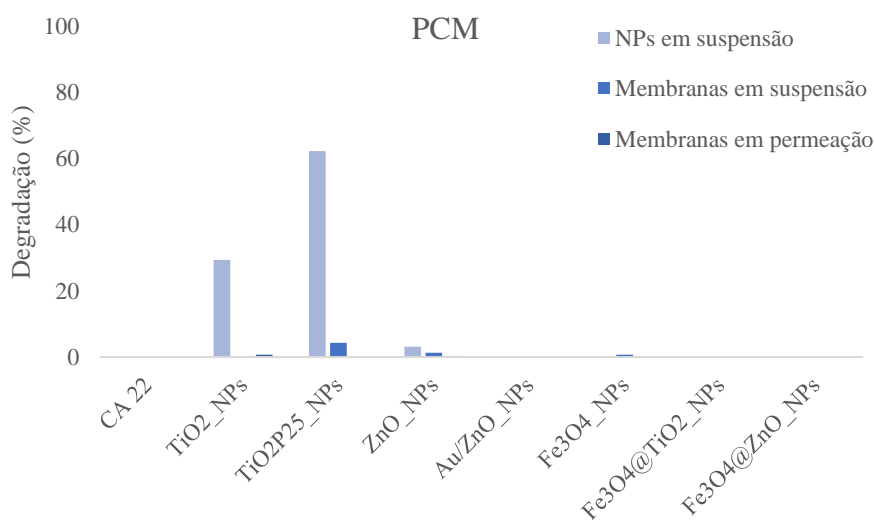


Figura 3-37. Resultados obtidos ao fim de 2 h de degradação de PCM com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação.

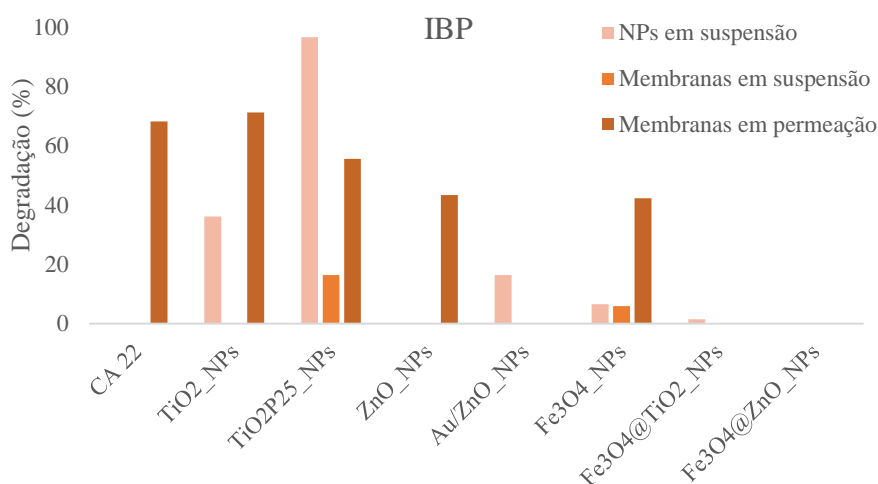


Figura 3-38. Resultados obtidos ao fim de 2 h de degradação de IBP com NPs em suspensão, membranas em suspensão e membranas em permeação.

É de notar que para o IBP e DCF obteve-se, de maneira geral, resultados mais promissores com o sistema híbrido de membranas incorporadas com NPs em permeação, tendo a membrana CA 22-0,5 TiO₂ permitido atingir maiores degradações destes fármacos. Apesar de com o IBP a maior percentagem de degradação obtida ter ocorrido com as TiO₂P25_NPs em suspensão, pode-se afirmar que o sistema híbrido é vantajoso de maneira geral. No caso do PCM, apenas foi possível degradá-lo com NPs de dióxido de titânio em suspensão tendo-se obtido melhores resultados com as TiO₂P25_NPs.

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho foram preparadas membranas de acetato de celulose incorporadas com diferentes NPs metálicas, nomeadamente TiO₂_NPs, TiO₂P25_NPs, ZnO_NPs e Fe₃O₄_NPs. Realizaram-se ensaios de fotodegradação de DCF, PCM e IBP com estas membranas em permeação numa instalação de UF, com recurso a uma luz de 125 W com um varrimento do espectro do visível como fonte de irradiação. Estes ensaios foram comparados com ensaios de fotodegradação com as membranas em suspensão e com as NPs que foram incorporadas e as Au/ZnO_NPs, Fe₃O₄@TiO₂_NPs e Fe₃O₄@ZnO_NPs em suspensão, de modo a avaliar a eficácia dos processos híbridos.

As NPs utilizadas foram sintetizadas ou adquiridas, consoante a sua disponibilidade, e foram caracterizadas por TEM e FTIR-ATR. Através destes métodos de caracterização foi possível determinar o tamanho das partículas (TEM) e a existência dos metais que constituem as NPs, especialmente nos compósitos em *core-shell* (FTIR-ATR).

As membranas de acetato de celulose foram preparadas pelo método de inversão de fases e as NPs foram incorporadas nas soluções poliméricas que deram origem às membranas. Prepararam-se as membranas CA 22, CA 22-5 TiO₂, CA 22-0,5 TiO₂, CA 22-0,5 TiO₂ P25, CA 22-5 ZnO, CA 22-0,5 ZnO e CA 22-0,5 Fe₃O₄. A membrana CA 22-5 ZnO não foi estudada nem caracterizada porque se rasgou no momento da sua formação. A membrana CA 22-5 TiO₂ foi apenas caracterizada estruturalmente, não tendo sido estudada a degradação de PhACs com a mesma, nem implementada na instalação de UF.

As membranas preparadas foram caracterizadas estruturalmente através de análise SEM, depois de secas pelo método de troca de solventes. Foi possível não só identificar as NPs incorporadas, como foi feita uma análise EDS para verificar a existência dos metais incorporados. Foi feita a identificação da estrutura assimétrica das membranas, diferenciando a camada ativa e a camada porosa, e verificou-se a existência de *finger-tips* em todas as membranas exceto na CA 22-0,5 TiO₂ P25, resultantes da rápida precipitação do polímero que as constitui. Também foi avaliado o teor de água presente nas membranas, tendo este sido aproximadamente 70% em todas elas.

Foram feitos diferentes ensaios de permeação a fim de aprofundar as caracterizações das membranas. Determinou-se a permeabilidade hidráulica de cada membrana através da

determinação do fluxo de permeação à água pura a diferentes pressões. A permeabilidade hidráulica é diretamente proporcional ao fluxo de permeação, tendo-se verificado este comportamento em todas as membranas exceto na CA 22-0,5 Fe₃O₄. Nesta membrana foi obtido um fluxo de permeado a 1 bar menor que na CA 22-0,5 ZnO, tendo-se invertido o comportamento a partir dos 2 bar, alterando a permeabilidade hidráulica da membrana incorporada com Fe₃O₄_NPs. Assim, foi possível ordenar as membranas por ordem ascendente de permeabilidade hidráulica: CA 22-0,5 TiO₂ < CA 22 < CA 22-0,5 TiO₂ P25 < CA 22-0,5 ZnO < CA 22-0,5 Fe₃O₄.

Fizeram-se ensaios de rejeição a sais e solutos orgânicos de referência. Nos ensaios com os sais NaCl e Na₂SO₄, notou-se uma maior rejeição do segundo sal, pois o íon Cl⁻ é mais pequeno que o íon SO₄²⁻ (Boussu et al., 2006). Houve uma diminuição do fluxo de permeação com o aumento da rejeição, como seria de esperar, tendo-se obtido fluxos menores com o Na₂SO₄ que com o NaCl. Assim, de maneira geral, as membranas que tiveram menores fluxos (CA 22, CA 22-0,5 TiO₂ e CA 22-0,5 TiO₂ P25) resultaram em retenções maiores, enquanto as membranas CA 22-0,5 ZnO e CA 22-0,5 Fe₃O₄, que rejeitaram menos sais, apresentaram maiores fluxos. Como as rejeições aos sais não foram significativas, comprovou-se que as membranas são de UF.

Os ensaios de permeação com solutos orgânicos de referência tiveram como finalidade a determinação do MWCO das membranas. O fluxo de permeação está inversamente relacionado com a rejeição, sendo possível afirmar que quanto menor for o fluxo da membrana, maiores coeficientes de rejeição aos solutos orgânicos esta vai ter. À medida que o peso molecular dos solutos aumenta, estes vão ficando cada vez mais retidos na membrana, originando MWCO menores. De maneira geral, as membranas podem ser ordenadas por ordem ascendente de fluxo de permeação aos solutos orgânicos: CA 22-0,5 TiO₂ < CA 22 < CA 22-0,5 TiO₂ P25 < CA 22-0,5 Fe₃O₄ < CA 22-0,5 ZnO. Para as rejeições, notou-se que as membranas que originaram menores fluxos de permeação permitiram alcançar maiores rejeições, e vice-versa. Assim, como os fluxos foram diferentes para cada membrana, seriam de esperar MWCO diferentes, pela mesma ordem que para o fluxo, o que não se verificou. Apesar de determinado o MWCO para as membranas CA 22 e CA 22-0,5 TiO₂ (4.649 e 4.423 Da, respetivamente), não foi possível calcular o MWCO das membranas CA 22-0,5 TiO₂ P25, CA 22-0,5 ZnO e CA 22-0,5 Fe₃O₄. Assim, pouco se pode concluir dos ensaios de rejeições aos solutos orgânicos de referência pois não foi possível determinar o MWCO.

Foi estudada a degradação fotocatalítica dos PhACs referidos, com as NPs de TiO₂, TiO₂ P25, ZnO, Au/ZnO, Fe₃O₄, Fe₃O₄@TiO₂ e Fe₃O₄@ZnO, durante 6 h de ensaio. A partir destes estudos foi possível notar a importância da catálise na fotodegradação, pois a presença das NPs permitiu

atingir maiores percentagens de degradação. As NPs de dióxido de titânio foram as que permitiram obter maiores degradações, sendo que as TiO₂P25_NPs foram as que permitiram atingir percentagens de degradação mais elevadas para os três PhACs. A partir destes resultados, foi possível escolher quais NPs incorporar na matriz das membranas, selecionando as TiO₂_NPs, TiO₂P25_NPs, ZnO_NPs e Fe₃O₄_NPs. As Au/ZnO_NPs e as NPs em *core-shell* (Fe₃O₄@TiO₂_NPs e Fe₃O₄@ZnO_NPs) não foram incorporadas nas membranas.

Ao estudar a degradação de PhACs com membranas em suspensão, notou-se que as percentagens de degradação obtidas nestes ensaios são inferiores às conseguidas nos ensaios com NPs em suspensão. Seria de esperar este comportamento pois foi feita uma consideração ideal quando se determinou a área de membrana a utilizar nestes ensaios (sem perda de massa de NPs aquando da sua incorporação nas membranas). Mostrando que a quantidade de NPs nas membranas utilizadas nestes ensaios não correspondia aos 16 mg de catalisador utilizados nas degradações anteriores. Tal como aconteceu com as NPs em suspensão, as TiO₂P25_NPs permitiram atingir resultados mais promissores. A membrana CA 22-0,5 TiO₂ P25 foi a única que degradou o IBP e o PCM ao fim de 6 h, apesar da baixa degradação conseguida para este último fármaco. Apenas com o DCF foi possível obter degradações com todas as membranas avaliadas, tendo-se obtido uma maior degradação ao fim de 6 h com a membrana CA 22-0,5 Fe₃O₄, apesar de não ter um aumento de degradação significativo quando comparado com as restantes membranas.

Por fim, ao avaliar a degradação de PhACs com membranas em permeação, verificou-se que não houve qualquer degradação ou retenção significativa do PCM com nenhuma membrana estudada. O motivo pelo qual o PCM não se degradou pode dever-se ao facto de este passar com facilidade pelos poros da membrana, devido ao seu MW menor, não ficando tempo suficiente sob a ação da luz para que ocorra degradação fotocatalítica. Quanto aos restantes fármacos, notou-se que os processos híbridos de membranas incorporadas com NPs em suspensão permitem diminuir a concentração do DCF e do IBP no permeado, sendo a membrana CA 22-0,5 TiO₂ a que permitiu alcançar maiores percentagens de degradação. Apenas com os ensaios executados, não é possível identificar o que levou de facto à diminuição de concentração em cada membrana (degradação ou retenção do fármaco na superfície da membrana), pois as NPs incorporadas vão afetar as características das membranas, podendo alterar a afinidade e a retenção destes fármacos.

Comparando os três sistemas de eliminação de PhACs, notou-se que para o IBP e DCF obteve-se, de maneira geral, resultados mais promissores com o sistema híbrido de membranas incorporadas com NPs em permeação, tendo a membrana CA 22-0,5 TiO₂ permitido atingir

maiores degradações destes fármacos. Apesar de com o IBP a maior percentagem de degradação obtida ter ocorrido com as TiO₂P25_NPs em suspensão, pode-se afirmar que o sistema híbrido é vantajoso de maneira geral. No caso do PCM, apenas foi possível degradá-lo com NPs de dióxido de titânio em suspensão tendo-se obtido melhores resultados com as TiO₂P25_NPs.

Em suma, a vantagem na utilização de membranas incorporadas com NPs metálicas em permeação numa instalação de ultrafiltração é notória. Apesar de apenas haver degradação do DCF e do IBP, estes fármacos preocupantes para a saúde e para os ecossistemas podem ser removidos dos recursos hídricos com o auxílio de uma instalação, semelhante à estudada, em escala industrial implementada numa ETA ou ETAR.

Como perspetivas futuras, poder-se-ia aprofundar os estudos de degradação do PCM, talvez com membranas com poros mais pequenos, por exemplo membranas de nanofiltração. Para além disso, seria interessante dar continuidade aos estudos não terminados neste trabalho, nomeadamente a preparação e estudo de membranas incorporadas com Au/ZnO_NPs e com NPs em *core-shell*, Fe₃O₄@TiO₂_NPs e Fe₃O₄@ZnO_NPs. Ainda, completar as análises EDS das membranas seria interessante para complementar os resultados e confirmar a presença das NPs incorporadas. Também era importante avaliar a energia de *band-gap* das NPs estudadas de modo a melhor justificar e compreender os resultados de degradações com NPs em suspensão obtidos. Dever-se-ia repetir os ensaios de permeação com solutos orgânicos de referência, estudando solutos de maiores pesos moleculares, que não se fez, pois, as análises no HPLC-IR foram feitas à posteriori. Seria interessante realizar mais ensaios de caracterização das membranas, como por exemplo ensaios de lixiviação das partículas ou ensaios mecânicos, entendendo também se a estrutura e composição da membrana sofria alterações depois dos ensaios de degradação. Também a realização de análises a fim de determinar a quantidade real de NPs incorporadas nas membranas seria importante, de modo a fazer a proporção da área de membrana a utilizar nos ensaios com membranas em suspensão com menos erros. Por fim, poder-se-ia averiguar se a diminuição da concentração dos PhACs estudados nos ensaios com membranas em permeação se deve à degradação fotocatalítica ou à retenção dos mesmos na superfície da membrana, através de ensaios sem a ação da luz.

A eliminação de compostos farmacêuticos ativos é de extrema importância e este trabalho mostrou alguns métodos que permitem mitigar este problema urgente.

Bibliografia

- Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D. & Fatta-Kassinos, D. (2010). Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Chem. Eng. J.*, *161*, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.020>
- Al Aani, S., Mustafa, T. N. & Hilal, N. (2020). Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade. *J. Water Process Eng.*, *35*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101241>
- Alegria, E. C. B. A., Ribeiro, A. P. C., Mendes, M., Ferraria, A. M., Botelho do Rego, A. M. & Pombeiro, A. J. L. (2018). Effect of phenolic compounds on the synthesis of gold nanoparticles and its catalytic activity in the reduction of nitro compounds. *Nanomaterials*, *8*, 6–10. <https://doi.org/10.3390/nano8050320>
- Alharbi, S. K., Kang, J., Nghiem, L. D., van de Merwe, J. P., Leusch, F. D. L. & Price, W. E. (2017). Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. *Process Saf. Environ. Prot.*, *112*, 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.015>
- Angosto, J. M., Roca, M. J. & Fernández-López, J. A. (2020). Removal of diclofenac in wastewater using biosorption and advanced oxidation techniques: Comparative results. *Water*, *12*, 1–12. <https://doi.org/10.3390/w12123567>
- Araújo, K. S. De, Antonelli, R., Gaydeczka, B., Granato, A. C. & Malpass, G. R. P. (2016). Advanced oxidation processes : a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial was. *Rev. Ambient. Água*, *11*, 387–401. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>
- Bagal, M. V. & Gogate, P. R. (2014). Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrason. Sonochem.*, *21*, 1035–1043. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.10.020>
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications* (E. John Wiley & Sons (ed.); 3rd ed.).
- Bhattacharya, P., Mukherjee, D., Deb, N., Swarnakar, S. & Banerjee, S. (2020). Application of green synthesized ZnO nanoparticle coated ceramic ultrafiltration membrane for remediation of pharmaceutical components from synthetic water: Reusability assay of treated water on seed germination. *J. Environ. Chem. Eng.*, *8*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103803>
- Boussu, K., Zhang, Y., Cocquyt, J., Van der Meeren, P., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Martens, J. A. & Van der Bruggen, B. (2006). Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance. *J. Membr. Sci.*, *278*, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.11.027>
- Buser, H. R., Poiger, T. & Müller, M. D. (1998). Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.*, *32*,

- 3449–3456. <https://doi.org/10.1021/es980301x>
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K. & Purkait, M. K. (2008). Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. *J. Membr. Sci.*, *315*, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.027>
- Dai, K., Chen, H., Peng, T., Ke, D. & Yi, H. (2007). Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles. *Chemosphere*, *69*, 1361–1367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.021>
- Dharupaneedi, S. P., Nataraj, S. K., Nadagouda, M., Reddy, K. R., Shukla, S. S. & Aminabhavi, T. M. (2019). Membrane-based separation of potential emerging pollutants. *Sep. Purif. Technol.*, *210*, 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.003>
- Fane, A. G., Wang, R. & Jia, Y. (2011). Membrane Technology: Past, Present and Future. In L. K. Wang, J. P. Chen, Y.-T. Hung & N. K. Shamas (Eds.), *Membrane and Desalination Technologies. Handbook of Environmental Engineering* (pp. 1–45). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-278-6_1
- Gaspar, R. C. (2018). *Simultaneous separation of impurities and exchange of surrounding media in Nanolignin suspensions*. Instituto Superior Técnico.
- Gonçalves, C. M. O., Sousa, M. A. D. & Alpendurada, M. de F. P. S. P. M. (2013). Analysis of acidic, basic and neutral pharmaceuticals in river waters: clean-up by 1^o, 2^o amino anion exchange and enrichment using an hydrophilic adsorbent. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *93*, 1–22. <https://doi.org/10.1080/03067319.2012.702272>
- Goswami, K. P. & Pugazhenth, G. (2020). Credibility of polymeric and ceramic membrane filtration in the removal of bacteria and virus from water: A review. *J. Environ. Manage.*, *268*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110583>
- Guo, J., Fortunato, L., Deka, B. J., Jeong, S. & An, A. K. (2020). Elucidating the fouling mechanism in pharmaceutical wastewater treatment by membrane distillation. *Desalination*, *475*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114148>
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicol. Lett.*, *131*, 5–17. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- Higgins, C. J. & Duranceau, S. J. (2020). Removal of enantiomeric ibuprofen in a nanofiltration membrane process. *Membranes*, *10*, 1–13. <https://doi.org/10.3390/membranes10120383>
- Huang, X., Lu, J., Yue, D., Fan, Y., Yi, C., Wang, X., Zhang, M. & Pan, J. (2015). Fe₃O₄@ZnO core-shell nanocomposites for efficient and repetitive removal of low density lipoprotein in plasma and on blood vessel. *Nanotechnology*, *26*, 1–8. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/12/125101>
- Izadi, P., Izadi, P., Salem, R., Papry, S. A., Magdoui, S., Pulicharla, R. & Brar, S. K. (2020). Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the environment: Where were we and how far we have come? *Environ. Pollut.*, *267*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115370>
- Jun, B. M., Al-Hamadani, Y. A. J., Son, A., Park, C. M., Jang, M., Jang, A., Kim, N. C. & Yoon, Y. (2020). Applications of metal-organic framework based membranes in water purification: A review. *Sep. Purif. Technol.*, *247*, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116947>
- Kanna, M. & Wongnawa, S. (2008). Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol – gel method: Characterization and photocatalytic study. *Mater. Chem. Phys.*,

- 110, 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.037>
- Khalaf, S., Shoqeir, J. H., Lelario, F., Scrano, L., Bufo, S. A. & Karaman, R. (2020). TiO₂ and active coated glass photodegradation of ibuprofen. *Catalysts*, *10*, 1–17. <https://doi.org/10.3390/catal10050560>
- Khashan, S., Dagher, S., Tit, N., Alazzam, A. & Obaidat, I. (2017). Novel method for synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core / shell nanoparticles. *Surf. Coat. Technol.*, *322*, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.045>
- Koros, W. J., Ma, Y. H. & Shimidzu, T. (1996). Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.*, *68*, 1479–1489.
- Kunst, B. & Sourirajan, S. (1974). An approach to the development of cellulose acetate ultrafiltration membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, *18*, 3423–3434. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.1974.070181121>
- Lara-Pérez, C., Leyva, E., Zermeño, B., Osorio, I., Montalvo, C. & Moctezuma, E. (2020). Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. *Environ. Earth Sci.*, *79*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09017-z>
- Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E. & Stuetz, R. M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res.*, *44*, 4295–4323. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.020>
- Lee, J., Ji, K., Lim Kho, Y., Kim, P. & Choi, K. (2011). Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, *74*, 1216–1225. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.03.014>
- Loeb, S. (1981). The Loeb-Sourirajan Membrane: How It Came About. In *Synthetic Membranes: Volume I Desalination* (ACS Sympos, pp. 1–9). American Chemical Society.
- Lolić, A., Paíga, P., Santos, L. H. M. L. M., Ramos, S., Correia, M. & Delerue-Matos, C. (2015). Assessment of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawaters of North of Portugal: Occurrence and environmental risk. *Sci. Total Environ.*, *508*, 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.097>
- Lui, A., Talbot, F., Fouda, A., Matsuura, T. & Sourirajan, S. (1988). Studies on the Solvent Exchange Technique for Making Dry Cellulose Acetate Membranes for the Separation of Gaseous Mixtures. *J. Appl. Polym. Sci.*, *36*, 1809–1820.
- Malaisamy, R., Mohan, D. R. & Rajendran, M. (2002). Polyurethane and Sulfonated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, *140*, 129–140. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8348>
- Martínez, F., López-Muñoz, M. J., Aguado, J., Melero, J. A., Arsuaga, J., Sotto, A., Molina, R., Segura, Y., Pariente, M. I., Revilla, A., Cerro, L. & Carenas, G. (2013). Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water Res.*, *47*, 5647–5658. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.045>
- Martins, P. M., Ribeiro, J. M., Teixeira, S., Petrovykh, D. Y., Cuniberti, G., Pereira, L. & Lanceros-Méndez, S. (2019). Photocatalytic microporous membrane against the increasing problem of water emerging pollutants. *Materials*, *12*, 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma12101649>
- Maryam, B., Buscio, V., Odabasi, S. U. & Buyukgungor, H. (2020). A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater

- by nanofiltration membranes. *Environ. Technol. Innov.*, 18, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100641>
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F. & Yerushalmi, L. (2016). Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. *Sustain. Cities Soc.*, 27, 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2016.08.004>
- Moctezuma, E., Leyva, E., Lara-Pérez, C., Noriega, S. & Martínez-Richa, A. (2020). TiO₂ Photocatalytic Degradation of Diclofenac: Intermediates and Total Reaction Mechanism. *Top. Catal.*, 63, 601–615. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01262-7>
- Nakamoto, K. (1997). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (E. John Wiley & Sons (ed.); 5th ed.).
- Ng, L. Y., Mohammad, A. W., Leo, C. P. & Hilal, N. (2013). Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination*, 308, 15–33. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.033>
- Packer, J. L., Werner, J. J., Latch, D. E., McNeill, K. & Arnold, W. A. (2003). Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen. *Aquat. Sci.*, 65, 342–351. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0671-8>
- Paíga, P., Santos, L. H. M. L. M., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J. G. & Delerue-Matos, C. (2016). Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. *Sci. Total Environ.*, 573, 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.089>
- Peixoto, I., Faria, M. & Gonçalves, M. C. (2020). Synthesis and characterization of novel integral asymmetric monophasic cellulose–acetate/silica/titania and cellulose–acetate/titania membranes. *Membranes*, 10, 1–26. <https://doi.org/10.3390/membranes10090195>
- Pudukudy, M. & Yaakob, Z. (2015). Facile Synthesis of Quasi Spherical ZnO Nanoparticles with Excellent Photocatalytic Activity. *J. Cluster Sci.*, 26, 1187–1201. <https://doi.org/10.1007/s10876-014-0806-1>
- Rao, N. S. & Rao, M. V. B. (2015). Structural and Optical Investigation of ZnO Nanopowders Synthesized from Zinc Chloride and Zinc Nitrate. *Am. J. Mater. Sci.*, 5, 66–68. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20150503.02>
- Reis, R. van & Zydney, A. (2007). Bioprocess membrane technology. *J. Membr. Sci.*, 297, 16–50. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.045>
- Ribeiro, D. P. da S. (2014). *Desenvolvimento e caracterização de membranas para aplicação no processo de produção de energia por Osmose Retardada por Pressão (PRO)*. Instituto Superior Técnico.
- Sampaio, M. J., Oliveira, J. W. L., Sombrio, C. I. L., Teixeira, S. R., Carabineiro, S. A. C., Silva, C. G. & Faria, J. L. (2016). Photocatalytic performance of Au/ZnO nanocatalysts for hydrogen production from ethanol. *Appl. Catal., A*, 518, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.013>
- Santos, L. H. M. L. M., Paíga, P., Araújo, A. N., Pena, A., Delerue-Matos, C. & Montenegro, M. C. B. S. M. (2013). Development of a simple analytical method for the simultaneous determination of paracetamol, paracetamol-glucuronide and p-aminophenol in river water. *J. Chromatogr., B*, 930, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.04.032>
- Secondes, M. F. N., Naddeo, V., Belgiorno, V. & Ballesteros, F. (2014). Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon

- adsorption, and ultrasound irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 264, 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.039>
- Shamhari, N. M., Wee, B. S., Chin, S. F. & Kok, K. Y. (2018). Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles with Small Particle Size Distribution. *Acta. Chim. Slov.*, 65, 578–585. <https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4213>
- Soliman, M. M. A., Karmakar, A., Alegria, E. C. B. A., Ribeir, A. P. C., Rúbio, G. M. D. M., Saraiva, M. S., da Silva, M. F. C. G. & Pombeiro, A. J. L. (2020). ZnO nanoparticles: An efficient catalyst for transesterification reaction of α -keto carboxylic esters. *Catal. Today.*, 348, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.053>
- Soliman, M. M. A., Kopylovich, M. N., Alegria, E. C. B. A., Ribeiro, A. P. C., Ferraria, A. M., otelho do Rego, A. M. B., Correia, L. M. M., Saraiva, M. S. & Pombeiro, A. J. L. (2020). Ultrasound and Radiation-Induced Catalytic Oxidation of 1-Phenylethanol to Acetophenone with Iron-Containing Particulate Catalysts. *Molecules*, 25, 1–15. <https://doi.org/doi:10.3390/molecules25030740>
- Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R. & Silva, A. M. T. (2018). A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. In *J. Hazard. Mater.* (Vol. 344, pp. 146–162). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>
- Spaltro, A., Pila, M. N., Colasurdo, D. D., Grau, E. N., Román, G., Simonetti, S. & Ruiz, D. L. (2021). Removal of paracetamol from aqueous solution by activated carbon and silica . Experimental and computational study. *J. Contam. Hydrol.*, 236, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103739>
- Stefanelli, A. (2019). *A green approach to the mechanochemical preparation of transition metal based catalysts and to their application in oxidation reactions*. Università Degli Studi di Padova.
- Strathmann, H., Kock, K., Amar, P. & Baker, R. W. (1975). The formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination*, 16, 179–203. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)82092-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)82092-5)
- Taheran, M., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y., Zhang, T. C. & Valero, J. R. (2016). Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Sci. Total Environ.*, 547, 60–77. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.139>
- Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H. R. & Schwaiger, J. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.*, 68, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.015>
- Tyumina, E. A., Bazhutin, G. A., Cartagena Gómez, A. d. P. & Ivshina, I. B. (2020). Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs as Emerging Contaminants. *Microbiology*, 89, 148–163. <https://doi.org/10.1134/S0026261720020125>
- Ulbricht, M. (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47, 2217–2262. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
- Vergili, I. (2013). Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. *J. Environ. Manage.*, 127, 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.04.036>

Yin, J. & Deng, B. (2015). Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *J. Membr. Sci.*, 479, 256–275. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019>

Anexos

Anexo I

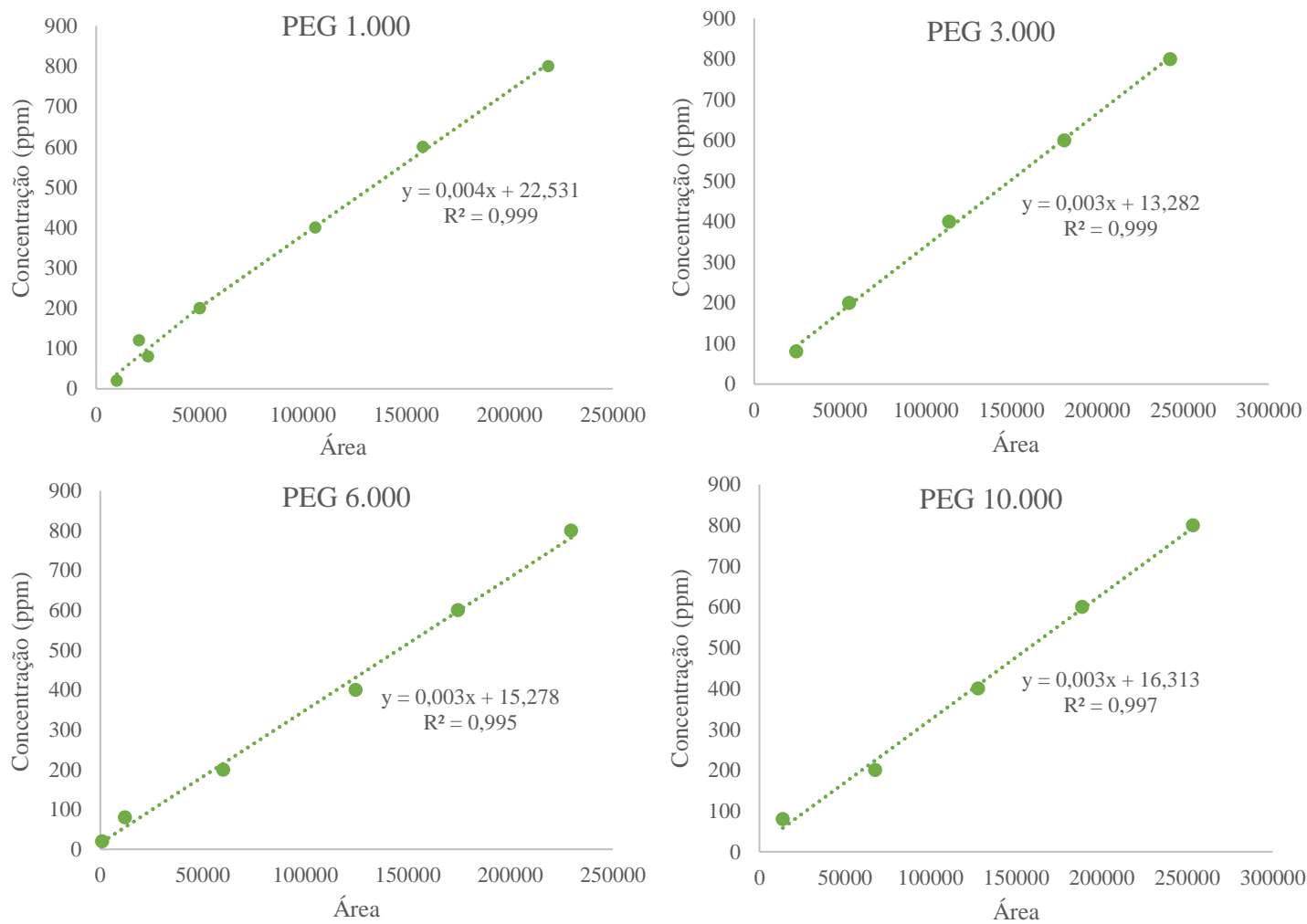


Figura 6-1. Retas de calibração Concentração vs. Área do pico dos solutos orgânicos de referência: PEG 1.000, 3.000, 6.000 e 10.000.

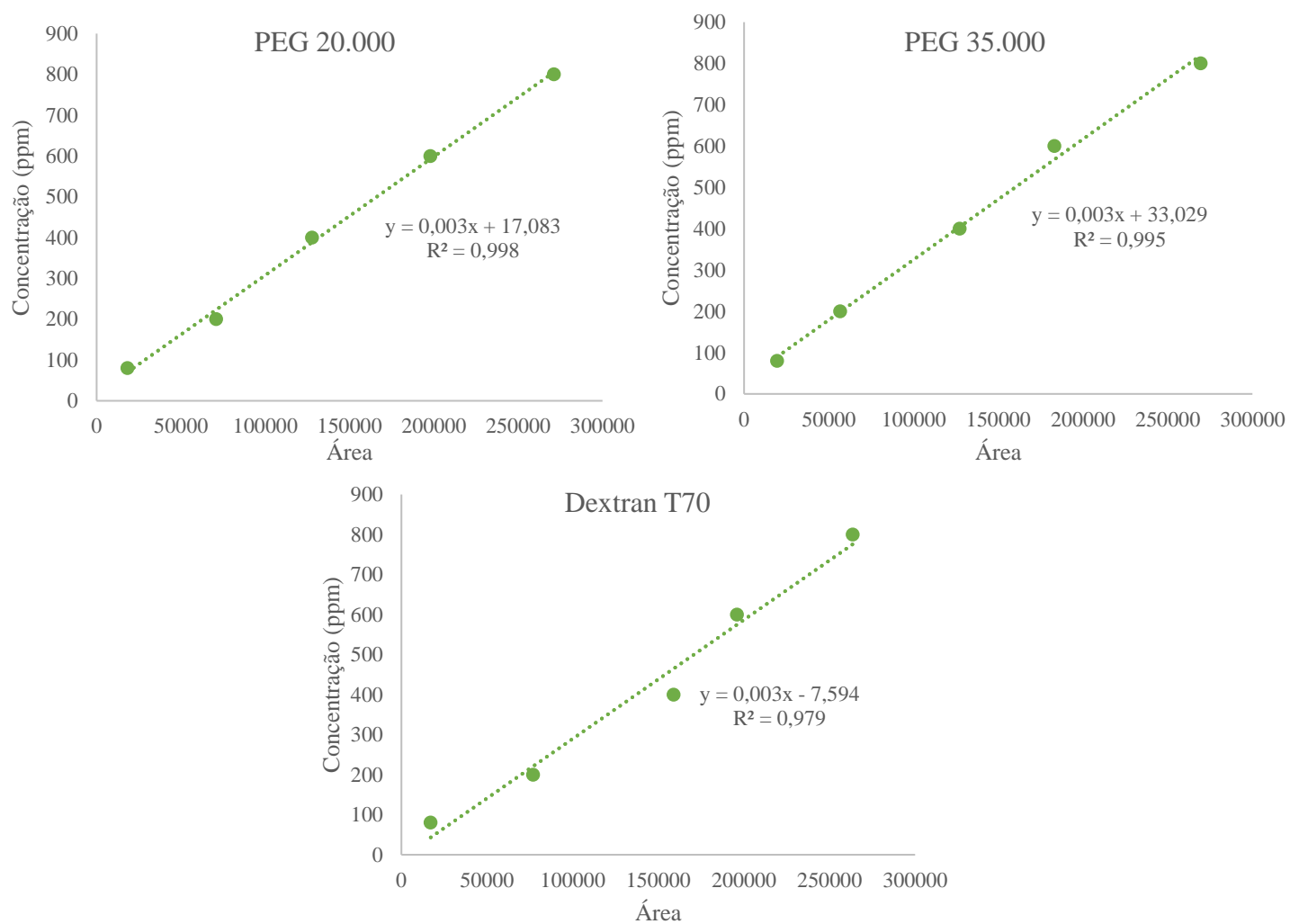
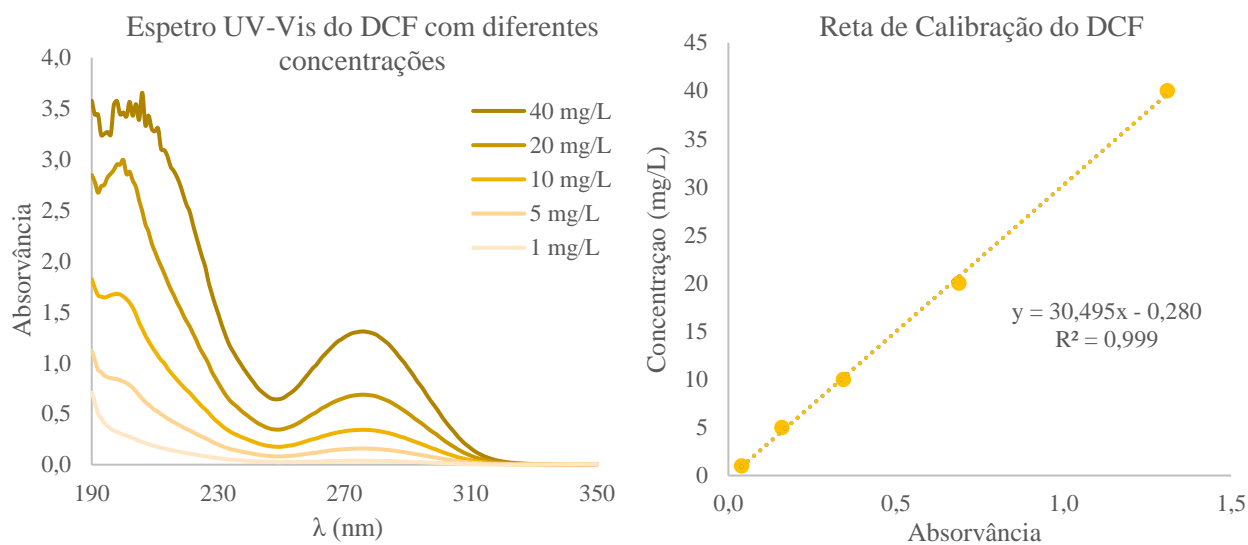
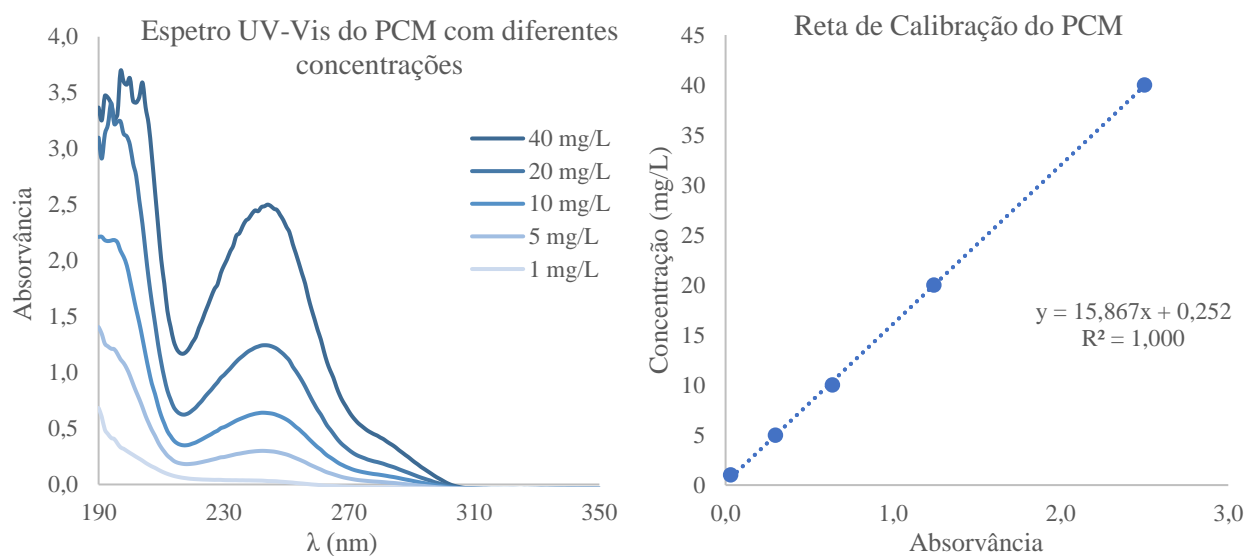


Figura 6-2. Retas de calibração Concentração vs. Área do pico dos solutos orgânicos de referência: PEG 20.000 e 35.000 e Dextran T70.

Anexo II**Figura 6-3.** Espectro UV-Vis e reta de calibração do DCF.**Figura 6-4.** Espectro UV-Vis e reta de calibração do PCM.

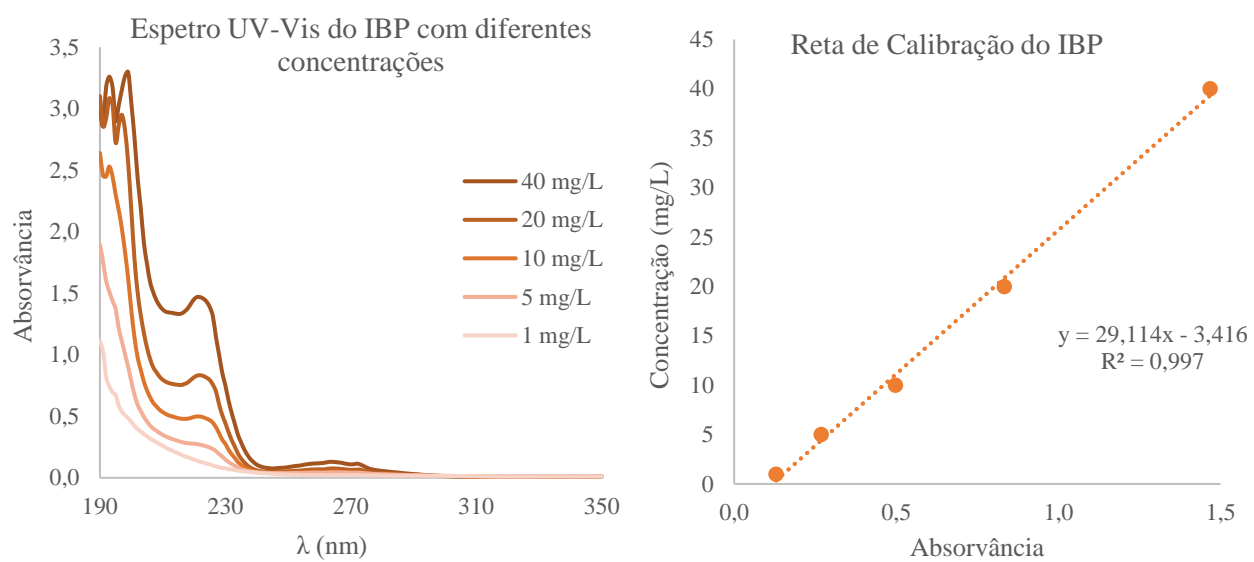


Figura 6-5. Espectro UV-Vis e reta de calibração do IBP.