

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Sensibilização de nanopartículas de óxido de molibdénio com
TiO₂ para aplicação em fotocatalise heterogénea**

Jorge Diniz da Silva Fernandes

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Doutora Olinda Coelho Monteiro
Doutora Carla Maria Duarte Nunes

[2016]

Agradecimentos

Porque muitas pessoas contribuíram para a concretização desta tese gostaria de expressar a minha gratidão a todas elas.

Em primeiro lugar, agradeço de forma especial à Doutora Olinda Monteiro e à Doutora Carla Nunes, pela oportunidade que me ofereceram em poder trabalhar com elas como também pela orientação, paciência e disponibilidade constantes. Prezo o entusiasmo e apoio total que ambas demonstraram desde o primeiro dia de trabalho e pelo contributo final para a minha formação académica e pessoal.

Um agradecimento especial às Professoras Maria Helena Florêncio e Helena Mendonça e aos Professores Carlos Borges, Fernando Santos e João Silva pela disponibilidade prontamente dada nas ocasiões às quais a eles recorri, bem como, às conversas e ensinamentos concedidos.

Ao Professor José Manuel Nogueira e ao Doutor Nuno Neng agradeço o apoio e disponibilidade oferecidos para as análises cromatográficas.

Um enorme agradecimento aos técnicos da FCUL que foram um enorme alicerce na concretização do trabalho, em especial, ao Sr. Rui Matheus, à Leónida Conceição, à Ana Rocha e ao responsável da oficina do C1 pela ajuda na concretização das minhas ideias.

Um enorme obrigado ao pessoal do Grupo de Eletroquímica Interfacial, aos Doutores Ana Viana e Jorge Correia e a todos os colegas de laboratório, inteligentes e prazenteiros: Joel Cardoso, Inês Almeida, Rui Sampaio, Luís Almeida e Inês Pereira. À Doutora Virgínia Ferreira agradeço a companhia, ensinamentos e paciência.

Gostaria de agradecer à Beatriz Barrocas todos os momentos que passámos dentro e fora do laboratório e o facto de se ter tornado mais do que uma colega de trabalho – uma amiga.

Aos que me acompanharam nas horas de almoço (horas de desabafos e de partilhas), nomeadamente, à Cláudia Azevedo, Ioana Santos, Sofia Mendo, Rosana Santos e Sofia Schichter.

Um obrigado aos amigos que fiz na FCUL: Daniel, Anabela, Cecília, André, Joana, Nuno, Rui, Daniela, Pedro, que me incentivaram e apoiaram, direta e indiretamente, no decorrer deste ano de trabalho.

Um profundo agradecimento à minha segunda família, o Coro da Universidade de Lisboa, em particular à Neuza e Hugo, Rita, Denise, Joana, Adriana, Sofia, Zé, Guilherme, João, Carmelino, Cátia, Mariana, Maria das Maças, Margarida, Cipriano, Teresa, Bruno, e ao maestro Luís Almeida. Em especial, um grande obrigado à Becas pela amizade e pela companhia nas horas vagas.

À Ana, ao Nuno e à Sofia, que provaram que a amizade não finda com a distância.

Por último, mas não menos importante, à minha família, em especial às minhas avós e aos meus pais, pelo incentivo e apoio incondicional dado no decorrer do presente trabalho, assim como ao longo da minha vida. Este trabalho é a eles dedicado.

Resumo

O dióxido de titânio (TiO_2) tem fomentado um grande interesse na comunidade científica devido à sua elevada atividade fotocatalítica, estabilidade térmica, não toxicidade e baixo custo. Contudo, o TiO_2 apresenta uma desvantagem determinante: o seu hiato ótico torna apenas possível a absorção da fração ultravioleta da luz solar (a fonte de iluminação maior e mais económica). Por esse motivo, várias tentativas têm sido feitas para deslocar a gama de absorção de luz do TiO_2 para a região do visível, aumentando, conseqüentemente, a sua eficiência fotocatalítica.

Os óxidos de molibdénio (MoO_x , $x = 2, 3$) são igualmente atrativos devido às suas propriedades estruturais, eletrónicas e óticas únicas. Estes óxidos podem apresentar energias de hiato ótico numa gama de 2,9 a 3,8 eV, sendo largamente aplicados em instrumentos eletro e fotocromáticos, sensores de gás e baterias de ião de lítio.

No presente trabalho, foram preparadas estruturas de TiO_2 (*anatase*, a partir de um precursor amorfo de TiO_2) e de MoO_2 (monoclínico) e $\alpha\text{-MoO}_3$ (ortorrômbico) via síntese hidrotérmica. Foram preparados novos materiais híbridos (nanocompósitos) por combinação do TiO_2 com MoO_2 (TM2) ou com MoO_3 (TM3) e também através da conjugação do precursor de TiO_2 com ambos os óxidos de molibdénio obtendo-se, assim, PTM2 e PTM3.

Para cada nanocompósito, a caracterização estrutural mostrou que ambos os óxidos de titânio e molibdénio se encontravam presentes sem alterações nas suas fases cristalinas, obtendo-se uma vasta gama de morfologias. Adicionalmente, foi confirmado que todos os compósitos absorvem radiação visível e/ou ultravioleta.

Tendo em conta a possibilidade da sua utilização em aplicações fotocatalíticas, os materiais foram inicialmente usados para avaliar cataliticamente o rendimento quântico na produção de radicais hidroxilos usando ácido tereftálico como sonda molecular. Nestes estudos as amostras TM2 e PTM2 exibiram a maior atividade fotocatalítica.

Os materiais foram também testados como catalisadores na degradação fotocatalítica (com radiação UV-vis simulada e radiação solar) da carbamazepina e do ibuprofeno dois produtos farmacêuticos de higiene e cuidado pessoal (PPCPs) recorrentemente encontrados em águas como contaminantes. As técnicas de espectroscopia de UV-vis e HPLC-DAD foram utilizadas para a análise do comportamento dos materiais durante a fotodegradação de ambos os fármacos. Apenas o TiO_2 apresentou atividade catalítica para estes processos.

Todos os materiais preparados foram, por último, testados para a foto-oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído, sob radiação visível e usando acetonitrilo como solvente, sendo que foi o nanocompósito TM3 que exibiu os valores de rendimento e seletividade mais elevados.

Palavras-chave:

Dióxido de titânio, óxidos de molibdénio, fotocatalise heterogénea, PPCPs, foto-oxidação seletiva do álcool benzílico.

Abstract

Titanium oxide (TiO_2) has raised a great deal of interest on the scientific community regarding its strong photocatalytic activity, chemical stability, nontoxicity and low cost. However, it presents a critical drawback: the wide band gap of TiO_2 makes only possible the use of the ultraviolet fraction of the solar light (the highest and cheapest source of illumination). Thus, great efforts have been made for shifting its light absorption towards the visible region and thus improve its photocatalytic efficiency.

Similarly, molybdenum oxides (MoO_x , $x = 2, 3$) are also attractive due to their unique structural, electronic and optical properties. They can present band-gap energies in the range of 2,9 to 3,1 eV and they are broadly employed in electrochromic and photochromic devices, gas sensors and lithium batteries.

For the purpose of the present work, *anatase* TiO_2 particles (via an amorphous TiO_2 precursor), monoclinic MoO_2 and orthorhombic α - MoO_3 were prepared using hydrothermal approaches. The new hybrid materials were prepared by combination of TiO_2 with MoO_2 (TM2) or MoO_3 (TM3) and also conjoining the TiO_2 precursor with both Mo oxides (thus, obtaining PTM2 and PTM3). For each nanocomposite, the structural characterization show that both titanium and molybdenum oxides were present with no changes in their crystalline phases, and it was obtained a wide assortment of morphologies. Also, it was shown that all the nanocomposites have UV-light absorption.

Regarding their future photocatalytic applications, the materials were first evaluated for the catalytic quantum yield of hydroxyl radical using terephthalic acid as a probe molecule. For that, the nanocomposites TM2 and PTM2 showed the best photocatalytic activity.

The materials were also tested for the photocatalytic degradation (with UV-vis radiation and with solar light) of carbamazepine and ibuprofen; two pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), as common emerging water pollutants. UV-vis spectroscopy and HPLC-DAD were used to analyse the behaviour of the materials used for the photodegradation of both drugs but only TiO_2 showed catalytic activity towards these degradations.

All the prepared materials were finally tested for the visible-light-driven selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in acetonitrile, in which the nanocomposite TM3 showed the highest value of selectivity and yield.

Keywords:

Titanium dioxide, molybdenum oxides, heterogeneous photocatalysis, PPCPs, selective photo-oxidation of benzyl alcohol.

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

2-HTA	Ácido 2-hidroxitereftálico
AOPs	Processos avançados de oxidação (do inglês, <i>advanced oxidation processes</i>)
BA	Álcool benzílico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BZD	Benzaldeído
c.d.o.	Comprimento de onda (nm)
ca.	Cerca de (do latim, <i>circa</i>)
CBZ	Carbamazepina
d	Distância entre planos cristalográficos dos índices de Miller
DRIFT	Espectroscopia de refletância difusa com transformada de Fourier (do inglês, <i>diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i>)
DRS	Espectroscopia de refletância difusa (do inglês, <i>diffuse reflectance spectroscopy</i>)
DRX	Difração de raios-X de pós (do inglês, <i>powder X-ray diffraction</i>)
e ⁻	Elétrão
e.g.	por exemplo (do latim, <i>exempli gratia</i>)
EDS	Espectroscopia de dispersão de energias (do inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i>)
E _{gap}	Energia do hiato óptico (eV)
eV	elétron-volt (eV)
F _{KM}	Função de Kubelka-Munk
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
h	Constante de Plank (6,626 x 10 ⁻³⁴ J s ⁻¹)
h ⁺	Lacuna
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detetor de rede de díodos
IBP	Ibuprofeno
IV	Infravermelho
JCPDS-ICDD	Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data
logK _{co}	Coefficiente de partição de carbono orgânico
m	Massa (g)
pK _a	Constante de ionização
PPCPs	Produtos farmacêuticos de higiene e cuidado pessoal (do inglês, <i>pharmaceutical and personal care products</i>)
R	Refletância
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (do inglês, <i>scanning electron microscopy</i>)
TA	Ácido tereftálico
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, <i>transmission electron microscopy</i>)
u.a.	Unidades arbitrárias
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
vs	<i>versus</i>

z	Carga
θ	Ângulo da radiação incidente (°)
λ	Comprimento de onda da radiação incidente (nm)
λ_{\max}	Comprimento de onda de absorção máxima (nm)

Índice

CAPÍTULO 1. Introdução – fundamentos teóricos -----	1
1.1. Óxidos semicondutores aplicados em fotocatalise heterogénea	1
1.1.1. TiO ₂	2
1.1.2. MoO ₂	3
1.1.3. MoO ₃	4
1.1.4. Materiais nanocompósitos	5
1.2. Fotocatálise heterogénea	5
1.2.1. Fotodegradação de produtos farmacêuticos de higiene e cuidado pessoal (PPCPs) em águas residuais	7
1.2.1.1 Carbamazepina.....	8
1.2.1.2 Ibuprofeno.....	9
1.2.2. Produção do radical hidroxilo (OH [*]) usando ácido tereftálico como sonda molecular.....	10
1.2.3. Oxidação fotocatalítica de álcoois aromáticos	11
CAPÍTULO 2. Experimental -----	15
2.1. Materiais e reagentes.....	15
2.2. Síntese dos materiais e compósitos.....	16
2.2.1. Precursor de TiO ₂	16
2.2.2. TiO ₂	16
2.2.3. MoO ₂	16
2.2.4. α-MoO ₃	16
2.2.5. TM2 e TM3.....	16
2.2.6. PTM2 e PTM3	17
2.3. Ensaio de fotodegradação catalítica	17
2.3.1. Ensaio com radiação UV-vis.....	17
2.3.2. Ensaio com radiação solar.....	18
2.4. Oxidação fotocatalítica de álcool benzílico a benzaldeído.	19
2.5. Técnicas de Caracterização	20
2.5.1. Difração de raios-X de pós – DRX.....	20
2.5.2. Microscopia eletrónica de varrimento – SEM.....	21
2.5.3. Microscopia eletrónica de transmissão – TEM	21
2.5.4. Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) e de refletância difusa de UV-vis – DRS	21
2.5.5. Espectroscopia de reflectância difusa de infravermelho com transformada de Fourier – DRIFT	22
2.5.6. Espectroscopia de fluorescência.....	22
2.5.7. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa – GC-MS.....	23
2.5.8. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detetor de rede de díodos – HPLC-DAD	23
2.5.9. Área superficial específica – Método B.E.T.....	24

CAPÍTULO 3. Caracterização dos materiais	25
3.1. Caracterização estrutural e morfológica	25
3.1.1. Estrutura: DRX	25
3.1.1.1. Nanopartículas de TiO ₂	25
3.1.1.2. Nanopartículas de MoO ₂ e MoO ₃	26
3.1.1.3. Nanocompósitos TM2 e PTM2	27
3.1.1.4. Nanocompósitos TM3 e PTM3	28
3.1.2. Morfologia: SEM e TEM	29
3.1.2.1. TiO ₂ , MoO ₂ e MoO ₃	29
3.1.2.2. Nanocompósitos TM3 e PTM3	31
3.1.2.3. Nanocompósitos TM2 e PTM2	30
3.2. Caracterização de superfície	33
3.2.1. DRIFT	33
3.2.1.1. TM2 e PTM2	33
3.2.1.2. TM3 e PTM3	34
3.2.2. Áreas superficiais específicas pelo método B.E.T	35
3.3. Caracterização ótica	36
Capítulo 4. Estudos fotocatalíticos de degradação de PPCPs	39
4.1. Avaliação da produção do radical hidroxilo (OH[•])	39
4.2. Ensaio com radiação UV-vis	41
4.2.1. Carbamazepina	41
4.2.1.1. Fotólise	41
4.2.1.2. TiO ₂	42
4.2.1.3. MoO ₂	43
4.2.1.4. TM2	44
4.2.1.5. PTM2	45
4.2.2. Ibuprofeno	47
4.2.2.1. Fotólise	47
4.2.2.2. TiO ₂	48
4.2.2.3. MoO ₂	49
4.2.2.4. TM2	50
4.2.2.5. PTM2	51
4.3. Ensaio com radiação solar	53
4.3.1. Carbamazepina	54
4.3.2. Ibuprofeno	56
CAPÍTULO 5. Foto-oxidação catalítica de álcool benzílico a benzaldeído	59
5.1. Fotólise	59
5.2. TiO₂	60
5.3. MoO₂ e compósitos com MoO₂	61
5.4. MoO₃ e compósitos com MoO₃	63

CAPÍTULO 6.	Conclusões e trabalho futuro	67
6.1.	Conclusões	67
6.2.	Trabalho futuro	68
CAPÍTULO 7.	Referências bibliográficas	71
ANEXOS		79
	ANEXO A – Fichas JCPDS-ICDD	80
	ANEXO B – Análises B.E.T	82

Índice de figuras

Figura 1.1. Estrutura cristalina da fase <i>anatase</i> do TiO ₂	2
Figura 1.2. Estrutura cristalina do MoO ₂ monoclinico.....	3
Figura 1.3. Esquema da estrutura ortorrômbica do α-MoO ₃	4
Figura 1.4. Foto-excitação (A) de um semicondutor metálico; recombinações do elétron-lacuna no interior do material (B) e à superfície do mesmo (C); redução de uma espécie aceitadora de elétrons adsorvida (D) e oxidação de um doador de elétrons pela lacuna à superfície (E).....	7
Figura 1.5. Reação de formação de ácido 2-hidroxitereftálico por foto-oxidação do ácido tereftálico.....	11
Figura 2.1. Representação esquemática dos principais passos das várias sínteses efetuadas.....	17
Figura 2.2. A) Esquema representativo do fotoreator; B) Fotografia do sistema usado nos ensaios fotocatalíticos.....	18
Figura 2.3. Fotografias do equipamento usado durante os ensaios de fotodegradação usando radiação solar.....	19
Figura 2.4. A) Esquema representativo do sistema usado nos ensaios de foto-oxidação do álcool benzílico (não se encontra à escala); B) fotografia da mesma instrumentação.....	20
Figura 3.1. Difratoograma das nanopartículas de TiO ₂ . Marca (-) correspondente à fase anatase – JCPDS-ICDD 21-1272.....	26
Figura 3.2. Difractogramas dos óxidos de molibdénio sintetizados, MoO ₂ e MoO ₃ . Marca (-) correspondente à fase ortorrômbica do MoO ₃ – JCPDS-ICDD 05-0508.....	26
Figura 3.3. Padrões de difração obtidos para os compósitos TM2 e PTM2 e para o MoO ₂ e TiO ₂	27
Figura 3.4. Difractogramas das amostras TM3 e PTM3 e dos óxidos de TiO ₂ e MoO ₃	28
Figura 3.5. Micrografias: (a) TEM – TiO ₂ ; (b) SEM – MoO ₃ ; (c) SEM – MoO ₂ ; <i>inset</i> - detalhe de um agregado de partículas de MoO ₂	29
Figura 3.6. (a) Imagem de SEM do compósito TM3; (b) Aglomerado de partículas escolhido para mapeamento por EDS dos elementos Mo (b1) e Ti (b2).....	32
Figura 3.7. Imagem de SEM representativa da amostra PTM3. <i>Inset</i> : ampliação de uma região da amostra.....	32
Figura 3.8. Imagem obtida por SEM da amostra TM2.....	30
Figura 3.9. Micrografias obtidas por SEM do compósito PTM2. O <i>inset</i> mostra uma região da amostra ampliada para maior detalhe da deposição das NPs de TiO ₂ na nanoestrutura do dióxido de molibdénio.....	31
Figura 3.10. Espectros de DRIFT dos compósitos TM2 e PTM2 sintetizados.....	33
Figura 3.11. Espectros DRIFT dos nanocompósitos TM3 e PTM3.....	34
Figura 3.12. Espectros de absorção do TiO ₂ e das amostras contendo MoO ₃ . As amostras TM3 e MoO ₃ referem-se à escala secundária do gráfico.....	36
Figura 3.13. Espectros de absorvância das amostras de TiO ₂ , MoO ₂ e dos compósitos TM2 e PTM2. As amostras PTM2 e MoO ₂ referem-se à escala secundária do gráfico.....	37
Figura 4.1. Espectros de emissão a) e de excitação b) do 2-HTA obtidos durante a fotólise do TA.....	40
Figura 4.2. Quantidade de ácido 2-hidroxitereftálico (intensidade de fluorescência) produzido durante 30 minutos de irradiação.....	40
Figura 4.3. Espectros de absorção de UV-vis de uma solução de CBZ durante a fotólise.....	42

Figura 4.4. Evolução temporal dos espectros da fotodegradação da CBZ na presença de TiO ₂ .	43
Figura 4.5. Espectros de absorção da CBZ a tempos distintos de fotodegradação com MoO ₂ .	44
Figura 4.6. Espectros de absorção obtidos a diferentes tempos durante a fotodegradação da CBZ na presença do nanocompósito TM2.	45
Figura 4.7. Espectros de absorção a diferentes tempos da fotodegradação da CBZ com PTM2.	45
Figura 4.8. Espectros de absorção da amostragem efetuada no final dos ensaios fotocatalíticos. Espectro da solução inicial é mostrado para referência. <i>Inset</i> - representação gráfica da quantidade degradada ao fim de 90 min de irradiação para cada fotocatalisador e fotólise.	46
Figura 4.9. Estruturas possíveis do intermediário inicial da transformação da CBZ.	47
Figura 4.10. Espectros de absorção durante a fotólise do IBP.	48
Figura 4.11. Evolução cronológica dos espectros de absorção UV-vis durante a degradação fotocatalítica do IBP na presença de TiO ₂ .	49
Figura 4.12. Espectros de absorção relativos à fotodegradação catalítica do IBP com MoO ₂ .	50
Figura 4.13. Espectros de absorvância das alíquotas retiradas entre 0 e 90 min durante a fotodegradação catalítica de IBP com TM2.	51
Figura 4.14. Espectros de absorção da fotodegradação catalítica do IBP na presença da amostra PTM2.	51
Figura 4.15. Percentagens de degradação de IBP ao fim de 20 e 45 min.	52
Figura 4.16. Espectros de absorção após 90 min de irradiação obtidos nos ensaios de fotodegradação do IBP na presença de diferentes catalisadores.	53
Figura 4.17. Espectros de absorção durante a a) fotólise e durante as fotodegradações catalíticas usando b) TiO ₂ e c) PMT2 como catalisadores. <i>Inset</i> – ampliação da região da banda de absorção da CBZ.	54
Figura 4.18. Percentagem de degradação da CBZ após 240 min de irradiação para cada ensaio.	55
Figura 4.19. Espectros de absorção de CBZ a diferentes tempos sob irradiação solar e UV-vis com TiO ₂ .	56
Figura 4.20. Espectros de absorção da solução de IBP durante a a) fotólise e durante a fotodegradação usando b) TiO ₂ e c) PTM2.	57
Figura 4.21. Banda de absorção do IBP a diferentes tempos de irradiação com luz solar e UV-vis com TiO ₂ como fotocatalisador.	58
Figura 5.1. Curva da evolução da formação de BZD durante a fotólise da solução de BA 0,001 M.	60
Figura 5.2. Rendimento do benzaldeído ao longo de 240 min de irradiação visível.	60
Figura 5.3. Mecanismo de reação da conversão fotocatalítica do BA em BZD usando TiO ₂ como fotocatalisador.	61
Figura 5.4. Curvas cinéticas de formação de BZD na presença de a) MoO ₂ , b) TM2 e c) PTM2.	62
Figura 5.5. Curvas cinéticas de formação de BZD na presença de a) MoO ₃ , b) TM3 e c) PTM3 como fotocatalisadores.	63
Figura 5.6. Percentagem de adsorção do BA na superfície dos materiais usados como fotocatalisadores.	65
Figura 5.7. Representação esquemática do mecanismo reacional da foto-oxidação seletiva de BA a BZD com TM3.	66

Lista de tabelas

Tabela 1.1. Principais características físico-químicas da CBZ.....	9
Tabela 1.2. Algumas propriedades físico-químicas do IBP.....	10
Tabela 3.1. Áreas superficiais específicas dos óxidos e compósitos aproximadas às unidades..	35
Tabela 5.1. Rendimento de BZD e seletividade obtidas nos ensaios fotocatalíticos usando os diferentes materiais sintetizados como catalisadores	64

Lista de equações

Equação 2.1. Lei de Bragg.....	20
Equação 2.2. Equação para o cálculo da percentagem do rendimento de benzaldeído.....	23
Equação 2.3. Equação para o cálculo da percentagem da seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico em benzaldeído.....	23
Equação 3.1. Função de Kubelka-Munk.....	36

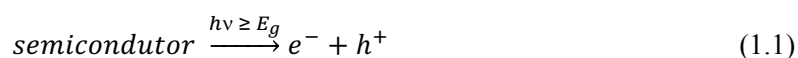
Capítulo 1. Introdução – fundamentos teóricos

O interesse pela fotocatalise iniciou-se com Fujishima e Honda, em 1972, quando estes investigadores reportam o *splitting* da água¹, após irradiação de um semicondutor, TiO₂, para produção de hidrogénio. Cinco anos mais tarde, Frank e Bard descrevem num trabalho² a eliminação de cianeto em água através da fotocatalise oxidativa usando igualmente TiO₂. Ambos os trabalhos *catalisaram* o interesse da comunidade científica no estudo da fotocatalise em fase heterogénea como uma ferramenta que hoje se apresenta numa vasta gama de aplicações que engloba superfícies auto-limpantes, tratamentos anti-tumorais, purificação de ar e purificação de águas.³

O presente capítulo apresenta uma abordagem aos materiais semicondutores preparados no âmbito deste trabalho, bem como os aspetos mais relevantes dos processos de fotocatalise heterogénea escolhidos (remoção de poluentes aquosos e foto-oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído) para a investigação das propriedades fotocatalíticas dos materiais preparados.

1.1. Óxidos semicondutores aplicados em fotocatalise heterogénea

Na fotocatalise heterogénea, após a absorção de um fóton (com $h\nu \geq E_g$) por parte de uma partícula de um semicondutor, um eletrão (e^-) é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Esta última fica, assim, preenchida, enquanto que na banda de valência é gerada uma lacuna, h^+ , reação (1.1). O eletrão e lacuna irão posteriormente participar em reações redox com os substratos orgânicos presentes no sistema reacional a fim de os degradar (fotodegradação) ou de os transformar em produtos com interesse industrial (síntese orgânica).



A atividade fotocatalítica de um semicondutor depende da facilidade que o mesmo tem em gerar ambas as espécies oxidantes e redutoras (de preferência sob radiação solar) mas também da

interação sinérgica de vários fatores como a mobilidade dessas espécies, estrutura eletrônica, tamanho de partículas, quantidade e tipo de defeitos (impurezas) e a adsorção das espécies em solução à superfície do óxido.⁴

A escolha de um semicondutor “ideal” para a aplicação em fotocatalise heterogénea (seja degradação ou síntese orgânica) é feita com base na sua atividade fotocatalítica e, por conseguinte, nas suas propriedades intrínsecas. Até à data, um dos semicondutores que apresenta características mais promissoras para a fotocatalise é o TiO_2 .

1.1.1. TiO_2

O dióxido de titânio, conhecido por TiO_2 ou *titania*, é um sólido branco, insolúvel em água e, devido à sua atividade fotocatalítica, abundância, baixo custo, estabilidade química, baixa toxicidade e elevada reatividade, tornou-se numa referência como fotocatalisador. No entanto, este semicondutor pode ter outras aplicações distintas da fotocatalise como, por exemplo, em células fotovoltaicas, sensores ou em tintas e cosméticos como pigmento branco.

As nanoestruturas de TiO_2 podem apresentar três diferentes fases polimórficas naturais: *anatase* (tetragonal), *broquite* (ortorrômbica) e *rutilo* (tetragonal). A estabilidade relativa de cada uma das fases pode depender do tamanho das partículas e, como reportado por Zhang e Banfield⁵, a fase *anatase* é mais estável para cristais com tamanhos inferiores a 11 nm, enquanto que a *broquite* apresenta-se mais estável entre os 11 e 35 nm. Valores superiores a 35 nm estabilizam a fase *rutilo*.

A estrutura da *anatase* do TiO_2 é escolhida frequentemente e considerada a mais eficiente em aplicações fotocatalíticas devido à sua elevada mobilidade eletrônica, densidade e constante dielétrica baixas e uma elevada capacidade de hidroxilação⁶ (que pode facilitar a formação de radicais reativos de oxigénio). Tendo em consideração estas propriedades, optou-se por sintetizar e empregar o polimorfo *anatase* de nanopartículas de TiO_2 na elaboração do presente trabalho. Contudo, existem estudos que mostram que uma mistura de fases é bastante benéfica em termos fotocatalíticos, como é exemplo o reportado por A. Luís e colaboradores⁷.

Na Figura 1.1 apresenta-se a estrutura tetragonal da fase *anatase* do TiO_2 constituída por átomos de titânio, cada um coordenado a seis átomos de oxigénio, numa configuração octaédrica distorcida formada por TiO_6 .

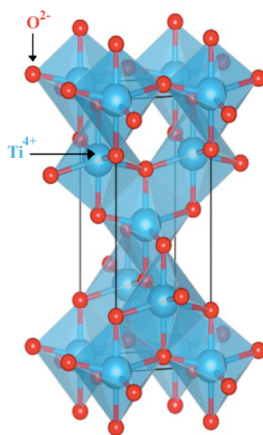


Figura 1.1. Estrutura cristalina da fase *anatase* do TiO_2 . (Adaptada da referência 8).

Como semiconductor de tipo-*n* (com um nível de Fermi mais próximo da banda de condução), o TiO₂ apresenta um valor de energia de hiato ótico (E_{gap}) de ~3,2 eV para o polimorfo *anatase*. O elevado valor reportado de E_{gap} não permite uma elevada absorção de radiação por parte do TiO₂ para valores de comprimento de onda (c.d.o.) inferior a 388 nm. Esta é a principal desvantagem da aplicação do TiO₂ em fotocatalise solar ou com luz visível simulada, uma vez que a radiação inferior a 400 nm representa cerca de 4% da luz solar que chega à superfície da Terra. Salienta-se, ainda, a elevada taxa de recombinação de pares eletrão-lacuna no interior do semiconductor.

Para contornar a problemática associada quer ao elevado valor do hiato ótico do TiO₂ quer à elevada taxa de recombinação, várias propostas foram desenvolvidas recorrendo à dopagem do semiconductor com metais de transição ou metais pesados, como vanádio⁹, ferro e európio¹⁰, cobalto¹¹, ou à funcionalização com outros semicondutores, por exemplo, AgS₂¹², MoO₃¹³, ZnO¹⁴, ZnS¹⁵ ou espinelas, como por exemplo ZnFe₂O₄¹⁶. Contudo, o trabalho de investigação respeitante ao dióxido de titânio continua de forma crescente com o intuito de melhorar a sua *performance* fotocatalítica.

1.1.2. MoO₂

Até à data, vários métodos de síntese de diferentes nanoestruturas do dióxido de molibdénio, MoO₂, que resultam na produção de nanopartículas, nanofios, nanofolhas, nanoesferas, nanobastões, etc, foram conseguidos com sucesso.¹⁷ O nano-MoO₂ tem sido objeto de estudo em diversas áreas, especialmente na eletroquímica (devido à sua elevada condutividade elétrica e elevada capacitância) como elétrodo para baterias de ião de lítio¹⁸⁻²⁰, ou como catalisador em reações de oxidação²¹ e epoxidação de olefinas²².

Estruturalmente, o MoO₂ pode cristalizar em três fases polimórficas: hexagonal, tetragonal ou monoclinica, sendo que a última apresenta características eletrónicas com elevado interesse para investigação e desenvolvimento. A estrutura da fase monoclinica do dióxido de molibdénio, apresentada na Figura 1.2, representa-se por octaedros de MoO₆ com um átomo de molibdénio centrado e seis átomos de oxigénios nos vértices, formando uma estrutura de *rutilo* distorcida²³, pseudo-tetragonal.

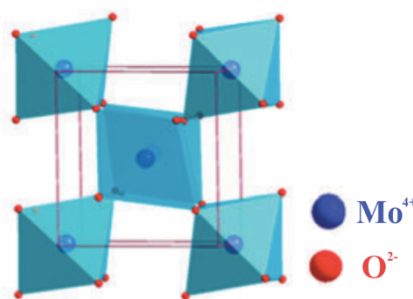


Figura 1.2. Estrutura cristalina do MoO₂ monoclinico.²⁴

Existe, contudo, uma lacuna respeitante à investigação do MoO₂ como catalisador em fotocatalise heterogénea solar ou com radiação simulada (UV e/ou visível). Estudos recentes mostraram

valores de hiato ótico de cerca de 3,85 eV²³ tendo o óxido apresentado atividade fotocatalítica para a degradação de rodamina-B, azul de metileno²⁵ e para evolução fotocatalítica do oxigênio²⁶. No presente trabalho, serão apresentados resultados da aplicação do MoO₂ em fotocatalise heterogênea, por forma a contribuir para o aumento da informação relativa ao uso deste óxido como fotocatalisador.

1.1.3. MoO₃

O trióxido de molibdênio, MoO₃, pode ser classificado em três fases polimórficas, com a estabilidade termodinâmica a variar da seguinte forma: MoO₃ amorfo < β-MoO₃, monoclinico (hexagonal) < α-MoO₃, ortorrômbico (retangular). Este último, é constituído por uma estrutura anisotrópica de bi-camadas covalentes de octaedros distorcidos de MoO₆, sendo que as intercamadas estão empilhadas de forma alternada, interagindo por forças de Van der Waals^{27,28}, como se encontra representado na Figura 1.3.

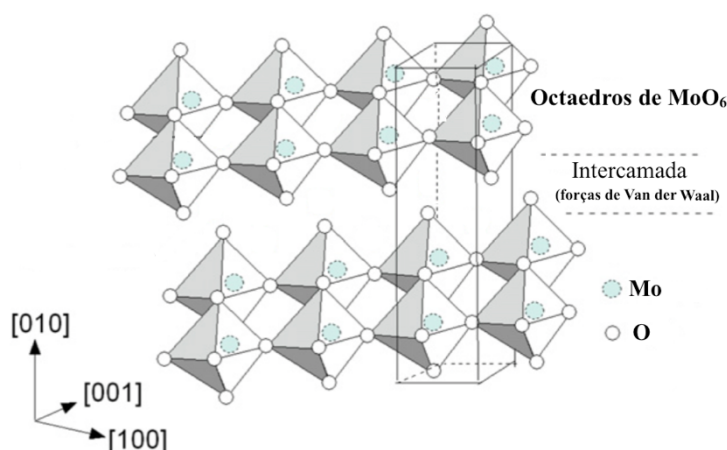


Figura 1.3. Esquema da estrutura ortorrômbica do α-MoO₃ (Adaptada da referência 29).

Devido à sua estabilidade e propriedades óticas e eletrônicas, o α-MoO₃ tornou-se um material promissor para aplicações foto e electrocrômicas, em particular nas suas formas *nano* (morfologias variadas, como esferas, fitas, bastões, faixa, etc) onde estas propriedades são diferentes das do sólido macroscópico. O α-MoO₃ é um semiconductor do tipo-*n* e apresenta um hiato ótico que pode variar entre 2,9-3,4 eV, dependendo de fatores como a temperatura e tamanho de partícula.^{30,31}

O óxido de molibdênio pode ser usado num elevado número de aplicações, como, a título de exemplo se salienta: fotografia³², elétrodos para armazenamento de energia^{24,33}, catálise^{28,34} e fotocatalise para a degradação de azul de metileno^{35,36}. Os métodos de síntese usados para obtenção do α-MoO₃ são essencialmente processos físicos, nomeadamente, evaporação do óxido em substratos, precipitação, eletrodeposição ou *sputtering*.²⁹ No entanto, para a realização do trabalho apresentado nesta dissertação foi usado o método da síntese hidrotérmica, para a obtenção de nanopartículas de α-MoO₃.

1.1.4. Materiais nanocompósitos

O trabalho apresentado na presente dissertação teve como objetivo a síntese de novos materiais para aplicação em fotocatalise heterogénea, mais precisamente, na fotodegradação de poluentes aquáticos e na foto-oxidação de álcool benzílico a benzaldeído.

Um nanocompósito é um material sólido com múltiplas fases, em que pelo menos uma das fases apresenta dimensões nanométricas (< 100 nm). Estes materiais podem possuir, por isso, propriedades estruturais, mecânicas, elétricas, óticas, eletroquímicas e (foto)catalíticas distintas de cada constituinte homólogo.³⁷ Com o objetivo de se obterem materiais com elevada eficiência fotocatalítica propôs-se a síntese de nanocompósitos constituídos por misturas binárias de TiO_2 com MoO_2 ou MoO_3 , tendo em conta as propriedades intrínsecas de cada óxido referidas anteriormente. Preparam-se também outros nanocompósitos usando o precursor da síntese do TiO_2 para que o óxido cristaliza-se em simultâneo com o MoO_2 ou o MoO_3 . Para tal, recorreu-se à síntese hidrotérmica, que oferece a possibilidade do controlo prévio de fatores como a temperatura, tempo de reação e tipo de precursor, que podem condicionar as propriedades finais do produto sintetizado (*e.g.*, morfologia, composição, propriedades óticas e catalíticas).

1.2. Fotocatálise heterogénea

A radiação visível proveniente do Sol encontra-se no intervalo de comprimentos de ondas dos 350 aos 750 nm. A luz ultravioleta (UV) abrange a gama de comprimentos de onda entre os 10-400 nm, porém, devido à existência da camada de ozono na estratosfera, é filtrada acabando por atingir a superfície terrestre unicamente o ultravioleta de média e longa onda que constituem cerca de 3-5% da radiação solar total.³⁸ O UV de onda longa, denominado por “ultravioleta próximo”, compreende o UVA (315-400 nm) e o UVB (280-315 nm)³⁹. A radiação precedente – UVC (100-280 nm) - é a mais energética, mas é absorvida praticamente, e na sua totalidade, pela cama de ozono.

As radiações visível, UVA e UVB, por serem as emitidas pelo Sol, apresentam-se atrativas para serem usadas em estudos fotocatalíticos.

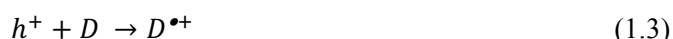
A combinação do desenvolvimento industrial e do crescimento populacional tem resultado num crescente aumento generalizado de águas contaminadas por toda a parte no mundo devido à libertação desmedida de agentes nocivos para a Natureza.⁴⁰

Na procura de tentativas de purificação de águas recorrendo preferencialmente a soluções com baixo impacto ambiental, a fotocatalise heterogénea surgiu como uma tecnologia inovadora e promitente para esse efeito, cujo mérito se deve às suas vantagens, concretamente, ao facto de ser um método limpo, eficiente e económico a nível energético e monetário.

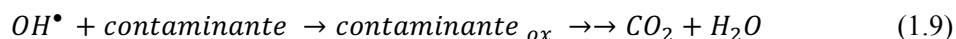
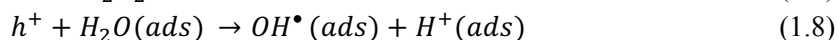
Por “heterogénea” entenda-se um sistema (geralmente) bifásico em que o catalisador se encontra numa fase diferente da dos reagentes (*e.g.*, sólido-líquido). Durante a fotocatalise espécies altamente reativas formam-se num material semiconductor (habitualmente um óxido metálico) após irradiação com luz de energia superior à do hiato ótico do material. No processo fotocatalítico, essas espécies formadas podem promover a degradação dos poluentes em água, formando produtos secundários e, por fim, mineralizar por completo os contaminantes, conforme a reação (1.2).



O par elétron-lacuna formado (reação 1.1) pode seguir percursos distintos⁴¹, sendo que num processo fotocatalítico ocorre a migração de ambas as cargas para a superfície do catalisador. As espécies adsorvidas à superfície reagem com o semicondutor da seguinte forma: o elétron é doado a uma espécie aceitadora de elétrons (A), geralmente oxigénio, enquanto que uma espécie doadora (D) é oxidada pela lacuna foto-gerada. As reações redox (1.3) e (1.4) traduzem os processos específicos à superfície de um fotocatalisador semicondutor.



A existência de O₂ à superfície do catalisador conduz à reação com o elétron para produzir o radical superóxido (O₂^{•-}) ao passo que os radicais hidroxilos (OH[•]) são produzidos a partir da reação da água adsorvida com as lacunas foto-geradas. As espécies radicalares, formadas por este mecanismo, são responsáveis pela oxidação de moléculas orgânicas (contaminantes) e posteriormente pela formação de intermediários que podem conduzir à sua completa mineralização. As reações 1.5 a 1.10 exemplificam o processo.



Adicionalmente, o processo de transferência de carga entre elétron/aceitador e lacuna/doador é concorrente da reação de recombinação elétron-lacuna, que pode ainda ocorrer no interior do material semicondutor. A recombinação ocorre com a libertação de energia (luz ou calor) e é determinante para a eficiência fotocatalítica do material, dado que as propriedades de oxidação-redução do mesmo se tornam inferiores.⁴¹ Num processo de fotodegradação catalítica, as espécies D e A, correspondem à água adsorvida e ao oxigénio, respetivamente, presentes no sistema reacional.

Os fenómenos fotocatalíticos no semicondutor durante a irradiação estão ilustrados na Figura 1.4.

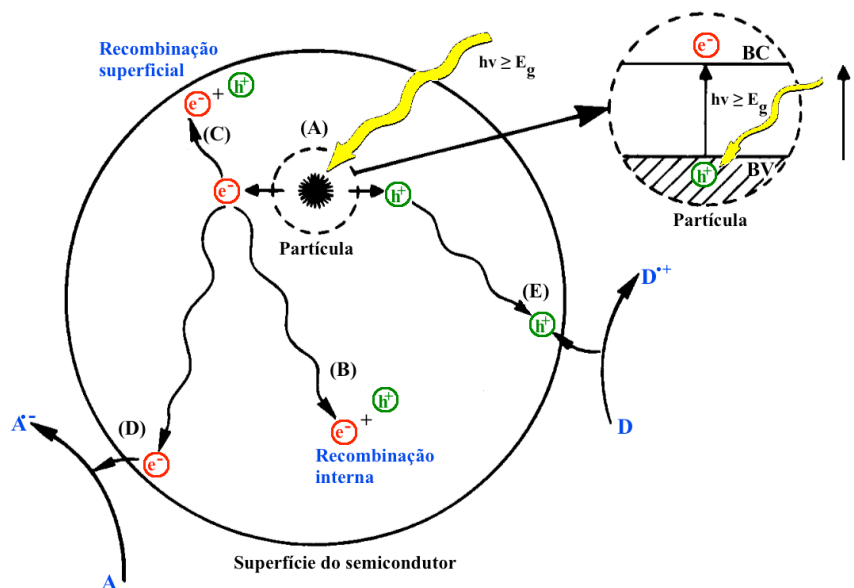


Figura 1.4. Foto-excitação (A) de um semicondutor metálico; recombinações do elétron-lacuna no interior do material (B) e à superfície do mesmo (C); redução de uma espécie aceitadora de elétrons adsorvida (D) e oxidação de um doador de elétrons pela lacuna à superfície (E) (adaptado da referência 41).

1.2.1. Fotodegradação de produtos farmacêuticos de higiene e cuidado pessoal (PPCPs) em águas residuais

A partir do ano de 1990, a contaminação de água com produtos farmacêuticos, incluindo medicação veterinária e drogas ilícitas, transformou-se num problema ambiental e apresenta-se atualmente como um fator de risco para a saúde humana.⁴² Em conjunto com os produtos de transformação e metabolitos dos fármacos, os produtos de cuidados pessoais (*e.g.*, suplementos alimentares, cosméticos, produtos de higiene pessoal, etc) são classificados como poluentes emergentes e designados pela comunidade científica por PPCPs (do inglês, *pharmaceutical and personal care products*).

Associando o seu uso vulgarizado à contínua libertação no meio aquático, o aumento da quantidade de PPCPs em lagos e rios (águas de superfícies), lençóis freáticos, estações de tratamento de água e, inclusive, água engarrafada tem gerado uma crescente preocupação à escala mundial, sendo considerado como um indicador de impacto antropogénico em ambientes aquáticos. O método de distribuição principal que a maioria dos PPCPs efetua pelo meio aquático é realizado através do transporte aquático e pela cadeia alimentar. Devido à sua natureza química, nomeadamente a baixa volatilidade e elevada polaridade, os PPCPs são de difícil remoção do meio aquático.^{43,44}

De acordo com a finalidade da sua atividade biológica, os PPCPs podem ter diversas classificações. São exemplo, os anti-inflamatórios não-esteróides (ibuprofeno, naproxeno, diclofenac-Na e cetoprofeno), analgésicos (acetaminofeno, ácido acetilsalicílico e paracetamol), agentes de contrastes imagiológicos (iohexol, iopamidol e iotrolan), antiepiléticos (carbamazepina) e antibióticos (sulfamidas, monensina e narasina).⁴³ Podem ainda ser considerados PPCPs, fragâncias, corantes (carmim, rodamina B, safranina), conservantes (parabenos), desinfetantes (triclosan e clorofeno) ou agentes de proteção solar (octilfenol, oxibenzona).⁴⁵

Têm sido investigadas várias tentativas de eliminação de PPCPs recorrendo a técnicas como coagulação e floculação, ozonização, separação por membranas, osmose inversa, processos de adsorção física e através da degradação biológica por microrganismos.⁴⁶ No entanto, nem todos os processos são eficientes para a remoção total dos poluentes em águas superficiais. A título de exemplo, a técnica de adsorção recorrendo a carvão ativado apenas consegue remover cerca de 15% de ibuprofeno e 50% de naproxeno de águas superficiais e o processo de ozonização não consegue promover a remoção de fragâncias de almíscar em águas urbanas.⁴⁵

Adicionalmente, estes processos apresentam algumas limitações inerentes aos seus métodos de ação, como por exemplo, a seletividade exclusiva de compostos hidrofóbicos do processo de coagulação, o tamanho e polaridade dos compostos poluentes ou as propriedades da membrana no processo de separação por membranas.⁴⁶

A fotocatalise heterogênea está inserida nos processos avançados de oxidação (AOPs, do inglês *advanced oxidation processes*) que têm demonstrado ser eficientes como métodos de degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, com os quais é possível obter uma degradação (quase) completa de uma vasta gama de PPCPs.^{47,48} Os AOPs fundamentam-se na formação das espécies oxidantes altamente reativas que promovem a degradação não-seletiva dos poluentes orgânicos, descrita anteriormente. Existem ainda outros processos para a produção dessas espécies oxidantes, para além da fotocatalise, tais como, ultrassons, interação com luz UV, ozonização e processos de Fenton (ou foto-Fenton).^{46,49}

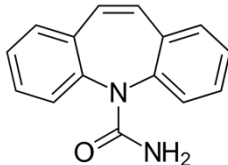
No âmbito do trabalho desta dissertação, foram escolhidos dois fármacos representativos de contaminantes detetados recorrentemente no meio aquático^{43,50,51}, a carbamazepina e o ibuprofeno.

1.2.1.1 Carbamazepina

A carbamazepina (CBZ) é um antiepilético popular desenvolvido logo após a Segunda Guerra Mundial, sendo frequentemente detetado em águas de superfície e lençóis freáticos de vários países da Europa, na China, Japão, Coreia do Sul e Canadá, em concentrações que podem variar entre os 0,1 – 2 $\mu\text{g L}^{-1}$.⁵⁰⁻⁵²

Quimicamente, a CBZ é um derivado da dibenzazepina e apresenta uma estrutura tricíclica composta por dois anéis benzeno ligados a um grupo azepina com uma amida terminal.⁵³ Na Tabela 1.1 pode observar-se a sua estrutura, assim como algumas das suas propriedades físico-químicas, destacando-se o valor de $\log K_{CO}$ que se relaciona com a mobilidade de contaminantes orgânicos em solos. Valores mais reduzidos do coeficiente de partição de carbono orgânico indicam uma maior mobilidade dos compostos orgânicos nos solos. Considerando o valor correspondente de $\log K_{CO}$ para a CBZ é baixo, pode concluir-se que a sua mobilidade para atingir meios aquosos é elevada.

Tabela 1.1. Principais características físico-químicas da CBZ.

Estrutura	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Absorção máxima, λ_{\max} (nm)	Constante de ionização (<i>pKa</i>)	Solubilidade em água, 25 °C (mg L ⁻¹)	Coefficiente de partição de carbono orgânico (<i>logK_{CO}</i>)
	236,3	285	13,9	17,7	3,6

Atualmente, existem alguns trabalhos de investigação efetuados no âmbito da fotodegradação da carbamazepina recorrendo à fotocatalise heterogénea, usando principalmente o TiO₂ como fotocatalisador, resultando em percentagens elevadas de CBZ degradada, sobretudo quando são usadas soluções preparadas com água destilada sob radiação UV.⁵⁴⁻⁵⁸ Existem ainda exemplos de estudos de fotodegradação de CBZ com outros materiais catalíticos, como fosfato de bismuto (BiPO₄), desenvolvido por J. Xu e colaboradores⁵⁹, onde os autores reportaram 72% de fármaco degradado ao fim de 60 min, em água residual preparada em laboratório, usando radiação ultravioleta.

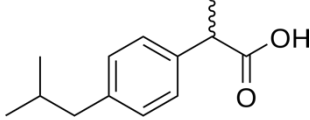
Os resultados já publicados mostram que os principais produtos de transformação deste poluente são formas oxigenadas da CBZ, concretamente nas formas ceto- e hidroxí-, devido à transformação do poluente ocorrer maioritariamente nos grupos funcionais.^{54,60} Contudo, a mineralização do fármaco é difícil de ser conseguida. Considera-se que os radicais hidroxilos são os grandes responsáveis pelo processo oxidativo de degradação da CBZ^{54,60}, no entanto, o mecanismo deste processo catalítico ainda se encontra em estudo.

1.2.1.2 Ibuprofeno

O desenvolvimento do ibuprofeno (IBP) ocorreu na década de 60 do século passado, e atualmente o fármaco encontra-se inserido na lista-modelo de medicação essencial redigida pela Organização Mundial de Saúde, epítome da medicação necessária para um sistema básico de saúde, sendo um dos anti-inflamatórios não-esteroides mais tomados a nível mundial. Pode ser encontrado predominantemente em estações de tratamento de água, em concentrações inferiores a 27 µg L⁻¹, e em águas de superfície, em concentrações bastante inferiores.⁶¹ Este último facto deve-se, possivelmente, a uma combinação de vários fatores que envolvem a fotólise, adsorção, biotransformações e a dispersão dos contaminantes para o meio ambiente.^{39,43}

A sua estrutura (Tabela 1.2) apresenta dois isómeros, *R*(-) e *S*(+), sendo que o último é o isómero biologicamente ativo. Geralmente é comercializado como uma mistura racémica de ambos os enantiómeros. É um composto aniónico e pode encontrar-se disponível na sua forma de sal de sódio. Relativamente às suas características físico-químicas, os valores de solubilidade em água e o valor de *logK_{CO}* são muito semelhantes aos valores da carbamazepina apresentando, contudo, um *pKa* mais baixo.

Tabela 1.2. Algumas propriedades físico-químicas do IBP

Estrutura	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Absorção máxima, λ_{\max} (nm)	Constante de ionização (pK_a)	Solubilidade em água, 25 °C (mg L ⁻¹)	Coefficiente de partição de carbono orgânico ($\log K_{CO}$)
	206,3	221	4,9	21,0	3,9

Vários trabalhos têm sido realizados no âmbito da fotodegradação heterogênea do ibuprofeno catalisada pelo TiO₂ e mostraram que o semicondutor consegue degradar o fármaco, no entanto os melhores resultados foram obtidos usando radiação mais energética (UV, simulada) ou por adição de um oxidante à solução (e.g. H₂O₂).^{39,58,66,62} Por outro lado, Z.-Y. Bian e colaboradores⁶³ reportaram 96% de IBP degradado usando vanadato de bismuto (BiVO₄) dopado com prata metálica como fotocatalisador, ao fim de 300 min sob radiação visível. Ainda, nanofitas de AgVO₃ conjugadas com *quantum dots* de grafeno, preparadas por Z.-D. Lei e colaboradores⁶⁴, conseguiram ser eficazes na degradação de IBP (>90%) ao fim de 120 min sob radiação visível. Considera-se que o processo predominante de fototransformação inicial envolve a reação com o radical OH[•] e posteriormente existem mecanismos de hidroxilação, desmetilação e descarboxilação dos diferentes subprodutos até à subsequente mineralização. Diversas técnicas espectroscópicas e cromatográficas permitiram a identificação de alguns subprodutos.^{65,66}

1.2.2. Avaliação da produção do radical hidroxilo (OH[•]) usando ácido tereftálico como sonda molecular

Como foi anteriormente descrito, os radicais hidroxilos (OH[•]) são frequentemente considerados como as espécies mais responsáveis pelas reações de oxidação fotocatalítica. Contudo, devido à elevada reatividade das espécies de oxigénio a sua deteção torna-se difícil. Em 2000, foi reportado por K. Ishibashi e colaboradores^{67,68} um método de identificação e quantificação de radicais hidroxilos usando ácido tereftálico (TA, C₆H₄(CO₂H)₂) como sonda molecular, com recurso a espectroscopia de fluorescência.

No processo de degradação, os aniões OH⁻ (hidróxido) em solução reagem rapidamente com as lacunas positivas foto-geradas na superfície do catalisador para formar radicais OH[•] (hidroxilo) que posteriormente podem oxidar moléculas presentes no meio.

Durante o processo de fotodegradação do TA, a presença do radical OH[•] promove a conversão deste em ácido 2-hidroxitereftálico (2-HTA, C₆H₄(CO₂H)₂OH), ilustrado na Figura 1.5. O produto formado apresenta a característica de ser fluorescente sendo, por isso, facilmente detetado e quantificado por espectroscopia de fluorescência.

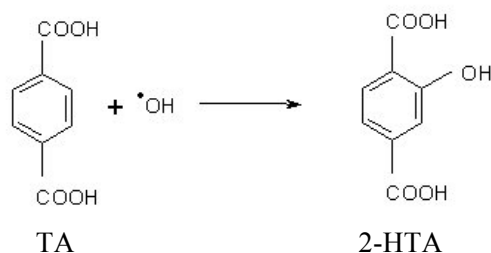


Figura 1.5. Reação de formação de ácido 2-hidroxitereftálico por foto-oxidação do ácido tereftálico.

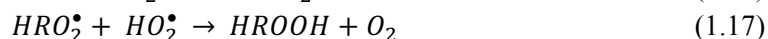
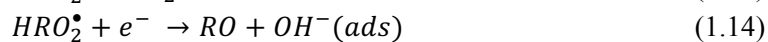
A capacidade fotocatalítica dos materiais preparados no âmbito desta dissertação foi primeiramente testada através da produção de radicais OH^\bullet . Esta escolha fundamenta-se essencialmente nas vantagens que apresenta, nomeadamente a velocidade da reação, especificidade, sensibilidade e características do produto fluorescente que, uma vez formado, se mantém estável.⁶⁸

1.2.3. Oxidação fotocatalítica de álcoois aromáticos

A fotocatalise heterogênea pode ser também aplicada na síntese orgânica que inclui os processos de oxidação e redução, reações de isomerização e de formação de ligações C-C, bem como alguns dos procedimentos mais utilizados para fins industriais. O desenvolvimento das reações de oxidação de substratos orgânicos mediada por um fotocatalisador, em especial a oxidação de álcoois aromáticos em aldeídos (particularmente, em benzaldeído), tem sido um tópico de investigação com uma elevada atenção e interesse, uma vez que estas reações são de considerável importância para a produção de matéria-prima para a síntese de resinas, corantes, aromas, fármacos e produtos alimentares.⁶⁹

Para além da radiação, o reagente-chave empregue no processo foto-oxidativo é o oxigénio molecular. O O_2 , presente no sistema reacional, é o aceitador de eletrões absoluto independentemente do objetivo final da reação de fotocatalise⁷⁰. Por isso, o O_2 é fundamental para a produção das chamadas espécies de oxigénio ativas, enquanto são produzidas espécies intermediárias dos substratos orgânicos. Tem que ter-se em consideração a adsorção da molécula orgânica ao semicondutor, um fator de controlo do mecanismo reacional e a formação dos produtos que, por consequência, permite aumentar a seletividade do processo. A adsorção da molécula ao fotocatalisador pode ser influenciada pela natureza do meio reacional, sendo, por isso, possível ajustar as condições experimentais, como por exemplo, a polaridade do solvente, a modificação da superfície do semicondutor e/ou o controlo do comprimento de onda irradiado.

Assumindo a presença de uma molécula de RH_2 , um processo foto-oxidativo ocorre de acordo com as seguintes reações^{70,71}:



A reações (1.9) a (1.17) mostram as espécies de oxigénio responsáveis pela oxidação e redução dos diferentes intermediários que conduzem a produtos de oxidação parcial ou total. Consequentemente, a ausência de O_2 provoca uma diminuição significativa da quantidade dos produtos de oxidação.^{70,72}

A maior desvantagem que a oxidação fotocatalítica de álcoois apresenta é a “sobre-oxidação” que conduz à formação de ácidos carboxílicos e CO_2 . A seletividade da reação pode ser afetada por diversos parâmetros como a quantidade de O_2 em solução, o tipo de catalisador e a estrutura do álcool. Adicionalmente, as velocidades reacionais lentas da foto-oxidação de álcoois aromáticos são ainda um dos maiores problemas para que a produção orgânica via fotocatalise heterogénea possa ser aplicada a uma escala industrial.

Existem outros métodos distintos da fotocatalise empregues industrialmente para a oxidação de álcoois. Uma das vias mais utilizadas para as referidas reações envolve o uso de agentes oxidantes fortes (*e.g.*, soluções aquosas de ácidos crómico e sulfúrico, dimetil sulfóxido, entre outros) para oxidar álcoois primários a aldeídos, onde a “sobre-oxidação” pode também ocorrer. Pode ainda optar-se pela utilização de reagentes como o TEMPO (2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil) ou o iodo hipervalente. Um outro método de oxidação de álcoois passa pelo uso de catalisadores de desidrogenação (eliminação de H_2), tipicamente cromite de cobre.⁷³ Vários catalisadores metálicos (espécies peroxometais e oxometais), bem como óxidos e hidróxidos metálicos, têm sido estudados para a aplicação em catálise oxidativa de álcoois aromáticos quer em fase heterogénea quer em fase homogénea. Alguns exemplos descrevem o uso de crómio, molibdénio, titânio, tungsténio e vanádio ou de metais nobres, como ouro, platina, paládio ou ruténio.^{74,75}

A fotocatalise heterogénea têm-se apresentado como um método alternativo recente de síntese que requer condições de síntese mais moderadas, no que respeita à ativação térmica, e permite ainda tempos reacionais mais reduzidos, evitando processos secundários.⁷⁶ Além disso, o oxidante mais comum nos sistemas reacionais para estudos de foto-oxidação é o O_2 , sendo por isso, uma mais valia quando se tem em conta os fatores económicos e o impacto ambiental destes processos.

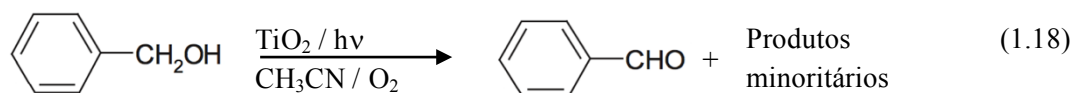
Neste trabalho, foi selecionado o álcool benzílico (BA, $C_6H_5CH_2OH$) como substrato para a obtenção de benzaldeído (BZD, C_6H_5CHO) usando acetonitrilo como solvente. O processo de foto-oxidação do BA a BZD tem-se mostrado atraente como um potencial substituto das sínteses industriais nocivas para o ambiente (*e.g.*, a produção de benzaldeído através da hidrólise de cloreto de benzilo proveniente de fontes de tolueno).

O uso de acetonitrilo como solvente em reações de oxidação foto-assistida tem-se revelado essencial para melhorar a conversão e a seletividade.⁷⁷ A presença deste solvente em vários sistemas reacionais pode provocar um “efeito de escudo” estabilizando os produtos de reação através da solvatação, que previne a formação de espécies radiculares que promovem a formação de produtos de oxidação secundários, aumentando, assim, a seletividade.^{78,79} O facto de ser um solvente não hidroxilado e polar permite um maior controlo do processo oxidativo na interface entre a solução reacional e o fotocatalisador.

Diferentes estudos de fotocatalise oxidativa do álcool benzílico sob radiação visível foram desenvolvidos usando vários materiais. A título de exemplo, D. Guo e colaboradores⁸⁰ desenvolveram um compósito constituído por nanopartículas de ouro suportadas em hidrotalcite conjugada com iões de níquel que converteu em 74% o BA em BZD, com uma seletividade de 99%. Contudo, estes valores foram obtidos ao fim de 48h sob radiação visível e em benzonitrilo. Nanobastões de ZnO foram também testados como fotocatalisadores na conversão seletiva de BA a BZD por Z. Tang e colaboradores⁸¹ com os quais os autores

reportaram uma conversão de BA de 31%, com uma seletividade para o BZD de 97%, sob radiação UV, durante 8h em benzonitrilo. Todavia, reações catalisadas por TiO_2 mostraram que a oxidação de BA (e seus derivados) a BZD foi conseguida com sucesso com menores tempo de irradiação devido às propriedades intrínsecas do óxido e ao método de adsorção de moléculas orgânicas à superfície do TiO_2 .⁸² Os valores de conversão e de seletividade reportados na literatura para esta reação são elevados, em especial quando foi usado acetonitrilo como solvente.^{72,82,83} Por exemplo, O.S. Mohamed e colaboradores⁷² reportaram uma conversão de 48% de BA a BZD, em acetonitrilo e sob radiação UV-vis ao fim de 6h.

A reação (1.18) ilustra a oxidação do BA a BZD usando TiO_2 como fotocatalisador. Por ser uma área de investigação recente e na tentativa de melhorar o rendimento e seletividade da foto-oxidação do BA, continuam a ser desenvolvidos vários materiais, maioritariamente materiais híbridos com TiO_2 , como nanofitas de TiO_2 funcionalizadas com Ru (72% de conversão, com seletividade para BZD igual a 81%)⁷⁶ ou nanocompósitos magnéticos com TiO_2 (conversão de BA igual a 50% com 90% de seletividade para o BZD)⁷⁷.



É considerado por diversos autores que o radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e as lacunas foto-geradas são responsáveis pela reação de oxidação do álcool benzílico. O radical $\cdot\text{O}_2^-$ é gerado quando um eletrão é ejetado da banda de condução e posteriormente captado pelo oxigénio adsorvido na superfície do TiO_2 . Outras espécies ativas de oxigénio poderão participar na reação redox, porém, a participação do radical hidroxilo é excluída uma vez que a formação desse mesmo radical não ocorre em acetonitrilo.^{72,84}

Capítulo 2. Experimental

Neste capítulo são apresentados detalhadamente os procedimentos das sínteses e técnicas de caracterização dos materiais e dos métodos e condições experimentais empregues nos testes fotocatalíticos.

Foram sintetizadas nanopartículas (NPs) de TiO_2 , MoO_2 e MoO_3 e compósitos híbridos de TiO_2 com MoO_2 e TiO_2 com MoO_3 , designados por TM2 e TM3, respetivamente. Foram também preparados os compósitos PTM2 e PTM3 conjugando o reagente precursor da síntese do TiO_2 com os óxidos de molibdénio, MoO_2 e MoO_3 , respetivamente.

Os materiais preparados foram posteriormente caracterizados recorrendo às técnicas de difração de raios-X de pó (DRX), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM) acoplado a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFT), reflectância difusa de UV-vis (DRS) e isotérmicas de adsorção de azoto pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.).

Os óxidos e compósitos preparados foram usados, como fotocatalisadores, na reação de produção de radicais hidroxilo recorrendo ao ácido tereftálico como sonda molecular. Posteriormente, foram efetuados ensaios de fotocatalise heterogénea para a degradação da carbamazepina e ibuprofeno (com radiação simulada e solar) e na reação de oxidação do álcool benzílico para a obtenção de benzaldeído com radiação solar simulada. Todos os ensaios decorreram à temperatura ambiente.

2.1. Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados no presente trabalho possuíam qualidade analítica (p.a.) e foram utilizados tal como adquiridos (Aldrich) sem qualquer purificação prévia.

As soluções aquosas utilizadas nos procedimentos experimentais foram preparadas com água destilada.

2.2. Síntese dos materiais e compósitos

2.2.1. Precursor de TiO₂

A síntese das nanopartículas de TiO₂ iniciou-se com a preparação de um precursor amorfo de dióxido de titânio. Seguindo o procedimento descrito por M. Nunes e colaboradores¹¹, foram diluídos (numa proporção 1:2) 50 mL de TiCl₃ (10 wt% em 20-30 wt% HCl) em 100 mL de uma solução de HCl 2M. Após agitação, adicionaram-se gota-a-gota, 350 mL de uma solução aquosa 4M de amônia, muito lentamente, até precipitação completa de um sólido branco. Esta suspensão foi mantida a temperatura ambiente durante 15 horas, posteriormente filtrou-se e o sólido foi lavado múltiplas vezes com água desionizada, a fim de se removerem os iões NH₄⁺ e Cl⁻ presentes em solução.

2.2.2. TiO₂

As NPs de TiO₂ foram obtidas através da cristalização do precursor em água num autoclave selado a 200°C, durante 6h. O sólido de dióxido de titânio obtido foi lavado com água desionizada, filtrado e posteriormente seco a 60 °C, durante 12h.

2.2.3. MoO₂

O procedimento da síntese hidrotérmica de nanopartículas de MoO₂ teve como base o método reportado por A. Bento e colaboradores²². Misturaram-se 500 mg de MoO₃ comercial e 34 mg de hidroquinona em pó e dissolveu-se a mistura em 0,5 mL de etilenodiamina e 10 mL de água desionizada. A suspensão foi introduzida num autoclave a 200 °C, durante 5 dias. As nanopartículas sintetizadas foram centrifugadas e lavadas várias vezes com água desionizada e secas a 60 °C, obtendo-se no final um sólido negro.

2.2.4. α-MoO₃

A síntese das NPs de α-MoO₃ (doravante designado simplesmente por MoO₃) foi efetuada com base no procedimento da referência 28. As nanopartículas de MoO₃ foram preparadas tendo-se pesado 0,325 g de MoCl₅ e posteriormente dissolvidos em 40 mL de água desionizada e 10 mL de etanol. A solução esteve sob agitação durante 60 min e posteriormente foi transferida para um autoclave, selado e a mistura foi aquecida a 180 °C, durante 14 h (*overnight*). O precipitado resultante foi centrifugado e lavado várias vezes com água destilada e etanol, foi seco a 80 °C e finalmente calcinado a 450 °C, durante 60 min (rampa de aquecimento igual a 1 °C min⁻¹) tendo-se obtido um pó acinzentado.

2.2.5. TM2 e TM3

Ambos os compósitos TM2 e TM3 foram obtidos por combinação das nanopartículas de TiO₂ e MoO₂ e MoO₃, respetivamente, por via hidrotérmica.

O compósito TM2 foi preparado seguindo o procedimento da síntese das NPs de MoO₂ tendo-se adicionado 0,25 g de TiO₂ à solução inicial de MoO₃, hidroquinona, água e etilenodiamina. Da

mesma forma, preparou-se o compósito TM3 seguindo o procedimento da síntese das NPs de MoO_3 tendo-se adicionado as NPs de TiO_2 numa razão molar de 2:1 em relação ao MoCl_5 inicial. Os sólidos obtidos, TM2 e TM3, possuem cores castanha e cinzento-azulado, respetivamente.

2.2.6. PTM2 e PTM3

A preparação dos compósitos com precursor amorfo (2.2.1.) como reagente foi realizada de forma idêntica à dos compósitos descritos anteriormente. Foram adicionados às soluções iniciais das sínteses de dióxido e de trióxido de molibénio, 0,5 g de precursor de óxido titânio e, após 60 min de agitação, cada suspensão foi introduzida num autoclave com posterior tratamento hidrotérmico, às temperaturas respetivas das sínteses de MoO_2 e MoO_3 . Os produtos obtidos designaram-se por PTM2 e PTM3 (sólido preto e cinzento, respetivamente).

O diagrama da Figura 2.1 ilustra os passos dos diferentes procedimentos experimentais descritos de 2.2.1 a 2.2.6.

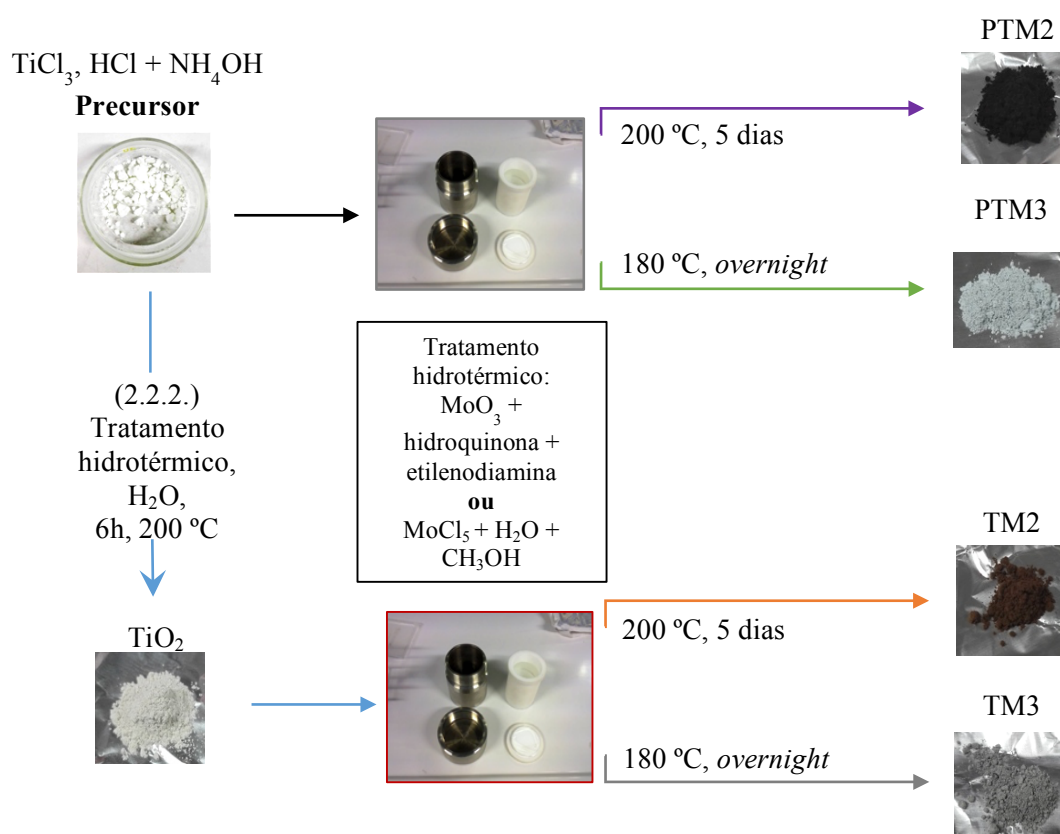


Figura 2.1. Representação esquemática dos principais passos das várias sínteses efetuadas.

2.3. Ensaios de fotodegradação catalítica

2.3.1. Ensaios com radiação UV-vis

Nas experiências de fotodegradação foi utilizado um reator cilíndrico de vidro de borossilicato da Ace Glass onde se introduziu a fonte de radiação - lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão

da Hanovia inserida numa camisa de refrigeração de quartzo - ligada a uma fonte de alimentação a operar a 450 W. Da energia irradiada pela lâmpada, cerca de 40-48% de energia é emitida na região do ultravioleta e 40-43% na região do visível do espectro eletromagnético. Os ensaios decorreram sob agitação e refrigeração constante.

A Figura 2.2 apresenta o equipamento usado nas experiências de fotodegradação.

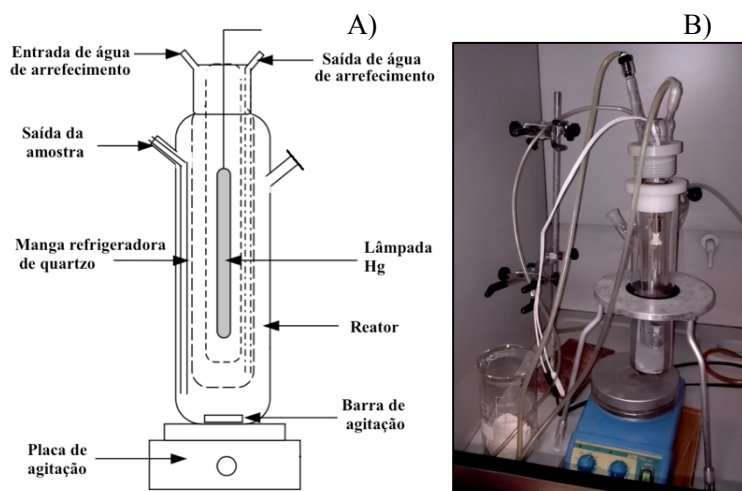


Figura 2.2. A) Esquema representativo do fotoreator; B) Fotografia do sistema usado nos ensaios fotocatalíticos

Em todas as experiências foram usados 150 mL de solução aquosa do poluente em estudo e 20 mg de catalisador. No presente trabalho foram usadas para os ensaios fotocatalíticos soluções de ácido tereftálico 0,30 mM em NaOH 0,01 M, carbamazepina 0,04 M (10 ppm) e ibuprofeno 0,10 M (20 ppm).

Após preparação e antes da irradiação, as suspensões ficaram sob agitação durante 60 min no escuro para permitir que se atingisse o equilíbrio de adsorção-dessorção das espécies à superfície do material. Seguidamente, foi retirada uma alíquota a tempo considerado zero, ligou-se a lâmpada e seguiu-se o curso da reação tendo sido recolhidas amostras a diferentes tempos.

Após cada recolha, o catalisador foi separado da suspensão por centrifugação a uma velocidade de 3500 rpm e as soluções sobrenadantes foram analisadas por espectroscopia de fluorescência (reação de TA) ou por espectroscopia de UV-vis e HPLC-DAD (fotodegradações de CBZ e de IBP).

2.3.2. Ensaio com radiação solar

As experiências fotocatalíticas sob radiação solar foram efetuadas utilizando uma tina de vidro de 1000 mL com 35 cm de diâmetro e 7,5 cm de altura, com tampa também de vidro, a fim de se minimizar a evaporação. O equipamento é ilustrado na Figura 2.3.

Usaram-se 200 mL de solução do poluente a degradar onde se suspendeu o catalisador em pó na mesma proporção solução/catalisador utilizada nos ensaios com radiação simulada. Após 60 minutos sob agitação e mantidas no escuro para se atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção, as suspensões estiveram sob agitação e expostas a radiação solar durante 240 min. A amostragem

foi efetuada a cada 60 minutos. Tal como em 2.3.1, as amostras foram centrifugadas e analisadas por espectroscopia de UV-vis e HPLC-DAD.

Estes ensaios fotocatalíticos foram realizados às horas de maior altitude solar (11h 30 min - 15h 30 min com pico solar às 13h 44 min, de acordo com o *website* <http://www.suncalc.org>) em julho e agosto de 2016, com temperaturas a variar entre os 26 e 37 °C em dias de céu limpo, em Lisboa (lat: 38,7572°, lon: -9,1571°).

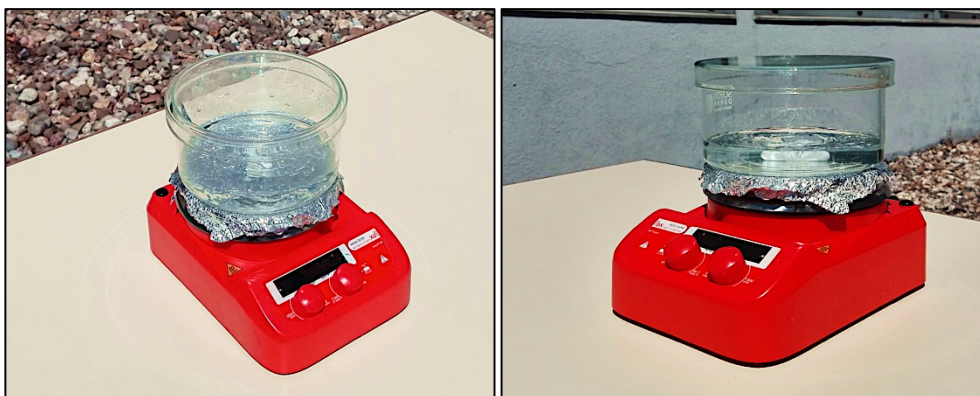


Figura 2.3. Fotografias do equipamento usado durante os ensaios de fotodegradação usando radiação solar.

2.4. Oxidação fotocatalítica de álcool benzílico a benzaldeído.

Para os ensaios de foto-oxidação para produção de benzaldeído a partir de álcool benzílico foi utilizado como reator um copo de vidro borosilicato com 250 mL de volume, cerca de 4 cm de diâmetro interno e espessura de aproximadamente 0,3 cm. A cerca de 30 cm do reator colocou-se uma lâmpada de arco de mercúrio-xénon a emitir radiação na gama do visível e ultravioleta próximo (luz solar simulada) a operar entre os 488-500 W de potência fornecidos por uma fonte de alimentação para lâmpada de arco de Xenon, modelo 69911, ambas da Newport. O equipamento está apresentado na Figura 2.4.

Em todos os ensaios usou-se uma concentração de 1 mL L⁻¹ de BA em 100 mL de acetonitrilo, previamente seco, onde se dispersaram 20 mg de catalisador. Antes e durante a experiência, fez-se borbulhar oxigénio atmosférico na solução através de um circuito de secagem de ar, a fim de se remover a maior quantidade possível de vapor de água. Tal como em 2.3.1., respeitou-se o equilíbrio de adsorção-dessorção durante 60 min e procedeu-se à amostragem de igual forma. Cada ensaio foi realizado durante 240 min. As amostras recolhidas foram centrifugadas e posteriormente analisadas num cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa (GC-MS, Shimadzu QP2100-Plus). Nestes ensaios fotocatalíticos a temperatura e o pH não foram controlados.

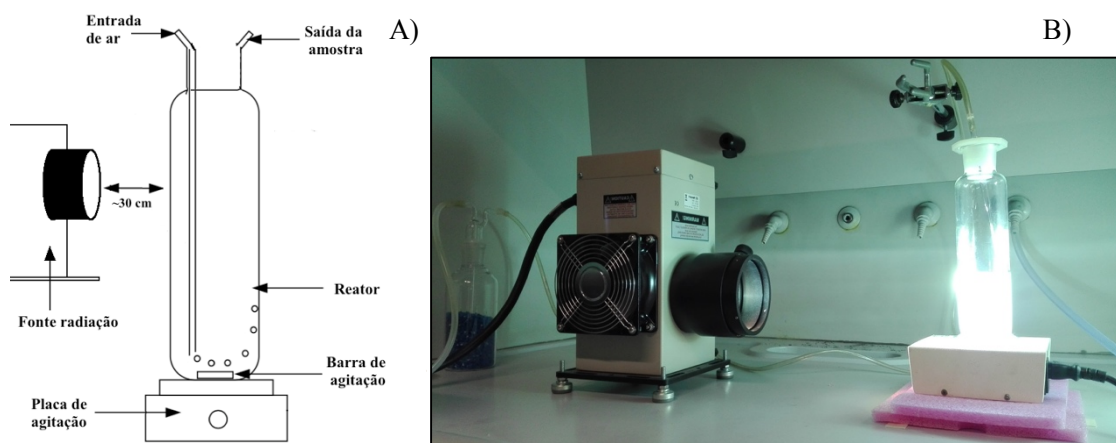


Figura 2.4. A) Esquema representativo do sistema usado nos ensaios de foto-oxidação do álcool benzílico (não se encontra à escala); B) fotografia da mesma instrumentação.

2.5. Técnicas de Caracterização

2.5.1. Difração de raios-X de pós – DRX

A técnica de difração de raios-X de pós baseia-se na semelhança da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X com a dos pontos de rede de um cristal e, por conseguinte, na difração da radiação pela estrutura do material.

A Lei de Bragg ilustra este fenómeno e é descrita pela seguinte equação (eq. 2.1).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{eq. 2.1.})$$

onde $n=1,2,3,\dots$, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos adjacentes e θ é o ângulo que resulta da refração dos raios-X com o plano. A grandeza 2θ é expressa em graus ($^{\circ}$)⁸⁵.

Os amostras preparadas foram caracterizadas estruturalmente recorrendo a um difractómetro de raios-X Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO, utilizando, como fonte de radiação, a risca $K\alpha$ de uma ampola de cobre ($\lambda = 0,15405$ nm) operando a 30 mA e 40 kV.

As amostras foram preparadas colocando uma quantidade de sólido sobre um suporte de silício. A aquisição foi feita num varrimento contínuo numa gama de 2θ compreendida entre 10 e 70°, com um passo de 0,017° e um tempo de aquisição de 100 s/passos (excetuando o TiO_2 , que foi caracterizado na gama de $2\theta = 20\text{-}70^{\circ}$ com um passo de 0,017° (2θ) e um tempo de aquisição de 40 s/passos). A interpretação da estrutura e pureza dos materiais através dos difratogramas foi efetuada recorrendo às fichas de difração JCPDS-ICDD[†] correspondentes às fases *anatase* e *brookite* do TiO_2 (21-1272 e 29-1360, respetivamente) e à fase ortorrômbica do MoO_3 (05-0508). As fichas encontram-se em anexo (anexo A).

[†] Sigla de “Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data”

2.5.2. Microscopia eletrônica de varrimento – SEM

SEM é uma técnica na qual o microscópio eletrônico emite um feixe de elétrons que vai varrendo a amostra, produzindo a imagem gráfica. Esta imagem é obtida através de sinais gerados pela interação desse feixe com os átomos da amostra. A amostra a analisar tem de ser condutora, o que obriga, por vezes, a que a seja necessário modificar a superfície da mesma com um material condutor.

Devido ao tamanho das nanopartículas de molibdênio e dos nanocompósitos, as suas morfologias e tamanhos foram estimados recorrendo à microscopia eletrônica de varrimento.

Para além da morfologia, pôde obter-se o tamanho médio das nanopartículas utilizando um *software* (*ImageJ*, NIH) de análise das imagens digitais obtidas, com o qual foi possível estimar valores de tamanho e respetivos desvios padrões.

No presente trabalho foi utilizando um microscópio eletrônico de varrimento, JEOL-700F (operando entre os 10 e 15 kV), acoplado a um detetor EDS (Oxford, modelo INCA). A amostra foi previamente recoberta com carbono.

Ao microscópio pode ser acoplado um detetor de raios-X (EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) que permite a caracterização química da amostra, qualitativa e semi-quantitativamente, uma vez que ocorre uma emissão específica de raios-X por parte da amostra, para cada elemento presente. A partir do espectro de energia dos fótons emitidos é possível determinar o grau de pureza da amostra e de contaminantes presentes.

2.5.3. Microscopia eletrônica de transmissão – TEM

O recurso à microscopia eletrônica de transmissão, TEM, teve como objetivo a caracterização morfológica do TiO₂.

As características morfológicas dos materiais sintetizados foram analisadas usando um microscópio de transmissão JEOL 200CX, operando a 200 kV. Neste, um feixe de elétrons penetra a amostra originando uma imagem (posteriormente ampliada digitalmente) resultante da interação do feixe da radiação com os elétrons da mesma.

As amostras sólidas de TiO₂ foram dispersas em água e uma pequena quantidade da suspensão foi colocada em grelhas de cobre.

2.5.4. Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) e de refletância difusa de UV-vis – DRS

A espectroscopia de refletância difusa (DRS) é uma técnica utilizada para a análise ótica. A técnica de DRS foi usada para a caracterização dos materiais sólidos sintetizados no decorrer do trabalho experimental.

A técnica baseia-se na incidência de um feixe de radiação ultravioleta monocromático numa superfície que não é especular (não reflete numa só direção). A radiação refletida difusamente pela amostra é captada por uma esfera integradora que a faz convergir num detetor, obtendo-se um espectro de refletância em função do comprimento de onda, após processamento informático (*UVProb 2.24*, Shimadzu). Para o efeito, foi utilizado um espectrofotómetro Shimadzu UV-

2600PC, equipado com uma esfera integradora ISR 2600 Plus, tendo-se realizado os estudos na gama de comprimentos de onda de 200 a 1400 nm, utilizando sulfato de bário (BaSO_4) como padrão de refletância.

As amostras líquidas provenientes dos estudos de fotodegradação das soluções de CBZ e IBP foram analisadas utilizando o mesmo espectrofotômetro sem esfera integradora, numa gama de c.d.o. compreendida entre os 200-600 nm e usando uma célula de quartzo com um percurso ótico de 1 cm.

A radiação utilizada na espectroscopia de UV-vis abrange comprimentos de onda na região do visível e do ultravioleta nas quais as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares, sendo, por isso, possível estudar a absorção da luz por parte das moléculas em solução.

2.5.5. Espectroscopia de reflectância difusa de infravermelho com transformada de Fourier– DRIFT

A técnica espectroscópica de reflectância difusa de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT) baseia-se na vibração das ligações químicas a frequências características, a níveis de energia definidos, aquando da irradiação das moléculas com radiação infravermelho. Para que haja sinal num espectro de reflectância, é necessário que a variação do momento dipolar da molécula seja diferente de zero para diferentes modos normais de vibração. Uma vez que os grupos funcionais presentes nas superfícies dos materiais apresentam frequências específicas de vibração é possível identificar a presença dos mesmos num espectro de infravermelho.

A aquisição de espectros de infravermelho fez-se com recurso a um espectrofotômetro de infravermelho *Nicolet 6700*, numa gama de números de onda entre os 400 e 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Foi utilizado um acessório de reflectância difusa, *Smart Diffuse Reflectance Accessory* e um *software* para aquisição de dados (*OMNIC*, Thermo Fisher Scientific). Na preparação da amostra para análise usou-se KBr em pó para a dispersão da amostra a analisar.

2.5.6. Espectroscopia de fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é utilizada para analisar a fluorescência de uma amostra através da excitação dos eletrões da mesma, usando uma radiação com um comprimento de onda específico (geralmente, radiação ultravioleta). Durante o relaxamento dos eletrões foto-excitados é emitida luz por parte da amostra, sendo detetada e quantificada num detetor colocado a um ângulo de 90° em relação ao feixe de excitação.

Os espectros de fluorescência foram adquiridos por um fluorímetro Spex Fluorolog 3-22/Tau 3 com dois monocromadores em ambos os caminhos de excitação e emissão de luz, Horiba Jobin Yvon, à temperatura ambiente. A excitação e emissão das soluções foi conseguida a 315 nm e 425 nm, respetivamente.

2.5.7. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa – GC-MS

A técnica de GC-MS, por ser uma técnica cromatográfica, fundamenta-se na separação de componentes de misturas complexas. Através da eluição da amostra numa fase móvel gasosa, que atravessa uma fase estacionária fixa, a separação dos componentes ocorre de acordo com a afinidade dos mesmos à fase estacionária, em zonas distintas. Conforme a separação de cada componente, o mesmo é introduzido num espectrómetro de massa onde é ionizado e separa os iões formados consoante a sua razão massa/carga (m/z).

Neste trabalho a separação das amostras provenientes dos ensaios de foto-oxidação do álcool benzílico a benzaldeído foram efetuadas num cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa (Shimadzu GC-MS QP2100 Plus) equipado com um coluna capilar TRB-5MS da Tecknokroma 30 m x 0,25 mm e espessura igual a 0,25 μm . O fluxo no interior da coluna foi de 0,92 mL/min com uma razão de *split* igual a 499. O injetor encontrava-se a uma temperatura de 220 °C e a rampa de temperatura do forno da coluna capilar foi a seguinte: temperatura inicial de 60 °C, durante 2 min; após este tempo a temperatura subiu a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min até atingir 110 °C e em seguida aqueceu a uma velocidade de 30 °C/min até aos 200 °C, onde se manteve a esta temperatura durante 2 min. Cada análise teve uma duração de 12 min. As temperaturas da interface GC-MS e da fonte de iões foram estabelecidas para 250 °C e 200 °C, respetivamente, e o detetor esteve a operar a 0,2 kV.

A aquisição e tratamento de dados foram realizados utilizando os *softwares* da *GCMS-solutions* – *Real time analysis* e *Browser* (Shimadzu).

As curvas correspondentes à oxidação de BA (conversão) e de formação de BZD foram traçadas com a informação obtida na análise cromatográfica (GC-MS), nomeadamente a relação entre a área dos picos correspondentes aos analitos em causa com a área de um padrão interno, com concentração definida, introduzido na amostragem (éter dibutílico, DBE). A concentração relativa de benzaldeído (rendimento) e de álcool benzílico foi calculada através do quociente entre o BZD ou BA e o total de reagente e produtos a diferentes tempos de irradiação, de acordo com as equações 2.2 e 2.3.

$$\begin{aligned} \text{Rendimento em BZD (\%)} &= [A_{BZD}/(A_{BA} + A_{BZD} + A_{tertbut} + A_{benzoic})] \times 100 \\ &= [A_{BZD}/\text{Conversão total}] \times 100 \end{aligned} \quad (\text{eq. 2.2})$$

$$\text{Seletividade (\%)} = [A_{BZD}/(A_{BZD} + A_{tertbut} + A_{benzoic})] \times 100 \quad (\text{eq. 2.3})$$

Sendo A_{BA} , A_{BZD} , $A_{tertbut}$, $A_{benzoic}$ as áreas dos picos dos cromatogramas do álcool benzílico, benzaldeído, benzoato de *tert*-butilo e ácido benzoico, respetivamente, ao tempo de amostragem.

2.5.8. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detetor de rede de díodos – HPLC-DAD

Identicamente à técnica de GC-MS, o HPLC-DAD baseia-se na separação de componentes de misturas complexas de acordo com a afinidade dos mesmos a uma fase estacionária (neste caso,

líquida). É usado para amostras não voláteis e/ou termolábeis. O detetor de rede de díodos (DAD) efetua uma análise espectral utilizando radiação UV-vis a cada componente separado.

Para a análise quantitativa dos poluentes fotodegradados (CBZ e IBP) foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado a um detetor de rede díodos, HPLC–DAD, da Agilent 1100 Series LC (Agilent Technologies) equipado com um desgaseificador a vácuo (G1322A), uma bomba quaternária (G1311A), um *autosampler* (G1313A), e um detetor de rede de díodos (G1315B). A aquisição dos dados bem como o controlo instrumental foi realizado informaticamente (*LC3D ChemStation*, Agilent Technologies). A separação cromatográfica foi efetuada usando uma coluna C18 150 mm x 4.6 mm, 2,6 µm (Phenomenex). A fase móvel foi composta por uma mistura de 70/30 % metanol/água com 2.5% de ácido acético a 20°C com um fluxo de 0,6 mL/min. O volume de injeção foi igual a 20 µL e a duração dos ensaios foi de 6 min. As análises de ambos os poluentes foram efetuadas com parâmetros distintos. IBP: detetor definido a 225 nm; modo isocrástico; fase móvel constituída por 70/30 % metanol/água com 2.5% de ácido acético. CBZ: detetor definido a 248 nm; modo gradiente (0-13 min 20-80% MeOH, 13-15 min 80-20% MeOH, 15-18 min 20% MeOH).

2.5.9. Área superficial específica – Método B.E.T.

O método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) é um procedimento padrão para a determinação da área superficial de um sólido poroso. A área superficial específica é adquirida através da adsorção física de azoto a temperatura constante, determinando-se uma isotérmica de adsorção, que traduz a quantidade de azoto adsorvido em função da pressão de equilíbrio relativa.

A determinação das áreas superficiais dos materiais preparados foi determinada num analisador de áreas superficiais NOVA, modelo 2200e, com aquisição e tratamento de dados realizado informaticamente (*NOVAWin*, Quantachrome instruments). As amostras com massa entre 50 a 60 mg foram previamente desoxigenadas durante 2,5 h a 300 °C a pressão inferior a 0,133 Pa. Os dados obtidos do tratamento informático da análise pelo método B.E.T. para cada amostra encontram-se em anexo (Anexo B).

Capítulo 3. Caracterização dos materiais

Neste capítulo apresentam-se os resultados da caracterização dos materiais preparados no decorrer deste trabalho.

Diversas técnicas permitiram determinar a estrutura (difração de raios-X, DRX), morfologia (microscopias eletrônicas de varrimento e transmissão, SEM e TEM), superfície (espectroscopia de refletância difusa de infravermelho, DRIFT, e determinação de áreas pelo método B.E.T.) e as propriedades óticas (espectroscopia de refletância difusa, DRS) de cada um dos materiais preparados.

3.1. Caracterização estrutural e morfológica

3.1.1. Estrutura: DRX

Todas as nanopartículas e compósitos foram caracterizados primeiramente por difração de raios-X a fim de se compreender e confirmar as suas estruturas.

3.1.1.1 *Nanopartículas de TiO₂*

Na Figura 3.1 é apresentado o difractograma obtido para as nanopartículas de TiO₂ sintetizadas. Como se observa na figura, todas as reflexões detetadas são correspondentes à fase *anatase* do TiO₂ e estão concordantes com a ficha JCPDS-ICDD 21-1272 (anexo A), podendo verificar-se que só uma fase cristalina foi formada durante a síntese. Existe uma pequena lomba residual, alargada e de baixa intensidade, a cerca de 30,8° de 2θ que pode ser relativa ao plano (121) da fase *brookite* do TiO₂, contudo, pode afirmar-se que a síntese foi bem sucedida.

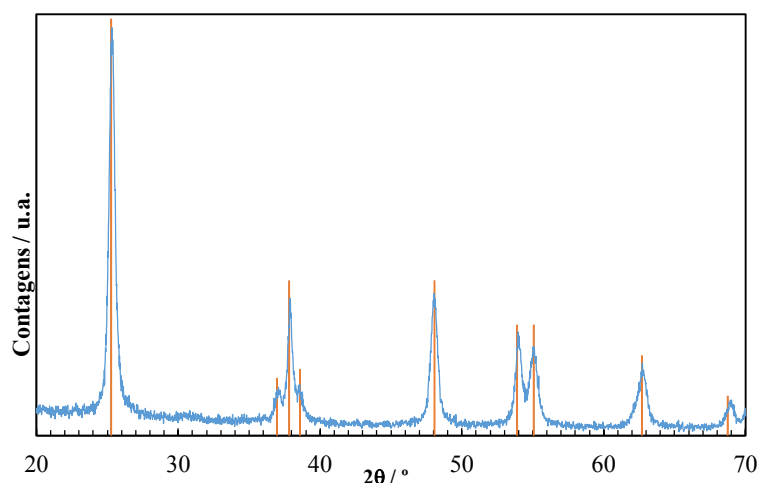


Figura 3.1. Difratograma das nanopartículas de TiO_2 . Marca (-) correspondente à fase anatase – JCPDS-ICDD 21-1272.

3.1.1.2 Nanopartículas de MoO_2 e MoO_3

As nanopartículas de ambos os óxidos de molibdênio, MoO_2 e MoO_3 , foram também caracterizadas por DRX. Observando o padrão de difração (Figura 3.2) das NPs de MoO_2 confirmam-se várias reflexões que podem ser indexadas à fase monoclinica, com estrutura rutilo pseudo-tetragonal do MoO_2 (de acordo com o reportado na literatura^{20,22}). Os picos apresentam-se, no entanto, relativamente largos devido ao tamanho reduzido das partículas, não sendo possível afirmar que se está na presença de uma única fase cristalina, podendo haver sobreposição dos picos característicos de outras fases.

As nanopartículas de MoO_3 foram sintetizadas com sucesso já que os picos de difração coincidem com os da fase ortorrômbica do α - MoO_3 , após comparação com a ficha JCPDS-ICDD 05-0508 (Figura 3.2). A amostra não apresenta impurezas cristalinas e exibe um elevado grau de cristalinidade em relação ao MoO_2 , com picos intensos bem definidos. A *ca.* de $12,8^\circ$ de 2θ encontra-se presente a reflexão (020) que confirma a presença da fase ortorrômbica, e não da fase monoclinica, do MoO_3 .⁸⁶

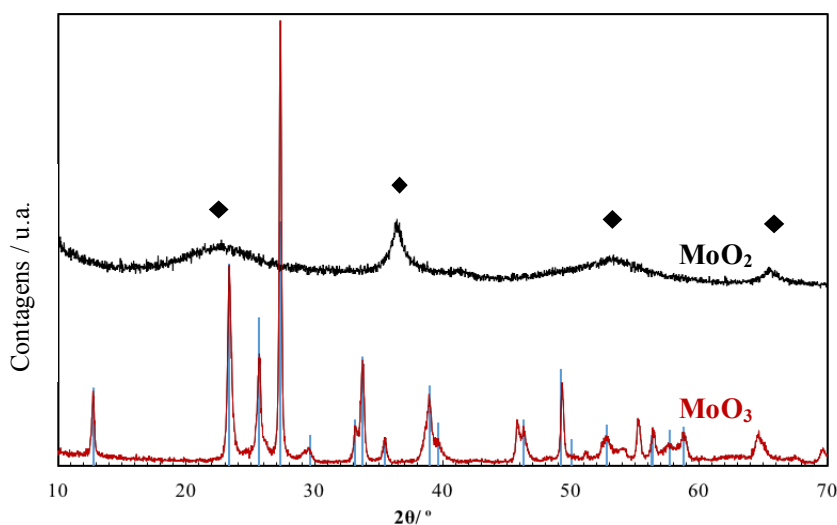


Figura 3.2. Difratogramas dos óxidos de molibdênio sintetizados, MoO_2 e MoO_3 . ♦ - Picos correspondentes à estrutura rutilo pseudo-tetragonal. Marca (-) correspondente à fase ortorrômbica do MoO_3 – JCPDS-ICDD 05-0508

3.1.1.3 Nanocompósitos TM2 e PTM2

Foi estudada a estrutura cristalina dos compósitos preparados no presente trabalho e encontram-se na Figura 3.3 os difractogramas do compósito TM2, obtido pela conjugação de NPs de TiO₂ e de MoO₂ e do compósito PTM2, obtido usando o precursor de TiO₂ com NPs de MoO₂. Os difractogramas das NPs de TiO₂ e de MoO₂ são também apresentados na Figura 3.3 para fins comparativos.

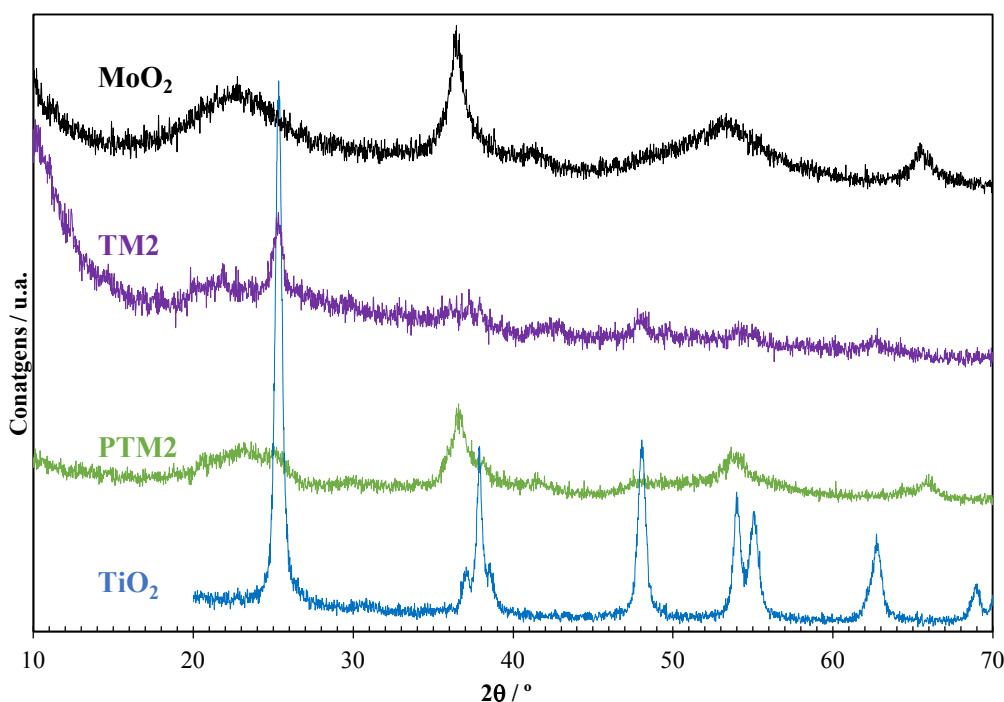


Figura 3.3. Padrões de difração obtidos para os compósitos TM2 e PTM2 e para o MoO₂ e TiO₂.

Através de uma análise comparativa, pode observar-se que ambos os nanocompósitos apresentam na sua estrutura cristalina picos de difração característicos dos seus constituintes, TiO₂ e MoO₂. Conseguem observar-se a 25,3° e 48° de 2θ os picos do TiO₂ que aparecem com uma maior intensidade no difractograma do compósito TM2. Na amostra PTM2 os picos com maior intensidade são os característicos do MoO₂. É também detetável a reflexão (004) da *anatase* (37,8° de 2θ) na amostra PTM2. Não foram observados os restantes picos de difração característicos do TiO₂ em ambas as amostras dado que estão provavelmente camuflados/englobados pelos os picos alargados do MoO₂, como, por exemplo, os picos a 54° e 55,1° de 2θ do TiO₂.

Os compósitos TM2 e PTM2 aparentam uma estrutura mista, resultante da conjugação do TiO₂ e respetivo precursor com o MoO₂. No entanto, comparando os difractogramas de ambos os compósitos, observam-se diferenças nas estruturas, indicando que diferentes materiais híbridos de TiO₂/MoO₂ podem ser obtidos com a cristalização simultânea do precursor de TiO₂ durante a síntese das NPs de MoO₂ ou com a conjugação direta de NPs de TiO₂ aquando da síntese de MoO₂.

3.1.1.4 Nanocompósitos TM3 e PTM3

Na Figura 3.4 são apresentados os difractogramas dos compósitos TM3 e PTM3 e, tal como na Figura 3.3, são apresentados os picos de difração dos materiais de partida, TiO_2 e MoO_3 .

É evidente a presença, nos difractogramas dos compósitos, da maioria dos picos característicos das estruturas cristalinas de ambos os óxidos e tal pode dever-se ao facto de que, contrariamente aos compósitos constituído por MoO_2 , a amostra de MoO_3 apresenta picos de difração mais estreitos e bem definidos, não existindo, assim, um efeito de sobreposição. O pico mais intenso a $2\theta = 27,3^\circ$, relativo à reflexão (021) do MoO_3 , está presente em ambas as amostras de compósito, assim como o pico de maior intensidade do dióxido de titânio a $25,3^\circ$ de 2θ , o que permite identificar a presença de ambos os óxidos nas amostras TM3 e PTM3.

O difractograma do compósito TM3 apresenta uma considerável resolução dos picos que, embora apresentem algum alargamento, permite identificar as reflexões do MoO_3 e do TiO_2 na sua estrutura.

Uma análise comparativa dos dois nanocompósitos leva a concluir que a introdução de nanopartículas de TiO_2 na síntese de MoO_3 para a obtenção de TM3 permitiu obter uma estrutura mais cristalina em relação ao compósito análogo, PTM3.

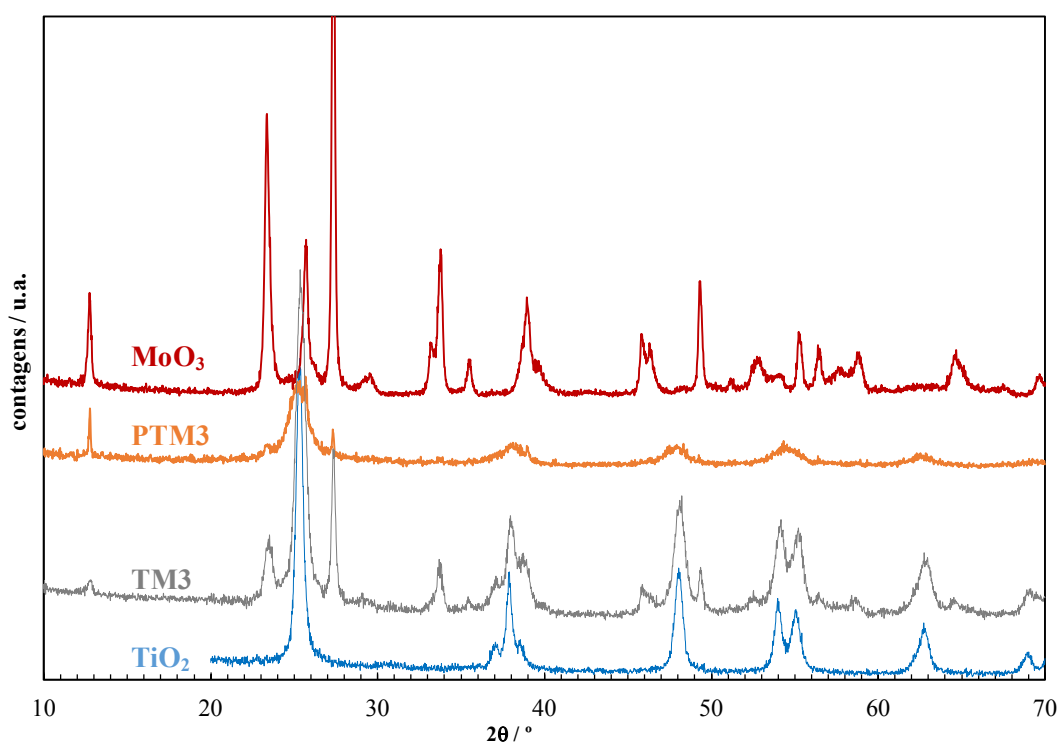


Figura 3.4. Difractogramas das amostras TM3 e PTM3 e dos óxidos de TiO_2 e MoO_3 .

Para todos os difractogramas não se observaram desvios na posição dos picos característicos do TiO_2 e dos óxidos de molibdénio, concluindo que as estruturas dos óxidos não sofreram alteração após as suas combinações para a síntese dos nanocompósitos.

3.1.2. Morfologia: SEM e TEM

Com o objetivo de se estudar a morfologia das nanopartículas de MoO_2 , MoO_3 e TiO_2 e dos nanocompósitos TM2, TM3, PTM2 e PTM2 sintetizados foram realizados estudos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM).

3.1.2.1 TiO_2 , MoO_2 e MoO_3

Na Figura 3.5 é possível observar as imagens de SEM correspondentes aos óxidos de molibdênio bem como uma imagem de TEM do TiO_2 .

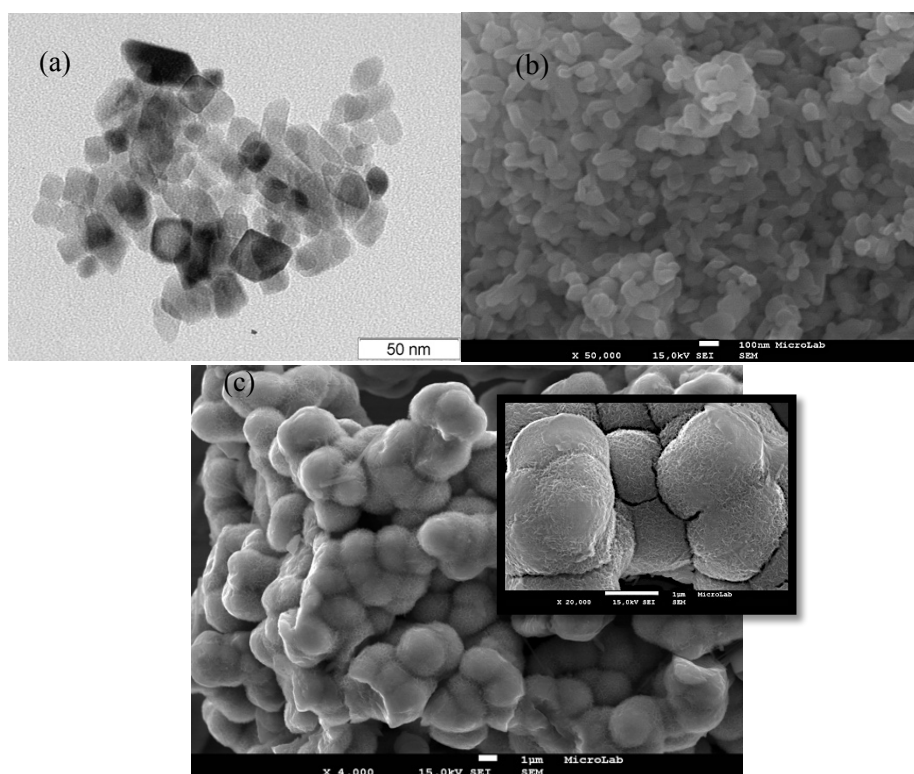


Figura 3.5. Micrografias: (a) TEM – TiO_2 ; (b) SEM – MoO_3 ; (c) SEM – MoO_2 ; *inset* - detalhe de um agregado de partículas de MoO_2 .

As nanopartículas de TiO_2 , Figura 3.5 (a), apresentam uma morfologia idêntica à reportada na literatura^{11,87} possuindo muito pouca heterogeneidade quanto à forma e tamanho. As nanopartículas de TiO_2 apresentam-se como quadrangulares ou retangulares com comprimentos médios de *ca.* 17,2 nm ($\sigma = 4,4$ nm).

As imagens obtidas por SEM das nanopartículas de MoO_3 , Figura 3.5 (b), permitem observar aglomerados de partículas de formato hexagonal/retangular com faces lisas apresentando uma distribuição de tamanho médio de cerca de 51 nm ($\sigma = 16$ nm). Estas características são semelhantes ao já reportado na literatura, permitindo confirmar o sucesso da síntese.²⁷

Observando as micrografias de SEM da Figura 3.5 (c) verifica-se que as NPs de MoO₂ exibem uma morfologia idêntica a uma couve-flor ou uma *tremella*[‡], formada por um agregado de nanofolhas ultrafinas, características desta estrutura, tendo, esta morfologia, já sido reportada por outros autores.^{20,22} As nanopartículas de MoO₂ apresentam tamanhos com alguns microns (μm), e, por exibirem um elevado grau de aglomeração, evidenciam a possibilidade de o material possuir uma elevada área superficial.

3.1.2.2 Nanocompósitos TM2 e PTM2

O compósito TM2 foi aquele de que menos informação se conseguiu obter relativamente à sua morfologia através da análise das imagens de SEM. Pode observar-se, na Figura 3.6, a existência de uma elevada heterogeneidade quanto à dimensão e forma das partículas, sendo possível distinguir partículas grandes, de faces lisas e formato trapezoide – MoO₂ (confirmado por EDS) e outras iguais, mas recobertas com nanopartículas de TiO₂ que apresentam um aspeto floculado.

Assim, pode concluir-se que a conjugação de MoO₂ e TiO₂ no nanocompósito TM2 provoca uma alteração na morfologia do MoO₂ e uma segregação das nanopartículas de TiO₂.

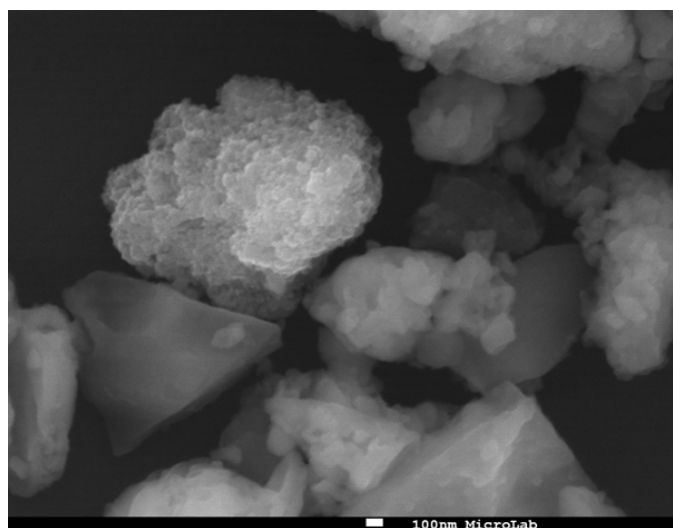


Figura 3.6. Imagem obtida por SEM da amostra TM2

A morfologia da amostra PTM2 foi estudada recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento, SEM, e apresenta-se, na Figura 3.7, uma imagem obtida. É de notar que a estrutura é semelhante a uma *tremella*, característica das partículas de MoO₂, e que esta se mantém aquando da adição de precursor de TiO₂ na síntese do compósito. Contudo, as nanofolhas que constituem o MoO₂ apresentam-se no compósito menos agregadas, funcionando como uma malha na qual estão depositados pequenos aglomerados de nanopartículas de TiO₂. Tal facto pode explicar o aparecimento dos picos de difração do TiO₂, como mostrado no difractograma do material PTM2 (Figura 3.3).

[‡] *Tremella* é um género de fungo da família *Tremellaceae* com características gelatinosas e de formato ondulado formado por pregas. Várias espécies deste fungo são cultivadas para consumo alimentar, sendo o vulgo “Cogumelo Chinês” a mais conhecida. [<https://en.wikipedia.org/wiki/Tremella>]

Com a síntese do compósito PTM2 obteve-se uma morfologia mais idêntica à dos seus constituintes homólogos em comparação com o compósito TM2, uma vez que foi verificada uma alteração das morfologias do MoO_2 e TiO_2 .

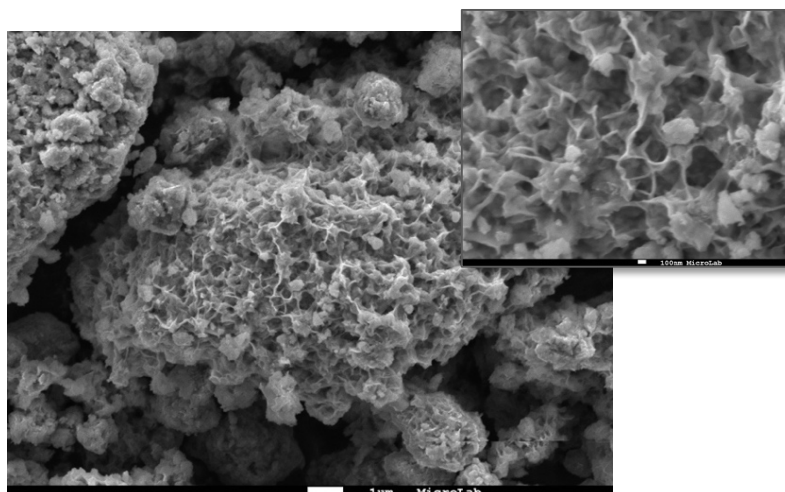


Figura 3.7. Micrografias obtidas por SEM do compósito PTM2. O *inset* mostra uma região da amostra ampliada para maior detalhe da deposição das NPs de TiO_2 na nanoestrutura do dióxido de molibdênio (barra de escala: 100nm).

Pode concluir-se, a partir da análise das imagens SEM e TEM e dos difractogramas do TiO_2 , MoO_2 e MoO_3 , que as sínteses dos óxidos metálicos foram conseguidas com sucesso. O mesmo se pode concluir para os compósitos TM3, PTM2 e PTM3, uma vez que foi observado uma morfologia constituída por partículas distribuídas de forma homogênea pelas três amostras. Contrariamente, o compósito TM2 apresentou uma distribuição de partículas pouco homogênea e com uma aglomeração acentuada das nanopartículas de TiO_2 . As técnicas de DRX, SEM e TEM serviram para corroborar resultados entre si e permitiram obter uma informação estrutural e morfológica dos novos materiais preparados.

3.1.2.3 Nanocompósitos TM3 e PTM3

As imagens de SEM apresentadas na Figura 3.8 referem-se à amostra TM3, onde pode ser observável uma homogeneidade no tamanho das partículas, não sendo possível distinguir as partículas de TiO_2 e MoO_3 no conjunto. É possível observarem-se partículas de tamanho maior e com faces lisas, que podem ser atribuídas às nanopartículas de MoO_3 e outras mais pequenas com superfícies rugosas, correspondentes ao TiO_2 . É de referir que as partículas de MoO_3 , quando combinados com o TiO_2 nestas condições, apresentaram um tamanho superior ao da sua forma pura.

Com recurso à espectroscopia de dispersão de energias (EDS) conseguiu obter-se informação qualitativa do nanocompósito TM3. Assim, foi escolhida uma região da amostra constituída por um aglomerado (Figura 3.8 (b)) onde se efetuou um mapeamento de energias a fim de se obter a distribuição espacial dos elementos metálicos presentes no compósito. Por conseguinte, a técnica de EDS permitiu verificar a elevada homogeneidade da amostra, uma vez que se observou uma distribuição uniforme de Ti e Mo nas partículas do compósito TM3.

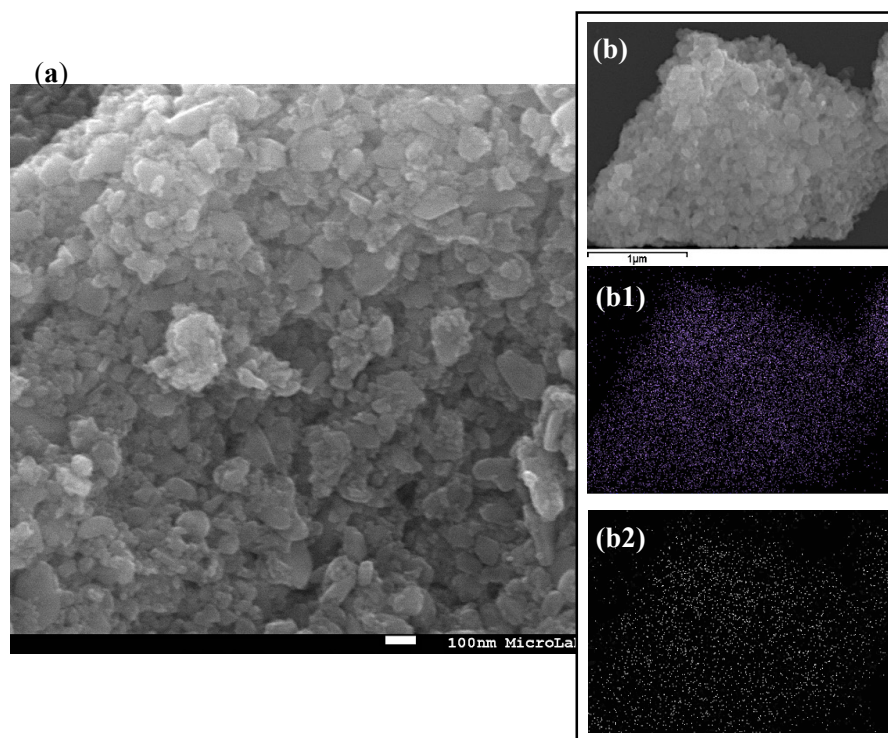


Figura 3.8. (a) Imagem de SEM do compósito TM3; (b) Aglomerado de partículas escolhido para mapeamento por EDS dos elementos Mo (b1) e Ti (b2)

As imagens de SEM da Figura 3.9 apresentam a morfologia correspondente ao compósito PTM3 onde se pode observar um sistema bifásico composto por partículas grandes de superfície rugosa que servem de suporte para aglomerados de outras partículas mais pequenas e floculadas. Pode considerar-se que estas últimas correspondem a partículas de TiO_2 uma vez que no difractograma correspondente ao compósito PTM3 (Figura 3.4) é visível um número mais elevado de picos correspondentes ao dióxido de titânio.

As partículas de dióxido de molibdénio apresentam dimensões muito superiores às obtido no compósito TM3 como também às da sua forma pura.

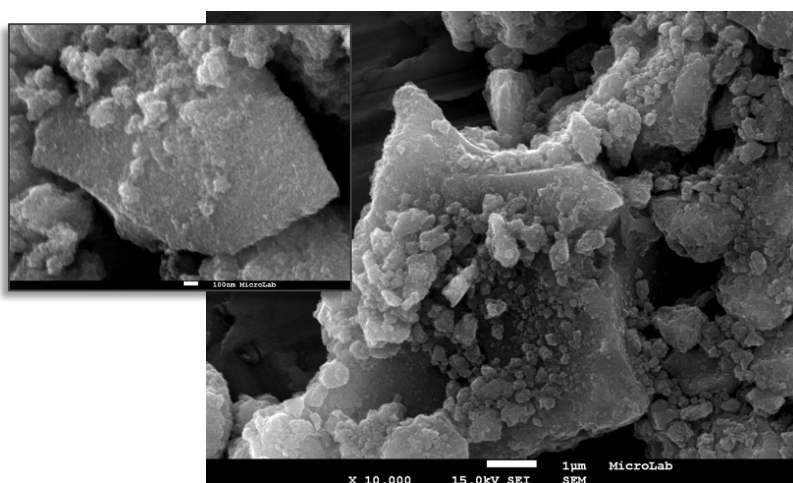


Figura 3.9. Imagem de SEM representativa da amostra PTM3. *Inset*: ampliação de uma região da amostra (barra de escala: 100 nm)

O compósito TM3 apresenta uma morfologia mais homogênea, constituída por partículas com menores dimensões em comparação com o compósito PTM3, permitindo antever uma maior área superficial para a amostra TM3.

3.2. Caracterização de superfície

3.2.1. DRIFT

Para se obter uma informação detalhada das amostras preparadas, recorreu-se à técnica de espectroscopia de reflectância difusa com transformada de Fourier – DRIFT – para caracterizar a superfície dos materiais e compósitos, nomeadamente os tipos de ligações químicas existentes nas NPs de TiO_2 , MoO_2 , MoO_3 e nos compósitos TM2, TM3, PTM2 e PTM3. A presença de grupos contendo átomos de oxigénio adsorvidos na superfície dos materiais foi também avaliada.

3.2.1.1 TM2 e PTM2

Na Figura 3.10 são apresentados os espectros de DRIFT registados na região do $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para os nanocompósitos TM2 e PTM2 e para os óxidos TiO_2 e MoO_2 .

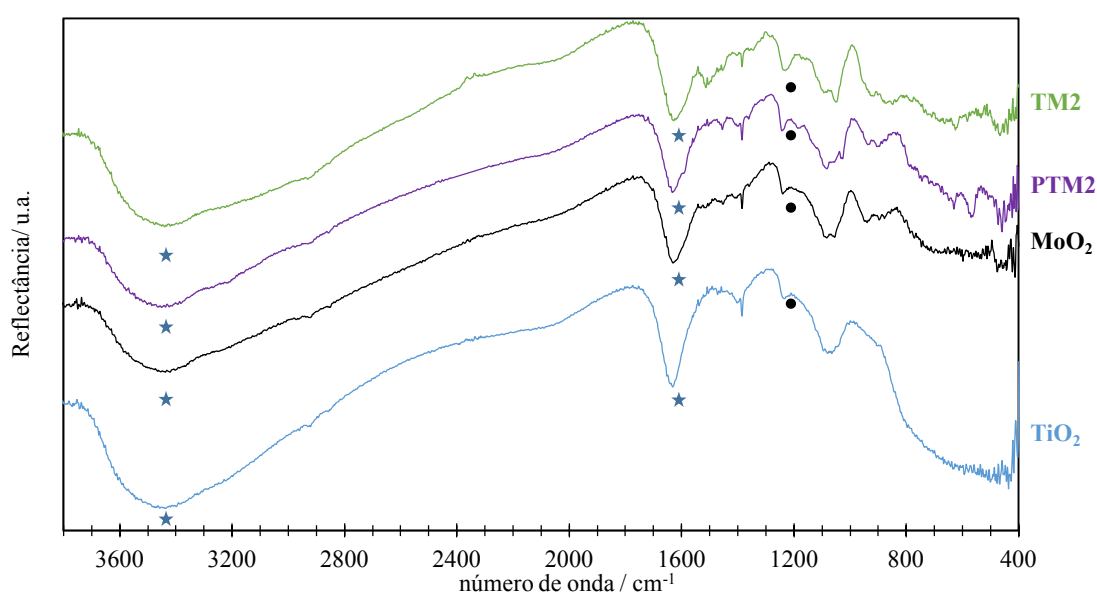


Figura 3.10. Espectros de DRIFT dos compósitos TM2 e PTM2 sintetizados. ★ grupos -OH e água adsorvidos; ● amónia residual.

Podem ser identificadas várias bandas no espectro de DRIFT relativo às nanopartículas de TiO_2 , sendo que a banda larga a $424\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ é atribuída aos modos vibracionais $\nu(\text{Ti-O})$, característica deste óxido⁸⁸; os modos de flexão e estiramento do grupo hidroxilo (-OH) e da água adsorvidos podem ser identificados, respetivamente, a 1631 cm^{-1} e a $3200\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$ – estas bandas estão presentes nos espectros de todas as amostras analisadas, indicado que as mesmas têm os grupos hidroxilo à superfície; um pico pouco intenso a 1230 cm^{-1} pode ser atribuído a amónia residual

proveniente do processo de síntese das nanopartículas de TiO_2 ⁸⁹ e/ou à presença de impurezas resultantes do processo de amostragem. Este pico é observado para os restantes materiais.

Tendo em conta que a síntese do MoO_2 envolveu o uso de hidroquinona e etilenodiamina como reagentes é possível detetar a presença de grupos orgânicos na superfície do óxido, pelo que as respetivas bandas de reflectância aparecem nos espectros DRIFT das amostras contendo MoO_2 . Podem, assim, ser identificados os picos relativos à flexão da ligação C-H (1456 cm^{-1}) no MoO_2 , TM2 e PTM2 como também bandas de estiramento do grupo $-\text{CH}_2$ a 2913 e 2847 cm^{-1} . As bandas a aproximadamente 568 cm^{-1} (com maior intensidade na amostra PTM2) e 715 cm^{-1} encontram-se associadas aos modos vibracionais da ligação Mo-O-Mo. A 933 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao modo de vibração $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ do dióxido de molibdénio. Nos compósitos TM2 e PTM2 é observável a banda a 624 cm^{-1} (estiramento Ti-O) indicando a presença de TiO_2 nas amostras.

Comparativamente, ambos os espectros de DRIFT dos compósitos TM2 e PTM2 apresentam algumas semelhanças, podendo indicar que as superfícies de ambas as amostras têm um comportamento análogo, embora as suas morfologias sejam bastante distintas.

3.2.1.2 TM3 e PTM3

Analogamente à secção 3.2.1, os espectros de infravermelho das amostras TM3 e PTM3 e dos óxidos TiO_2 e MoO_3 foram traçados e apresentam-se na Figura 3.11.

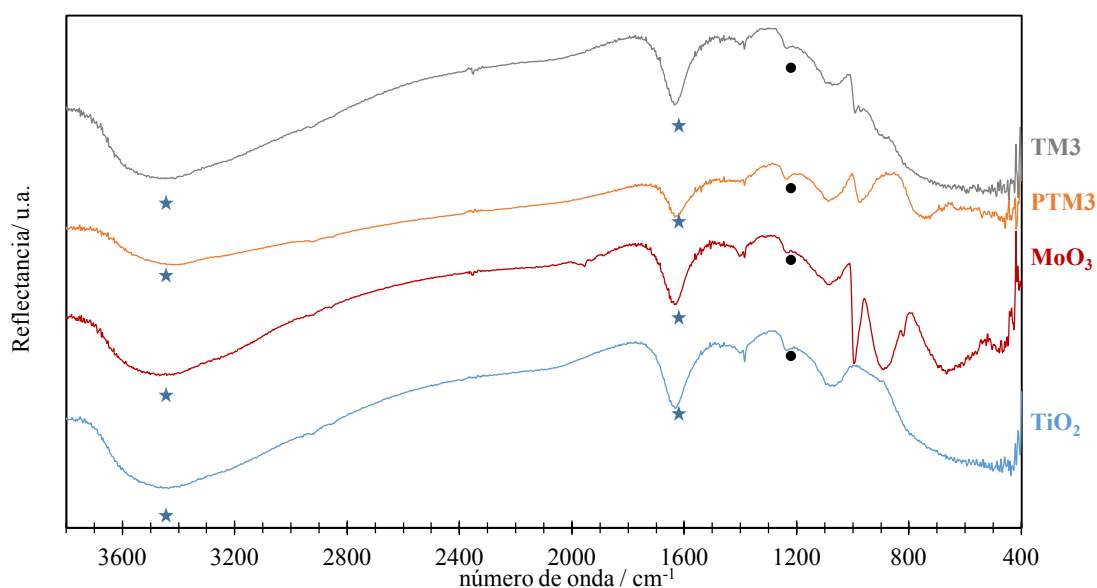


Figura 3.11. Espectros DRIFT dos nanocompósitos TM3 e PTM3. ★ grupos $-\text{OH}$ e água adsorvidos; • amónia residual.

As bandas correspondentes às vibrações do MoO_3 aparecem a três números de onda característicos: 649 cm^{-1} , atribuído ao modo $\delta(\text{Mo-O-Mo})$ onde o ião O^{2-} é partilhado por três iões Mo^{6+} ; o pico a 883 cm^{-1} é atribuído a vibrações Mo-O-Mo do MoO_3 e finalmente a 993 cm^{-1} pode identificar-se o pico referente à vibração $\nu(\text{Mo}=\text{O})$. Comparando os valores de número de onda obtidos para estes dois últimos picos com os mesmos das amostras de MoO_2 pode observar-se que se encontram concordantes embora apresentem um ligeiro desvio entre eles.

Pode observar-se um desvio para maiores números de onda do pico da vibração Mo-O-Mo da amostra PTM3 assim como a formação de um pico largo na mesma região no compósito TM3. Tais desvios podem indicar uma forte interação entre o MoO₃ e TiO₂. Contudo, os espectros de DRIFT para ambas as amostras TM3 e PTM3 apresentam perfis semelhantes quando comparados entre si.

3.2.2. Áreas superficiais específicas pelo método B.E.T.

Devido à importância da área superficial nos estudos catalíticos, as áreas superficiais específicas Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T.) dos materiais foram avaliadas através da adsorção de N₂, a -196 °C. Na Tabela 3.1 encontram-se os valores determinados para as amostras em estudo.

De todas as amostras analisadas, o compósito PTM2 é o que apresenta uma área superficial B.E.T. mais elevada, podendo justificar-se pela sua morfologia (Figura 3.7), constituída por uma estrutura de “malha” do MoO₂ com nanopartículas de TiO₂ o que permite ao material possuir uma elevada porosidade.

Tabela 3.1. Áreas superficiais específicas dos óxidos e compósitos aproximadas às unidades.

<i>Amostra</i>	Área superficial específica (m² g⁻¹)
<i>TiO₂</i>	102
<i>MoO₂</i>	20
<i>MoO₃</i>	25
<i>TM2</i>	29
<i>PTM2</i>	133
<i>TM3</i>	85
<i>PTM3</i>	55

Se forem comparadas as áreas superficiais específicas dos compósitos TM3 e PTM3 com a do TiO₂ aponta-se um decréscimo significativo em relação ao óxido. Esta diferença pode dever-se ao processo de síntese, nomeadamente à etapa de calcinação, dado que a área superficial do TiO₂ decresce com o tempo e com o aumento da temperatura de calcinação, podendo causar o colapso da estrutura das nanopartículas.⁶ Contudo, os valores das áreas superficiais de ambas as amostras TM3 e PTM3 estão de acordo com a análise SEM.

É de notar que os compósitos possuem áreas superficiais B.E.T. superiores às dos óxidos de molibdénio, indicando que a funcionalização destes com o dióxido de titânio apresenta um papel fulcral no aumento da área superficial dos nanocompósitos.

3.3. Caracterização ótica

As propriedades óticas dos materiais preparados foram estudadas através da espectroscopia de reflectância difusa (DRS) de ultravioleta-visível, registados à temperatura ambiente na região de comprimentos de onda (λ) compreendida entre os 300 e 1400 nm.

Através da relação da função de Kubelka-Munk ($F_{KM}(R)$, eq. 3.1) os espectros de reflectância foram convertidos em espectros de absorção para maior simplicidade de interpretação e são seguidamente apresentados (Figuras 3.12 e 3.13).

$$F_{KM}(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{eq. 3.1}$$

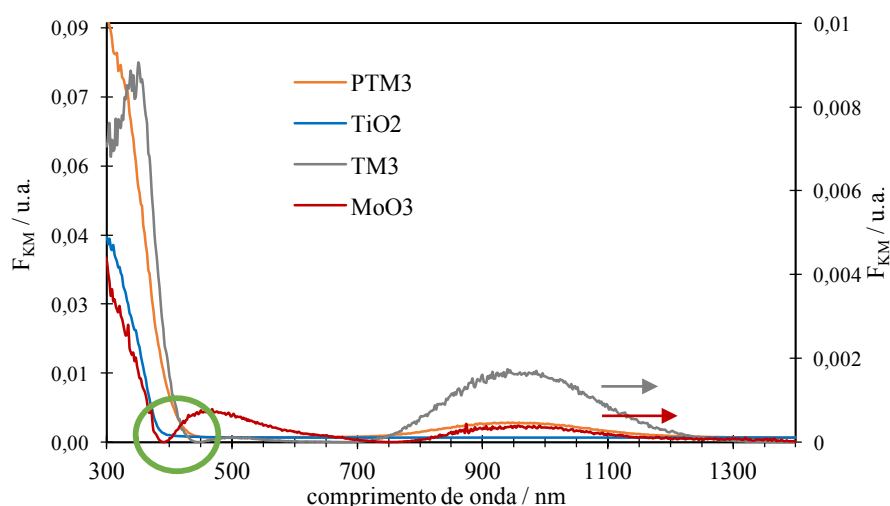


Figura 3.12. Espectros de absorção do TiO_2 e das amostras contendo MoO_3 . As amostras TM3 e MoO_3 referem-se à escala secundária do gráfico.

Analisando a Figura 3.12, observa-se que o TiO_2 não absorve radiação para valores superiores a 400 nm. É também a 400 nm (região do UVA) que a amostra PTM3 absorve mais radiação, seguindo-se da amostra de TiO_2 . O elevado valor de absorção que o nanocompósito PTM3 exhibe no espectro da Figura 3.12 pode dever-se à quantidade de amostra analisada ser superior comparativamente à dos restantes materiais. A introdução do precursor de TiO_2 na síntese do MoO_3 resulta num aumento de absorção de radiação UV no nanocompósito obtido.

Observa-se também a presença de uma banda de absorção a *ca.* 960 nm, característica do MoO_3 , em ambas as amostras TM3 e PTM3, indicando a presença do óxido nos compósitos. Esta banda, mais intensa na amostra TM3, pode também justificar o tom azulado que a amostra possui.

Os nanocompósitos TM3 e PTM3 apresentam um desvio para o vermelho de aproximadamente 50 nm relativamente ao TiO_2 (destacado na Figura 3.12 com um círculo), alargando por isso a gama de absorção e a possibilidade de empregar estes semicondutores como fotocatalisadores usando energia solar como fonte de radiação.

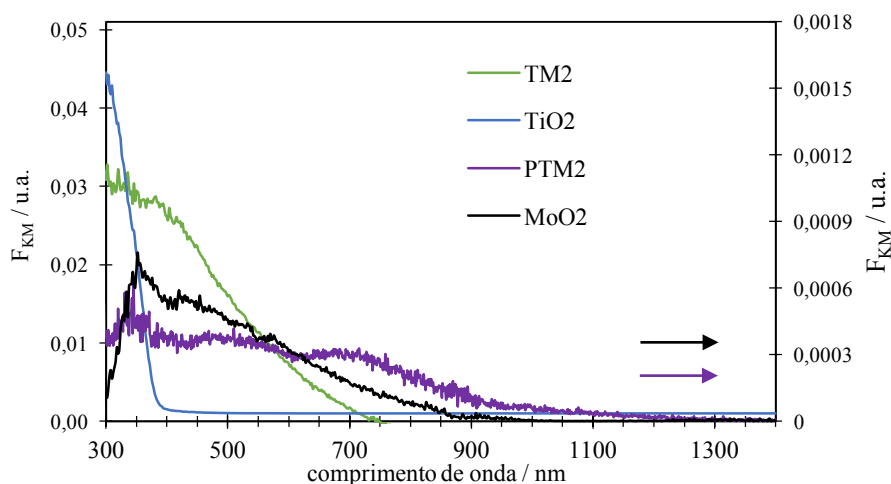


Figura 3.13. Espectros de absorvância das amostras de TiO₂, MoO₂ e dos compostos TM2 e PTM2. As amostras PTM2 e MoO₂ referem-se à escala secundária do gráfico.

Pela análise dos espectros de absorção da Figura 3.13 pode observar-se que as nanopartículas de MoO₂ absorvem na região do visível, deixando de absorver no UV (< 300 nm). Similarmente, o composto PTM2 absorve na mesma região do espectro eletromagnético. De facto, é de se esperar tal comportamento nos materiais uma vez que ambos apresentam cor preta. O composto PTM2 absorve ainda nas regiões do ultravioleta (UVA a UVC). É também possível observar um aumento na gama de absorção no infravermelho próximo. As características óticas obtidas para o composto PTM2 permitem antever a possibilidade do uso de PTM2 em fotocatalise com radiação solar.

A espectroscopia de reflectância difusa permitiu verificar a existência de TiO₂ e MoO₂ em ambos os compostos e que, a introdução de TiO₂ (usando nanopartículas do óxido ou o respetivo precursor) na estrutura do MoO₂ permitiu alargar a gama de absorção dos nanocompostos.

Capítulo 4. Estudos fotocatalíticos de degradação de PPCPs

Atendendo às preocupações ambientais referidas no capítulo introdutório, nomeadamente a acumulação de PPCPs em águas superficiais (rios, lagos) e em águas urbanas, o presente capítulo descreve a avaliação da capacidade de fotodegradação catalítica dos PPCPs escolhidos para esse propósito – carbamazepina e ibuprofeno, testando os materiais sintetizados como fotocatalisadores.

Para efeitos comparativos, foram realizados ensaios de degradação das soluções (TA, CBZ e IBP) sem o uso de qualquer catalisador – fotólise.

Adicionalmente, foram realizados ensaios efetuados na ausência de luz e catalisador que serviram para indicar a estabilidade da CBZ e IBP em solução aquosa.

Como descrito em 2.3.1, em todos os casos foi realizado o período de adsorção-dessorção, no escuro e sob agitação, antes da irradiação das suspensões a fim de se garantir o equilíbrio de adsorção das substâncias a degradar na superfície dos catalisadores.

É de referir que devido à solubilidade do MoO_3 em água ($1,066 \text{ g L}^{-1}$, $18 \text{ }^\circ\text{C}$), este óxido e os respetivos compósitos não foram usados nos estudos cujos resultados são apresentados neste capítulo.

4.1. Avaliação da produção do radical hidroxilo (OH^\bullet)

Todas as amostras preparadas foram avaliadas na produção catalítica do radical hidroxilo (OH^\bullet) usando ácido tereftálico (TA) como sonda molecular. Recordando o que foi descrito em 1.2.2, por ação do radical OH^\bullet , na fotodegradação do TA é formado o 2-hidroxitereftálico (2-HTA), uma molécula fluorescente. Portanto, recorreu-se à espectroscopia de fluorescência para detetar e quantificar o 2-HTA e, por sua vez, avaliar a eficiência catalítica dos materiais para futura aplicação fotocatalítica.

A Figura 4.1 mostra o espectro de emissão e o espectro de excitação do produto formado durante a fotólise do ácido tereftálico – 2-HTA. Resultados semelhantes aos da fotólise foram obtidos para os restantes materiais observando-se apenas a variação da intensidade de fluorescência. Conclui-se, e como já foi previamente reportado^{67,68}, que com a irradiação e sem a presença de um fotocatalisador o processo de formação de 2-HTA consequentemente de formação de radicais hidroxilo acontece, indicando que a radiação UV fornece energia suficiente para provocar este efeito. Em adição, a intensidade de fluorescência é proporcional à concentração de 2-HTA.

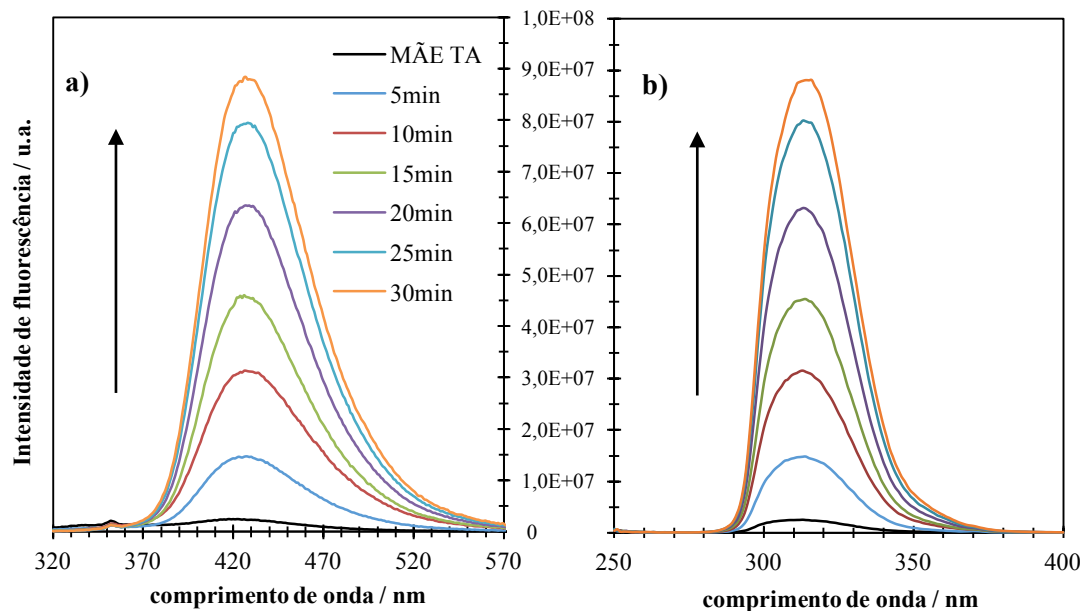


Figura 4.1. Espectros de emissão a) e de excitação b) do 2-HTA obtidos durante a fotólise do TA.

Na Figura 4.2 são apresentados os gráficos da intensidade de fluorescência de emissão a 425 nm das soluções de TA em função do tempo de irradiação dos materiais preparados.

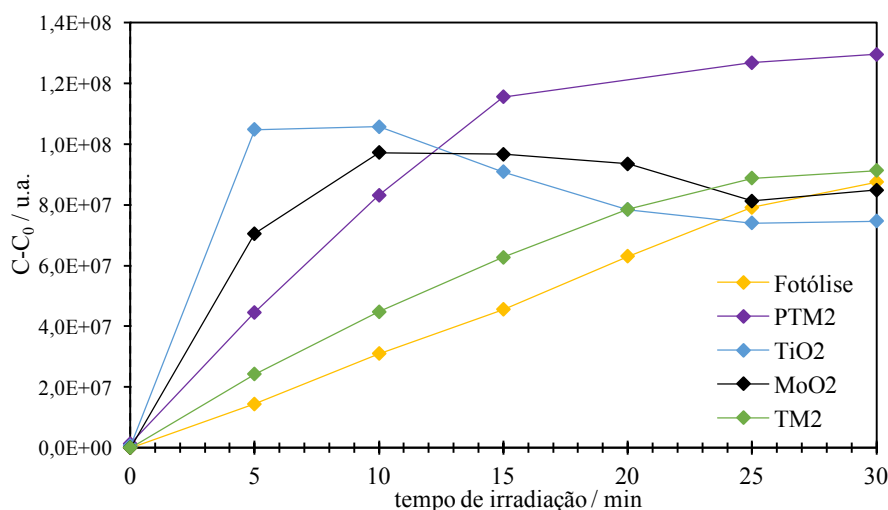


Figura 4.2. Quantidade de ácido 2-hidroxitereftálico (intensidade de fluorescência) produzido durante 30 minutos de irradiação.

Através da análise da Figura 4.2, é possível observar que, durante a fotólise e na presença dos materiais preparados, a concentração de 2-HTA aumenta (quase linearmente) com o tempo de

exposição à radiação UV-Vis, uma vez que radicais hidroxilos, gerados neste período, reagem com as moléculas de TA para formarem ácido 2-hidroxitereftálico. O mesmo efeito é evidente para o compósito TM2 que apresenta uma cinética de formação de 2-HTA idêntica à da fotólise.

É de referir que, até aos 20 min de irradiação, todos os materiais sintetizados apresentam atividade catalítica na fotodegradação do ácido tereftálico, sendo que o compósito PTM2, evidencia o valor mais elevado de intensidade de fluorescência ao fim de 30 minutos de reação, com um aumento de 35% em relação à fotólise. Este resultado, em comparação com os restantes materiais, pode dever-se à elevada área superficial do compósito PTM2 (Tabela 3.1) como também à sua cor negra, que facilita a absorção da radiação visível, aproveitando-a com maior eficiência na produção de OH^\bullet .

Até aos 10 minutos de exposição à luz, o TiO_2 mostra ser o catalisador que mais 2-HTA produziu, como se observa na Figura 4.2. No entanto, a partir desse tempo, o comportamento do material inverte-se havendo um decréscimo na produção de OH^\bullet , possivelmente devido ao envenenamento do catalisador, originando, por isso, uma desativação química da superfície do mesmo. Sugere-se também que o TiO_2 possa catalisar a transformação do 2-HTA num outro composto não fluorescente provocando a diminuição da concentração do primeiro e a consequente diminuição da intensidade de fluorescência. O MoO_2 exibe um comportamento catalítico semelhante ao do TiO_2 , onde também a sua superfície poderá ficar indisponível para reação ao fim desse tempo ou promover a degradação num composto não fluorescente.

Em suma, a fotodegradação do ácido tereftálico ocorre com a formação de OH^\bullet catalisada por todos os materiais preparados, sendo que os compósitos TM2 e PTM2 apresentaram os resultados mais promissores para aplicação fotocatalítica.

4.2. Ensaio com radiação UV-vis

4.2.1. Carbamazepina

Durantes os ensaios fotocatalíticos de degradação da CBZ, a primeira abordagem para a análise da variação da concentração do fármaco foi efetuada por espectroscopia de UV-vis. Contudo, devido ao aparecimento de diferentes produtos de degradação no decorrer das experiências a análise por UV-vis tornou-se imprecisa, uma vez que esses mesmos produtos secundários absorvem radiação a comprimentos de onda próximos do valor de absorção característica da CBZ (285 nm), gerando por isso uma interferência espectral. As amostras finais dos estudos de fotodegradação foram, por isso, posteriormente analisadas por HPLC-DAD a fim de se quantificar devidamente a percentagem de CBZ degradada.

4.2.1.1 Fotólise

A fotodegradação da CBZ na ausência de fotocatalisador (fotólise) foi efetuada para efeitos de comparação, apresentando-se os respetivos espectros de absorção na Figura 4.3. Pode ser

observado um decréscimo nos valores de absorvância com o aumento do tempo de irradiação. Após irradiação, a presença de pontos isobésticos[§] a 268 e 307 nm apontam para um processo único de transformação da carbamazepina, estando de acordo com os resultados previamente apresentados por C. Martinez⁵⁴. Adicionalmente, pode ser observado o aparecimento de uma banda de absorção a 256 nm e outra banda respectiva a 353 nm, possivelmente associada aos produtos de transformação produzidos durante a fotólise.

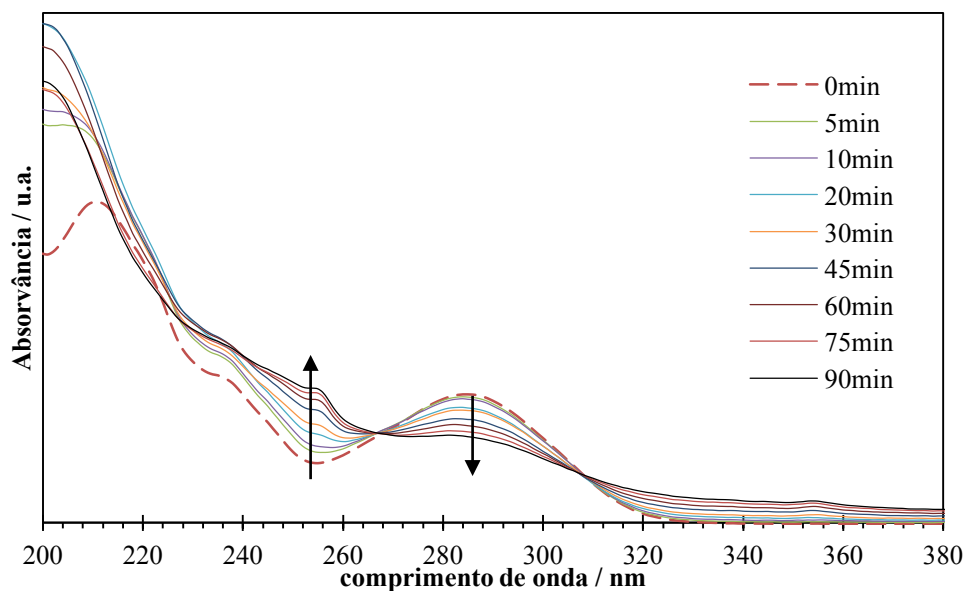


Figura 4.3. Espectros de absorção de UV-vis de uma solução de CBZ durante a fotólise.

Ao fim de 90 min, cerca de 68% de CBZ foi degradada, concluindo-se que a radiação UV-vis é suficientemente energética para iniciar o processo de degradação da CBZ através da formação de radicais OH^\bullet a partir da água presente na solução.

4.2.1.2 TiO_2

Na Figura 4.4 estão representados os espectros de absorção relativos ao ensaio de fotodegradação da CBZ na presença de TiO_2 como fotocatalisador.

Analisando o gráfico da Figura 4.4 é possível confirmar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 durante a fotodegradação da CBZ a 10 ppm, registrando-se uma diminuição da concentração do fármaco de aproximadamente 98%, ao fim de 90 min de irradiação. A análise feita por HPLC-DAD corrobora este valor, tendo-se detetado 1,8 % de CBZ na solução final da reação. O TiO_2 apresenta desta forma uma eficiência de degradação de 66% superior em relação ao processo de fotólise.

[§] Um ponto isobéstico representa um comprimento de onda ao qual duas ou mais espécies apresentam o mesmo valor de absorvância.

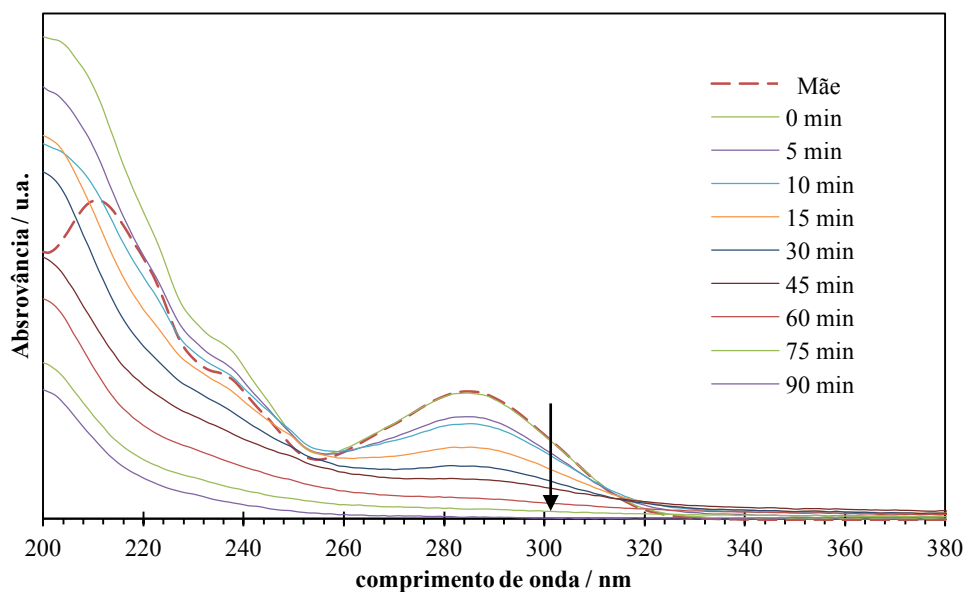


Figura 4.4. Evolução temporal dos espectros da fotodegradação da CBZ na presença de TiO_2 .

Após 60 min de contacto entre o catalisador e a CBZ no escuro, 1,3% desta substância foi adsorvida na superfície do TiO_2 . Todavia, a percentagem de CBZ adsorvida é desprezável e pode considerar-se que a reação entre o fármaco e as espécies oxidativas foto-geradas, como o OH^\bullet , ocorre sobretudo na vizinhança do fotocatalisador.

De modo análogo à fotólise, é visível o aparecimento de dois pontos isobésticos, a 259 e 318 nm, correspondendo a uma transformação da carbamazepina durante a irradiação da suspensão. A partir dos 45 min observa-se uma alteração destes pontos e, inclusive, a diminuição dos valores de absorvância a 285 nm, correspondentes à CBZ, indicando a degradação efetiva do fármaco, como foi anteriormente mencionado.

4.2.1.3 MoO_2

A amostra de MoO_2 foi aplicada como fotocatalisador na degradação fotocatalítica da CBZ por radiação UV-vis. Como pode ser observado na Figura 4.5, o comportamento da CBZ na presença de MoO_2 é diferente quando comparado com o TiO_2 . A solução obtida após o equilíbrio de adsorção/dessorção realizado no escuro apresenta uma banda de absorção no espectro respetivo com uma diferença positiva de 12,5% de absorvância comparativamente à solução inicial (mãe). No entanto, quando analisada com maior atenção, a referida banda apresenta um máximo de absorção com um desvio de comprimento de onda para o azul em relação ao máximo de absorção característico da CBZ (285 nm); este desvio pode indicar a presença de uma espécie secundária com um máximo de absorção a *ca.* 281 nm, aquando da adição de MoO_2 à solução de CBZ. A solução “0”, obtida antes da irradiação, foi, por isso, analisada por HPLC-DAD, tendo-se concluído que 10% da CBZ foi adsorvida na superfície do catalisador.

Tal como no processo da fotólise, pode observar-se o aparecimento muito gradual das bandas a 256 e 353 nm possivelmente correspondentes a um ou mais produtos de degradação, indicando que a fotodegradação com MoO_2 da CBZ segue o mesmo mecanismo reacional que o da fotólise.

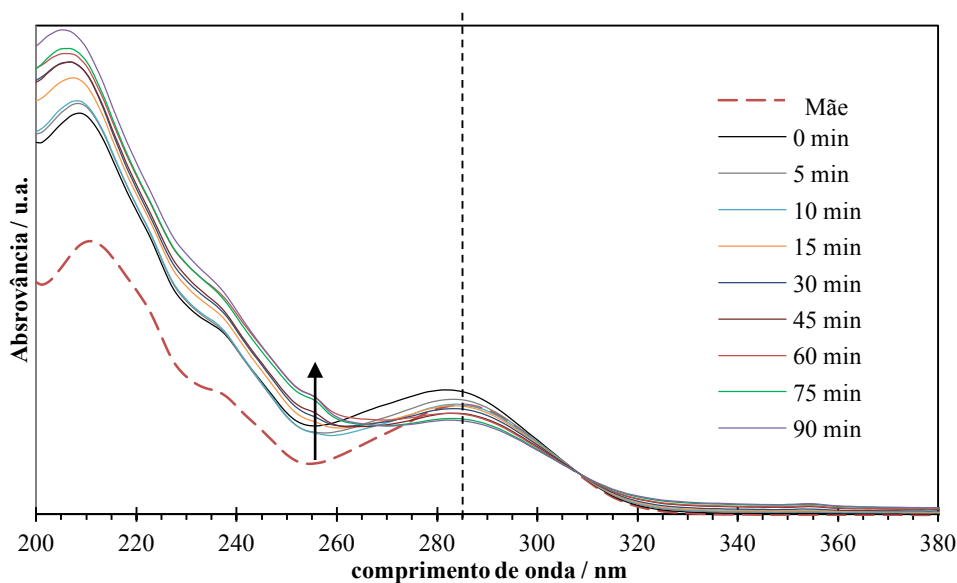


Figura 4.5. Espectros de absorção da CBZ a tempos distintos de fotodegradação com MoO_2 .

Ao fim de 90 min de reação a análise cromatográfica permitiu concluir que 44% da CBZ foi degradada na presença de MoO_2 , apresentando um mecanismo de degradação diferente do seguido pelo TiO_2 , justificado através dos perfis de UV-vis obtidos com a amostragem feita durante o ensaio fotocatalítico.

4.2.1.4 TM2

A CBZ foi fotodegradada na presença do nanocompósito TM2 e a informação espectral encontra-se nos gráficos da Figura 4.6.

A análise dos espectros da Figura 4.6 permite observar a existência de um aumento dos valores de absorvância correspondente à banda de absorção da CBZ ao longo do ensaio (0-90 min). Uma vez que as condições experimentais utilizadas no ensaio da fotodegradação com TM2 não induzem a formação de CBZ conclui-se que o referido aumento advém da sobreposição de bandas resultantes da formação de produtos secundários da degradação da CBZ que absorvem a valores de c.d.o. próximos de 285 nm. Contudo, foi possível calcular uma percentagem de degradação de CBZ de 31% através de HPLC-DAD. Este é um valor inferior ao obtido no ensaio da fotólise e pode indicar que nas condições reacionais selecionadas (quantidade de catalisador, quantidade e concentração da solução de CBZ, tempo de reação, etc) o nanocompósito TM2 não apresentou atividade catalítica para a reação de fotodegradação da CBZ.

A análise cromatográfica permitiu determinar uma adsorção de cerca de 8 % de CBZ na superfície do compósito, concluindo-se que não são significativas as variações de concentração de CBZ em solução após 60 min em contacto com o nanocompósito.

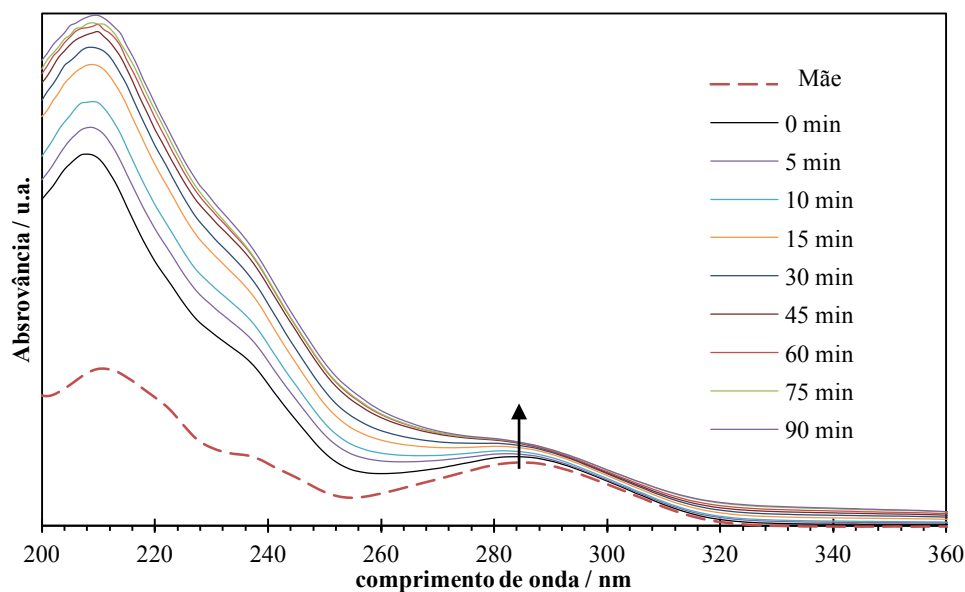


Figura 4.6. Espectros de absorção obtidos a diferentes tempos durante a fotodegradação da CBZ na presença do nanocompósito TM2.

4.2.1.5 PTM2

Durante os 90 min de irradiação da CBZ na presença do nanocompósito PTM2 obtiveram-se os espectros apresentados na Figura 4.7.

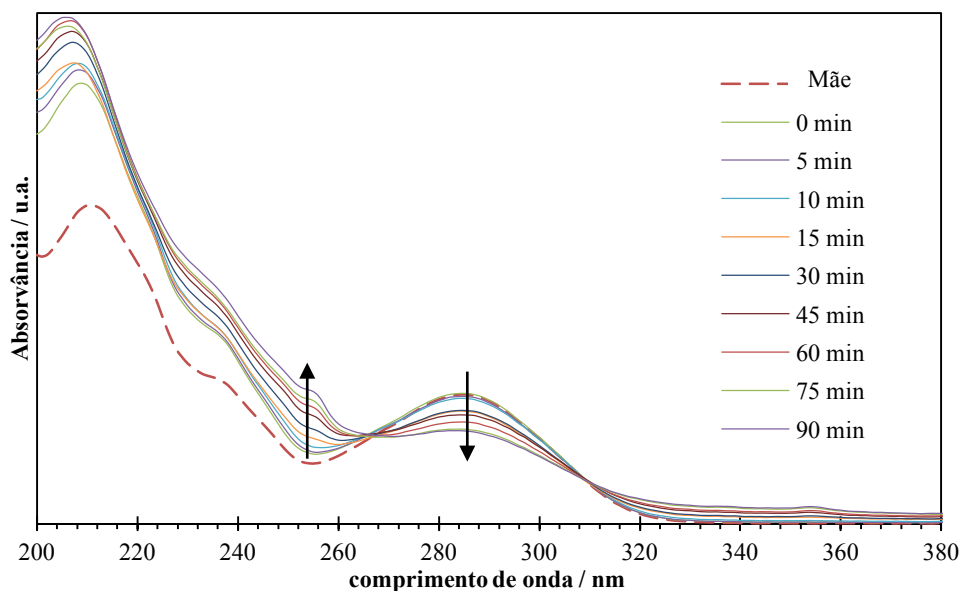


Figura 4.7. Espectros de absorção a diferentes tempos da fotodegradação da CBZ com PTM2.

Pela análise da Figura 4.7 pode observar-se um processo de degradação semelhante ao apresentado para a fotólise (4.2.1.1) com o aparecimento dos pontos isobéuticos a 268 e 307 nm sugerindo um mecanismo de degradação idêntico, com a formação de produtos secundários iguais. Todavia, a presença do nanocompósito PTM2 no sistema reacional ocasionou uma degradação de *ca.* de 65% da quantidade inicial de CBZ, 34% mais eficiente em relação à amostra

TM2 e 11% em relação ao MoO₂. Este resultado permite concluir que a sensibilização do MoO₂ com TiO₂ resulta num material com uma atividade fotocatalítica mais elevada quando comparada com os resultados obtidos para os outros materiais sintetizados (exceto o TiO₂). No entanto, a amostra PTM2 não catalisou a fotodegradação da CBZ, após 90 min de irradiação, dado que foi degradada uma maior concentração de CBZ no ensaio da fotólise (85%), ao fim do mesmo tempo de irradiação.

A análise do processo de adsorção do fármaco ao PTM2 permitiu concluir que não há uma interação significativa entre a CBZ e o PTM2, dado que apenas 8% se encontrava adsorvido à superfície do material.

Na Figura 4.9 apresentam-se os espectros de absorção das soluções obtidas após 90 min de irradiação UV-vis para cada ensaio usando os materiais preparados como também para o ensaio da fotólise. As diferenças existentes entre os espectros de absorção podem indicar que o mecanismo de degradação é condicionado e específico para cada catalisador, não existindo um modelo de degradação comum a todos os materiais. Consequentemente, não é possível propor um mecanismo de degradação genérico e seria necessária uma investigação adequada para cada material utilizado como fotocatalisador na degradação da CBZ. Porém, de acordo com vários autores^{57,60}, existe um intermediário da CBZ correspondente a um derivado hidroxilado (com um grupo -OH num dos anéis benzeno ou no anel do grupo azepina) produzido pelo radical OH• que é comum ao processo de fotodegradação com ou sem catalisador. As estruturas deste possível intermediário estão representadas na Figura 4.9. Com o prolongamento da irradiação, e dependendo das espécies ativas de oxigénio formadas pelos diferentes fotocatalisadores, são geradas outras espécies oxidadas da CBZ hidroxilada que poderão ser degradadas noutros subprodutos.

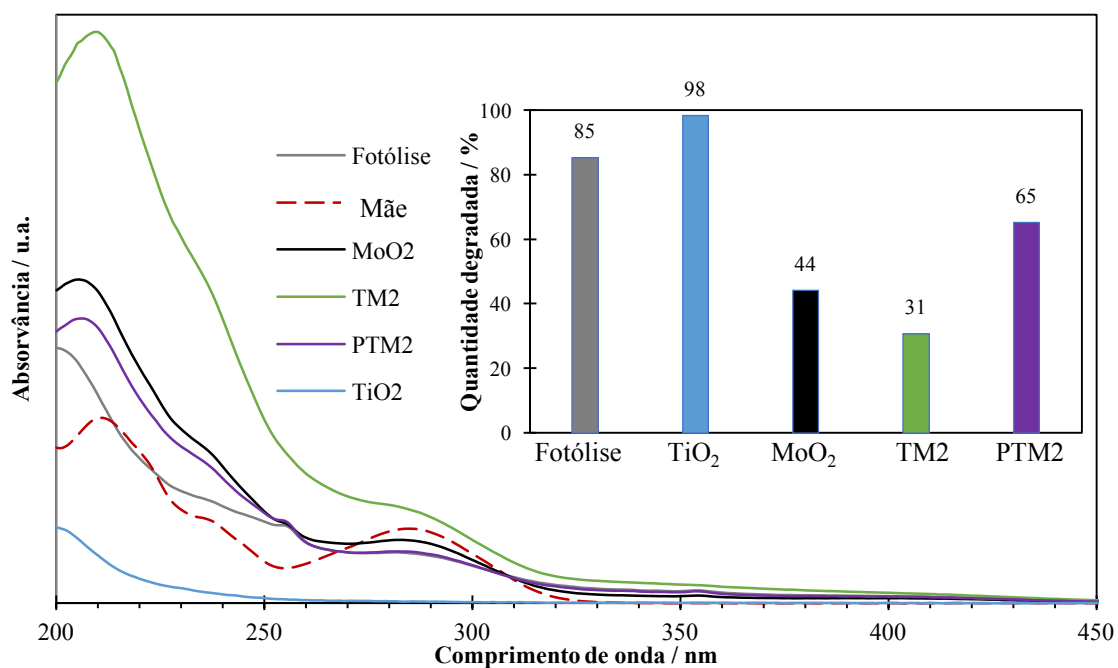


Figura 4.8. Espectros de absorção da amostragem efetuada no final dos ensaios fotocatalíticos. Espectro da solução inicial é mostrado para referência. *Inset* - representação gráfica da quantidade degradada ao fim de 90 min de irradiação para cada fotocatalisador e fotólise.

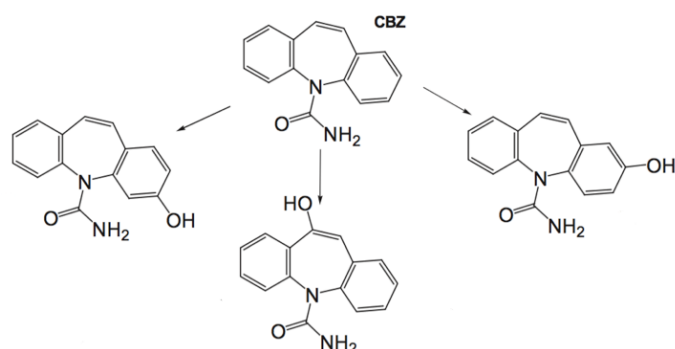


Figura 4.9. Estruturas possíveis do intermediário inicial da transformação da CBZ. Adaptado de 57.

A quantidade de CBZ degradada no final de cada ensaio para cada material encontra-se sumarizada no *inset* da Figura 4.8. Pode supor-se que a sensibilização do MoO₂ com TiO₂ provoca interações na interface entre os óxidos, afetando a eficiência da separação dos pares e⁻/h⁺ fotogerados. Outra hipótese sugerida prende-se com a elevada condutividade metálica do MoO₂ e o efeito dessa propriedade na inibição da separação dos pares e⁻/h⁺ ou a sua extinção, dado que a geração de h⁺ iria ser continuamente compensada pela injeção de e⁻ na banda de condução do TiO₂.

4.2.2. Ibuprofeno

Como referido anteriormente, e de modo análogo aos estudos de fotodegradação da CBZ, a análise da concentração do IBP foi efetuada por espectroscopia de UV-vis (200-360 nm) e posteriormente por HPLC-DAD. O comprimento de onda ao qual o IBP apresenta um valor máximo de absorvância (λ_{\max}) corresponde a 221 nm.

Deve ser referido que a quantidade de IBP obtida no final de todos os ensaios apresentou valores de concentração abaixo do limite de deteção do aparelho de HPLC-DAD pelo que não foi possível precisar valores de concentração do fármaco ao fim de 90 min de irradiação. Contudo a eficiência fotocatalítica pôde ser estudada através da análise por HPLC-DAD de alíquotas das soluções de IBP retiradas a 20 e 45 min de irradiação.

4.2.2.1 Fotólise

Foi primeiramente estudado o comportamento do IBP sob radiação UV-vis num sistema sem material catalisador, tendo-se obtido os resultados apresentados na Figura 4.10.

A existência da banda de absorção a 221 nm da Figura 4.10 permite comprovar o decréscimo contínuo da concentração do IBP ao longo do tempo, demonstrando que a radiação UV-vis emitida pela lâmpada utilizada nos ensaios de fotodegradação possui energia suficiente para promover a degradação do fármaco através da produção de radicais hidroxilo a partir das moléculas de H₂O da solução estudada. Tal foi comprovado através da análise por HPLC-DAD,

onde, ao fim de 45 min de irradiação, o valor de concentração ficou abaixo do limite de detecção do aparelho.

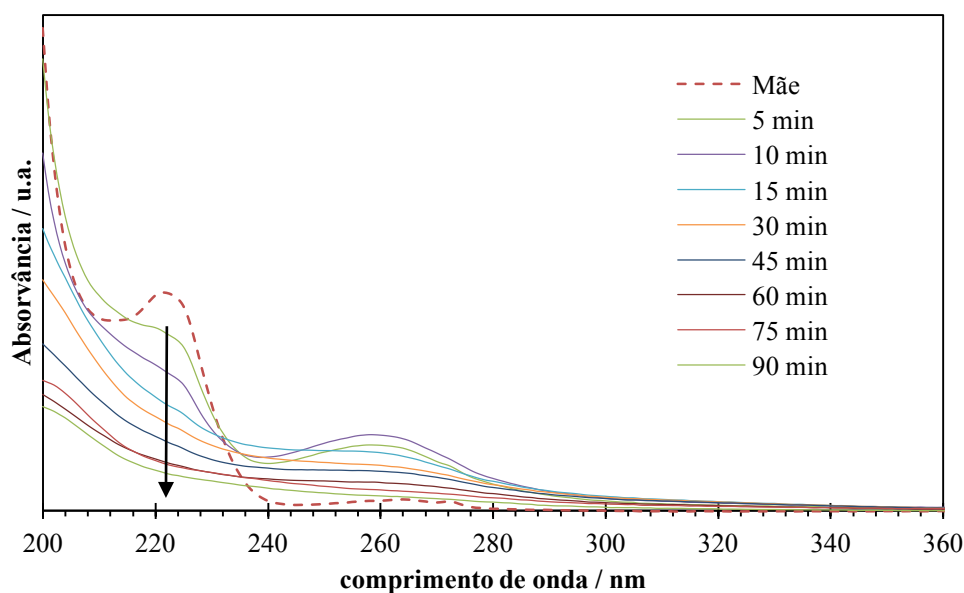


Figura 4.10. Espectros de absorção durante a fotólise do IBP.

A fotodegradação do IBP inicia-se com a formação de um ou mais produtos secundários, justificada pelo aumento da intensidade da banda de absorvância a 259 nm, aos 5 e 10 min. Todavia, a partir dos 15 min de irradiação a absorvância correspondente a essa banda apresenta um decréscimo ao longo do tempo indicando a degradação dos subprodutos correspondentes pela ação da luz UV-vis utilizada. Durante todo o período de irradiação, a banda de absorção característica do IBP sofre contínua diminuição de intensidade.

4.2.2.2 TiO_2

A presença do TiO_2 na fotodegradação do IBP, apresentada na Figura 4.11, permite verificar um perfil de degradação semelhante ao da fotólise (4.2.2.1), observando-se a diminuição da absorvância ao c.d.o. de absorção máxima do IBP e o aparecimento da banda a 259 nm. Esta informação pode revelar a existência de um mecanismo de degradação comum a ambos os ensaios, fotólise e com TiO_2 como catalisador. Contudo, ao fim de 90 min de irradiação e na presença do TiO_2 a reação é catalisada, visto que se observa um valor menor de absorvância ao c.d.o. de absorção máxima em comparação com os espectros da fotólise. A análise complementar por HPLC-DAD não permitiu identificar a presença de IBP ao fim de 20 min, dado que o valor de concentração do fármaco se encontrou abaixo do limite de detecção do instrumento.

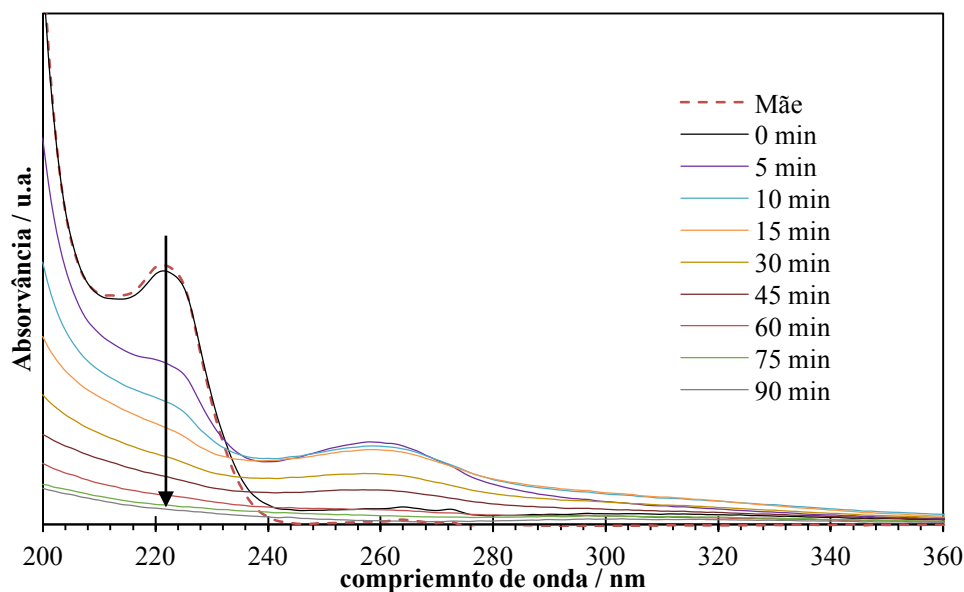


Figura 4.11. Evolução cronológica dos espectros de absorção UV-vis durante a degradação fotocatalítica do IBP na presença de TiO_2 .

Analogamente aos resultados obtidos para a fotólise, existe, na Figura 4.11, uma banda de absorção larga a $\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$ que aparece após 5 min de irradiação da solução, correspondendo a um ou mais produtos secundários da degradação do IBP. Com o aumento do tempo de irradiação, a absorvância correspondente a esses subprodutos ($\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$) decresce, sugerindo a degradação dos mesmos.

A análise por HPLC-DAD da solução IBP após o período de adsorção/dessorção com o TiO_2 permitiu concluir que 9% de IBP foi adsorvido no catalisador, observado também pela diferença de absorvância entre os espectros da solução inicial e a solução a tempo “0”.

4.2.2.3 MoO_2

Foi realizado um estudo de fotodegradação do IBP na presença de MoO_2 e os espectros de absorção encontram-se na Figura 4.12.

A análise por HPLC-DAD da solução após o equilíbrio de adsorção/dessorção (tempo “0”), permitiu identificar uma percentagem de adsorção de IBP de *ca.* 88% na superfície do MoO_2 . Após o período de adsorção/dessorção, o valor de absorvância ao c.d.o. característico do IBP aumenta em relação à solução inicial, correspondendo, também a um perfil diferente, indicando que o MoO_2 reage com o IBP no escuro para formar produtos intermediários que absorvem na região de c.d.o. próxima da característica do fármaco.

Até aos 10 min de irradiação ocorre o aparecimento de bandas de absorção a *ca.* 260 nm resultantes da formação de subprodutos de degradação do IBP. No entanto, com o aumento do tempo de irradiação a formação de mais e diferentes produtos secundários originam a sobreposição das bandas de absorção ao longo do espectro não permitindo uma interpretação conclusiva destes resultados.

Pode concluir-se, contudo, pela evolução dos espectros de absorção obtidos no decorrer do ensaio, que com o dióxido de molibdénio ocorre um mecanismo reacional de degradação distinto dos obtidos para o TiO_2 e para a fotólise.

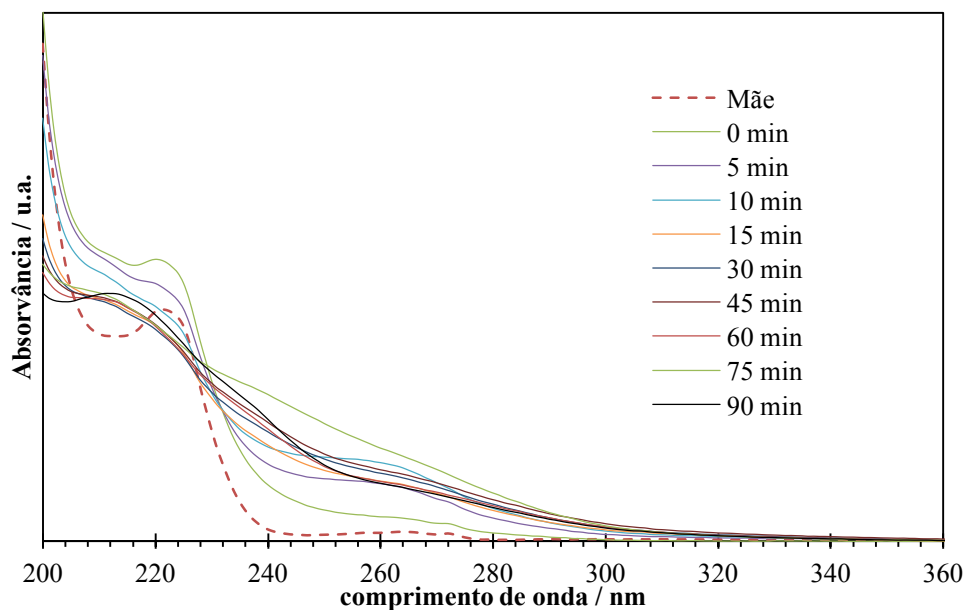


Figura 4.12. Espectros de absorção relativos à fotodegradação catalítica do IBP com MoO_2 .

4.2.2.4 TM2

O ibuprofeno foi fotodegradado na presença do nanocompósito TM2 e os resultados obtidos por espectroscopia de UV-vis encontram-se apresentados na Figura 4.13. A análise da figura permite observar um aumento gradual da intensidade das bandas de absorção do IBP numa gama de c.d.o. compreendida entre 205 e 250 nm. Este comportamento, quando usado a amostra TM2 como fotocatalisador, pode indicar a ocorrência da formação de subprodutos distintos e em quantidades superiores às observadas para os óxidos homólogos, uma vez que as bandas de absorção correspondentes a esses subprodutos se encontram a valores de c.d.o. diferentes e a valores de absorvância mais elevados.

Conclui-se, portanto, que a conjugação de ambos os óxidos TiO_2 e MoO_2 no nanocompósito TM2 promove um mecanismo reacional de degradação diferente dos mecanismos obtidos quando se estudaram individualmente os materiais.

O nanocompósito TM2 adsorveu aproximadamente 8% de IBP à superfície antes de se iniciar a irradiação, apresentado um comportamento semelhante ao MoO_2 , onde se observou um aumento do valor de absorvância ao c.d.o. do IBP comparativamente à solução inicial. Adicionalmente o perfil do espectro de absorção ao tempo “0” é distinto do obtido para a solução mãe, o que pode sugerir uma reação do TM2 com o IBP no escuro.

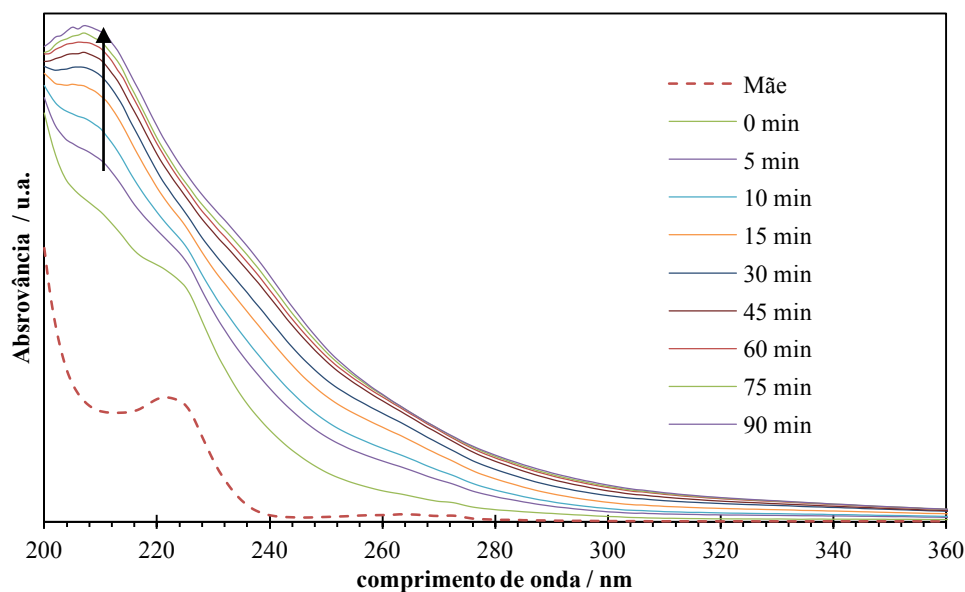


Figura 4.13. Espectros de absorvância das aliquotas retiradas entre 0 e 90 min durante a fotodegradação catalítica de IBP com TM2.

4.2.2.5 PTM2

Por último, o nanocompósito PTM2 foi testado como fotocatalisador na degradação do IBP sob radiação UV-vis, apresentando-se na Figura 4.14 os espectros de absorção obtidos aos diferentes tempos de reação.

Da análise dos espectros apresentados na Figura 4.14 é possível concluir que, na presença do compósito PTM2, a fotodegradação do IBP ocorre através de um mecanismo diferente dos materiais testados anteriormente (TiO_2 , MoO_2 e TM2). O nanocompósito conseguiu adsorver cerca de 16% de IBP, 50% mais que o compósito TM2, provavelmente devido à superior área superficial da amostra PTM2 (29 e $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respetivamente)

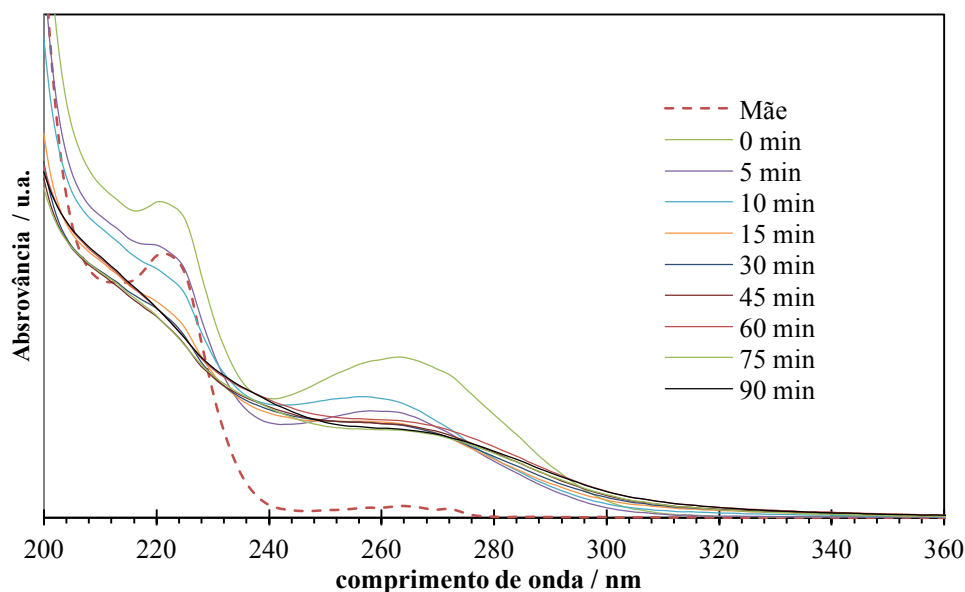


Figura 4.14. Espectros de absorção da fotodegradação catalítica do IBP na presença da amostra PTM2.

As quantidades de IBP degradado obtidas pela análise de HPLC-DAD aos 20 e 45 min para as três amostras MoO₂, TM2 e PTM2 encontram-se representadas na Figura 4.15 (ensaios da fotólise e com TiO₂ apresentaram valores abaixo do limite de detecção). Analisando os resultados de concentração degradada obtidos a 20 e 45 min conclui-se que a combinação de TiO₂ com o MoO₂ para a obtenção dos compósitos TM2 e PTM2 não contribui para o aumento das propriedades fotocatalíticas do MoO₂, nem do TiO₂.

Os valores obtidos da quantidade de de IBP degradado ao fim de 45 min de irradiação (Figura 4.15) não permitem tirar conclusões quanto à eficiência fotocatalítica do MoO₂ e respectivos compósitos, visto que a concentração de IBP degradado a esse tempo é praticamente idêntica para as três amostras. Mais se conclui que a cinética de degradação do TM2 é ligeiramente menor relativamente ao MoO₂ e PTM2, uma vez que, após 20 min de ensaio com luz UV-vis, o compósito TM2 degradou uma menor quantidade do poluente do que as restantes amostras ao fim do mesmo tempo.

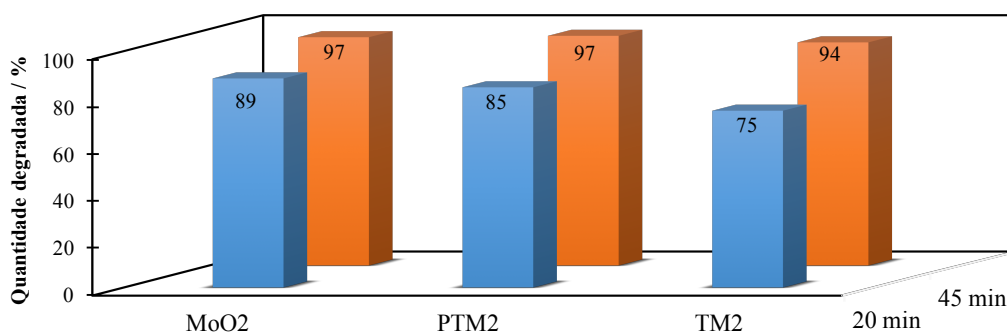


Figura 4.15. Percentagens de degradação de IBP ao fim de 20 e 45 min.

Após análise dos resultados obtidos por espectroscopia de UV-vis durante os ensaios de fotodegradação do IBP usando os diferentes materiais sintetizados como catalisadores pode concluir-se que o processo de degradação é condicionado pelas propriedades intrínsecas dos catalisadores, uma vez que se observaram perfis dos espectros de degradação diferentes para cada caso.

Na Figura 4.16 são apresentados os espectros de absorção obtidos no final de cada ensaio (90 minutos), sendo possível observar diferentes perfis que podem corresponder a diferentes produtos obtidos no final de cada ensaio fotocatalítico ou a diferentes quantidades de IBP.

Pode concluir-se que os nanocompósitos TM2 e PTM2 utilizados na fotodegradação da CBZ e do IBP não apresentaram atividade fotocatalítica para estes processos.

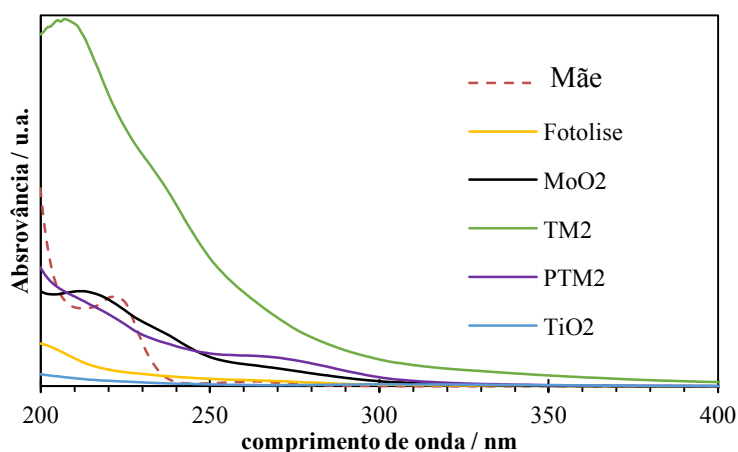


Figura 4.16. Espectros de absorção após 90 min de irradiação obtidos nos ensaios de fotodegradação do IBP na presença de diferentes catalisadores.

Em todos os estudos de fotodegradação catalítica usando os diferentes materiais sintetizados, a diminuição da banda de absorção máxima da CBZ e do IBP tem como consequência o aparecimento de novas bandas a comprimentos de onda diferentes o que revela que o processo de degradação se faz com a formação de produtos de degradação.

De acordo com F. Li e colaboradores⁹⁰, alguns dos produtos intermediários da fotodegradação do IBP são mais tóxicos que o próprio IBP. O mesmo se verifica para a CBZ, de acordo com os resultados publicados por E. Donner e colaboradores⁹¹. Embora não tenha sido possível efetuar a identificação dos produtos secundários deve ter-se em conta que diferentes mecanismos reacionais podem ter como consequência a produção de substâncias mais ou menos nefastas para o ambiente e para a saúde humana. Uma vez que a mineralização dos fármacos é difícil de se atingir, na escolha de um fotocatalisador deve optar-se por um material que degrade segundo um mecanismo reacional que resulte na produção de menor ou nenhuma quantidade de subprodutos tóxicos.

4.3. Ensaios com radiação solar

Paralelamente aos ensaios realizados usando como fonte de energia a lâmpada de vapor de mercúrio (radiação UV-vis), foram também realizados ensaios usando o Sol como fonte de irradiação.

Para beneficiar eficientemente da radiação foram escolhidas as horas de maior exposição solar (11h00-16h00) tendo-se realizado os ensaios fotocatalíticos em dias com condições meteorológicas semelhantes.

Adicionalmente, o trabalho apresentado de seguida serviu para testar um procedimento experimental nunca antes utilizado, pelo que os resultados são, desta forma, preliminares. Assim, foram selecionados dois materiais para aplicação fotocatalítica, o TiO_2 e o composto PTM2, com base nas *performances* catalíticas demonstradas durante a degradação de CBZ e IBP usando radiação do tipo UV-vis.

4.3.1. Carbamazepina

Realizaram-se ensaios de fotodegradação catalítica da CBZ 10 ppm usando o TiO_2 e o nanocompósito PTM2 como catalisadores, durante 240 min com luz solar. Uma solução aquosa de CBZ foi inicialmente exposta à radiação solar na ausência de qualquer material (fotólise) para fins comparativos.

Na Figura 4.17 apresentam-se os espectros de UV-vis da fotólise e da fotodegradação da CBZ com TiO_2 e PTM2 e na Figura 4.18 as percentagens de degradação obtidas por HPLC-DAD.

Pela análise dos espectros da fotólise da Figura 4.17 não se evidencia uma alteração no valor da absorvância correspondente ao c.d.o. característico da CBZ (285 nm) ao longo da exposição solar, revelando a estabilidade do fármaco à radiação emitida pelo sol. Por conseguinte, a concentração de CBZ ao fim de 240 min de ensaio é elevada, tendo sido calculada uma quantidade de fármaco degradado igual a 3 %, com recurso à técnica de HPLC-DAD (Figura 4.18).

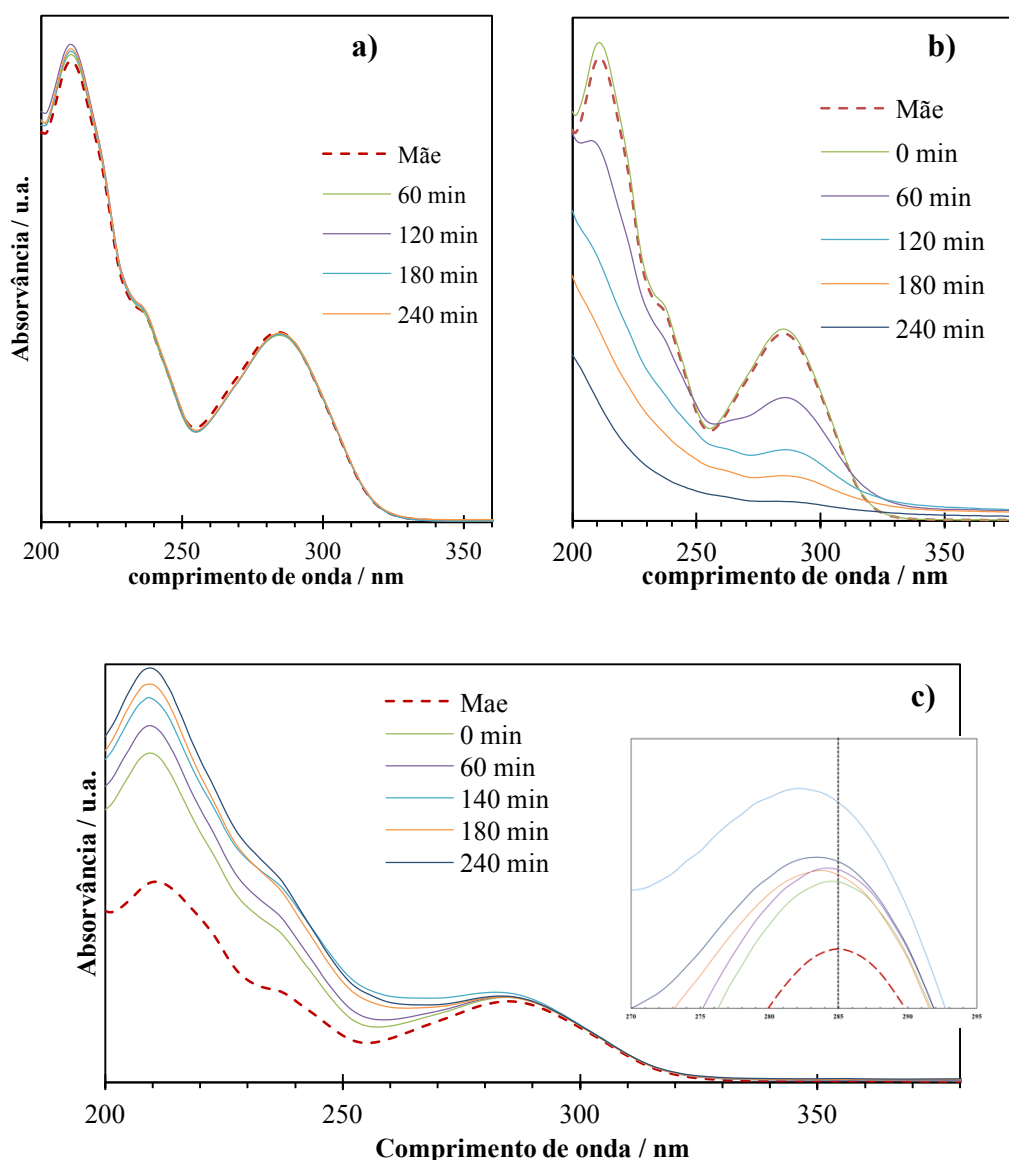


Figura 4.17. Espectros de absorção durante a a) fotólise e durante as fotodegradações catalíticas usando b) TiO_2 e c) PTM2 como catalisadores. *Inset* – ampliação da região da banda de absorção da CBZ.

Quando foi utilizado o TiO_2 como fotocatalisador (Figura 4.17), verificou-se uma diminuição elevada de todas as bandas da CBZ ao longo do tempo de irradiação, permitindo concluir que foi conseguida uma degradação quase total deste fármaco. De forma análoga aos resultados obtidos em laboratório (*vide* secção 4.2.2.) observa-se o aparecimento dos pontos isobésticos a 268 e 307 nm ao fim de 60 min no espectro da Figura 4.17, que sugerem a formação de produtos secundários idênticos aos obtidos pelo processo em laboratório. Todavia, com o prolongar do período de irradiação, os referidos pontos isobésticos desaparecem devido possivelmente à degradação dos subprodutos correspondentes.

A análise por HPLC-DAD corrobora os resultados obtidos por espectroscopia de UV-vis, tendo-se obtido um valor de 97 % de degradação da CBZ ao fim 240 min sob radiação solar.

Quando utilizado como fotocatalisador o PTM2, observou-se (Figura 4.17) um aumento da absorvância da banda típica da CBZ ao longo do tempo de irradiação. Esta apresentava um desvio para o azul e que pode ser justificado pela formação de produtos de degradação que absorvem numa região de c.d.o. próxima dos 285 nm. Por HPLC-DAD foi possível obter 13 % de quantidade de CBZ degradada, indicado que a amostra PTM2 catalisou esta reação de degradação. A evolução no tempo dos espectros correspondentes à fotodegradação da CBZ sob radiação solar na presença do compósito PTM2 revela um comportamento de degradação do poluente diferente, comparativamente ao obtido em laboratório, podendo indicar que a radiação solar condiciona o tipo de mecanismo de degradação, igualmente justificado pelo aparecimento de diferentes produtos secundários, como referido anteriormente.

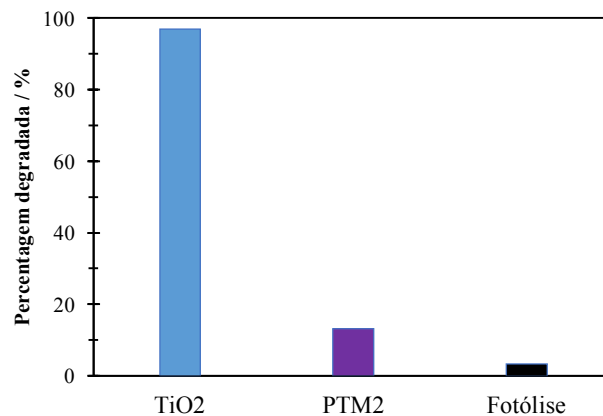


Figura 4.18. Percentagem de degradação da CBZ após 240 min de irradiação para cada ensaio.

Observou-se ainda (Figura 4.19), a um tempo de irradiação de 180 min, sob radiação solar, que o λ_{max} da CBZ na presença do TiO_2 apresenta um valor de absorvância próximo do valor obtido para 45 min sob radiação UV-vis com o mesmo catalisador, estando de acordo com o facto de esta radiação ser mais energética, promovendo uma maior degradação do fármaco. Os dados recolhidos da análise espectroscópica das soluções de CBZ não permitiram efetuar a mesma comparação quando foi usada a amostra PTM2 como fotocatalisador.

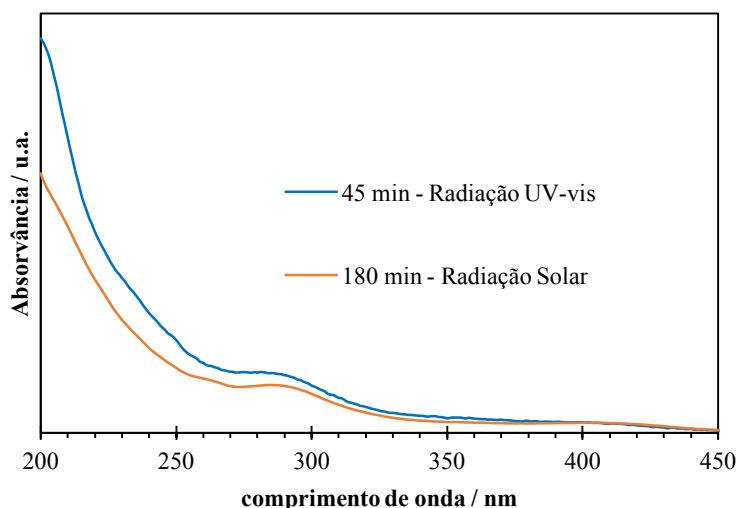


Figura 4.19. Espectros de absorção de CBZ a diferentes tempos sob irradiação solar e UV-vis com TiO_2 .

4.3.2. Ibuprofeno

Analogamente aos ensaios com CBZ, o IBP foi degradado usando o TiO_2 e o nanocompósito PTM2 como catalisadores, durante 240 min com luz solar. Um ensaio de fotólise foi inicialmente realizado para fins comparativos.

Os espectros de UV-vis da solução de IBP obtidos durante a fotólise e a fotodegradação com TiO_2 e PTM2 são apresentados na Figura 4.20.

A fotólise sob radiação solar do IBP evidenciou uma muito ligeira alteração no valor da concentração de fármaco ao fim de 240 min. Os resultados da fotodegradação do IBP sob radiação solar sem catalisador são comparáveis com os resultados obtidos para a fotólise da CBZ (Figura 4.17), com quantidades degradadas de aproximadamente 3 e 1 %, para CBZ e IBP, respectivamente. Desta forma, é realmente necessário a aplicação de um método eficiente de remoção de PPCPs em águas superficiais, uma vez que a energia solar não é suficientemente energética para a eliminação de, pelo menos, a CBZ e IBP nesses sistemas.

O TiO_2 catalisou a reação de degradação do IBP sob luz solar (Figura 4.20), apresentando um comportamento semelhante à sua aplicação na fotodegradação do mesmo fármaco sob radiação UV-vis. Na análise cromatográfica (HPLC-DAD) não foi detetada a presença do IBP em solução ao fim de 240 min de irradiação. Foi, por isso, analisada uma alíquota da suspensão a 120 min, na qual a análise por HPLC-DAD não detetou igualmente a presença de IBP, concluindo-se que o TiO_2 fotocatalisa a degradação do IBP a valores de concentração inferiores ao limite de detecção do equipamento.

Da análise comparativa dos estudos de degradação do IBP sob radiação UV-vis e radiação solar, infere-se que a gama de c.d.o. da luz irradiada não condiciona o mecanismo quando é usado TiO_2 como catalisador, uma vez que os espectros de absorção para ambos os ensaios apresentam os mesmos perfis. Mais se conclui que o TiO_2 , embora esteja limitado a absorver radiação ultravioleta (essencial para a produção de espécies de oxigénio reativas) em virtude do seu

elevado hiato ótico, consegue fazê-lo eficientemente uma vez que é aparente uma degradação do IBP praticamente completa ao fim de 240 min de irradiação solar.

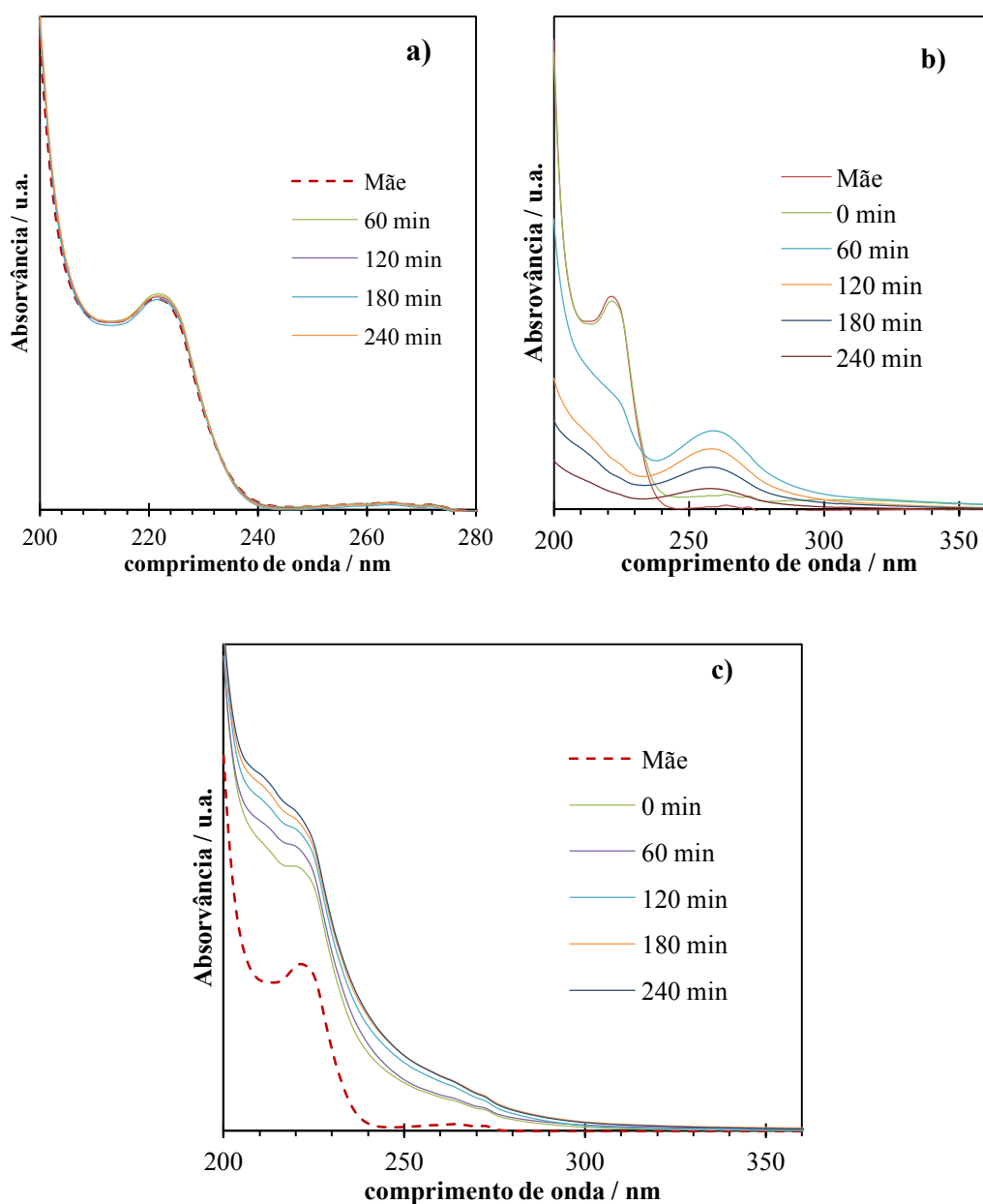


Figura 4.20. Espectros de absorção da solução de IBP durante a) fotólise e durante a fotodegradação usando b) TiO₂ e c) PTM2.

A análise das soluções recolhidas durante a fotodegradação do IBP na presença da amostra PTM2 por espectroscopia de UV-vis permitiu identificar um aumento gradual da banda relativa ao λ_{\max} do IBP, assim como uma banda a 214 nm, indicando a presença de um produto de degradação que absorve a esse comprimento de onda. O referido aumento pode também dever-se à adsorção de água por parte do compósito PTM2. Adicionalmente, através da comparação dos resultados obtidos sob radiação UV-vis (Figura 4.14), conclui-se que, sob radiação solar, o mecanismo de

degradação do IBP na presença da amostra PTM2 é diferente, dado que os espectros de absorção de ambos os ensaios são, também, diferentes.

Da análise efetuada por HPLC-DAD das alíquotas da solução de IBP retiradas a diferentes tempos de irradiação obteve-se um valor de percentagem do PPCP degradado de aproximadamente 5 e 14%, ao fim de 120 e 240 min de irradiação, respetivamente. No final deste ensaio, o valor de IBP degradado (14%) é inferior ao obtido usando radiação UV-vis (valor abaixo do limite de deteção do aparelho de HPLC-DAD) revelando que o nanocompósito apresenta uma menor eficiência catalítica sob radiação solar.

Por último, foi também observado que, usando TiO_2 como fotocatalisador, o λ_{max} do IBP ao fim de 10 min sob irradiação ultravioleta-visível apresenta um valor de absorvância próximo do valor obtido para 60 min usando radiação solar com o mesmo fotocatalisador e, tal como foi concluído anteriormente, está de acordo com o facto de esta radiação ser mais energética, promovendo uma maior degradação deste fármaco (Figura 4.21). O comportamento do IBP no ensaio usando radiação solar não permitiu fazer a mesma comparação quando foi usada a amostra PTM2 como fotocatalisador.

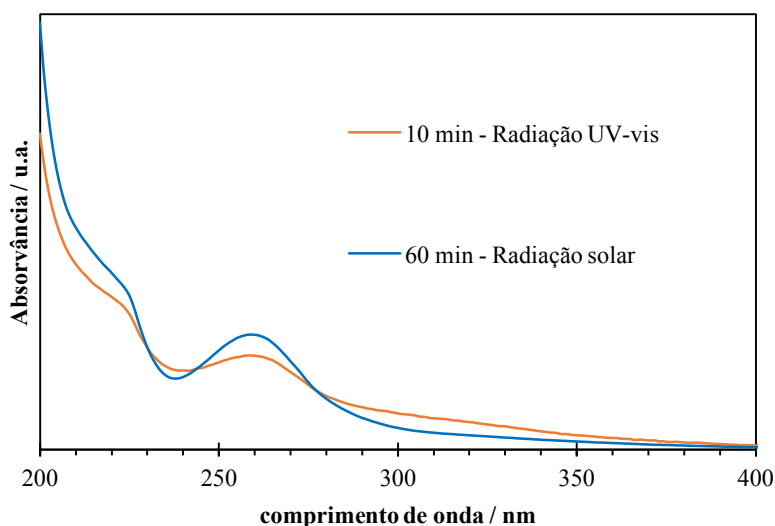


Figura 4.21. Banda de absorção do IBP a diferentes tempos de irradiação com luz solar e UV-vis com TiO_2 como fotocatalisador.

Capítulo 5. Foto-oxidação catalítica de álcool benzílico a benzaldeído

A oxidação de álcoois aromáticos em aldeídos é de elevado interesse na área da conversão fotocatalítica seletiva devido à importância dos aldeídos aromáticos como matéria-prima na indústria química de resinas, fragrâncias, fármacos e corantes.⁸²

Para o estudo da oxidação fotocatalítica de álcoois aos correspondentes aldeídos, foi escolhido o álcool benzílico (BA) uma vez que se converte em benzaldeído (BZD), produto amplamente usado em diversas aplicações industriais.

Nestes testes todos os materiais sintetizados foram avaliados, tendo-se realizado, para cada amostra, o equilíbrio de adsorção-dessorção durante 60 min antes da irradiação da suspensão.

Durante a conversão fotocatalítica, o álcool benzílico ao sofrer oxidação pode formar produtos secundários, para além de benzaldeído, ácido benzoico (C_6H_5COOH) e o éster correspondente, benzoato de *tert*-butilo ($C_6H_5COOC(CH_3)_3$), entre outros. Estes subprodutos apresentaram valores vestigiais, tipicamente inferiores a 1% de concentração, e alguns encontram-se presentes na solução inicial. Não obstante, todos os produtos detetados após os ensaios de foto-oxidação foram contabilizados para os cálculos de rendimento e seletividade.

5.1. Fotólise

Numa primeira abordagem, e para fins comparativos, o álcool benzílico foi exposto à radiação solar simulada sem qualquer catalisador em suspensão. A concentração relativa do BZD produzido em função do tempo de fotólise é apresentada na Figura 5.1.

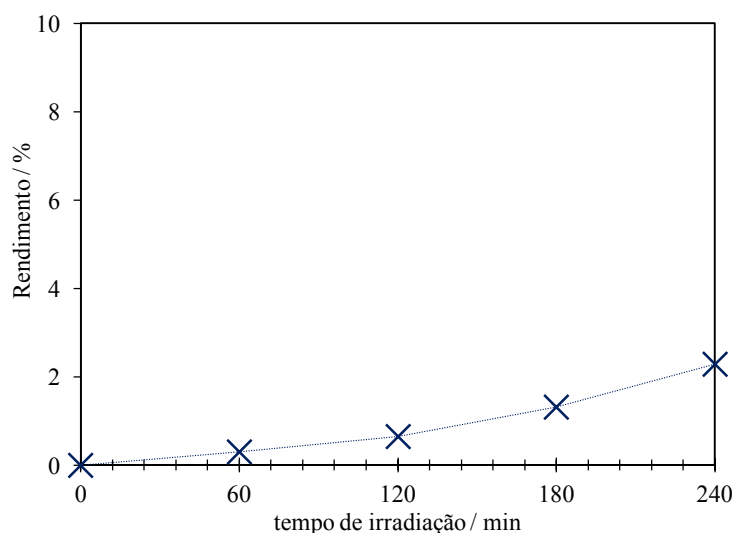


Figura 5.1. Curva da evolução da formação de BZD durante a fotólise da solução de BA 0,001 M.

Pode analisar-se na Figura 5.1 o perfil de formação de benzaldeído, no qual as respetivas concentrações são praticamente desprezáveis. A concentração de BA no final da experiência foi estimada em *ca.* 98 %, sendo que aproximadamente 2% correspondem ao BZD produzido. Perante este valor pode concluir-se que a irradiação da solução sem catalisador não permite obter uma conversão razoável do álcool benzílico em benzaldeído ao fim de 240 minutos.

Analogamente e por experimentação em laboratório, a reação oxidativa não ocorre na presença de catalisador, independentemente da amostra, e sem irradiação, demonstrando que é indispensável a presença de ambos os fatores, radiação e catalisador, para se obter uma conversão significativa do BA.

5.2. TiO₂

A atividade do TiO₂ na foto-oxidação do álcool benzílico foi testada e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.2.

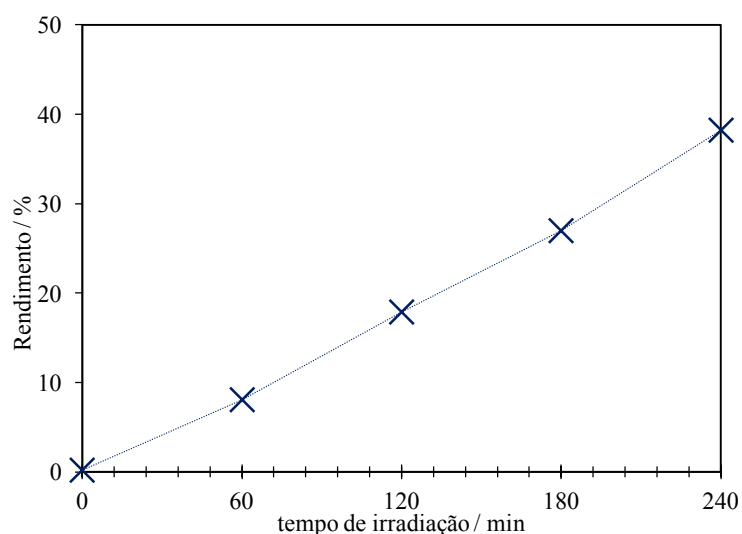


Figura 5.2. Rendimento do benzaldeído ao longo de 240 min de irradiação visível.

Pela análise da Figura 5.2 pode verificar-se que foi obtido um rendimento de 38% de BZD ao fim de 240 min de reação, o que indica que o TiO_2 catalisa a reação quando se compara com os dados obtidos na fotólise; adicionalmente, obteve-se uma seletividade de 98%. Os resultados obtidos, nomeadamente o rendimento, estão de acordo com os dados da literatura para materiais semelhantes^{72,77}, embora, neste caso, com uma seletividade mais elevada. Este valor de seletividade (98%) pode dever-se às propriedades intrínsecas do TiO_2 , nomeadamente à sua elevada área superficial específica.

De acordo com S. Higashimoto e colaboradores⁸³, a foto-oxidação do BA a BHA catalisada pelo TiO_2 pode seguir o mecanismo reacional apresentado na Figura 5.3.

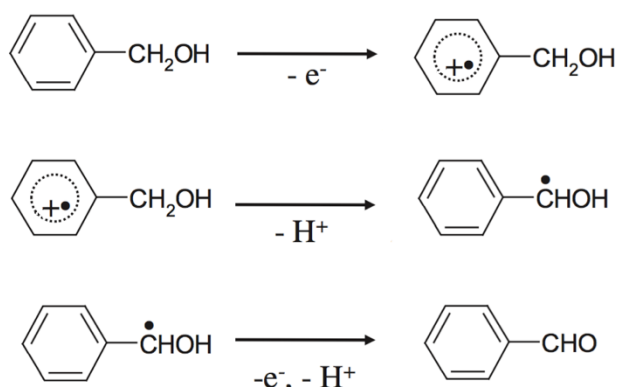


Figura 5.3. Mecanismo de reação da conversão fotocatalítica do BA em BZD usando TiO_2 como fotocatalisador.⁸³

Num sistema típico constituído por uma suspensão de álcool benzílico com TiO_2 e oxigénio inserido no sistema reacional, existem interações entre a superfície do fotocatalisador, nomeadamente os grupos hidroxilos, $-\text{OH}$, e os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ das moléculas de BA, de modo a formarem-se espécies que induzem a absorção de luz visível. Sob radiação, os pares e^-/h^+ são gerados pela foto-excitação da espécie TiO_2/BA (como também pela excitação no hiato ótico do TiO_2). Após a desprotonação, mostrada na segunda equação do mecanismo da Figura 5.3, a espécie aceitadora (O_2) irá captar o eletrão do catião radical do BA e assistir na segunda desprotonação, resultando na formação de benzaldeído.^{69,81}

5.3. MoO_2 e compósitos com MoO_2

Todos os materiais contendo MoO_2 foram testados como catalisadores na conversão oxidativa do BA em BZD. As atividades dos materiais na oxidação do álcool benzílico são apresentadas na Figura 5.4 através do gráfico da produção de BZD ao longo do tempo de exposição à radiação.

A atividade fotocatalítica do MoO_2 na solução de BA 0,001 M (Figura 5.4) permitiu uma conversão de BA em BZD de cerca de 6 %, com uma seletividade igual a 94%, ao fim de 240 min de irradiação solar simulada. A quantidade de BZD obtida é reduzida podendo dizer-se que o MoO_2 não apresenta uma elevada eficiência catalítica para a oxidação foto-assistida do BA. A área superficial deste óxido ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) não é muito elevada e este facto pode refletir-se na sua

atividade fotocatalítica inferior, uma vez que áreas superficiais mais elevadas contribuem com mais locais reacionais, permitindo uma interação mais célere das moléculas de BA com a superfície do material.⁸²

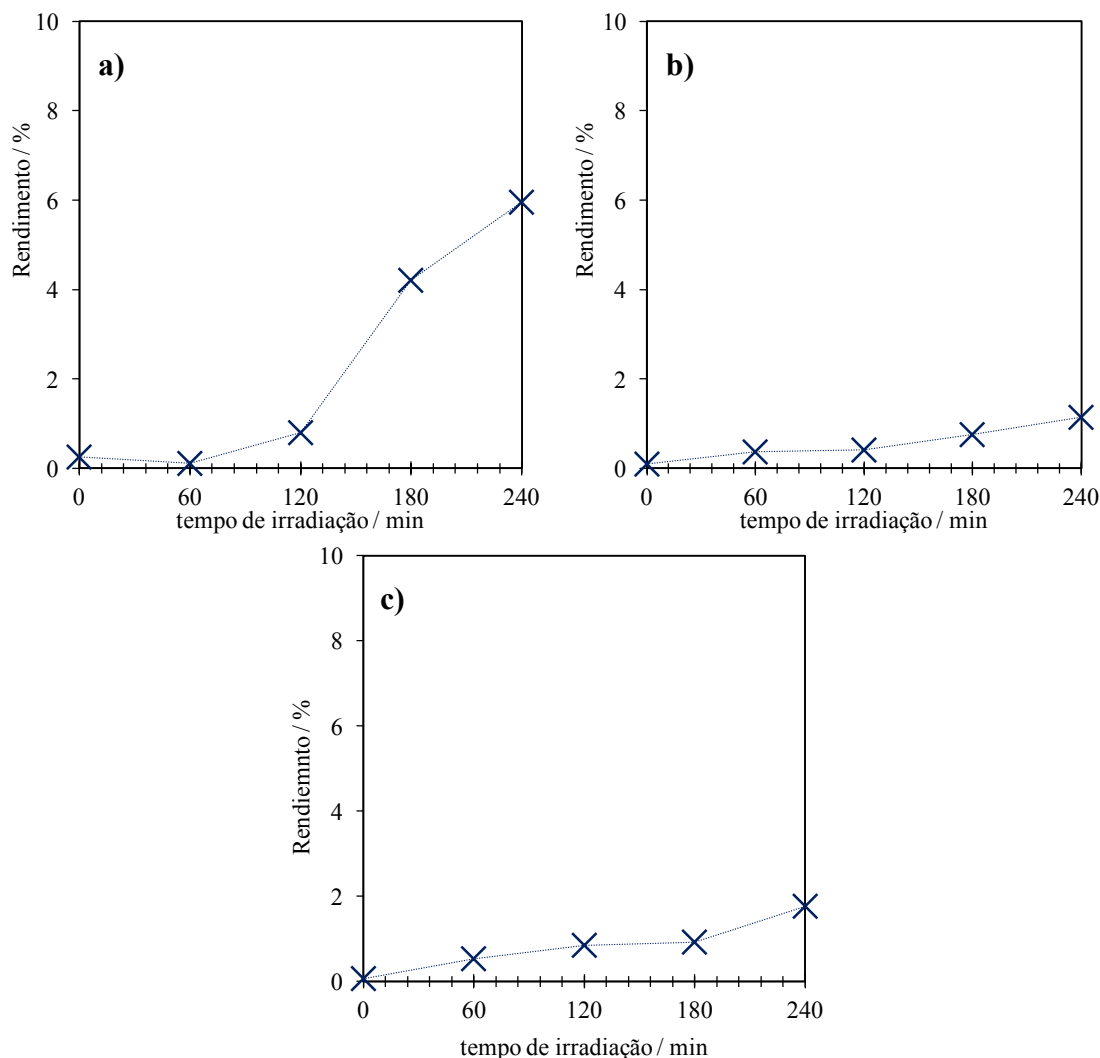


Figura 5.4. Curvas cinéticas de formação de BZD na presença de a) MoO₂, b) TM2 e c) PTM2.

De modo semelhante, os compósitos preparados por combinação do MoO₂ com TiO₂ e precursor correspondente, TM2 e PTM2, não apresentaram valores muito elevados de conversão de BA em BZD ao fim de 240 min.

Atendendo ao que foi referido anteriormente, as áreas superficiais das amostras TM2 e PTM2 (29 e 133 m² g⁻¹, respetivamente) poderiam indicar atividades fotocatalíticas mais elevadas em relação ao MoO₂, contudo outros efeitos resultantes da interação do TiO₂ com o MoO₂ condicionam as propriedades fotocatalíticas dos compósitos.

Em suma, pode concluir-se que os nanocompósitos TM2 e PTM2 na foto-oxidação do BA a BZD não apresentam um comportamento muito distinto do obtido para o óxido homólogo, MoO₂, podendo indicar que a presença do TiO₂ nos compósitos é insuficiente para melhorar as propriedades fotocatalíticas do MoO₂, nas condições apresentadas. Os resultados obtidos pela caracterização dos compósitos (Capítulo 3), nomeadamente as suas estruturas e morfologias são

maioritariamente idênticas às do MoO_2 e, por isso, podem justificar as *performances* catalíticas idênticas entre o MoO_2 e respectivos nanocompósitos.

5.4. MoO_3 e compósitos com MoO_3

Os compósitos TM3 e PTM3, assim como o MoO_3 , foram estudados como catalisadores na reação da conversão foto-oxidativa do álcool benzílico em benzaldeído e os respectivos resultados do rendimento ao longo do tempo de irradiação das são apresentados na Figura 5.5.

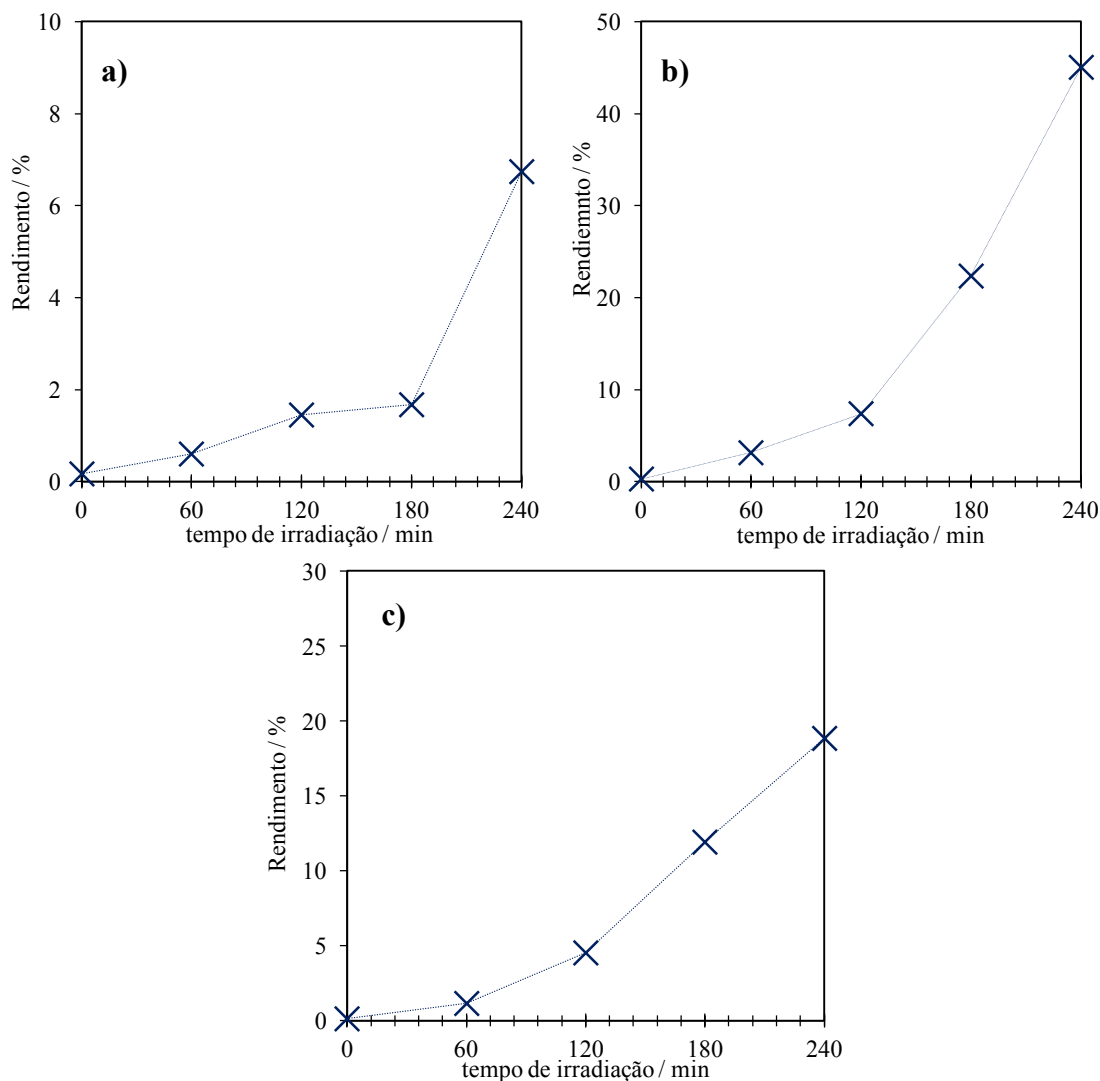


Figura 5.5. Curvas cinéticas de formação de BZD na presença de a) MoO_3 , b) TM3 e c) PTM3 como fotocatalisadores.

A análise da variação do rendimento da oxidação do BA em BZD na presença do MoO_3 apresenta um valor não muito elevado, uma vez que foram obtidos 7% de conversão em BZD ao fim de 240 min de reação. A seletividade para a reação de oxidação na presença de MoO_3 foi, no entanto, consideravelmente elevada, apresentando um valor de 95 % para o benzaldeído.

Quando foi usado o nanocompósito TM3 na foto-oxidação do BA, pôde observar-se, na Figura 5.5, um aumento acentuado do rendimento deste processo ao longo do tempo. Desta forma, ao fim de 240 min de irradiação com luz solar simulada, o compósito, TM3, conseguiu catalisar a oxidação do álcool benzílico tendo-se obtido um rendimento final de 45% de benzaldeído, tendo também apresentado uma elevada seletividade para o benzaldeído (99%).

Comparando os gráficos da foto-oxidação do BA com TM3 e com TiO_2 (Figura 5.2), nomeadamente os valores finais de rendimento ao fim de 120 min (metade do tempo reacional) o TiO_2 catalisou 18% a formação de BZD, 11% superior ao rendimento obtido para o TM3. Conclui-se que a cinética de formação de BZD com TiO_2 ao fim de 120 é mais rápida que a cinética da amostra TM3, no entanto, este último foi o que apresentou um valor de conversão mais elevado ao fim de 240 min.

Analisando a evolução do rendimento do BZD no decorrer da reação de foto-oxidação com PTM3 (Figura 5.5) verifica-se um aumento gradual do mesmo, embora moderado comparativamente ao uso do compósito TM3, tendo-se obtido um valor de 19% no final da reação. O nanocompósito PTM3 apresentou ainda uma elevada seletividade para a formação do BZD, tendo-se obtido 98% de seletividade.

Pode inferir-se que existe uma interação sinérgica de ambos os óxidos MoO_3 e TiO_2 nas propriedades catalíticas dos nanocompósitos TM3 e PTM3, embora com maior evidência no TM3.

Os valores de rendimento e seletividade ao benzaldeído obtidos nos diversos ensaios encontram-se sumarizados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Rendimento de BZD e seletividade obtidas nos ensaios fotocatalíticos usando os diferentes materiais sintetizados como catalisadores.

	<i>Fotólise</i>	TiO_2	MoO_2	TM2	PTM2	MoO_3	TM3	PTM3
<i>Rendimento (%)</i>	2	38	6	1	2	7	45	19
<i>Seletividade (%)</i>	–	98	94	86	78	95	99	98

Pela análise completa dos ensaios de foto-oxidação do BA a BZD pode concluir-se que é necessária a existência de um material catalisador em solução para produzir espécies foto-geradas a fim de promover a conversão oxidativa do BA durante o tempo de irradiação. O BZD é o produto praticamente exclusivo da foto-oxidação do BA para o TiO_2 , MoO_3 e respetivos nanocompósitos.

Os resultados obtidos ao fim de 240 min de irradiação poderão, contudo, ser melhorados, por exemplo, através da secagem previa do catalisador antes da sua utilização, como foi realizado por alguns autores^{72,76}, uma vez que a presença de água no sistema reacional pode reduzir substancialmente a seletividade e rendimento final.⁷⁶ Todavia, as baixas atividades fotocatalíticas do MoO_3 e MoO_2 e respetivos compósitos poderão também dever-se a razões inerentes às propriedades físico-químicas dos materiais, como, por exemplo, a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ foto-gerados ou a fraca afinidade da superfície dos materiais ao álcool benzílico. De facto, analisando os valores de BA adsorvido à superfície dos materiais sintetizados (Figura 5.6), (calculados de acordo com $([BA]_i - [BA]_0)/[BA]_i$, sendo que $[BA]_0$ e $[BA]_i$ correspondem às concentrações antes e após o equilíbrio de adsorção, respetivamente), observou-se que ambos os

compósitos TM2 e PTM2 têm um comportamento diferente em relação às restantes amostras. A adsorção de moléculas de solvente (acetonitrilo) na superfície do TM2 e do PTM2 pode justificar o valor de “adsorção negativa”, exibido na Figura 5.6, e, conseqüentemente, os resultados de rendimento e seletividade obtidos para ambas as amostras na reação são menos promissores. Atendendo à percentagem de BA adsorvido nos catalisadores mais eficientes (TiO_2 e TM3), observa-se um valor médio para ambos os materiais de 4% de adsorção, podendo este ser considerado um valor de referência de adsorção para a obtenção de rendimentos e seletividades mais elevados.

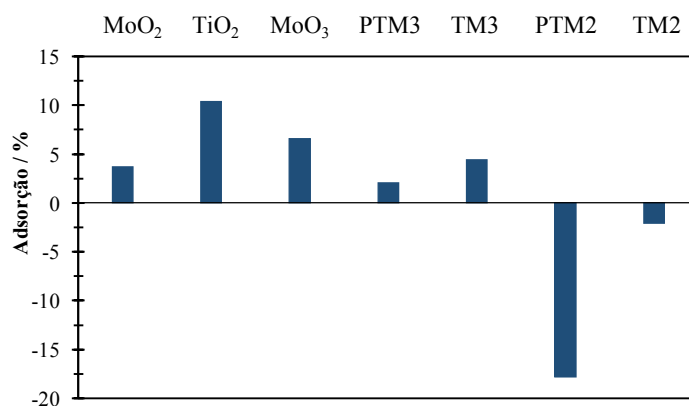


Figura 5.6. Percentagem de adsorção do BA na superfície dos materiais usados como fotocatalisadores.

A amostra TM3 apresentou os resultados mais promissores, com 45% de conversão para o benzaldeído com uma seletividade de 99%. É de salientar que estes valores correspondem a 240 minutos de tempo reacional, indicando que podem ser apontados valores próximos de 100% de conversão de BA com o aumento do tempo de iluminação. O nanocompósito TM3, preparado no presente trabalho, superou os resultados de seletividade recentemente publicados por J.C. Colmenares e colaboradores⁷⁷. Os autores reportaram a aplicação de um nanocompósito de TiO_2 combinado com óxido de Fe^{3+} e sílica na foto-oxidação catalítica do BA a BZD em condições idênticas às utilizadas no presente trabalho, com o qual obtiveram aproximadamente o mesmo rendimento (47%), embora com uma seletividade mais baixa (90%) do que a obtida no presente trabalho.

Desta forma, e de acordo com a resultados já publicados, é possível indicar que o mecanismo reacional da foto-oxidação do BA com o compósito TM3 poderá ser do tipo do apresentado na Figura 5.7.

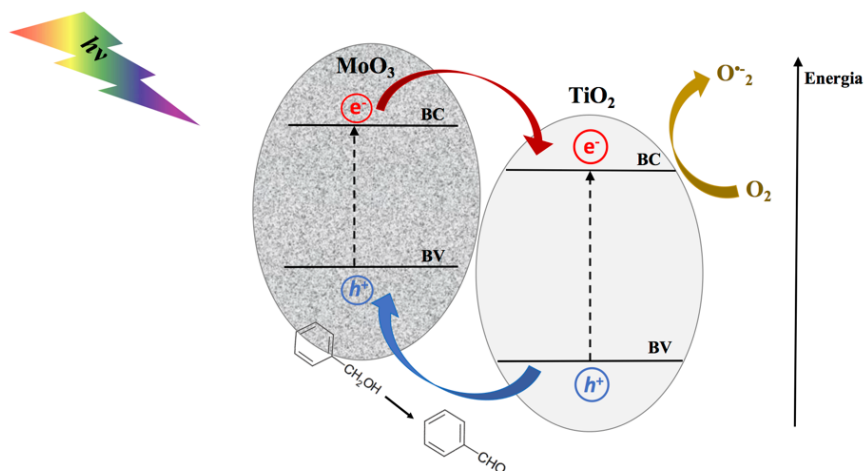


Figura 5.7. Representação esquemática do mecanismo reacional da foto-oxidação seletiva de BA a BZD com TM3.

Após a irradiação com luz solar simulada, os elétrons são excitados na banda de valência para a banda de condução das nanopartículas de MoO_3 , presentes no material híbrido, gerando o par elétron-lacuna. Simultaneamente, as espécies e^-/h^+ são também fotogerados no TiO_2 . Os elétrons excitados no interior das partículas de MoO_3 são transferidos para a banda de condução do TiO_2 em consequência da energia da BC do MoO_3 ser superior à do TiO_2 ,³² bem como devido ao contato próximo existente entre ambos os óxidos no compósito. Os elétrons podem adicionalmente ser capturados pelo oxigênio molecular adsorvido para formar radicais superóxidos, contribuindo, assim, para a redução da recombinação das cargas. Por último, o álcool benzílico adsorvido é convertido a benzaldeído (de acordo com o mecanismo da Figura 5.3), onde o $\text{O}_2^{\bullet-}$ e as lacunas participam na reação de oxidação.^{26,92}

Capítulo 6. Conclusões e trabalho futuro

6.1. Conclusões

No âmbito do trabalho experimental desenvolvido com vista à elaboração da presente dissertação, foram preparados novos materiais híbridos a partir da sensibilização de nanopartículas de MoO_2 e MoO_3 com TiO_2 e respetivo precursor amorfo para a aplicação em fotocatalise heterogénea na degradação de PPCPs e na oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído.

Nesse contexto, e através da análise por DRX dos nanocompósitos TM2, TM3, PTM2 e PTM3 foram identificadas as estruturas de ambos os óxidos, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, na sua constituição. Estes sistemas híbridos apresentaram diversas morfologias e indicaram que, após a combinação com o TiO_2 , as partículas MoO_2 e MoO_3 adquiriram tamanhos superiores às suas formas não combinadas. As áreas superficiais dos nanocompósitos sintetizados são superiores às dos óxidos de molibdénio, verificando-se um aumento da mesma devido à presença de TiO_2 nas estruturas dos nanocompósitos. A espectroscopia de refletância difusa permitiu concluir que os nanocompósitos TM3 e PTM3 absorvem radiação ultravioleta, visível e infravermelho, enquanto que a amostra TM2 consegue absorver numa gama de radiação que compreende o ultravioleta e o visível. O compósito PTM2 mostrou ser capaz de absorver radiação UV, visível e infravermelho, embora com menor intensidade em relação aos restantes compósitos.

Numa primeira abordagem, a foto-atividade dos óxidos e nanocompósitos foi testada através da fotodegradação do TA para a produção do 2-HTA, tendo-se verificado que a reação de degradação foi catalisada por todos os materiais. O compósito PTM2 apresentou o resultado mais promissor para esta aplicação fotocatalítica, favorecendo significativamente a formação de radicais hidroxilo, tendo-se obtido uma eficiência 49% superior em relação à fotólise.

Foram efetuados estudos de fotodegradação de CBZ e IBP sob radiação UV-vis e solar a fim de avaliar a atividade catalítica dos materiais. A análise por espectroscopia de UV-vis e por HPLC-DAD das soluções permitiu concluir que:

- o TiO_2 catalisou as reações de degradação de ambos os fármacos, tendo-se alcançado uma degradação de 98% de CBZ no final do ensaio (90 min) com radiação UV-vis. Sob radiação solar a CBZ foi transformada em 97%. Contudo, e como seria de esperar com radiação solar, o tempo de ensaio foi superior ao ensaio usando radiação UV-vis (240 min), uma vez que a radiação usada era de menor energia.
- nas condições estabelecidas para os estudos de fotodegradação, os compósitos TM2 e PTM2 não catalisaram as reações de degradação de CBZ e IBP;

Todos os óxidos e nanocompósitos foram também testados como fotocatalisadores na reação oxidativa de BA a BZD sob radiação solar simulada, tendo-se concluído o seguinte:

- A foto-oxidação do BA não ocorre sob radiação sem fotocatalisador indicando a necessidade da presença de um material catalisador no sistema reacional;
- O BZD foi o produto maioritário da reação oxidativa (com seletividade ao BZD superiores a 95%);
- Os compósitos TM3 e PTM3, assim como o TiO_2 , apresentaram valores de conversão catalítica muito promissores. O material TM3 apresentou os resultados mais favorável para a reação de foto-oxidação, conseguindo converter 45% de BA com uma seletividade de aproximadamente 99%, ao fim de 240 min;
- A percentagem de BA adsorvido antes da irradiação da solução foi de cerca de 4%, podendo este valor apresentar-se como um número de referência para se obterem os melhores resultados de conversão e seletividade;

6.2. Trabalho futuro

- Não foi possível fazer a avaliação dos hiatos óticos dos materiais compósitos por DRS, uma vez que a técnica se mostrou imprecisa na definição da posição do limite de absorção no espectro de UV-vis. Contudo a energia do hiato ótico poderá ser calculada futuramente através de, por exemplo, espectroscopia de fotocorrente, dado que o pico obtido numa medida de fotocorrente corresponde diretamente ao hiato ótico do semiconductor.
- Uma vez que os produtos secundários resultantes das reações promovidas pelo TiO_2 e PTM2 na degradação de CBZ e IBP podem ter características nocivas para o ambiente, deverá ser efetuada a quantificação e classificação desses produtos de forma a conceber uma perceção realista dos diferentes mecanismos de degradação, bem como o tipo de produtos secundários produzidos durante a fotodegradação.
- No futuro deverão ser feitos testes de reutilização do nanocompósito TM3 na foto-oxidação catalítica do BA a BZD de forma a avaliar a estabilidade e eficiência do material em ensaios sucessivos de foto-oxidação com luz visível, bem como, com radiação UV-vis. A *performance* do nanocompósito TM3 pode antever a sua futura aplicação à escala industrial;
- Adicionalmente, a foto-oxidação catalítica de BA a BZD deverá ser realizada sob radiação ultravioleta a fim de se compreender o efeito energético da radiação nos materiais propostos;
- Os resultados obtidos para a amostra de MoO_2 e respetivos nanocompósitos mostraram que os materiais não possuem atividade fotocatalítica significativa, quer na degradação de CBZ e IBP, quer na foto-oxidação do BA, nas condições experimentais selecionadas.

Tendo em conta a otimização dos materiais híbridos para aplicações fotocatalíticas o método de síntese dos compósitos TM2 e PTM2 deverá ser revisto, no que diz respeito ao aumento da quantidade de TiO_2 na relação $\text{TiO}_2/\text{MoO}_2$, dado que a caracterização e o comportamento nas aplicações fotocatalíticas de ambos os nanocompósitos exibiram resultados muito semelhantes aos do MoO_2 . Não obstante, atendendo às propriedades eletrónicas características do MoO_2 , os nanocompósitos TM2 e PTM2 deverão ser testados eletroquimicamente (com recurso a voltametria cíclica ou espectroscopia de impedância eletroquímica, entre outros), a fim de se testar em potenciais aplicações como, por exemplo, eléctrodos para baterias ou sensores.

- Poder-se-á ainda avaliar a atividade catalítica dos materiais híbridos para a epoxidação de olefinas, com base em resultados favoráveis já reportados para o dióxido de molibdénio ou para a fotodegradação de outros PPCPs ou pesticidas/herbicidas.

Capítulo 7. Referências bibliográficas

1. J. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catal. Today, 1999, **53**, 115–129.
2. S.N. Frank, A.J. Bard, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders*, J. Phys. Chem. A, 1977, **81**, 1484–1488.
3. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, J. Photoch. Photobio. C, 2000, **1**, 1–21.
4. D. Friedmann, A. Hakki, H. Kim, W. Choi, D. Bahnemann, *Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives*, Green Chem., 2016, **18**, 5391–5411.
5. H. Zhang, J. F. Banfield, *Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂*, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 3481–3487.
6. G. Mital, T. Manoj, *A review of TiO₂ nanoparticles*, Chinese Sci. Bull., 2011, **56**, 1639–1657.
7. A.M. Luís, M.C. Neves, M.H. Mendonça, O.C. Monteiro, *Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties*, Mat Chem Phys, 2011, **125**, 20–25.
8. T. Zhu, S.-P. Gao, *The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs*, J. Phys. Chem. 2014, **118**, 11385–11396.
9. H. Khan, D. Berk, *Characterization and mechanistic study of Mo⁺⁶ and V⁺⁵ codoped TiO₂ as a photocatalyst*, J. Photoch. Photobio. A, 2014, **294**, 96–109.
10. L. Diamandescu, F. Vasiliu, D. Tarabasanu-Mihaila, M. Feder, A.M. Vlaicu, C.M. Teodorescu, D. Macovei, I. Enculescu, V. Parvulescu, E. Vasile, *Structural and photocatalytic properties of iron- and europium-doped TiO₂ nanoparticles obtained under hydrothermal conditions*, Mater. Chem. Phys., 2008, **112**, 146–153.
11. M.R. Nunes, O.C. Monteiro, A.L. Castro, D.A. Vasconcelos, A.J. Silvestre, *A new chemical route to synthesise TM-doped (TM = Co, Fe) TiO₂ nanoparticles*, Eur. J. Inorg. Chem., 2008, **2008**, 961–965.
12. M.C. Neves, J.M.F. Nogueira, T. Trindade, M.H. Mendonça, M.I. Pereira, O.C. Monteiro, *Photosensitization of TiO₂ by Ag₂S and its catalytic activity on phenol photodegradation*, J. Photoch. Photobio. A, 2009, **204**, 168–173.
13. J.-H. Kang, H.J. Yeo, J.H. Jeong, S.-M Paek, J.-H. Choy, *Titania-pillared molybdenum oxide as a new nanoporous photocatalyst*, J. Phys. Chem. Solids, 2012, **73**, 1469–1472.
14. M. Gholami, M. Shirzad-Siboni, M. Farzadkia, J.-K. Yang, *Synthesis, characterization, and application of ZnO/TiO₂ nanocomposite for photocatalysis of a herbicide (Bentazon)*, Desalin. Water Treat., 2016, **57**, 13632–13644.
15. A. Franco, M.C. Neves, M.M.L. Ribeiro Carrott, M.H. Mendonça, M.I. Pereira, O.C. Monteiro, *Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites*, J. Hazard. Mater., 2009, **161**, 545–550.
16. E. Moreira, L.A. Fraga, M.H. Mendonça, O.C. Monteiro, *Synthesis, optical, and photocatalytic properties of a new visible-light-active ZnFe₂O₄-TiO₂ nanocomposite material*, J. Nanopart. Res., 2012, **14**, 1–10.
17. H. Zhang, L. Zeng, X. Wu, L. Lian, M. Wei, *Synthesis of MoO₂ nanosheets by an ionic liquid route and its electrochemical properties*, J. Alloy Compd., 2013, **580**, 358–362.
18. Y. Xu, R. Yi, B. Yuan, X. Wu, M. Dunwell, Q. Lin, D. Wang, H. Luo, *High capacity MoO₂/graphite oxide composite anode for lithium-ion batteries*, J. Phys. Chem. Lett. 2012, **3**, 309–314.

19. D. Yuan, W. Yang, J. Ni, L. Gao, *Sandwich structured MoO₂@TiO₂@CNT nanocomposites with high-rate performance for lithium ion batteries*, *Electrochim. Acta*, 2015, **163**, 57–63.
20. L.C. Yang, Q.S. Gao, Y.H. Zhang, Y. Tang, Y.P. Wu, *Tremella-like molybdenum dioxide consisting of nanosheets as an anode material for lithium ion battery*, *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**, 118–122.
21. O. Marin-Flores, T. Turbab, C. Ellefsonb, K. Wangb, J. Breite, J. Ahnb, M. Grant Nortonb, S. Ha, *Nanoparticle molybdenum dioxide: a highly active catalyst for partial oxidation of aviation fuels*, 2010, **98**, 186–192.
22. A. Bento, A. Sanches, E. Medina, C.D. Nunes, P.D. Vaz, *MoO₂ nanoparticles as highly efficient olefin epoxidation catalysts*, *Appl. Catal. A-Gen*, 2015, **504**, 399–407.
23. Z. Xiang, Q. Zhang, Z. Zhang, X. Xu, Q. Wang, *Preparation and photoelectric properties of semiconductor MoO₂ micro/nanospheres with wide bandgap*, *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 977–981.
24. X. Hu, W. Zhang, X. Liu, Y. Mei, Y. Huang, *Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage*, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 2376–2404.
25. E. Zhou, C. Wang, Q. Zhao, Z. Li, M. Shao, X. Deng, X. Liu, X. Xu, *Facile synthesis of MoO₂ nanoparticles as high performance supercapacitor electrodes and photocatalysts*, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 2198–2203.
26. Z. Hu, G. Liu, X. Chen, Z. Shen, J. C. Yu, *Enhancing charge separation in metallic photocatalysts: a case study of the conducting molybdenum dioxide*, *Adv. Funct. Mater.* 2016, **26**, 4445–4455.
27. E.B. Santos, F. Sigoli, I.O. Mazali, *Structural evolution in crystalline MoO₃ nanoparticles with tunable size*, *J. Solid State Chem.*, 2012, **190**, 80–84.
28. C.I. Fernandes, S.C. Capelli, P.D. Vaz, C.D. Nunes, *Highly selective and recyclable MoO₃ nanoparticles in epoxidation catalysis*, *Appl. Catal. A-Gen*, 2015, **504**, 344–350.
29. A.M. Hashem, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghib, C.M. Julien, *Electrochemical properties of nanofibers α -MoO₃ as cathode materials for Li batteries*, *J. Power Sources*, 2012, **219**, 126–132.
30. Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou, Z. Zhang, Y. Xu, H. Naramoto, S. Yamamoto, *Preparation of MoO₃ nanostructures and their optical properties*, *J. Phys.-Condens. Matter*, 2003, **15**, 547–552.
31. R.S. Patil, M.D. Uplane, P.S. Patil, *Electrosynthesis of electrochromic molybdenum oxide thin films with rod-like features*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, **3**, 259–265.
32. T. He, J. Yao, *Photochromism of molybdenum oxide*, *J. Photoch. Photobio. C*, 2003, **4**, 125–143.
33. K. Sakaushi, J. Thomas, S. Kaskel, J. Eckert, *Aqueous solution process for the synthesis and assembly of nanostructured one-dimensional α -MoO₃ electrode materials*, *Chem. Mater.* 2013, **25**, 2557–2563.
34. T. Mizushima, K. Fukushima, H. Ohkita, N. Kakuta, *Synthesis of β -MoO₃ through evaporation of HNO₃-added molybdic acid solution and its catalytic performance in partial oxidation of metanol*, *Appl. Catal. A-Gen*, 2007, **326**, 106–112.
35. A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, S. Velmathi, A. Bose, *Preparation of β -MoO₃ and α -MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 14761–14769.
36. Y. Chen, C. Lu, L. Xu, Y. Ma, W. Hou, J.-J. Zhu, *Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties*, *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**, 3740–3747.
37. P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

-
38. M.S. Jeon, W.S. Yoon, H. Joo, T.K. Lee, H. Lee, *Preparation and characterization of a nano-sized Mo/Ti mixed photocatalyst*, Appl. Surf. Sci., 2000, **165**, 209–216.
39. J. Silva, J.A.R. Teodoro, R.J.C.F. Afonso, S.F. Aquinob, R. Augustia, *Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against Artemia Salina*, J. Mass Spectrom., 2014, **49**, 145–153.
40. T. Heberer, *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*, Toxicol. Lett., 2002, **131**, 5–17.
41. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Jr, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*, Chem. Rev., 1995, **95**, 735–758.
42. N.A. Doerr-MacEwen, M.E. Haight, *Expert Stakeholders' Views on the Management of Human Pharmaceuticals in the Environment*, Environ. Manage., 2006, **38**, 853–866.
43. C.G. Daughton, T.A. Ternes, *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?*, Environ. Health Persp., 1999, **107**, 907–938.
44. D. Zhang, R.M. Gersberg, W.J. Ng, S.K. Tan, *Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review*, Environ. Pollut., 2014, **184**, 620–639.
45. J. Wang, S. Wang, *Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review*, J. Environ. Manag., 2016, **182**, 620–640.
46. S.A. Snyder, P. Westerhoff, Y. Yoon, D.L. Sedlak, *Pharmaceuticals, personal care products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry*, Environ. Eng. Sci., 2013, **20**, 449–469.
47. M.A. Rauf, S. Salman Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*, Chem. Eng. J., 2009, **151**, 10–18.
48. N. Stamatis, M. Antonopoulou, D. Hela, I. Konstantinou, *Photocatalytic degradation kinetics and mechanisms of antibacterial triclosan in aqueous TiO₂ suspensions under simulated solar irradiation*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2014, **89**, 1145–1154.
49. P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, *Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol*, J. Hazard. Mat., 2007, **149**, 609–614.
50. J. Kim, H. Jang, J. Kim, H. Ishibashi, Y. Takao, R. Shinohara, K. Arizono, *Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface water from mankyung river, South Korea*, J. Health Sci., 2009, **55**, 249–258.
51. N. Nakada, K. Komori, Y. Suzuki, C. Konishi, I. Houwa, H. Tanaka, *Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan*, Water Sci. Technol., 2007, **56**, 133–140.
52. A. Carabin, P. Drogui, D. Robert, *Photo-degradation of carbamazepine using TiO₂ suspended photocatalysts*, J. Taiwan Inst. Chem. E., 2015, **54**, 109–117.
53. A. Mozayani, L. Raymon, *Handbook of drug interactions: a clinical and forensic guide*. 2^a edição, Springer, 2012.
54. C. Martínez, M. Canle L., M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, *Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes-anatase composites*, Appl. Catal. B- Environ., 2001, **102**, 563–571.
55. J. Haroune, M. Salaun, A. Ménard, C. Y. Legault, J. Bellenger, *Photocatalytic degradation of carbamazepine and three derivatives using TiO₂ and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter*, Sci. Total Environ., 2014, **475**, 16–22.
56. A. Carabina, P. Drogua, D. Robert, *Photo-degradation of carbamazepine using TiO₂ suspended photocatalysts*, J. Taiwan Inst. Chem. E., 2015, **54**, 109–117.

57. A. Jelic, I. Michael, A. Achilleos, E. Hapeshi, D. Lambropoulou, S. Perez, M. Petrovic, D. Fatta-Kassinos, D. Barcelo, *Transformation products and reaction pathways of carbamazepine during photocatalytic and sonophotocatalytic treatment*, Journal of Hazardous Materials, 2013, **263P**, 177–186.
58. A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, *UV-A and solar photodegradation of ibuprofen and carbamazepine catalyzed by TiO₂*, Separ. Sci. Technol., 2010, **45**, 1564–1570.
59. J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang, W. Meng, *Photocatalytic degradation of carbamazepine by tailored BiPO₄: efficiency, intermediates and pathway*, Appl. Catal. B-Environ., 2013, **130–131**, 285–292.
60. S. Chiron, C. Minero, D. Vione, *Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters*, Environ. Sci. Technol., 2006, **40**, 5977–5983.
61. Z. Zhou, J. Q. Jiang, *Detection of ibuprofen and ciprofloxacin by solid-phase extraction and UV/vis spectroscopy*, J. Appl. Spectrosc., 2012, **79**, 459–464.
62. V. Matamoros, A. Duhec, J. Albaigés, J. M. Bayona, *Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 α -ethinylestradiol in fresh and seawater*, Water Air Soil Pollut., 2009, **196**, 161–168.
63. Z-Y. Bian, Y-Q Zhu, J-X Zhang, A-Z. Ding, H. Wang, *Visible-light driven degradation of ibuprofen using abundant metal-loaded BiVO₄ photocatalysts*, Chemosphere, 2014, **117**, 527–531.
64. Z.-D. Lei, J.-J. Wang, L. Wang, X.-Y. Yang, G. Xu, L. Tang, *Efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution using novel visible-light responsive graphene quantum dot/AgVO₃ nanoribbons*, J. Hazard Mater., 2016, **312**, 298–306.
65. F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J Giménez, *Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation*, Water Res., 2008, **42**, 585–594.
66. R.K. Szabó, Cs. Megyeri, E. Illés, K. Gajda-Schranz, P. Mazellier, A. Dombi, *Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions*, Chemosphere, 2011, **84**, 1658–1663.
67. K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique*, Electrochem. Comum., 2000, **2**, 207–210.
68. K. Ishibashi A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst*, J. Photoch. Photobio. A, 2000, **134**, 139–142.
69. X. Lang, W. Ma, C. Chen, H. Ji, J. Zhao, *Selective aerobic oxidation mediated by TiO₂ photocatalysis*, Acc. Chem. Res., 2014, **47**, 355–363.
70. A. Maldotti, A. Molinari, R. Amadelli, *Photocatalysis with organized systems for the oxofunctionalization of hydrocarbons by O₂*, Chem. Rev., 2002, **102**, 3811–3836.
71. H. Gerischer, *Photoelectrochemical oxidation of organic molecules by oxygen on small semiconductor particles with TiO₂ as an example*, Electrochim. Acta, 1993, **38**, 3–9.
72. O.S. Mohamed, A.E.M. Gaber, A.A. Abdel-Wahab, *Photocatalytic oxidation of selected aryl alcohols in acetonitrile*, J. Photoch. Photobio. A, 2002, **148**, 205–210.
73. F.J. López-Tenllado, S. Murcia-López, D.M. Gómez, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, J.M. Gatica, *A comparative study of Bi₂WO₆, CeO₂ and TiO₂ as catalysts for selective photo-oxidation of alcohols to carbonyl compounds*, Appl. Catal. A- Gen., 2015, **505**, 375–38.
74. R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, A. Dijkman, *New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis*, Catal. Today, 2000, **57**, 157–166.

-
75. R.A. Sheldon, *Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media*, *Catal. Today*, 2015, **247**, 4–13.
76. J. Tian, L. Li, N. Wei, X. Xu, H. Cui, H. Liu, *Ru nanoparticles decorated TiO₂ nanobelts: A heterostructure towards enhanced photocatalytic activity and gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol*, 2016, **42**, 1611–1617.
77. J. C. Colmenares, W. Ouyang, M. Ojeda, E. Kuna, O. Chernyayeva, D. Lisovytskiy, S. De, R. Luque, A. M. Balu, *Mild ultrasound-assisted synthesis of TiO₂ supported on magnetic nanocomposites for selective photo-oxidation of benzyl alcohol*, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, **183**, 107–112.
78. A. Maldotti, A. Molinari, *Design of heterogeneous photocatalysts based on metal oxides to control the selectivity of chemical reactions*, *Top Curr. Chem.*, 2011, **303**, 185–216.
79. Y. Shiraishi, T. Hirai, *Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts*, *J. Photoch. Photobio. C*, 2008, **9**, 157–170.
80. D. Guo, Y. Wang, P. Zhao, M. Bai, H. Xin, Z. Guo, J. Li, *Selective aerobic oxidation of benzyl alcohol driven by visible light on gold nanoparticles supported on hydrotalcite modified by nickel ion*, *Catalysts*, 2016, **6**, 1–13.
81. Z. Tang, X. Yin, Y. Zhang, Y. Xu, *One-pot, high-yield synthesis of one-dimensional ZnO nanorods with well-defined morphology as a highly selective photocatalyst*, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 5956–5965.
82. C.-J. Li, G.-R. Xu, B. Zhang, J. R. Gong, *High selectivity in visible-light-driven partial photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over single-crystalline rutile TiO₂ nanorods*, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, **115–116**, 201–208.
83. S. Higashimoto, N. Suetsugu, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, *Efficient and selective oxidation of benzylic alcohol by O₂ into corresponding aldehydes on a TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation: Effect of phenyl-ring substitution on the photocatalytic activity*, *J. Catal.*, 2010, **274**, 76–83.
84. Y. Liu, P. Zhang, B. Tian, J. Zhang, *Enhancing the photocatalytic activity of CdS nanorods for selective oxidation of benzyl alcohol by coating amorphous TiO₂ shell layer*, *Catal. Commun.*, 2015, **70**, 30–33.
85. Apontamentos da disciplina de Materiais, Professora Maria Helena Mendonça, “*Técnicas de Caracterização*”, 2012–2013, FCUL.
86. A. Klinbumrungm, T. Thongtem, S. Thongtem, *Characterization of orthorhombic α -MoO₃ microplates produced by a microwave plasma process*, *J. Nanomater.*, 2012, **2012**, 1–5.
87. Z. Liu, T. Yin, Y. Chen, Z. Cheng, S. Mo, Lisi Ji, *Improving the stability of TiO₂ aqueous suspensions by coupling TiO₂ nanoparticles on ZrP nanoplatelets*, *Energy Procedia*, 2015, **75**, 2199–2204.
88. J. Zhang, I.W. Boyd, B.J. O’Sullivan, P.K. Hurley, P.V. Kelly, J.-P. Sénateur, *Nanocrystalline TiO₂ films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy*, *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **303**, 134–138.
89. I.-C. Kang, Q. Zhang, J. Kano, S. Yin, T. Sato, F. Saito, *Synthesis of nitrogen doped TiO₂ by grinding in gaseous NH₃*, *J. Photoch. Photobio. A*, 2007, **189**, 232–238.
90. F. Li, K. Yao, Y. Lv, G. Liu, P. Chen, H. Huang, Y. Kang, *Photodegradation of ibuprofen under UV-vis irradiation: mechanism and toxicity of photolysis products*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2015, **94**, 479–483.
91. E. Donner, T. Kosjek, S. Qualmann, K. Kusk, E. Heath, D. Revitt, A. Ledin, H. Andersen, *Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products*, *Sci. Total Environ.*, 2013, **443**, 870–876.

92. Z.-R. Tang, X. Yin, Y. Zhang, Y.-J. Xu, *Synthesis of titanate nanotube–CdS nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity*, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11758–11766.

Anexos

ANEXO A – Fichas JCPDS-ICDD

21-1272		Wavelength= 1.54056						*		
TiO2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
	36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
	37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn	38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
Rad.: λ : Filter: d-sp:	48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Cut off: Int.: I/I _{cor.} : 3.3	53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)	55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
	62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
	62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
	68.780	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
	70.309	6	2	2	0					
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	74.029	<2	1	0	7					
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134	75.029	10	2	1	5					
α : β : γ : Z: 4 mp:	76.017	4	3	0	1					
Ref: Ibid.	80.725	<2	0	0	8					
	82.136	2	3	0	3					
	82.659	6	2	2	4					
	83.147	4	3	1	2					
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0118 . 35)	93.217	2	2	1	7					
Color: Colorless	94.178	4	3	0	5					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.	95.139	4	3	2	1					
	98.315	2	1	0	9					
	99.801	2	2	0	8					
	101.218	2	3	2	3					
	107.444	4	3	1	6					
	108.959	4	4	0	0					
	112.836	<2	3	0	7					
	113.857	2	3	2	5					
	114.904	2	4	1	1					

Figura A.1. Ficha JCPDS-ICDD 21-1272 correspondente à fase anatase do TiO₂.

29-1360		★					
TiO ₂	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl	
Titanium Oxide Brookite	3.51	100	120	1.473	4	160	
	3.47	80	111	1.466	9	312	
	2.90	90	121	1.461	12	251	
Rad. CuK α 1 λ 1.54056 Filter Ni d-sp	2.729	4	200	1.452	12	203	
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.}	2.476	25	012	1.442	6	133	
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 3 (1964)	2.409	18	201	1.434	10	213	
	2.370	6	131	1.417	9	161	
Sys. Orthorhombic S.G. Pcab (61)	2.344	4	220	1.364	5	400	
a 5.4558 b 9.1819 c 5.1429 A 0.5942 C 0.5601	2.332	4	211	1.336	8	332	
α β γ Z 8 mp	2.296	5	040	1.319	3	401	
Ref. Ibid.	2.254	8	112	1.312	2	233	
	2.244	18	022	1.285	2	004	
D _x 4.12 D _m 4.14 SS/FOM F ₃₀ = 43.8(.0152,45)	2.133	16	221	1.238	10	024	
$\epsilon\alpha$ 2.5831 $n\omega\beta$ 2.5843 $\epsilon\gamma$ 2.7004 Sign + 2V \sim 28°	1.969	16	032	1.211	2	431	
Ref. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 588 (1944)	1.893	30	231				
Color Black	1.851	18	132				
Pattern was made at 25 C. Specimen from Magnet Cove, Arkansas, USA (USNM 97661). Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (%): TiO ₂ 80.7; Nb ₂ O ₅ 14.1; FeO 5.53]; Carvalho et al., Rev. Cien. Geol. Ser. A, 7, 61 (1974) gives an identical pattern. Intensities verified by calculated pattern. PSC: oP24. To replace 16-617. Plus 10 reflections to 0.9829.	1.833	3	212				
	1.757	3	240				
	1.691	20	320				
	1.662	30	241				
	1.649	5	151				
	1.610	13	113				
	1.597	2	232				
	1.541	7	123				
	1.494	10	052				

Figura A.2. Ficha JCPDS-ICDD 29-1360 correspondente à fase brookite do TiO₂.

5-0508 MAJOR CORRECTION									
d	3.26	3.81	3.46	6.93	MoO ₃				
I/I ₁	100	82	61	34	MOLYBDENUM (VI) OXIDE (MOLYBDITE)				
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter Ni		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Coll.		6.93	34	020	1.733	17	080
I/I ₁ DIFFRACTOMETER		d corr. abs.?		3.81	82	110	1.693	8	221
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, Vol. III, (1953)				3.463	61	040	1.663	13	112
				3.260	100	021	1.631	13	042
				3.006	13	130	1.597	15	171
Sys. ORTHORHOMBIC		S.G. D _{2h} ¹⁶ - PBNM		2.702	19	101	1.587	6	180
a ₀ 3.362	b ₀ 13.858	c ₀ 3.697	A .286 C .267	2.655	35	111	1.569	16	081
a	β	γ	Z 4	2.607	6	140	1.504	5	260
Ref. IBID.				2.527	12	041	1.477	10	251
				2.332	12	131	1.443	12	062
ε a	n ω β	ε γ	Sign	2.309	31	060	1.435	12	190
2V	D _γ 709 mp	Color		2.271	16	150	1.400	5	270
Ref.				2.131	9	141	1.386	5	0.10.0
				1.996	4	160	1.352	6	202
SAMPLE FROM MERCK CHEM. COMPANY. SPECT. ANAL.:				1.982	13	200			
<0.1% AL, CO, MN, SI; <0.01% FE; <0.001% CU, Mg;				1.960	17	061			
<0.0001% CA.				1.849	21	002			
X-RAY PATTERN AT 26°C.				1.821	11	230			
				1.771	5	170			
REPLACES 1-0706				1.756	5	161			

Figura A.3. Ficha JCPDS-ICDD 05-0508 correspondente à fase ortorrômbica do MoO₃.

ANEXO B – Análises B.E.T.

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 10.0



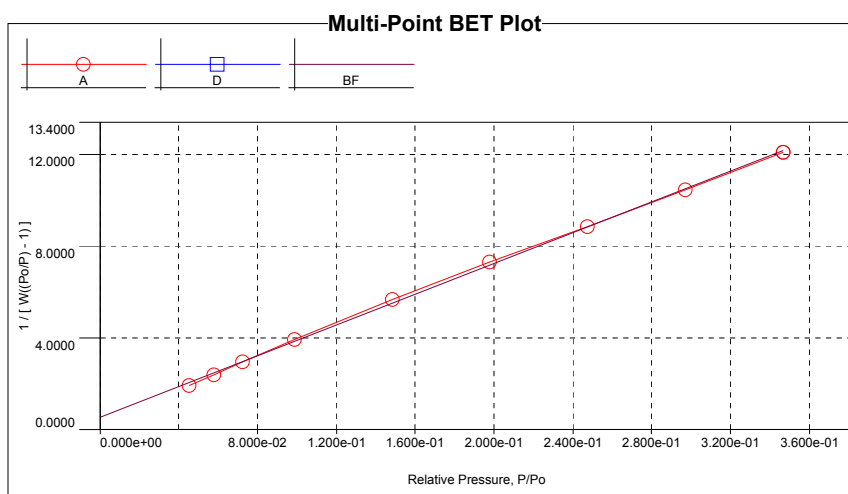
Analysis
Operator:GAMA
Sample ID: TiO2_28jan

Date:2016/04/07
Filename:

Report
Operator:GAMA
C:\QCdata\Physisorb\TiO2_28jan_A_20160407_1.qps

Date:4/7/2016

Multi-Point BET					
Relative Pressure	Volume @ STP	$1 / [W((Po/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
4.53780e-02	19.7502	1.9257e+00	1.97852e-01	27.0028	7.3085e+00
5.77440e-02	20.4499	2.3977e+00	2.47268e-01	29.7140	8.8454e+00
7.24470e-02	21.1670	2.9524e+00	2.97057e-01	32.3405	1.0455e+01
9.87110e-02	22.2602	3.9366e+00	3.46719e-01	35.1004	1.2098e+01
1.48289e-01	24.5563	5.6729e+00			



MBET summary	
Slope =	33.581
Intercept =	5.373e-01
Correlation coefficient, r =	0.999624
C constant =	63.504
Surface Area =	102.071 m ² /g

Figura B.1. Relatório de dados da análise B.E.T. da amostra TiO₂.

Analysis
Operator: GAMA
Sample ID: Jorge moo3

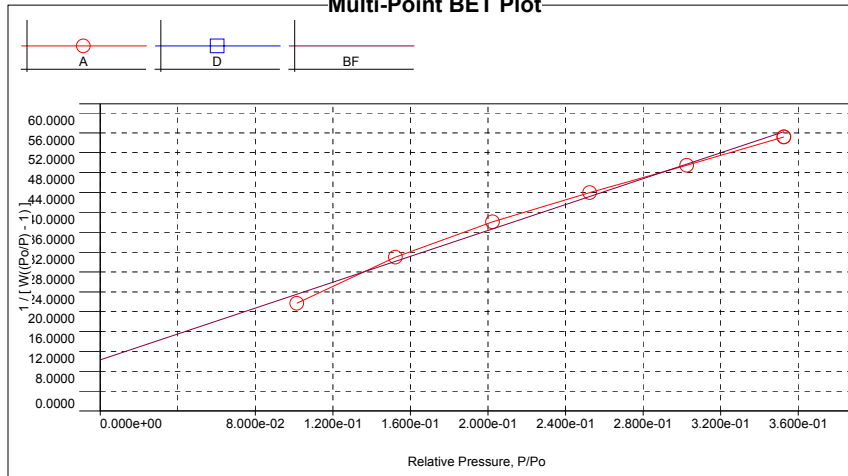
Date: 2016/05/31
Filename:

Report
Operator: GAMA
Date: 6/2/2016
C:\QCdata\Physisorb\MoO3_A_20160531_1.qps

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
1.01400e-01	4.1615	2.1696e+01	2.52455e-01	6.1433	4.3984e+01
1.52107e-01	4.6319	3.0989e+01	3.02407e-01	7.0121	4.9464e+01
2.02405e-01	5.3267	3.8118e+01	3.52444e-01	7.8906	5.5189e+01

Multi-Point BET Plot



MBET summary

Slope =	130.297
Intercept =	1.030e+01
Correlation coefficient, r =	0.994765
C constant =	13.647
Surface Area =	24.769 m ² /g

Figura B.2. Relatório de dados da análise B.E.T. da amostra MoO₃.

Analysis
Operator: GAMA
Sample ID: MoO2

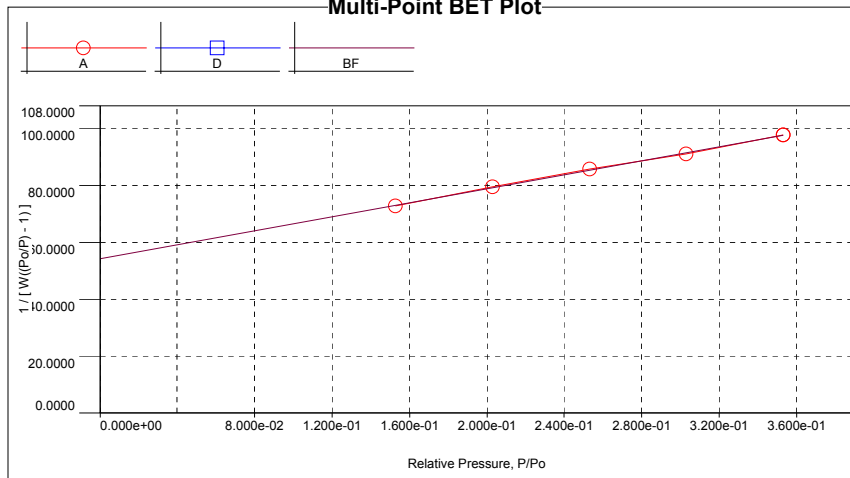
Date: 2016/09/30
Filename:

Report
Operator: GAMA
Date: 10/3/2016
C:\QCdata\Physisorb\MoO2_A_20160930_1.qps

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
1.52742e-01	1.9815	7.2794e+01	3.02852e-01	3.8152	9.1105e+01
2.02800e-01	2.5602	7.9503e+01	3.52910e-01	4.4645	9.7740e+01
2.52886e-01	3.1555	8.5827e+01			

Multi-Point BET Plot



MBET summary

Slope =	122.896
Intercept =	5.432e+01
Correlation coefficient, r =	0.999298
C constant =	3.262
Surface Area =	19.651 m ² /g

Figura B.3. Relatório de dados da análise B.E.T. da amostra MoO₂.

Analysis
Operator: GAMA
Sample ID: PTM36set

Date: 2016/09/06
Filename:

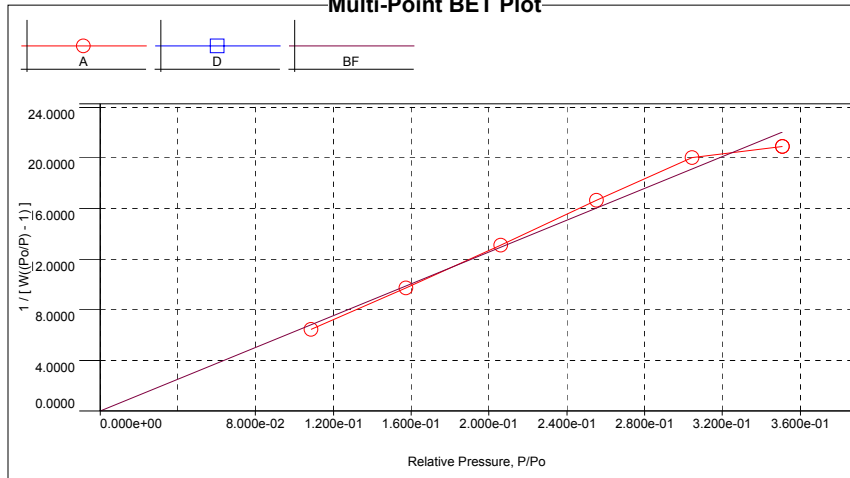
Report
Operator: GAMA
C:\QCdata\Physisorb\PTM3_A_20160906_1.qps

Date: 9/6/2016

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
1.08395e-01	15.0974	6.4430e+00	2.55272e-01	16.4715	1.6650e+01
1.57168e-01	15.3496	9.7202e+00	3.04299e-01	17.4771	2.0024e+01
2.06125e-01	15.8464	1.3110e+01	3.50940e-01	20.6931	2.0906e+01

Multi-Point BET Plot



MBET summary

Slope =	62.747
Intercept =	2.074e-02
Correlation coefficient, r =	0.991873
C constant =	3025.810
Surface Area =	55.482 m ² /g

Figura B.4. Relatório de dados da análise B.E.T. da amostra PTM3.

Analysis
Operator:GAMA
Sample ID: prec+MoO2

Date:2016/04/13
Filename:

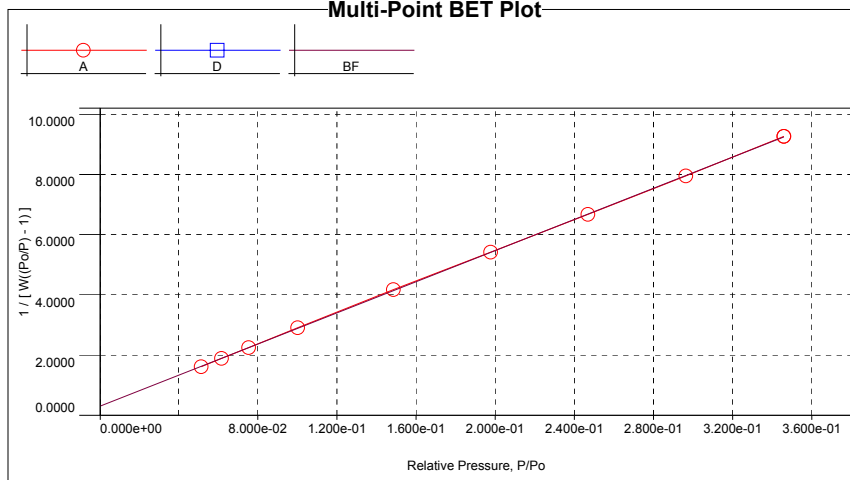
Report
Operator:GAMA
C:\QCdata\Physisorb\precMo_A_20160413_1.qps

Date:4/13/2016

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.14270e-02	26.8836	1.6136e+00	1.97443e-01	36.2817	5.4254e+00
6.15770e-02	27.7966	1.8888e+00	2.46703e-01	39.2702	6.6726e+00
7.50650e-02	28.8492	2.2508e+00	2.96125e-01	42.3573	7.9470e+00
9.99180e-02	30.4601	2.9160e+00	3.45569e-01	45.5938	9.2665e+00
1.48416e-01	33.3774	4.1778e+00			

Multi-Point BET Plot



MBET summary

Slope =	25.884
Intercept =	3.062e-01
Correlation coefficient, r =	0.999973
C constant =	85.532
Surface Area =	132.968 m ² /g

Figura B.5. Relatório de dados da análise B.E.T. da amostra PTM2.

Analysis
Operator:GAMA
Sample ID: Jorge TiO₂/Mo₃

Date:2016/06/02
Filename:

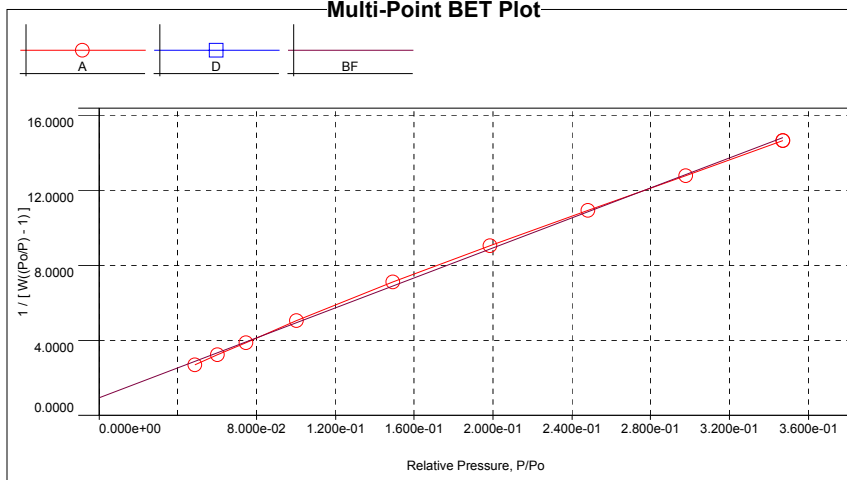
Report
Operator:GAMA
C:\QCdata\Physisorb\TM3_A_20160602_1.qps

Date:6/2/2016

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.87100e-02	15.1870	2.6976e+00	1.98622e-01	21.8742	9.0658e+00
6.00880e-02	15.7940	3.2386e+00	2.48107e-01	24.1268	1.0943e+01
7.45500e-02	16.5847	3.8863e+00	2.97622e-01	26.4763	1.2805e+01
1.00151e-01	17.6114	5.0564e+00	3.47185e-01	29.0157	1.4665e+01
1.49234e-01	19.7103	7.1206e+00			

Multi-Point BET Plot



MBET summary

Slope =	40.037
Intercept =	9.391e-01
Correlation coefficient, r =	0.999441
C constant =	43.634
Surface Area =	84.989 m ² /g

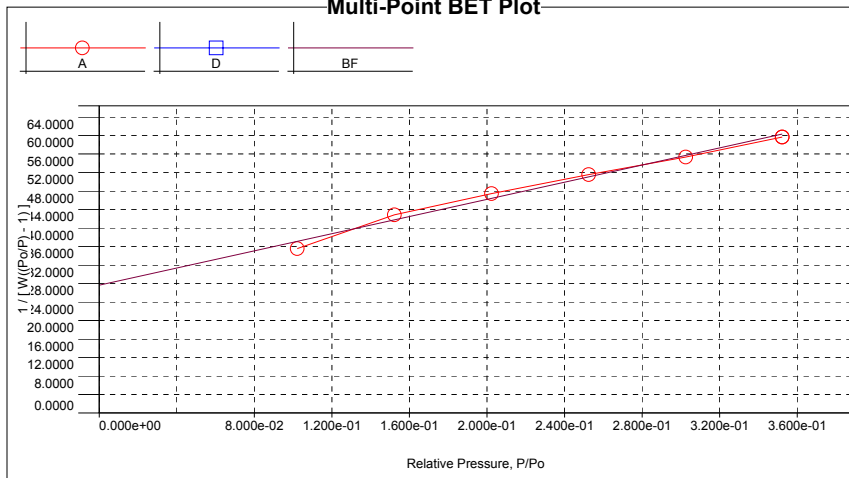
Figura B.6. Relatório de dados da análise B.E.T. da amostra TM3.

Analysis
Operator:GAMA Date:2016/05/20 Report
Sample ID: TM2 JDiniz Filename: C:\QCdata\Physisorb\TM2_A_20160520_1.qps Operator:GAMA Date:5/20/2016

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
1.02296e-01	2.5652	3.5543e+01	2.52342e-01	5.2390	5.1545e+01
1.52396e-01	3.3582	4.2837e+01	3.02280e-01	6.2610	5.5365e+01
2.02369e-01	4.2782	4.7450e+01	3.52183e-01	7.2941	5.9634e+01

Multi-Point BET Plot



MBET summary

Slope =	92.704
Intercept =	2.766e+01
Correlation coefficient, r =	0.992732
C constant =	4.352
Surface Area =	28.934 m ² /g

Figura B.7. Relatório de dados da análise B.E.T. da amostra TM2.