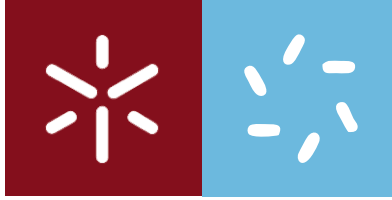


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Ricardo Jorge Cunha Fernandes

**"Fotodegradação de efluentes utilizando nanopartículas compostas de ferrite de zinco ou zinco/cálcio e prata com coberturas de surfactante"**





**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Ricardo Jorge Cunha Fernandes

**«Fotodegradação de efluentes utilizando nanopartículas compósitas de ferrite de zinco ou zinco/cálcio e prata com coberturas de surfactante»**

Tese de Mestrado

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente,  
Ramo Energia

Trabalho efetuado sob a orientação do

**Professor Doutor Paulo José Gomes Coutinho**

e da

**Professora Doutora Elisabete Maria dos Santos  
Castanheira Coutinho**

# Declaração

Nome: Ricardo Jorge Cunha Fernandes

Cartão de cidadão:

Endereço Eletrónico: rica45fernandes@gmail.com

Contacto telefónico: 00351 916365701

Título da dissertação de mestrado: “Fotodegradação de efluentes utilizando nanopartículas compósitas de ferrite de zinco ou zinco/cálcio e prata com coberturas de surfactante”.

Orientadores: Professor Doutor Paulo José Gomes Coutinho

Professora Doutora Elisabete Maria dos Santos Castanheira Coutinho

Designação do mestrado: Ciências e Tecnologias do Ambiente, Ramo Energia

Ano de conclusão: 2018

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, 31/10/2018

Assinatura: \_\_\_\_\_

## Agradecimentos

Na reta final desta etapa da minha vida académica, gostaria de agradecer às várias pessoas que foram importantes ao longo deste projeto.

Em primeiro lugar, aos meus orientadores, Doutor Paulo Coutinho e à Doutora Elisabete Castanheira Coutinho, pela disponibilidade e apoio incondicional ao longo do projeto, e por me darem a oportunidade de desenvolver um projeto que sempre me fascinou.

À Doutora Rita Rodrigues, por todo o apoio concedido e conhecimento partilhado. Obrigado por tudo.

Um especial obrigado aos meus colegas e amigos do projeto MAG2Clean, Carlos e Lúcia, e também às colegas e amigas Doutora Rita, Daniela e Beatriz, por todo o tempo passado juntos e por grandes experiências ao longo deste trajeto. Um obrigado muito especial.

À Irina por todo o tempo que passamos juntos e por todas as experiências e trocas de ideias. Ao João e Maria um muito obrigado também.

Aos meus pais, irmã, avós e restante família, por me terem proporcionado esta etapa, bem como todos os valores transmitidos.

À Catarina pelo constante incentivo dado ao longo deste projeto. Aos meus amigos Dias, Patrícia, Toninho, Ruben, Eduardo, Passos, Leonor, Nuno, Juliana, António, Diogo, Carol, João, N. Ricardo, Ana Costa, Cláudia, Queirós, Mafalda, Ana Filipa e Marina, entre outros, que me apoiaram sempre em todos os momentos. Muito Obrigado.



## **Fotodegradação de efluentes utilizando nanopartículas compósitas de ferrite de zinco ou zinco/cálcio e prata com cobertura de surfactante**

### Resumo

A água é indispensável a todos os seres vivos. É um recurso não renovável, sendo necessária uma utilização cuidadosa. Com o crescimento populacional e o conseqüente aumento da industrialização, os níveis de poluição nos recursos hídricos aumentaram drasticamente. O setor têxtil aparece como um dos mais poluentes em Portugal.

Neste projeto foram desenvolvidos novos fotocatalisadores à base de nanopartículas compósitas de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e de ferrite de zinco/cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) e prata (Ag). No final, as nanopartículas foram cobertas com um surfactante à superfície. As partículas foram preparadas pelo método de coprecipitação em refluxo e caracterizadas por difração de raios-X (XRD). As nanopartículas apresentam propriedades magnéticas, o que é importante para a sua aplicação. A atividade fotocatalítica das nanopartículas compósitas preparadas foi avaliada através de testes de irradiação numa montagem *home-made*. As soluções foram irradiadas com uma lâmpada de arco de Xénon, na região de luz visível. Utilizaram-se soluções de um poluente modelo (corante Rodamina B), de corantes industriais fornecidos por uma empresa de tinturaria têxtil (“RED”, “YELLOW” e “BLUE”) e de um pesticida modelo (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). A atividade fotocatalítica observada é muito elevada, degradando a rodamina B e os corantes industriais rapidamente. Porém, os primeiros resultados obtidos para degradação do pesticida modelo ácido 2,4-diclorofenoxiacético não são muito promissores, não se tendo conseguido uma grande percentagem de degradação do poluente.

Foi possível a funcionalização das nanopartículas com uma camada de surfactante à superfície. A atividade fotocatalítica das nanopartículas cobertas é muito promissora, aumentando a percentagem de degradação em relação às anteriores.

Em resumo, foi atingido o objetivo de desenvolver nanopartículas que aliem as propriedades magnéticas (para sua remoção dos efluentes tratados e posterior reutilização) a uma atividade fotocatalítica elevada na presença de luz visível.





## **Photodegradation of effluents using composite nanoparticles of zinc and zinc/calcium ferrite and silver with surfactant coatings**

### **Abstract**

Water is essential for all living beings. It is a non-renewable resource, so we need to use it carefully. With the population growth and the consequent increase in industrialization, pollution levels in water resources have grown drastically. The textile sector appears as one of the most polluting in Portugal.

In this project, new photocatalysts based on composite nanoparticles of zinc ferrite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) and of zinc/calcium ferrite ( $\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) and silver (Ag) were developed. At the end, the nanoparticles were covered with a surfactant on the surface. The particles were prepared by the coprecipitation method in reflux and characterized by X-ray diffraction (XRD). The nanoparticles have magnetic properties, which is vital for their application. The photocatalytic activity of the prepared composite nanoparticles was assessed through irradiation tests in a home-made montage. The solutions were irradiated by a Xenon arc lamp, in visible spectre. Solutions of a model pollutant (Rhodamine B), industrial dyes supplied by a textile dye company ("RED", "YELLOW" and "BLUE") and a model pesticide (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) were used. The observed photocatalytic activity is very good, degrading rhodamine B and industrial dyes rapidly. However, the first results obtained of the pesticide model 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation, are not very promising, given we did not obtain a large percentage of pollutant degradation.

The functionalization of nanoparticles with a layer of surfactant was successful, With a great photocatalytic activity, increasing the percentage of degradation comparatively with other systems.

In summary, the objective was to ally the optimized magnetic properties (in order to remove the nanosystems of the treated effluents and subsequent reuse of the synthesized nanoparticles to a high photocatalytic activity in the presence of visible light.



# Conteúdo

Agradecimentos.....	III
Resumo.....	V
Abstract.....	VII
Índice de figuras.....	XIII
Índice de tabelas.....	XVII
Capítulo 1- Introdução.....	1
1.1.A nanotecnologia.....	1
1.2. O problema da poluição da água.....	2
1.3. O papel da nanotecnologia na degradação de poluente.....	5
1.3.1Dióxido de Titânio.....	5
1.4. Nanopartículas Magnéticas.....	7
1.4.1. Ferrite de Zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e ferrite mista de Zinco e Cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ).....	8
1.4.2. Nanopartículas de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e ferrite de zinco e cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) cobertas com clusters de prata (Ag).....	10
1.5. Cobertura de surfactante em nanopartículas de $Ag@ZnFe_2O_4$ e $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ .....	12
1.6. Corante Rodamina B e corantes industriais.....	15
1.7. Pesticidas.....	17
1.8. Referências bibliográficas do Capítulo 1.....	20
Capítulo 2- Técnicas de análise e caracterização.....	27
2.1. Radiação eletromagnética.....	27
2.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível.....	29
2.3. Lei de Lambert-Beer.....	32
2.4. Espetofotômetro.....	35
2.5. Difração de Raios-X (XRD).....	36
2.6. Montagem de irradiação.....	38

2.7. Referências bibliográficas do capítulo 2.....	39
Capítulo 3 – Procedimento experimental.....	41
3.1. Síntese de nanopartículas de ferrite de zinco e ferrites mistas de zinco e cálcio....	41
3.2. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e ferrites mistas ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ).....	44
3.3. Síntese de nanopartículas de ferrite de zinco e ferrites mista de zinco e cálcio cobertas com prata.....	46
3.4. Atividade fotocatalítica das nanopartículas compósitas de ferrite de zinco e prata e ferrites mistas de zinco/cálcio e prata.....	47
3.5. Cobertura das nanopartículas com surfactante.....	50
3.6. Ensaio de fotodegradação das nanopartículas cobertas com surfactante.....	52
3.7. Referências bibliográficas do Capítulo 3.....	54
Capítulo 4 - Resultados e discussão.....	57
4.1. Difração Raios-X.....	57
4.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível nos corantes e pesticidas utilizados.....	60
4.3. Propriedades magnéticas.....	63
4.4. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas em rodamina B.....	66
4.4.1. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e ferrite mista de zinco/cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) em rodamina B.....	68
4.4.2. Estudo fotocatalítico das nanopartículas de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e Ferrite mista de zinco/cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) cobertas com prata em rodamina B.....	71
4.5. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de ferrite Mista cobertas com prata ( $Ag@ Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) em corantes industriais.....	80
4.6. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de Ferrite Mista coberta com clusters de prata ( $Ag@ Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) numa solução 80mg/L de pesticida.....	84

4.7. Funcionalização da superfície das nanopartículas de ferrite Mista cobertas com clusters de prata ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) com surfactantes em rodamina B.....	86
4.8. Referências bibliográficas do Capítulo 4.....	92
Capítulo 5 - Conclusões e perspectivas futuras.....	95



## Índice de figuras

Figura 1.1. - Os diversos campos de aplicação da nanotecnologia.....	2
Figura 1.2. - Processos de tingimento na indústria têxtil, e respetivas perdas durante os processos.....	3
Figura 1.3. - Valores do Plano nacional de fiscalização e inspeção ambiental.....	4
Figura 1.4. - Mecanismos do $TiO_2$ . Adaptado de [14].....	6
Figura 1.5. - Processo de fotodegradação utilizando nanopartículas magnética, com recuperação no final do processo.....	8
Figura 1.6. - Ferrites e cobertura com prata (Ag).....	10
Figura 1.7. - Efeito do metal nobre no processo fotocatalítico. Adaptado de [26].....	12
Figura 1.8. - Esquema da cobertura por parte dos surfactantes.....	13
Figura 1.9. - Estrutura química do Ácido Láurico, surfactante utilizado para cobertura das nanopartículas magnéticas.....	14
Figura 1.10. - Estrutura química da Rodamina B. Retirado de [48].....	16
Figura 1.11. - Corantes industriais utilizados. Da esquerda para a direita: "RED", "YELLOW" e "BLUE", respetivamente.....	17
Figura 1.12. Corantes industriais utilizados. Da esquerda para a direita: "RED", "YELLOW" e "BLUE", respetivamente.....	18
Figura 2.1. - Espectro eletromagnético, Adaptado de [3].....	28
Figura 2.2. - Transições eletrónicas. Adaptado de [6].....	30
Figura 2.3. - : Transições eletrónicas entre orbitais moleculares. Adaptado de [3].....	31
Figura 2.4. - Transições que ocorrem com sucesso na absorção de comprimento de onda UV-Visível (Adaptado de [3]).....	32
Figura 2.5. - Feixe de luz a atravessar uma solução. Parâmetros correspondentes à Lei de Lambert-Beer. [14].....	33
Figura 2.6. - Esquema dos componentes de um espectrofotómetro utilizado no decorrer deste projeto.....	35

Figura 2.7. - Princípio de difração de raios X (Adaptado de [12]).....	36
Figura 2.8. - Montagem de irradiação.....	38
Figura 3.1. - Esquema do processo de coprecipitação por refluxo.....	43
Figura 3.2. - Sequência de amostras retiradas no ensaio (ao fim de 30 minutos no escuro).....	45
Figura 3.3. - Sequência de preparação das nanopartículas cobertas com prata (Ag).....	47
Figura 3.4. - Equipamento montado para os ensaios de irradiação.....	49
Figura 3.5. - Preparação da reação com CDI em banho de ultrassons para a síntese de nanopartículas cobertas com surfactantes.....	51
Figura 3.6. - Esquema do processo de fotodegradação de um corante utilizando nanopartículas cobertas com surfactante.....	53
Figura 4.1. - Difratoograma de XRD obtidos para a ferrite mista ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ).....	57
Figura 4.2. - Difratoograma de XRD obtidos para a ferrite mista com prata (sem calcinação) ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ).....	58
Figura 4.3. - Difratoograma de XRD obtido para a ferrite mista com prata (com calcinação) ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_{44}$ ).....	58
Figura 4.4. - Espectro de absorção de duas concentrações de rodamina B (Rhb 20 e Rhb 40)...	61
Figura 4.5. - Espectro de absorção dos corantes industriais "RED", "YELLOW" e "BLUE".....	62
Figura 4.6. - Espectro de absorção do pesticida (ácido 2,4-diclorofenoxiacético).....	63
Figura 4.7. - Nanopartículas calcinadas na ausência do campo magnético externo.....	64
Figura 4.8. - Nanopartículas magnéticas na presença do campo magnético externo.....	64
Figura 4.9. - Nanopartículas magnéticas na presença do campo magnético externo (2).....	65
Figura 4.10. - Nanopartículas magnéticas numa solução de rodamina B na presença de um campo magnético externos.....	65
Figura 4.11. - Espectro de absorção da rodamina B, sem nanopartículas, ao longo do tempo (120 min).....	66
Figura 4.12. - Percentagem de degradação de rodamina B, sem nanopartículas, ao longo do tempo (120 min).....	67
Figura 4.13. - : Espectro de absorção de rodamina B (10mg/L), com 2.4 mg de Ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ). .....	68



Figura 4.14. - Espectro de absorção de rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) durante 120 min.....	70
Figura 4.15. - Percentagem de degradação da rodamina B (40mg/L), com 6 mg ferrite mista ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) durante 120 minutos.....	70
Figura 4.16. - Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@ZnFe_2O_4$ ), durante 120 minutos.....	72
Figura 4.17. - Percentagem de degradação da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@ZnFe_2O_4$ ), durante 120 minutos.....	72
Figura 4.18. - Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ), durante 120 minutos.....	73
Figura 4.19. - Percentagem de degradação da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ), durante 120 minutos.....	73
Figura 4.20. - Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 9 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ), durante 120 minutos.....	75
Figura 4.21. - Espectro de absorção da rodamina b ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) – 12 miligramas em solução de 40mg/L de rodamina B.....	76
Figura 4.22. - Percentagem de degradação de rodamina B (40mg/L), com 9 mg e 12 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ), durante 120 minutos.....	76
Figura 4.23. - Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) não calcinada (amostra PC4), durante 240 minutos.....	77
Figura 4.24. – Percentagem de degradação rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) não calcinada (amostra PC4) e ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) calcinada (amostra PC5), durante 120 minutos.....	78
Figura 4.25. - Percentagem de degradação rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) não calcinada (amostra PC4), durante 240 minutos.....	79
Figura 4.26. - Percentagem de degradação dos corantes “RED”, “YELLOW” e “BLUE”, sem nanopartículas, ao longo do tempo (120 minutos).....	80
Figura 4.27. - Espectro de absorção do corante "RED" (80mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos.....	81
Figura 4.28. - Espectro de absorção do corante "YELLOW" (80mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite mista com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos.....	82

Figura 4.29. - Espectro de absorção do corante "BLUE" (80mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos.....	82
Figura 4.30. - Percentagem de degradação dos corantes industriais "RED", "YELLOW" e "BLUE" (80mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos.....	84
Figura 4.31. - Espectro de absorção do pesticida modelo ácido 2,4-diclorofenoxiacético (80mg/L), com 6 mg de ferrite mista coberta com prata ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.....	85
Figura 4.32. - Percentagem de degradação do pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (80mg/L), com 6 mg de ferrite mista coberta com prata ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.....	86
Figura 4.33. - Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite Mistas cobertas com prata e surfactante ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas, durante 120 minutos.....	87
Figura 4.34. - Percentagem de degradação da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite Mistas cobertas com prata e surfactante ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas, durante 120 minutos.....	88
Figura 4.35. - Gráfico em $\text{Ln}C$ vs Tempo para as nanopartículas 6 mg de nanopartículas de ferrite Mistas cobertas com prata e surfactante ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos, numa solução de rodamina B de concentração 40mg/L.....	89
Figura 4.36. - Espectro de absorção do pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (80mg/L), com 6 mg de ferrite mista coberta com prata e surfactante ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinada (PC5), durante 120 minutos.....	90
Figura 4.37. - Percentagem de degradação do pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (80mg/L), com 6 mg de ferrite mista coberta com prata e surfactante ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinada (PC5), durante 120 minutos.....	90

## Índice de tabelas

Tabela 3.1. - Reagentes utilizados para a síntese de nanopartículas pelo método de refluxo e respectivas quantidades, colocadas em água pura.....	42
Tabela 3.2. - Reagentes e suas quantidades utilizados na síntese de nanopartículas de ferrite de zinco e mistas cobertas de prata.....	46
Tabela 3.3. - Compostos utilizados no cobrimento das nanopartículas com o surfactante em ácido láurico.....	50
Tabela 4.1. - Percentagem das quantidades presentes da ferrite ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) e prata (Ag), presentes nas nanopartículas sintetizadas.....	59
Tabela 4.2. - Tamanho estimado das fases presentes da ferrite ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) e prata (Ag), presentes nas nanopartículas sintetizadas.....	60
Tabela 4.3. - Parâmetros do ajuste aos dados experimentais dos espectros de absorção ao longo da irradiação .....	69



# Capítulo 1 – Introdução

## 1.1. A nanotecnologia

Um dos maiores desafios atuais em relação ao tratamento de efluentes poluídos utilizando nanotecnologia é a possibilidade de utilização de luz visível, sem que haja perda de eficiência no processo de degradação ocorrido. Procuram-se, então, novos materiais semicondutores que ofereçam condições de fotodegradação na presença de luz visível, bem como alternativas para aumentar a eficiência do processo, tanto a nível da taxa de degradação, como também da componente logística para a sua possível aplicação.

O conceito de nanotecnologia era, até há bem pouco tempo, algo pouco explorado, tendo sofrido os seus maiores avanços na entrada do século XXI. Foi primeiramente abordado por Richard Feynman, conceituado físico, no ano de 1959. Nesse ano, ao apresentar a famosa palestra “There’s plenty of room at the Bottom”, a perspectiva em relação à nanotecnologia mudou completamente, servindo de base para os grandes avanços sentidos nos anos posteriores. Nessa palestra, Feynman apresentou a possibilidade de manipular a matéria a uma escala atômica, abrindo novas portas para o avanço científico nesta área, ainda pouco explorada na altura [1]. A investigação neste ramo foi sofrendo estudos mais aprofundados, tornando-se uma área apelativa para a comunidade científica, sendo alvo de várias discussões e trocas de ideias. Foi então que, no ano de 1974, o conceito “nanotecnologia” teve a sua primeira abordagem. O investigador japonês Norio Tanigushi utilizou o termo nanotecnologia para descrever os processos ocorridos em semicondutores, que ocorriam a uma escala muito diminuta, à escala do nanómetro [2]. Com a maior importância dada a esta área científica, muitas portas se abriram na investigação de novos materiais e aplicações. Com o impulso dado por estes dois investigadores (Richard Feynman e Norio Tanigushi) os desenvolvimentos na área começaram a tornar-se mais frequentes e relevantes. O desenvolvimento tecnológico ao nível das técnicas de caracterização e também o aumento de investimento direcionado ao desenvolvimento nanotecnológico, ajudaram no crescimento sentido nesta área muito promissora, podendo considerar-se uma das ciências que mais avanços obteve nos finais do século XX e século XXI [3].

À escala nanométrica, as propriedades dos materiais alteram-se, diferindo das observadas nos sistemas macroscópicos. Permitem a criação de novos sistemas, possibilitando uma série de características, que de outra forma, seriam impossíveis de atingir. Essas características, como o aumento da área superficial ou o aumento da atividade fotocatalítica, permitem que estes novos

materiais criados à escala nanométrica tenham as mais diversas aplicações [4]. Áreas como a saúde, transportes, energia, indústria agroalimentar e remediação ambiental são hoje áreas consideradas muito promissoras na aplicação de nanomateriais. A sua aplicação poderá aumentar a eficiência de certos processos, bem como a criação de alternativas aos processos já existentes. Esta diversidade de aplicações permite perceber a multidisciplinaridade que a nanotecnologia oferece nas mais diversas áreas (figura 1.1) , tendo um papel importante no desenvolvimento ecológico e, conseqüentemente, nas sociedades atuais [5].

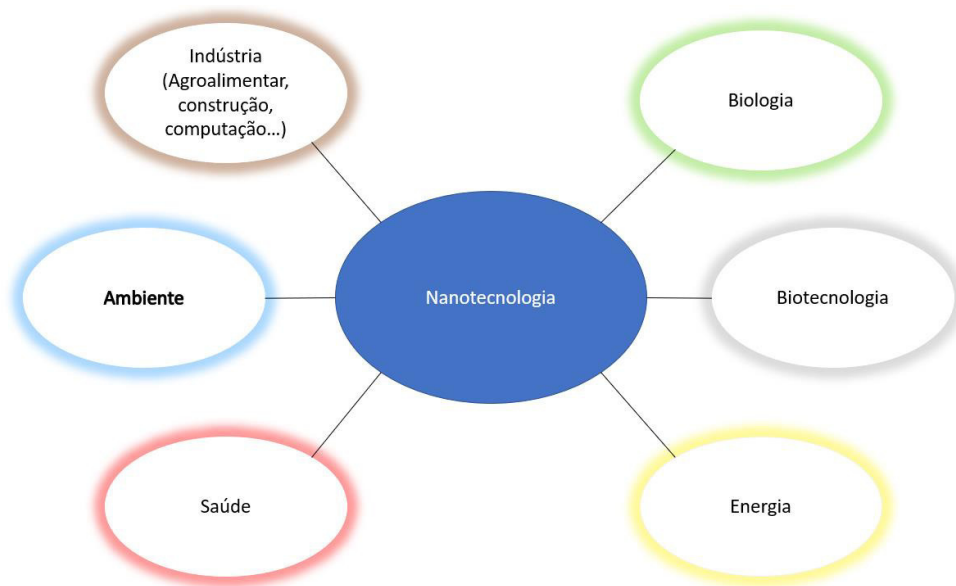


Figura 1.1 – Os diversos campos de aplicação da nanotecnologia

## 1.2. O problema da poluição da água

Uma das áreas mais promissoras da nanotecnologia é a do tratamento de água [6]. A água é um recurso indispensável para todos os seres vivos, sendo de vital importância a sua preservação. As perspetivas futuras em relação a este recurso não são animadoras. Estima-se que a diferença entre a oferta e a procura seja de 40% em 2030, segundo o “Relatório Mundial das

Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos 2016”. Esta tendência é muito influenciada pelo aumento da procura, que triplicou nos últimos 50 anos. Este aumento deve-se sobretudo ao aumento demográfico e o conseqüente aumento da industrialização. Desta forma, uma gestão cuidadosa e consciente é de vital importância para o futuro do nosso planeta.

A poluição dos recursos hídricos é hoje um dos grandes problemas ambientais, diminuindo também a percentagem de água potável disponível. Áreas residenciais, setores industriais, agricultura, entre outras, estão entre as principais fontes de contaminação [7]. A percepção pública da qualidade da água é bastante influenciada pela sua cor. Atualmente, diversos rios são alvos de descargas ilegais, mudando intensamente a cor normal da água, poluindo-a.

Um dos principais poluentes causadores desta alteração da cor são os corantes. Os corantes estão associados sobretudo à indústria das tinturarias têxteis, sendo que o seu efluente final apresenta-se poluído, caso este não seja tratado. Isto deve-se principalmente aos processos de tingimento, existindo perdas até 20% derivadas da libertação dos corantes das fibras têxteis nos processos de tingimento, como demonstra a figura 1.2. Isto causa grande impactos nos cursos de água, podendo causar fenómenos de eutrofização, alterando drasticamente os ecossistemas [8].

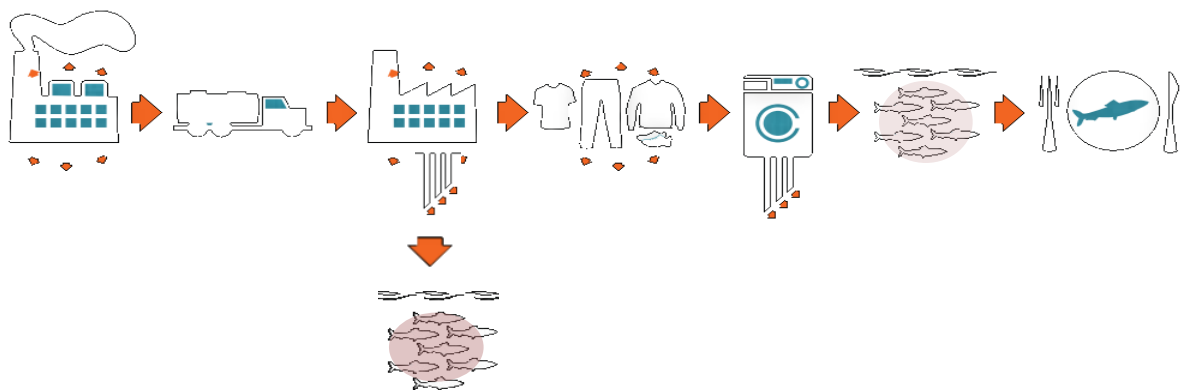


Figura 1.2 - Processos de tingimento na indústria têxtil, e respetivas perdas durante os processos

Atualmente, em Portugal, têm-se feito esforços adicionais de modo a minimizar esta situação, que se mostra como um problema recorrente nos rios. Uma das medidas passou por uma alteração mais restritiva. Segundo o Plano Nacional de Fiscalização e Inspeção Ambiental, tanto os processos de contraordenação como o montante das coimas associadas, têm tido um aumento considerável, com especial ênfase para o ano de 2017, que duplicou em relação ao ano anterior, como se comprova na figura 1.3.

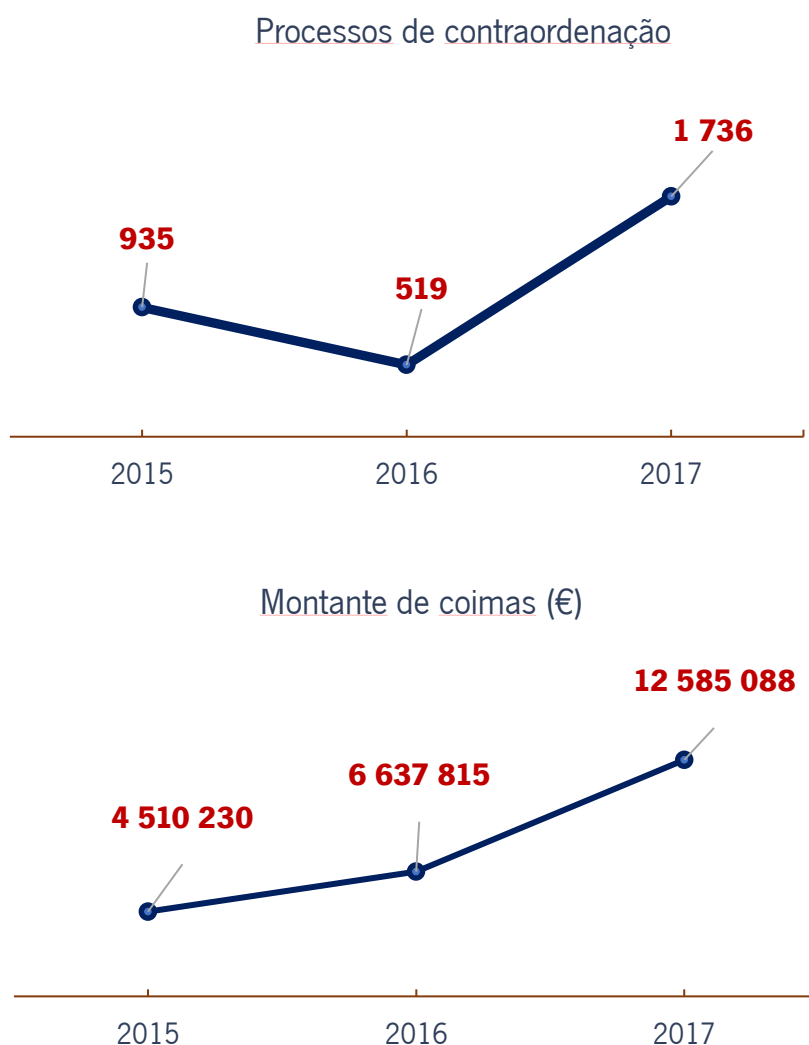


Figura 1.3 - Valores do Plano nacional de fiscalização e inspeção ambiental



## 1.3. O papel da nanotecnologia na degradação de poluentes

Existe uma grande variedade de métodos tradicionalmente utilizados para responder ao problema dos efluentes poluídos. De um ponto de vista industrial, os métodos atualmente mais utilizados são a floculação/coagulação, sendo estes também os economicamente mais viáveis. Porém, o processo é baseado na adsorção, ou seja, os poluentes passam apenas do estado líquido para o estado sólido, havendo apenas transferência de fase [9]. No final do processo, existe a formação de lamas, que irão ser posteriormente transferidas para aterros sanitários. Com isto, é necessário encontrar soluções, que passam não só por processos de destruição de poluentes mais eficientes, como também mais “amigos do Ambiente”.

Estes métodos, porém, não respondem a todas as necessidades sentidas neste setor industrial, havendo alternativas aos processos tradicionalmente utilizados. A nanotecnologia tem sido vista como uma resposta a este problema, estando em constante desenvolvimento para minimizar os danos associados a este problema.

### 1.3.1. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem sido amplamente utilizado em aplicações ambientais de degradação de poluentes [10]. É um semicondutor que absorve fótons no comprimento de onda do Ultravioleta ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), gerando pares  $e^-/h^+$  (elétrão/lacuna). Os pares  $e^-/h^+$  podem ser consumidos no processo de recombinação ou então formar radicais hidroxilo. Quanto maior a recombinação, menor irá ser a atividade fotocatalítica, tornando o processo menos eficiente. Ocorrendo a formação de espécies reativas, os compostos orgânicos poderão ser degradados. Neste processo, os pares  $e^-/h^+$  irão migrar para a superfície, formando as espécies reativas, e conseqüentemente, o poluente irá ser degradado através do processo fotooxidativo[11].

Os métodos mais tradicionais baseiam-se num processo de adsorção (por exemplo, a floculação/coagulação e carvão ativado), havendo apenas a mudança do poluente do estado líquido para o estado sólido, não havendo destruição do mesmo [12]. O mecanismo de degradação com dióxido de titânio (figura 1.4), por sua vez, baseia-se na destruição química dos poluentes. Isso é possível devido à formação de radicais  $\bullet\text{OH}$ , permitindo atacar a maior parte das moléculas

orgânicas. É, então, uma das possíveis soluções para os problemas que os métodos tradicionais não conseguem resolver, evitando um produto final nocivo para o ambiente, como as lamas (produto da floculação e coagulação) [13].

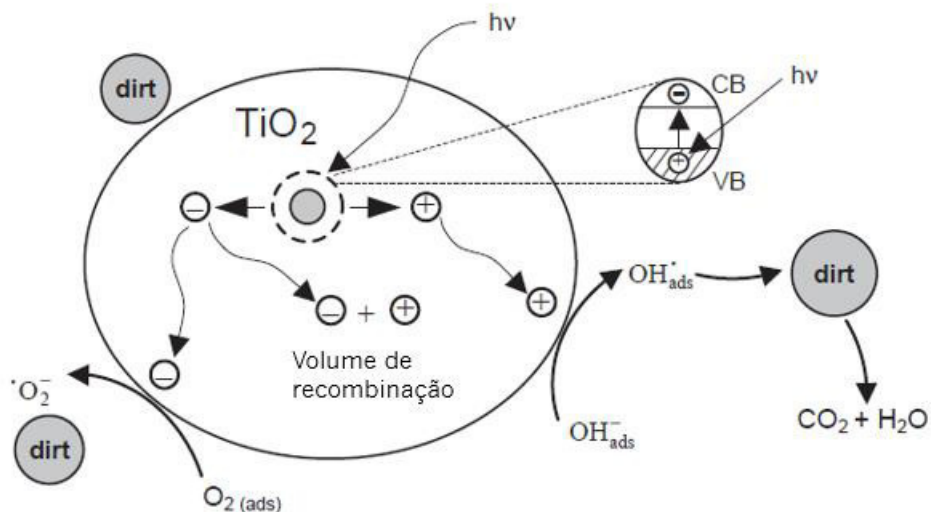


Figura 1.4 - Mecanismos do TiO<sub>2</sub>. Adaptado [49]

Porém, a utilização direta do dióxido de titânio é bastante limitada devido ao seu hiato de alta energia (3.2 eV, 380 nm), o que impede uma absorção eficiente da luz visível. Devido a esta condicionante, o processo apenas ocorre eficientemente na presença de luz ultravioleta (UV). Uma vez que é necessária luz na gama UV, os preços associados ao processo são menos convidativos, em comparação com a possível utilização de luz visível (o aproveitamento da luz solar, bem como a emissão por fontes artificiais de luz visível, é bastante mais económico). O seu estatuto está também a ser revisto, sendo que o dióxido de titânio pode constituir um perigo para a própria saúde pública [14][15]. Por apenas haver atividade neste comprimento de onda, o interesse na sua aplicação diminuiu. Porém, têm-se desenvolvido variados estudos com o objetivo de aliar o baixo custo do dióxido de titânio, envolvendo a sua dopagem com metais de transição.

## 1.4. Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas são hoje objeto de muitos estudos, tendo um largo leque de aplicações. As suas propriedades únicas permitem a sua aplicação nas mais diversas áreas científicas, desde aplicações terapêuticas até aplicações ambientais, tais como o tratamento de efluentes poluídos [16][17].

No ramo ambiental, mais concretamente no tratamento de efluentes, as propriedades magnéticas das nanopartículas são de grande importância. Do ponto de vista económico, permitem a recuperação e a reutilização das nanopartículas utilizadas, sendo importante a recuperação das nanopartículas utilizadas no final do processo, não deixando no sistema substâncias possivelmente nocivas.

A classificação dos materiais quanto ao seu magnetismo irá depender da sua resposta à presença de um campo magnético externo. Estes podem ser diamagnéticos, ferromagnéticos ou paramagnéticos [18][19][20]. Os materiais diamagnéticos, na presença de um campo magnético externo, repelem-se ligeiramente. Todos os materiais não magnéticos apresentam este comportamento. Por sua vez, os materiais ferromagnéticos apresentam magnetismo mesmo sem a presença de um campo magnético externo, havendo agregação, por exemplo, o que vai diminuir a dispersão do material em meios aquosos. Os materiais paramagnéticos apresentam características únicas em relação aos restantes, uma vez que apenas apresentam magnetismo na presença de um campo magnético externo.

No trabalho desenvolvido, será de vital importância as nanopartículas apresentarem propriedades paramagnéticas. Numa curva de magnetização vs campo magnético aplicado, um material paramagnético, apresentará uma baixa magnetização remanescente e baixa coercividade. Uma das propriedades exclusivas das nanopartículas, que tem um grande interesse tanto a nível da investigação como da possibilidade de a aplicar, é o superparamagnetismo. Esta propriedade única depende diretamente da anisotropia magnética, ou seja, os momentos magnéticos alinham-se na direção de um eixo, sendo essa direção energeticamente mais favorável para haver magnetização espontânea, neste caso com das nanopartículas [21].

A possibilidade de utilizar nanopartículas com estas propriedades magnéticas permite, no caso estudado, a recuperação destas no fim do processo, como demonstra a figura 1.5. Utilizando um campo magnético externo, as nanopartículas deslocam-se na direção do mesmo (dependendo

da anisotropia magnética), permitindo que as nanopartículas sejam retiradas do sistema, e sem que durante o processo de fotodegradação haja agregação, o que iria diminuir a área abrangida pelas partículas.

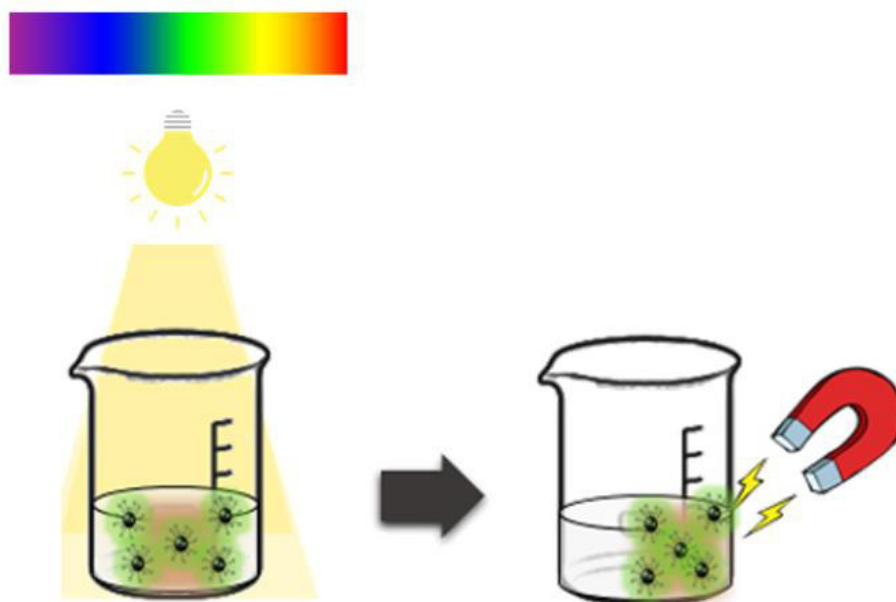


Figura 1.5 - Processo de fotodegradação utilizando nanopartículas magnética, com recuperação no final do processo

#### 1.4.1 Ferrite de Zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e ferrite mista de Zinco e Cálcio ( $\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )

As ferrites têm despertado muito interesse ao longo dos últimos anos. São quimicamente estáveis, possuindo ainda propriedades magnéticas e mecânicas interessantes. São também economicamente viáveis, o que é fulcral para a sua possível aplicação. Têm uma vasta gama de aplicações, tanto em setores como a saúde e setores industriais, como na eletrônica e mecânica.

Apresentam uma estrutura  $MFe_2O_4$  ( $M^{2+}[Fe^{2+}]O_4$ ), sendo que o local M é preenchido por cátions metálicos de Zn, Ca, Ni, Co, Au, entre outros [22].

A ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) é a base deste estudo. Foi recentemente reportada a atividade fotooxidativa de partículas de ferrite de zinco usando radiação visível na degradação de um corante modelo, a Rodamina B [23]. Porém, a sua utilização direta é bastante limitada pelo baixo valor de energia potencial da banda de valência, bem como as fracas propriedades fotoelétricas, impedindo que se atinjam níveis elevados de eficiência no processo fotocatalítico, como nas ferrites no geral.

Este fotocatalisador é termicamente e quimicamente estável, o que facilita o trabalho e a sua otimização, alargando o leque de possíveis aplicações. No entanto, apresenta uma baixa eficiência de separação de elétrons/lacunas, o que faz com que a atividade fotocatalítica seja muito mais baixa comparada com o dióxido de titânio [24]. Esta grande desvantagem, obriga ao desenvolvimento de estratégias acrescidas de modificação. Estas ferrites têm sido objeto de muitos estudos, nomeadamente na área ambiental, pois conseguem ter atividade fotocatalítica na presença de luz visível. Isto deve-se ao baixo *bandgap* (1.9 eV) e também por serem estáveis do ponto de vista fotoquímico, permitindo assim operar num processo mais rentável e economicamente mais vantajoso [23]. A ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) apresenta propriedades bastante interessantes; porém, é ainda prematuro considerar-se uma possível aplicação da mesma como um fotocatalisador eficiente para fotodegradação de poluentes.

A adição de cálcio na estrutura da ferrite, ou seja, diminuindo a percentagem de zinco e substituindo essa proporção por cálcio, irá permitir que a ferrite continue estável, apresentando uma maior biocompatibilidade, bem como melhores propriedades magnéticas melhores [25]. Comparada com as outras ferrites (como, por exemplo, a  $ZnFe_2O_4$  ou  $NiFe_2O_4$ ), a ferrite mista de zinco e cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) apresenta duas vantagens. Com a presença de  $Ca^{2+}$ , a ferrite torna-se mais biocompatível e ecológica. Outra vantagem são as suas propriedades de saturação magnética com valores mais baixos, que, comparadas com as outras ferrites, permitem diminuir a agregação das partículas bem como aumentar e acelerar a sua dispersão no meio aquoso [25]. Assim, apresenta uma grande vantagem na sua utilização, porque permite um maior contacto direto com o poluente (por estar mais dispersa no meio aquoso).

## 1.4.2. Nanopartículas de ferrite de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e ferrite de zinco e cálcio ( $\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) cobertas com clusters de prata (Ag)

As ferrites apresentam propriedades que têm suscitado grande interesse na sua utilização para as mais diversas aplicações. Neste trabalho desenvolveram-se fotocatalisadores baseados em ferrites de zinco e zinco/cálcio, devido às razões apresentadas anteriormente, [13][14]. Assim, tenta-se evitar o dióxido de titânio, obtendo, ao mesmo tempo, taxas de degradação elevadas e passar a utilizar o espectro de luz visível, permitindo utilizar luz solar ou fontes artificiais de luz visível.

Foi estudada a incorporação de outros componentes nas ferrites, para se aumentar a eficiência no processo fotooxidativo, como está representado na figura 1.7.

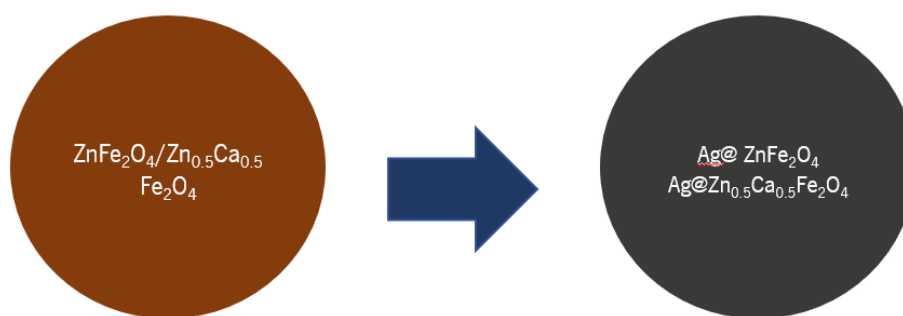


Figura 1.6 - Ferrites e cobertura com prata (Ag)

Foi demonstrado que a deposição de metais nobres na superfície das nanopartículas aumenta a taxa de separação dos elétrons/lacuna, promovendo a transferência de carga interfacial dos elétrons, e aumentando assim a atividade fotocatalítica [26][27]. Os metais nobres conferem

características diferentes às ferrites estudadas. Ao contrário do ferro e zinco, estes são mais resistentes aos processos de corrosão e oxidação, sendo de grande interesse para o desenvolvimento deste trabalho. A sua utilização na cobertura irá conferir propriedades muito mais vantajosas para o processo em estudo, aumentando consideravelmente o resultado final, ou seja, a degradação dos corantes. A adição irá ser feita de forma a cobrir os semicondutores com o metal nobre, com processo de síntese controlado e atividade fotocatalítica comprovada pelos testes de irradiação realizados.

Neste trabalho, será utilizada a prata (Ag) para a coroa das nanopartículas de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e ferrite de zinco e cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) [28]. A prata é um metal nobre, e a sua adição na estrutura das nanopartículas é extremamente promissora. Estudos realizados demonstraram a sua elevada atividade fotocatalítica [29]. A incorporação da prata na superfície das nanoferrites irá permitir uma grande melhoria nas propriedades fotocatalíticas e fotoeletroquímicas das nanopartículas estudadas, o que irá conferir uma grande melhoria na atividade fotooxidativa observada nas ferrites [30]. Uma vez que a taxa de recombinação nas ferrites é bastante elevada, reduzindo a sua atividade fotocatalítica, a presença de prata na superfície do semicondutor conduzirá a uma melhoria no processo de recombinação, ou seja, haverá uma redução da rápida recombinação dos elétrons e lacunas gerados, aumentando a formação de radicais que irão, posteriormente, reagir com as moléculas orgânicas. O metal nobre (prata) irá funcionar como aceitador de elétrons, não havendo assim a recombinação indesejada, promovendo a transferência dos elétrons para a superfície do semicondutor [31]. Como se ilustra na figura 1.8, a prata tem um papel mediador, tanto no armazenamento como no transporte dos elétrons fotogerados. O nível de Fermi, ou seja, o potencial eletroquímico dos elétrons, vai sofrer alteração, alcançando um potencial mais negativo. Esta mudança irá provocar um aumento energético no sistema, promovendo o transporte para a superfície, aumentando também a produção de radicais livres, com o conseqüente incremento da atividade fotocatalítica [26].

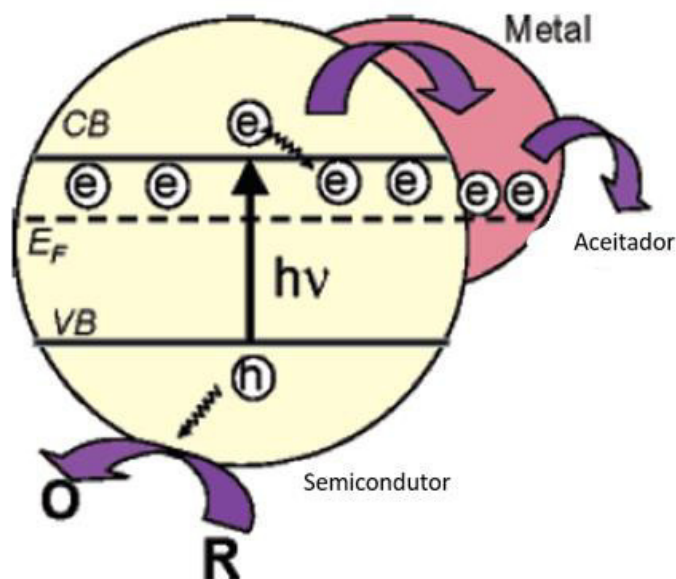


Figura 1.7 - Efeito do metal nobre no processo fotocatalítico. Adaptado de [26]

## 1.5. Cobertura de surfactante em nanopartículas de $Ag@ZnFe_2O_4$ e $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$

A fotodegradação de poluentes apresenta muitas vantagens em relação aos métodos tradicionais. Uma das principais é a completa destruição dos poluentes, tornando-os em espécies não nocivas, mineralizadas. Por outro lado, nos processos tradicionais existe a produção de subprodutos, eles próprios considerados poluentes.

No processo de fotodegradação é necessário o poluente encontrar-se próximo da superfície do semicondutor, uma vez que os grupos hidroxilo se encontram na superfície das nanopartículas [32]. Estas espécies energéticas necessitam de estar em contacto com a espécie a degradar, e para isso, é necessário ter um mecanismo que aumente a adsorção das nanopartículas estudadas. Para que seja possível, é necessário desenvolver um sistema que permita cobrir as nanopartículas estudadas, aumentando a adsorção das partículas aos poluentes, ocorrendo então o processo de fotodegradação.



Uma das grandes vantagens que este sistema oferece ao processo em si é que, mesmo que a fotodegradação não ocorra, o poluente pode ser removido do meio através da adsorção às nanopartículas. Posteriormente, a aplicação de um campo magnético externo irá permitir atrair as nanopartículas de acordo com esse campo, permitindo retirá-las do sistema com o poluente adsorvido na sua superfície.

Uma abordagem promissora para o desenvolvimento deste sistema passa pela cobertura das nanopartículas com uma camada de moléculas anfifílicas, que apresentam uma região hidrofílica e uma região hidrofóbica. Esta camada tem a finalidade de facilitar a interação de poluentes hidrofóbicos com o fotocatalisador [33].

Neste trabalho foi aplicada uma camada de um surfactante para cobrir as nanopartículas magnéticas, melhorando a capacidade de adsorção na superfície das partículas. O revestimento das nanopartículas com um surfactante irá permitir que estas se dispersem melhor no meio, garantindo ainda uma área de superfície maior para a degradação do poluente. Esta característica poderá permitir que se possa deixar de utilizar a agitação, tanto mecânica ou magnética, permitindo que a fotodegradação ocorra apenas com a adição das nanopartículas ao meio [34].

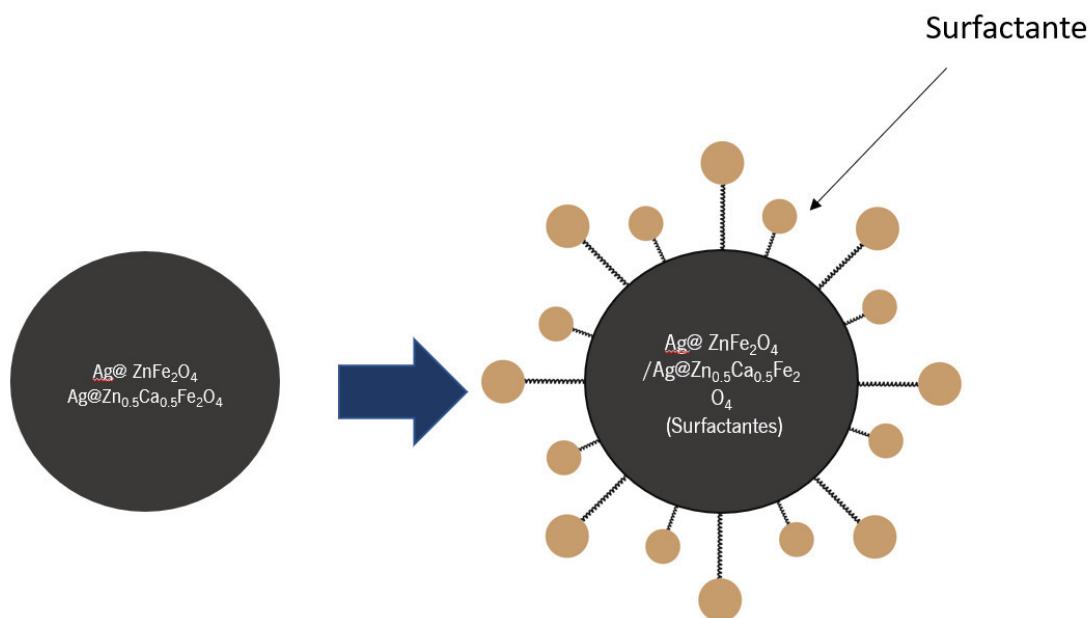


Figura 1.8 - Esquema da cobertura por parte dos surfactantes.



## 1.6. Corante Rodamina B e corantes industriais

Para testar a capacidade das nanopartículas estudadas a fotodegradar corantes, foram realizados testes de irradiação. O teste de irradiação baseia-se na utilização de uma fonte artificial de luz visível como fonte de energia necessária para que o processo de fotodegradação ocorra. É necessário também ter algo como base, um poluente modelo. Um dos mais utilizados nestes testes é a rodamina B [38].

A rodamina B é um composto químico orgânico, sendo também um corante utilizado numa grande variedade de aplicações, tal como na investigação científica. É utilizado, por exemplo, na biologia como marcador celular, podendo monitorar os transportes que ocorrem em seres vivos. É um composto bastante fácil de detetar, devido à sua fluorescência. [39][40].

Para a avaliação das taxas de degradação presentes nos testes realizados neste trabalho foi utilizada absorvância como medida quantificadora de degradação. A absorvância é a capacidade dos materiais absorverem radiação em comprimentos de onda específicos, como o visível ou ultravioleta. Os valores obtidos foram medidos num espectrofotómetro, calculando assim os valores de absorvância presentes nas amostras retiradas ao longo do tempo do teste. A medida da taxa de degradação é bastante simples de avaliar [41]. A estrutura química da rodamina B está representada na figura 1.10.

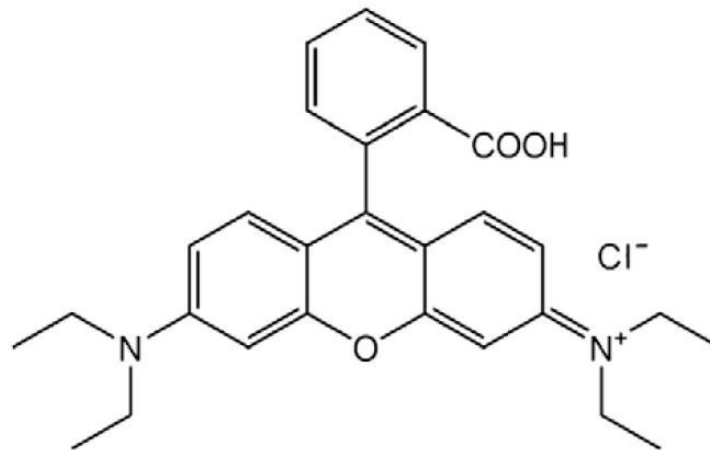


Figura 1.10 – Estrutura química da Rodamina B. Retirado de [48]

Para se melhor testar a atividade das nanopartículas utilizadas, fizeram-se testes de irradiação com corantes utilizados nos processos de tingimento das indústrias têxteis. Estes corantes são um dos principais problemas no tratamento de efluentes poluídos por parte desta indústria, devido à persistência da cor no efluente, mesmo depois do tratamento realizado [8][9]. Uma das soluções para se cumprir os requisitos da legislação é a diluição do efluente tratado em água. Isto acaba por não resolver o problema, uma vez que os corantes mantêm-se no efluente (apenas diluídos) e a quantidade de água utilizada é muito maior. Quando libertado nos recursos hídricos, isto causa um grande problema a nível ambiental, como a eutrofização.

Os corantes mais utilizados nestes processos de tingimento são os reativos azóicos. Estes corantes são compostos químicos, caracterizados por terem uma estrutura geral  $R-N=N-R'$ . Apresentam uma grande importância do ponto de vista industrial, dado que cerca de 50-70% de todos os corantes utilizados na indústria têxtil são azóicos reativos. Estes podem ser

carcinogénicos, devido à formação de anéis aromáticos tóxicos, como as arilaminas [8]. É por isso importante encontrar uma solução que destrua completamente estes corantes [42].

Neste trabalho serão utilizados três corantes, com os nomes Red (vermelho), Yellow (Amarelo) e Blue (azul), como ilustra a figura 1.11.

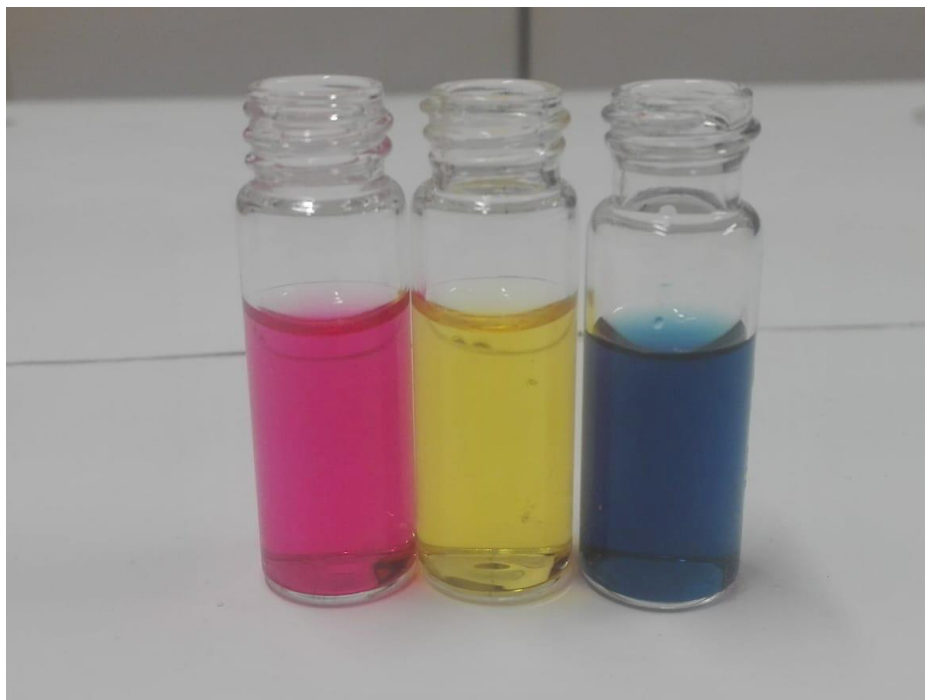


Figura 1.11: Corantes industriais utilizados. Da esquerda para a direita: "RED", "YELLOW" e "BLUE", respetivamente.

## 1.7. Pesticidas

Os pesticidas são compostos químicos orgânicos, muito utilizados na indústria agroalimentar. Têm como objetivo combater ou mitigar certos tipos de pragas, que possam ter um impacto negativo na produção agrícola. Apresentam, porém, uma grande toxicidade para os seres humanos, provocando também grandes impactos nos ecossistemas afetados.

Os pesticidas constituem, por si só, um grande problema ambiental. Uma utilização desmedida e não controlada pode causar efeitos negativos nos solos e nos recursos hídricos. Os solos sofrem desertificação, e as infiltrações poderão chegar aos lençóis freáticos, contaminando-

os. São também um grande problema para os recursos hídricos superficiais, uma vez que o efluente da indústria agroalimentar vai para os cursos de água (rios, lagos, lençóis), poluindo-os, tornando o ecossistema desregulado [43]. Isto afeta não só a saúde pública do ser humano, como também todos os seres vivos dependentes destes, como peixes e sobretudo anfíbios, estes devido à sua pele permeável.

Os pesticidas, porém, trazem também algumas vantagens. Nos últimos 50 anos, a sua utilização permitiu uma melhoria considerável na qualidade da alimentação, bem como uma resposta eficiente para o contínuo aumento populacional. Contudo, com esse aumento da produção e industrialização, também as quantidades de pesticidas utilizados aumentaram consideravelmente e, conseqüentemente, os efeitos nos organismos não-alvo aumentou também. Apenas 0.1% do pesticida utilizado ataca o alvo, causando um grande impacto noutros seres vivos e ecossistema [47]. Efeitos nefastos comprovados, como a morte de organismos aquáticos, processos reprodutivos deficientes, como nas aves, e intoxicações em humanos estão entre as principais conseqüências da utilização desmedida dos pesticidas [44]. Os seus efeitos podem não ser sentidos no imediato, devido à persistência nos ecossistemas e cursos de água. É, portanto, um grande problema ambiental, sendo necessário uma resposta à altura para pelo menos minimizar este problema recorrente do nosso dia-a-dia.

Neste trabalho foi utilizado um pesticida modelo, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético 98% [45]. É um herbicida, um dos mais utilizados em todo o mundo, sendo tóxico sobretudo para plantas. Apresenta a fórmula química  $C_8H_6Cl_2O_3$ , como demonstra a figura 1.12. Devido à sua natureza polar, ao ser absorvido pela planta vai-se acumular nos locais de crescimento das raízes, inibindo o crescimento e, por conseqüência, indo alterar o natural funcionamento da planta [46].

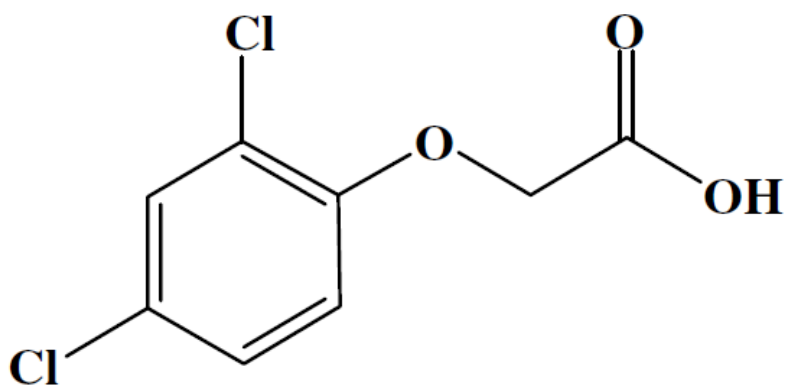


Figura 1.12: Estrutura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético 98% (retirado 45)

Os pesticidas são considerados poluentes persistentes. A inclusão da nanotecnologia no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, como os pesticidas é bastante promissora [47]. A destruição do poluente é, por si só, fulcral para resolver este problema. As nanopartículas sintetizadas, devido à sua elevada atividade fotocatalítica e capacidade de adsorção por parte da camada exterior de surfactantes, podem ser importantes passos para a resolução de um problema com grande impacto ambiental.

## 1.8. Referências bibliográficas do Capítulo 1

- [1] R. P. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom", *Engineering and Science* 23 (5) :pp. 22-36, 1960 .
- [2] N. Taniguchi "On the basic concept of nanotechnology", *Proceedings of the International Conference on Production Engineering Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering pp.* 18-23, 1974.
- [3] J. E. Hulla, S. C. Sahu, and A. W. Hayes, "Nanotechnology: History and future," *Human and Experimental Toxicology*, vol. 34, no. 12, pp. 1318–1321, 2015.
- [4] D. G. Rickerby and M. Morrison, "Nanotechnology and the environment: A European perspective," *Science and Technology Advanced Materials*, vol. 8, no. 1–2, pp. 19–24, 2007.
- [5] European Commission, "The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of Nanotechnology," *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR)* no. March, pp. 1–79, 2006.
- [6] F.H.Frimmel, R.Niessner, "Properties, Analysis and Environmental Revelance", *Nanoparticles in the Water Cycle*, 2010
- [7] D. Sushma and S. Richa, "Use of Nanoparticles in Water Treatment: A review," *International Research Journal of Environmental Sciences*, vol. 4, no. 10, pp. 103–106, 2015.
- [8] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review," *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, 2004.
- [9] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2–3, pp. 520–529, 2009.



- [10] A. Mills and S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, 1997.
- [11] S. Ikeda, Noboru Sugiyama, Bonamali Pal, Giuseppe Marc, Leonardo Palmisano, Hidenori Noguchi, Kohei Uosaki and Bunsho Ohtani, "Photocatalytic activity of transition-metal-loaded titanium ( IV ) oxide powders suspended in aqueous solutions : Correlation with electron – hole recombination kinetics," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 2, pp. 267–273, 2001.
- [12] Roberta Lourenço Ziolli e Wilson F. Jardim, "Mecanismos de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada TiO<sub>2</sub>", *Química Nova*, vol. 21, no. 3, pp. 319–325, 1998.
- [13] Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]," *Catalysis Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, 1999.
- [14] V. N. Haynes, J. E. Ward, B. J. Russell, and A. G. Agrios, "Photocatalytic effects of titanium dioxide nanoparticles on aquatic organisms—Current knowledge and suggestions for future research," *Aquatic Toxicology*, vol. 185, pp. 138–148, 2017.
- [15] Malgorzata Kurzawa-Zegota<sup>1</sup>, Vyom Sharma, Mojgan Najafzadeh, P. Dominic Reynolds, Justin P. Davies, Ritesh K. Shukla, Alok Dhawan, and Diana Anderson, "Titanium Dioxide Nanoparticles Induce DNA Damage in Peripheral Blood Lymphocytes from Polyposis coli , Colon Cancer Patients and Healthy Individuals: An Ex Vivo/In Vitro Study," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 17, no. 12, pp. 9274–9285, 2017.
- [16] M. Hofmann-Amtenbrink, B. von Rechenberg, and H. Hofmann, "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications", *Transworld Research Network*, vol. 65, no. 5, 2009.
- [17] A. H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application," *Angewandte Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–1244, 2007.
- [18] Mohd Mawardi Saari n, Yuya Tsukamoto, Toki Kusaka, Yuichi Ishihara, Kenji Sakai, Toshihiko Kiwa, Keiji Tsukada, "Effect of diamagnetic contribution of water on harmonics distribution in a dilute solution of iron oxide nanoparticles measured using high-Tc SQUID

- magnetometer," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 394, pp. 260–265, 2015.
- [19] Yuefeng Liu, Jingjie Luo, Yooleemi Shin, Simona Moldovan, Ovidiu Ersen, Anne He ´braud, Guy Schlatter<sup>1</sup>, Cuong Pham-Huu & Christian Meny, "Sampling the structure and chemical order in assemblies of ferromagnetic nanoparticles by nuclear magnetic resonance," *Nature Communications*, vol. 7, no. May, pp. 1–9, 2016.
- [20] Xavier Oudet, "Paramagnetism: An Alternative View", *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials* 98, 298-306, 1991.
- [21] M. Gharibshahian, O. Mirzaee, and M. S. Nourbakhsh, "Evaluation of superparamagnetic and biocompatible properties of mesoporous silica coated cobalt ferrite nanoparticles synthesized via microwave modified Pechini method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 425, pp. 48–56, 2017.
- [22] P. M. Prithviraj Swamy, S. Basavaraja, A. Lagashetty, N. V. Srinivas Rao, R. Nijagunappa, and A. Venkataraman, "Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles obtained by self-propagating low-temperature combustion method," *Bulletin of Material Science*, vol. 34, no. 7, pp. 1325–1330, 2012.
- [23] L. Han, X. Zhou, L. Wan, Y. Deng, and S. Zhan, "Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>nanoplates by succinic acid-assisted hydrothermal route and their photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 123–130, 2014.
- [24] X. Cao, L. Gu, X. Lan, C. Zhao, D. Yao, and W. Sheng, "Spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>nanoplates embedded with Ag clusters: Preparation, characterization, and photocatalytic application," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 106, no. 2–3, pp. 175–180, 2007.
- [25] N. H. Sulaiman, M. J. Ghazali, B. Y. Majlis, J. Yunas, and M. Razali, "Superparamagnetic calcium ferrite nanoparticles synthesized using a simple solgel method for targeted drug delivery," *Bio-medical Materials and Engineering*, vol. 26, pp. S103–S110, 2015.
- [26] V. Subramanian, E. E. Wolf, and P. V Kamat, "Catalysis with TiO<sub>2</sub> /Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration," *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, no. 15, pp. 4943–4950, 2004.

- [27] Prashant V. Kamat, "Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry B*, vol 106, pp. 7729–7744, 2002.
- [28] T. Pradeep and Anshup, "Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 24, pp. 6441–6478, 2009.
- [29] C. He, Y. Yu, and X. Hu, "Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films," *Applied Surface Science*, vol. 200, no. 1–4, pp. 2–10, 2002.
- [30] P. Cheng, W. Li, T. Zhou, Y. Jin, and M. Gu, "Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 168, no. 1–2, pp. 97–101, 2004.
- [31] P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, A. Agostiano, and D. Laub, "Photocatalytic Synthesis of Silver Nanoparticles Stabilized by TiO<sub>2</sub> Nanorods: A Semiconductor/Metal Nanocomposite in Homogeneous Nonpolar Solution," *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, no. 12, pp. 3868–3879, 2004.
- [32] C. Turchi, "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack," *Journal of Catalysis*, vol. 122, no. 1, pp. 178–192, 1990.
- [33] Milton J. Rosen, "Characteristic Features of Surfactants", *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third Edition, 1-33, 2012.
- [34] P. Pradhan, J. Giri, R. Banerjee, J. Bellare, and D. Bahadur, "Preparation and characterization of manganese ferrite-based magnetic liposomes for hyperthermia treatment of cancer," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, no. 1 SPEC. ISS., pp. 208–215, 2007.
- [35] A. R. O. Rodrigues, I. T. Gomes, B. G. Almeida, J. P. Araújo, E. M. S. Castanheira, and P. J. G. Coutinho, "Magnetic liposomes based on nickel ferrite nanoparticles for biomedical applications," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 27, pp. 18011–18021, 2015.
- [36] A. Giwa, P. O. Nkeonye, K. A. Bello, and K. A. Kolawole, "Photocatalytic Decolourization

- and Degradation of C. I. Basic Blue 41 Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles,” *Journal of Environmental Protection*, vol. 03, no. 09, pp. 1063–1069, 2012.
- [37] Wenjuan Li, Danzhen Li, Yangming Lin, Peixian Wang, Wei Chen, Xianzhi Fu, and Yu Shao., “Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO<sub>2</sub>,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 5, pp. 3552–3560, 2012.
- [38] J. F. Guo, B. Ma, A. Yin, K. Fan, and W. L. Dai, “Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of Ag-AgI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic nanoparticle under visible light irradiation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, no. 3–4, pp. 580–586, 2011.
- [39] R.F. Kubin, A.N. Fletcher, “Fluorescence Quantum Yields of Some Rhodamine,” vol. 27, pp. 455–462, 1982.
- [40] M. J. Snare, K. P. Ghiggino, and P. J. Thistlethwaite, “The Photophysics of Rhodamine B”, *Journal of Photochemistry*, vol. 18, pp. 335–346, 1982.
- [41] R. Nagaraja, N. Kottam, C. R. Girija, and B. M. Nagabhushana, “Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route,” *Powder Technology*, vol. 215–216, pp. 91–97, 2012.
- [42] M. Faouzi, P. Cañizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paza, M.A. Rodrigo, C. Saez, “Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 1, pp. 325–331, 2006.
- [43] C. Hariharan, “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 304, no. 1–2, pp. 55–61, 2006.
- [44] M. Arias-Estévez, E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara, J. C. Mejuto, and L. García-Río, “TiO<sub>2</sub>- and BaTiO<sub>3</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Selected Chloroorganic Compounds in Aqueous Medium: Correlation of Reactivity/Orientation Effects of Substituent Groups of the Pollutant Molecule on the Degradation Rate,” *Agriculture Ecosystems and Environment*, vol. 123, no. 4, pp. 247–260, 2008.
- [45] M. V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, and V. Murugesan, “Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported

TiO<sub>2</sub>," *Chemosphere*, vol. 63, no. 6, pp. 1014–1021, 2006.

- [46] Manuel Arias-Estévez, Eugenio López-Periago, Elena Martínez-Carballo, Jesús Simal-Gándara, Juan-Carlos Mejuto, Luis García-Río, "The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources", *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2007.
- [47] E. Piera, J. C. Calpe, E. Brillas, X. Domènech, and J. Peral, "2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation : TiO<sub>2</sub> / UVA / O<sub>3</sub> and Fe ( II )/ UVA / O<sub>3</sub> systems," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 27, pp. 169–177, 2000.
- [48] Bertrand Ruot, Arnaud Plassais, Francois Olive, Laurent Guillot, Laurent Bonafous, " TiO<sub>2</sub>-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test", *Solar energy*, 83 1794–1801, 2009.
- [49] J.O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, L. Dupák, A. Magalhães, P. Coutinho, "Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared by dc reactive magnetron sputtering", *VACUUM: Surface engineering, instrumentation & vacuum Technology*, 37–46, 2005.



## Capítulo 2 – Técnicas de análise e caracterização

Neste capítulo irão ser abordadas as técnicas utilizadas na caracterização das nanopartículas usadas, assim como na avaliação da atividade fotocatalítica durante a realização da dissertação. A caracterização das nanopartículas foi realizada por XRD (Difração de Raios X), no equipamento existente no Departamento de Ciências da Terra, na Universidade do Minho. As técnicas utilizadas para os testes de irradiação permitiram irradiar luz visível, sendo possível avaliar a interação entre as nanopartículas estudadas e os poluentes utilizados. É utilizada uma montagem *home-made* para o efeito, existente no Laboratório de Biofísica do Centro de Física, da Universidade do Minho. As medidas de absorvância para analisar a atividade fotocatalítica protagonizada nos testes de irradiação foi realizada num espectrofotómetro UV/vis/NIR, localizado no Laboratório de Fotofísica do Centro de Física, da Universidade do Minho.

### 2.1. Radiação eletromagnética

A radiação eletromagnética baseia-se na oscilação de campos elétricos e magnéticos, que se propagam a velocidade constante e unidirecionalmente. É uma forma de energia com a qual lidamos todos os dias, mais comumente designada de luz. As oscilações do campo elétrico e do campo magnético são perpendiculares uma à outra, sendo também perpendiculares à direção de propagação da onda. Para se entender melhor as propriedades da radiação eletromagnética, considera-se a luz como uma onda, para compreender a passagem de um meio para o outro. Para se perceberem as propriedades de interação de luz com a matéria, tais como a absorção e a emissão, por sua vez, considera-se a luz com carácter de partículas [1].

A radiação eletromagnética pode ser representada através de um espectro, que é classificado de acordo com o comprimento de onda. Neste espectro, estão descritos os vários tipos de radiação, sendo eles os raios gama, raios X, Ultra-violeta, visível, infravermelho, micro-ondas e rádio [2]. A luz visível, a que realmente conseguimos ver pelos nossos olhos, ocupa uma

gama específica do espectro, entre os 400 e os 750 nanómetros, aproximadamente, como demonstra a figura 2.1.

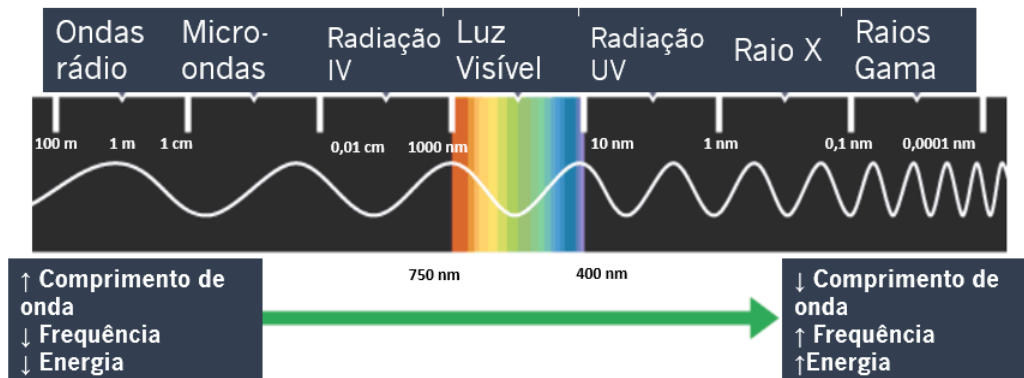


Figura 2.1 - Espectro eletromagnético. Adaptado de [3].

Uma onda luminosa relaciona essencialmente a frequência, comprimento de onda e energia. Quanto maior for o comprimento de onda, mais baixa será a frequência. Quanto mais baixa a frequência, menos energética será a onda. Um dos exemplos de uma onda de alto comprimento de onda, mas pouco energética são as ondas de rádio. Em caso contrário, as que apresentam um comprimento de onda menor, vão ter uma frequência mais alta e, conseqüentemente, serão mais energéticas. Como exemplo temos os raios gama, ondas altamente energéticas. As equações que relacionam estas grandezas estão descritas em baixo:

$$\lambda = \frac{c}{f} \tag{2.1}$$

$$f = \frac{E}{h} \tag{2.2}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{2.3}$$



Nas equações 2.1, 2.2 e 2.3 podemos ver, matematicamente, a relação entre o comprimento de onda ( $\lambda$ ), frequência ( $f$ ) e energia ( $E$ ), sendo que  $c$  corresponde à velocidade da luz no vácuo ( $3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ). Nas equações (2.2) e (2.3),  $h$  representa a constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) [4][5]. Estas equações demonstram a relação existente entre as características da radiação no espectro eletromagnético.

## 2.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível

A radiação Uv e visível apresentam diferentes comprimentos de onda: a radiação ultravioleta encontra-se na zona mais energética, entre os 200-400 nm, enquanto que a luz visível se encontra numa zona de comprimento de onda mais elevado, sendo por isso, menos energética, entre os 400-750 nm [4].

A espectroscopia de absorção UV-Visível estuda as transições eletrónicas devidas à excitação das moléculas por absorção de luz de comprimento de onda na região UV-Visível (200-750nm). A absorção deste tipo de radiação promove a passagem de eletrões do estado fundamental para o estado excitado [6].

A energia absorvida por uma molécula corresponde ao somatório de energia eletrónica, vibracional e rotacionais [7][8]. A absorção de radiação induz modificações nos níveis eletrónicos das moléculas utilizadas, sendo que a energia eletrónica se encontra associada à distribuição dos eletrões pelas orbitais em torno dos átomos. A alteração da energia rotacional das moléculas situa-se na gama das microondas. A energia vibracional corresponde ao deslocamento periódico dos átomos da molécula. Quanto à energia rotacional, podemos considerá-la desprezável à temperatura ambiente [8].

Por absorção de radiação de comprimento de onda UV-Visível, ocorrem então alterações nos níveis eletrónicos das moléculas utilizadas. Cada comprimento de onda tem uma energia associada, o que irá determinar o tipo de transição eletrónica a acontecer. Caso a energia seja suficiente para se desenrolar alguma transição eletrónica, então a radiação é absorvida. Na figura 2.2 podem observar-se os diversos níveis energéticos de uma molécula.

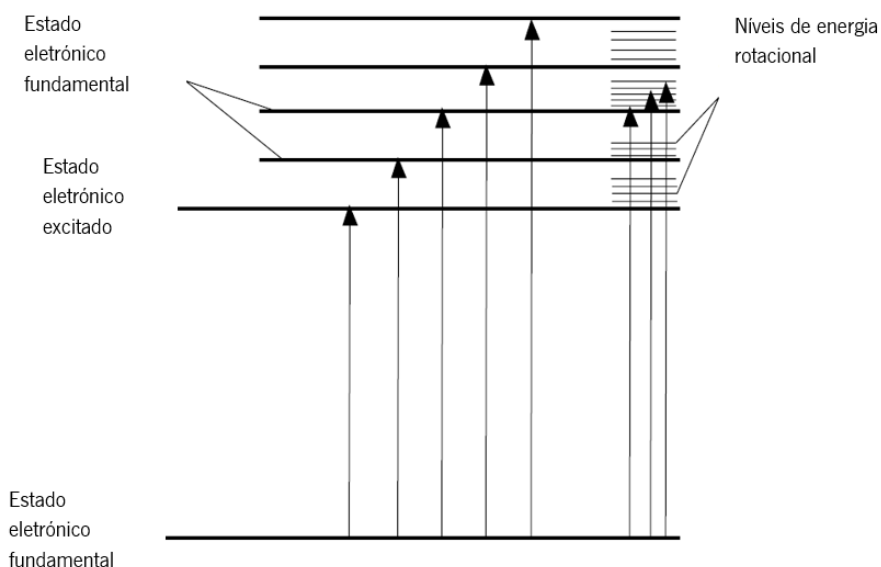


Figura 2.2 - Transições eletrônicas. Adaptado de [6]

Na absorção de radiação UV-Visível, as transições eletrônicas acontecem de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado) [5]. Cada comprimento de onda apresenta uma energia associada. Quanto maior a diferença de energia existente entre os níveis, maior irá ser a energia requerida para haver a promoção de um elétron para um nível superior, dado que tem de ser vencida a diferença energética entre dois níveis, para ocorrer transição.

Na espectroscopia UV-Visível, a absorção de radiação eletromagnética origina alterações nos níveis de energia eletrônicos. As transições são feitas entre orbitais, passando de uma orbital ocupada (HOMO), para uma orbital livre com maior energia potencial (LUMO) [6]. A transição eletrônica entre orbitais pode ser classificada de acordo com o tipo de orbitais moleculares envolvidas. Como se pode verificar na figura 2.3, podemos classificar as orbitais como ligantes, não-ligantes e antiligantes.

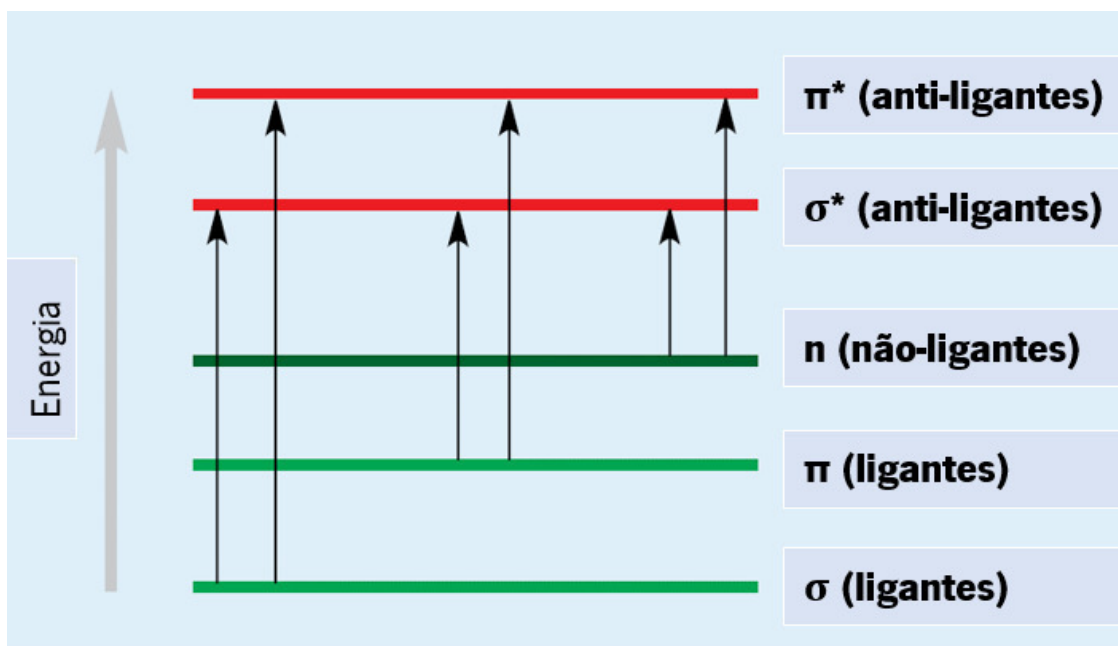


Figura 2.3: Transições eletrônicas entre orbitais moleculares. Adaptado de [3]

Em termos energéticos, as orbitais moleculares ligantes ( $\sigma$  e  $\pi$ ) são as menos energéticas, enquanto que as não ligantes ( $n$ ) apresentam uma energia intermédia. As de maior energia são as anti-ligantes ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ), pois a sua ocupação desestabiliza a molécula.

Alguns dos níveis de energia de uma molécula são extremamente elevados, correspondendo a transições de comprimentos de onda inferiores ao Ultravioleta (<200nm) logo, muito mais energéticas. No caso da absorção em comprimentos de onda UV-Visível, ocorrem, então, as transições demonstradas na figura 2.4.

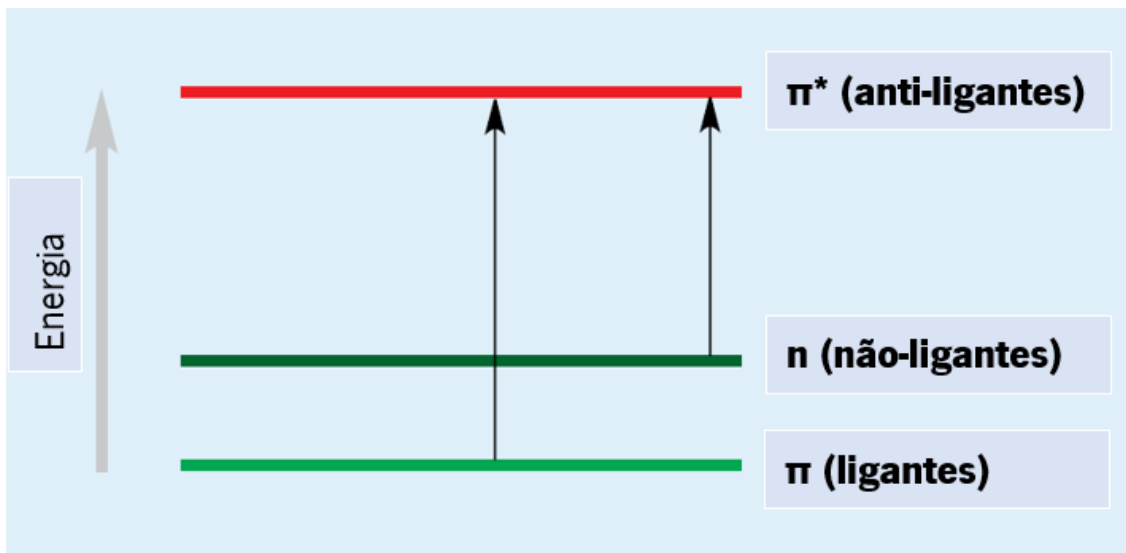


Figura 2.4: Transições que ocorrem com sucesso na absorção de comprimento de onda UV-Visível (Adaptado de [3]).

## 2.3. Lei de Lambert- Beer

A Lei de Lambert-Beer relaciona a quantidade de luz absorvida com as propriedades do meio em estudo. Envolve a medida da transmitância (T) ou absorvância (A), que são descritas pelas seguintes equações:

$$T(\lambda) = \frac{I}{I_0} \quad (2.4)$$

$$A(\lambda) = -\log T \quad (2.5)$$

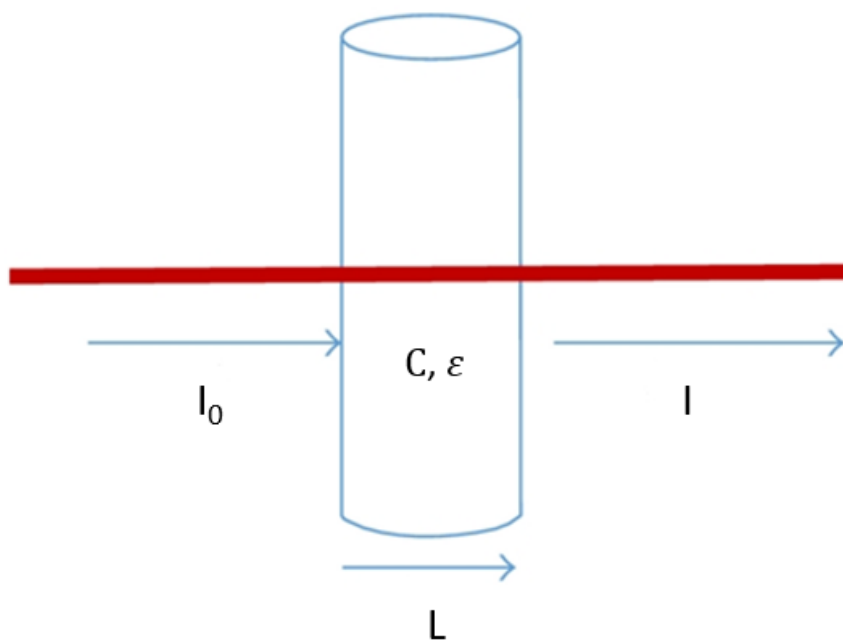


Figura 2.5: Feixe de luz a atravessar uma solução. Parâmetros correspondentes à Lei de Lambert-Beer. [14]

Na equação (2.4),  $I_0$  e  $I$  representam, respetivamente, a intensidade do feixe incidente e a intensidade do feixe transmitido

A lei de Lambert-Beer relaciona a absorvância de uma solução com a sua concentração. Inicialmente, foi Bouguer o primeiro a citar a lei (1729), embora seja mais reconhecido o contributo de Lambert. A expressão matemática seguinte traduz a lei Lambert-Beer:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kbc}$$

(2.6)

em que  $K$  representa a constante do coeficiente de absorção da espécie, enquanto que  $b$  representa o percurso ótico da radiação na amostra, em centímetros e  $c$  representa a concentração da espécie absorvente na solução (M) [9].

A lei de Lambert-Beer é, então, traduzida pela seguinte expressão:

$$A = \varepsilon b c \quad (2.7)$$

em que  $A$  representa a absorvância, enquanto que  $\varepsilon$  representa o coeficiente de absorção molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ ),  $b$ , como dito anteriormente, representa o percurso ótico da radiação na amostra e  $c$  representa a concentração da espécie absorvente na solução (M).

Para uma amostra com duas espécies absorventes, X e Y, é utilizada a mesma equação de Lambert-Beer, somando as absorvâncias correspondentes às duas amostras:

$$A_{Total} = A_X + A_Y = \varepsilon_X b c_X + \varepsilon_Y b c_Y \quad (2.8)$$

Os solventes utilizados na espectroscopia UV-Visível são de vital importância, devendo ser transparentes, para não influenciar as medidas. Não haver reações que influenciem o espectro final é outra exigência, pela qual a escolha adequada do solvente é de grande importância. A medida da linha de base com o solvente utilizado nos ensaios permite subtraí-la à absorção total da amostra, segundo a expressão [8]:

$$A_{Amostra} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) - \log\left(\frac{I_0}{I_{referencia}}\right) \quad (2.9)$$

## 2.4. Espectrofotómetro

O espectrofotómetro é um instrumento de análise utilizado durante o decorrer deste projeto para medir a absorção das amostras retiradas durante os teste de irradiação. Os espectrofotómetros podem ser de dois tipos: de feixe único ou de feixe duplo. Os espectrofotómetros de feixe único, embora mais económicos, apresentam uma desvantagem em relação aos de feixe duplo, uma vez que é necessário medir a amostra e a referência (solvente) em separado. Nos espectrofotómetros de feixe duplo, esta medição é feita em conjunto [8].

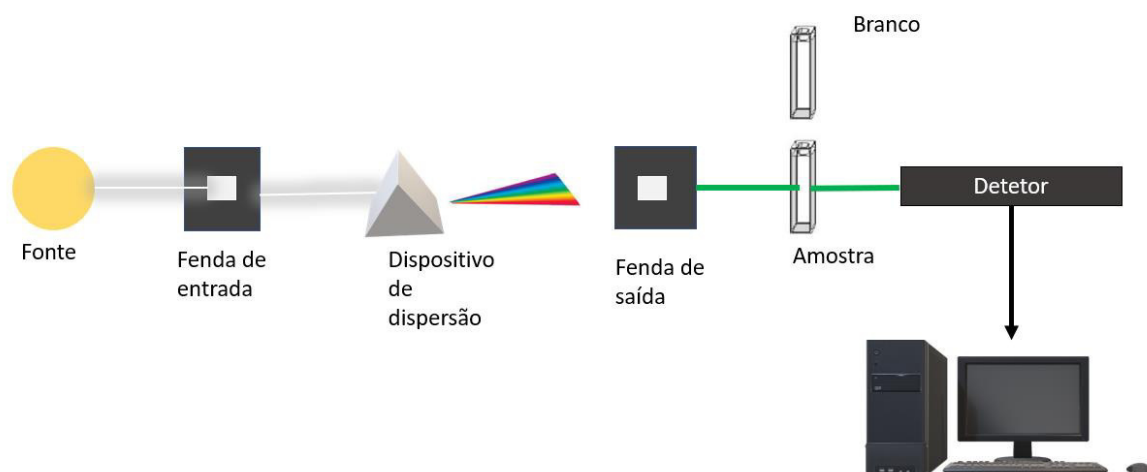


Figura 2.6: Esquema dos componentes de um espectrofotómetro utilizado no decorrer deste projeto

O aparelho utilizado na dissertação é de feixe duplo, permitindo a medição simultânea tanto da amostra como do branco utilizados (solvente). Um feixe de uma fonte de luz UV/Visível é direcionado para a fenda de entrada do monocromador. O feixe, depois de atravessar o monocromador ( que pode incluir um prisma ou rede de difração), é direcionado para a fenda de saída, atravessando a amostra. Assim, atingirá então o detetor. O sinal recebido por parte do detetor irá ser processado, e posteriormente originado um gráfico, conhecido como espectro de absorção UV/Visível [8].

## 2.5. Difração de Raios-X (XRD)

A radiação raios X é um tipo de radiação eletromagnética, que se encontra localizada no espectro em valores entre os 0.01 e os 10 nanómetros. Tem um comprimento de onda muito baixo, logo apresenta frequências elevadas e é uma radiação altamente energética. Este tipo de radiação foi descoberto por Wilhelm Conrad Röntgen, físico alemão, em 1895, o que permitiu grandes avanços científicos na altura [10].

Os raios X, como qualquer radiação eletromagnética, ao interagirem com a matéria despoletam fenómenos como a refração, reflexão ou difração, entre outros. No caso da difração de raios X, esta permite um estudo mais aprofundado da estrutura dos materiais cristalinos, pois da interação com a natureza periódica dos cristais, resulta a difração dos raios X pelos átomos da estrutura cristalina do material [10]. Podem-se então gerar fenómenos de interferência, nomeadamente construtiva ou destrutiva. No caso dos fenómenos de interferência construtiva, os raios difratados dispersam-se em direções bem definidas. Esta direção e intensidade dos raios difratados dependem de alguns fatores, como a simetria e o número atómico. A distribuição espacial dos átomos é também um fator determinante. Os raios difratados dão então informação acerca da estrutura tridimensional do cristal [11].

A figura 2.7 permite visualizar o que acontece aquando da incidência de um feixe numa estrutura cristalina.

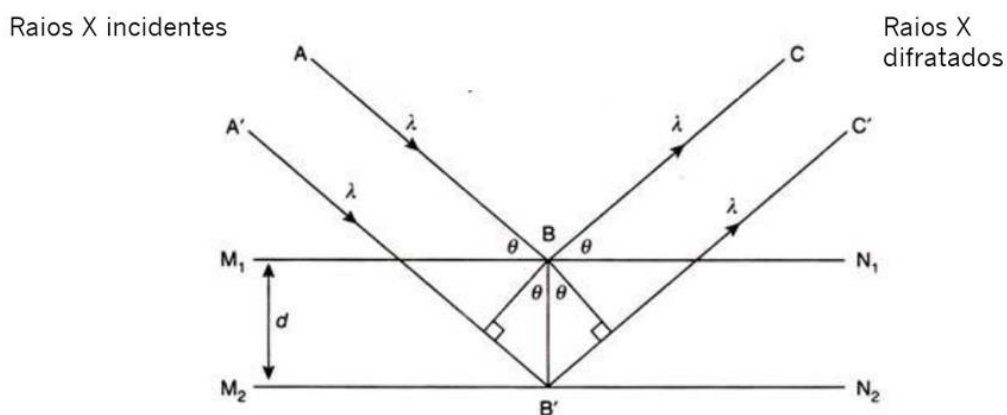


Figura 2.7 : Princípio de difração de raios X (Adaptado de [12])



O padrão de difração gerado neste processo é chamado de padrão de difração de Bragg, obedecendo à Lei de Bragg [13]. Expressa na equação (2.10):

$$2 d \operatorname{sen} \theta = \lambda \quad (2.10)$$

em que  $d$  representa o espaçamento entre os planos atômicos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

Será, então, obtido um padrão de difração de raios X, que terá características específicas de acordo com o material cristalino a analisar. O resultado final da difração de raios X é um difratograma de XRD. No difratograma é possível determinar o tamanho dos cristais, utilizando a equação de Scherrer:

$$\tau = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.11)$$

em que  $\tau$  corresponde ao tamanho da estrutura cristalina,  $k$  à função da forma geométrica da partícula (normalmente com valores à volta de 0.9),  $B$  é a largura a meia altura e  $\theta$  ao representa o ângulo de incidência.

## 2.6. Montagem de irradiação

Para testar a atividade fotocatalítica das nanopartículas preparadas neste trabalho, utilizou-se uma montagem específica para esse fim, descrita na figura 2.8. Esta permite utilizar a luz visível nos ensaios de irradiação. A montagem inclui uma lâmpada de arco de Xénon, que permite irradiar a amostra com radiação de comprimentos de onda acima de 400 nm através do uso de um filtro de corte (que elimina a radiação de comprimento de onda inferior a 400 nm). O feixe de luz passa

por uma lente que permite direcionar o feixe luminoso para a amostra, tendo-se um feixe focado a incidir nela. A amostra, por sua vez, está colocada num suporte adequado, permitindo que esteja à altura do feixe. A amostra é irradiada durante o tempo dos ensaios, retirando-se várias amostras durante a irradiação, a tempos controlados.



Figura 2.8: Montagem de irradiação

## 2.7. Referências bibliográficas do Capítulo 2

- [1] D. Harvey, "Modern Analytical Chemistry", 1st ed. San Francisco, 2000.
- [2] E. G. Gauglitz, "*Handbook of Spectroscopy*", vol. 126, no. 28. 2003.
- [3] British Broadcasting Corporation, "Transverse and Longitudinal Waves", [Online] Disponível em: <https://www.bbc.com/bitesize/guides/z9bw6yc/revision/3> [Acedido a 12 de Setembro]
- [4] David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker, "Halliday - Fundamentals of Physics" - Vol 4-8ª Ed, 2007.
- [5] Milton Kerker, "The scattering of light and other electromagnetic radiation," vol. 16, p. 675, 1969.
- [6] "Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV)," *Royal Society of Chemistry*, pp. 1–7, 2009.
- [7] Ralph Levinson, " Ultraviolet / visible spectroscopy," *Modern Chemical Techniques* pp. 92–115, 1997
- [8] T. Owen, "Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy", *Fundamentals of UV-Visible Spectroscopy*, 1996
- [9] H. Förster, "UV / VIS Spectroscopy," *Mol. Sieves*, vol. 4, pp. 337–426, 2004.
- [10] R.F.Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. 2016.
- [11] A. Cassetta, "X-Ray Diffraction (XRD)," *Encyclopedia of Membranes* no. Warren 1990, 2016.
- [12] D. M. Moore and R. J. Robert C, "X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals," *Clay Minerals*, vol. 34, no. 1. pp. 210–211, 1999.
- [13] B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", Third Edition, 2010.
- [14] Jidraph Njuguna, O. Arda Vanli, and Richard Liang, "A Review of Spectral Methods for Dispersion Characterization of Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions", *Journal of Spectroscopy, Volume 2015*.



## Capítulo 3 – Procedimento experimental

Este capítulo descreve todo o procedimento experimental realizado nesta dissertação, desde a síntese das nanopartículas, aos testes de irradiação realizados. Todas as soluções foram preparadas em solventes de grau espectroscópico e em água ultrapura. Os solventes foram obtidos da Sigma-Aldrich, enquanto a água ultrapura foi cedida pelo Departamento de Ciências da Terra. Os testes de irradiação foram realizados no Laboratório de Biofísica do Centro de Física, usando a montagem descrita no capítulo 2.

Foram utilizadas células de plástico nos testes. As medidas de absorção foram obtidas num espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu, modelo UV-3101PC, no Laboratório de Fotofísica do Centro de Física, da Universidade do Minho. As medidas de absorção foram realizadas utilizando células semi-macro (1.6 ml de capacidade) de polistireno de 1.0 cm de percurso ótico, enquanto que, naquelas em que se utilizaram pesticidas, foram utilizadas células de quartzo (macro, 3.3 ml de capacidade) de 1.0 cm de percurso ótico.

As medidas de Difração de Raios-X foram obtidas no Departamento de Ciências da Terra, com um difratómetro Philips PW1710 e radiação Cu K $\alpha$  (40 KV e 30 mA) com comprimento de onda 1.540560 Å. As amostras foram posteriormente analisadas num *software* apropriado.

### 3.1. Síntese de nanopartículas de ferrite de zinco e ferrites mistas de zinco e cálcio

Durante o desenvolvimento do trabalho, foram sintetizados dois tipos de nanopartículas: nanopartículas de ferrite de zinco e de ferrites mistas (zinco e cálcio). Ambas foram sintetizadas através do método de coprecipitação num sistema em refluxo.

Para a síntese das nanopartículas de ferrite de zinco (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e ferrite mistas (Zn<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) seguiram-se as proporções descritas em *X. Cao et al.*, [1]. Os reagentes utilizados na síntese das nanopartículas e respetivas quantidades estão descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados para a síntese de nanopartículas pelo método de refluxo e respectivas quantidades, colocadas em água pura.

<b>Reagentes utilizados</b>	<b>Nanopartículas de ferrite de zinco</b>	<b>Nanopartículas de ferrite de zinco e cálcio</b>
<b>Cloreto de ferro (III) hexahidratado (270.3 g/mol)</b>	0.541 g	0.541 g
<b>Acetato de zinco (219.51 g/mol)</b>	0.219 g	0.1095 g
<b>Acetato de cálcio (158.17 g/mol)</b>	_____	0.079 g
<b>Ácido oleico (282.46 g/mol)</b>	0.5 mL	0.5 mL
<b>Ureia (60.06 g/mol)</b>	0.599 g	0.5992 g

A síntese de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ), iniciou-se pela adição de 0.219 g de acetato de zinco e 0.541 g de cloreto de ferro a 100 ml de água ultrapura. À solução, adicionou-se 0.5 ml de ácido oleico e 0.599 g de ureia. Coloca-se em refluxo a solução durante 3 horas, usando um agitador magnético que irá permitir uma melhor mistura dos reagentes ao longo do processo.

Passadas as três horas, retira-se a solução do refluxo, apresentando uma cor acastanhada. A solução é levada à centrifugação a 5000 rpm, e o produto sólido é lavado em água ultrapura e etanol absoluto. Na última lavagem, ressuspende-se o sólido resultante em etanol absoluto, levando à estufa a 90° *overnight*.

Para a síntese das nanopartículas mistas de zinco e cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ), seguiu-se, da mesma o protocolo descrito por *X. Cao et al.*, [1], procedendo a algumas alterações para adequar a síntese à presença de cálcio na estrutura final das nanopartículas. A alteração passa pela substituição parcial do zinco, substituindo-o por cálcio, o que vai permitir obter vantagens do ponto de vista das propriedades magnéticas, contribuindo também para tornar as nanopartículas mais biocompatíveis [2].

Assim, adicionou-se 100 ml de água ultrapura 0.079 g acetato de cálcio, 0.1095 g de acetato de zinco e 0.541 g de sulfato de ferro. Utilizou-se sonicação para uma dispersão mais eficiente dos reagentes no líquido. Quando os reagentes estiveram bem dispersos na água ultrapura,

adicionaram-se 0.5 mL de ácido Oleico e 0.599 g de ureia. O ácido oleico irá atuar como um agente controlador de morfologia [1]. Aquando da adição do ácido oleico e da ureia, iniciou-se o refluxo que teria duração de 3 horas, está representado na figura 3.1. Ao fim das 3 horas de refluxo, a solução foi retirada e foram feitas as lavagens por decantação magnética e centrifugação com água ultrapura e com etanol absoluto. Deixou-se posteriormente a secar *overnight* a 90°.

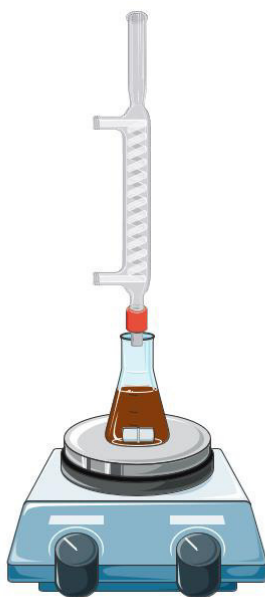


Figura 3.1: Esquema do processo de coprecipitação por refluxo

No final da secagem dos dois tipos de nanopartículas, estando estas já em estado sólido e cristalinas, procedeu-se à calcinação durante 30 min a 400°C. A sua calcinação irá permitir uma melhoria da cristalinidade e das propriedades magnéticas, sendo isto essencial para a eficiência na recuperação das mesmas no fim do processo de fotodegradação e para a sua posterior reutilização [3][4][5].

### 3.2. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e ferrites mistas ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ )

A análise dos espectros de absorção após vários tempos de irradiação requiere o ajuste dos espectros à soma de um fundo dispersivo com uma soma de funções de Gauss, de largura ( $\sigma_i$ ) e comprimento de onda a que ocorre o máximo ( $\lambda_{max,i}$ ), comuns a todos os espectros, correspondentes ou ao poluente (P) ou aos possíveis produtos da sua degradação (D), dadas pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 A &= A_0(t) + A_1(t) \left( \frac{\lambda}{100} \right)^4 \\
 &\quad + f_P(t) A_P(\lambda) \\
 &\quad + f_D(t) A_D(\lambda) \\
 &\quad + f_{NPS}(t) A_{NPS}(\lambda)
 \end{aligned} \tag{11}$$

com

$$\begin{aligned}
 A_P(\lambda) &= \sum_i \left( a_{P,i} e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{P,max,i})^2}{\sigma_{P,i}^2}} \right) ; \quad A_D(\lambda) = \sum_i \left( a_{D,i} e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{D,max,i})^2}{\sigma_{D,i}^2}} \right) \\
 A_{NPS}(\lambda) &= A_{NPS,0} + A_{NPS,1} \left( \frac{\lambda}{100} \right)^4 + \sum_i \left( a_{NPS,i} e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{NPS,max,i})^2}{\sigma_{NPS,i}^2}} \right)
 \end{aligned} \tag{12}$$

Como o espectro experimental é composto por um componente do corante ou pesticida e do catalisador, o tratamento dos dados experimentais requereu ainda uma componente adicional que contabiliza a absorção/reflexão/dispersão originadas pelas nanopartículas em suspensão



( $A_{NPS}$ ). Para tal utilizaram-se os espectros de absorção dos catalisadores dispersos em água e ajustaram-se à equação 12. Os valores de  $f_p(t)$  traduzem a fração do espectro do poluente para vários tempos de irradiação ( $t$ ). Os parâmetros  $A_0(t)$  e  $A_1(t)$  contabilizam eventuais variações do efeito dispersivo das nanopartículas em suspensão.

Para a avaliação da atividade fotocatalítica das ferrites de zinco e ferrites mistas, foi montado um sistema de irradiação artificial com um feixe de luz a incidir na célula contendo a solução em estudo. Foram realizados três testes, utilizando rodamina B como corante modelo [6]. Num primeiro teste, utilizaram-se 3 mL de rodamina B de concentração de 10mg/L e outra de 40mg/L, com 6 miligramas de nanopartículas. O teste com a solução de 10mg/L foi realizado para a ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ). A solução entra em contacto com as partículas durante 30 minutos no escuro (com agitação), sendo que, ao fim desses 30 minutos o teste se iniciará. Este primeiro passo prende-se ao facto de ser interessante estudar os mecanismos de adsorção dos corantes às nanopartículas. A célula é então colocada no suporte, com um feixe de luz visível a incidir nela. São, então, retiradas amostras aos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos (Figura 3.2).

Da mesma forma, foi realizado um teste apenas com as ferrites mistas ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ), utilizando uma concentração mais elevada de rodamina B (40mg/L). Isto permite obter bandas mais definidos nas medições de absorção realizadas no espectrofotómetro. A única alteração neste teste é a concentração de rodamina B.

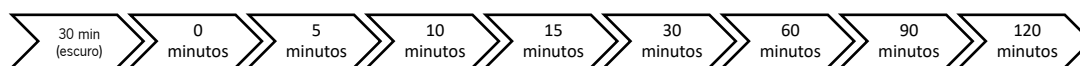


Figura 3.2: Sequência de amostras retiradas no ensaio (ao fim de 30 minutos no escuro)

### 3.3. Síntese de nanopartículas de ferrite de zinco e ferrites mista de zinco e cálcio cobertas com prata

A síntese das nanopartículas cobertas com prata é feita posteriormente à calcinação das ferrites durante 30 minutos a 400°C. Para a síntese, seguiu-se o procedimento descrito no artigo [1].

Tal como no processo anterior, esta fase do trabalho foi feita em duas etapas separadas, sendo o processo igual para ambas as nanopartículas sintetizadas.

Tabela 3.2: Reagentes e suas quantidades utilizados na síntese de nanopartículas de ferrite de zinco e mistas cobertas de prata

<b>Reagentes utilizados</b>	<b>Nanopartículas de Ferrite de zinco cobertas de prata (<math>ZnFe_2O_4</math>)</b>	<b>Nanopartículas de ferrite Mista cobertas de prata (<math>Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math>)</b>
<b>Etilenoglicol (62.068 g/mol)</b>	50 mL	50 mL
<b>Nitrato de prata (169.87 g/mol)</b>	0.080 g	0.080 g
<b>Água ultrapura</b>	10 mL	10 mL

As nanopartículas são adicionadas a 50 mL de etilenoglicol. Ao lado, prepara-se uma solução com 10 mL de água ultrapura e 0.080 g de nitrato de prata, que é depois adicionada à solução de 50 mililitros de etilenoglicol. Inicia-se então o refluxo, como no processo anterior de síntese das ferrites. Desta vez, a duração do refluxo é de apenas 30 minutos, uma vez que a variação do tempo pode promover alterações no tamanho e na forma das partículas. Com a

adição da solução nitrato de prata, a mistura reacional irá passar de castanho escuro para acinzentado, notando-se a presença da prata na solução.

No final dos 30 minutos de refluxo, é realizada a lavagem da solução final, em água ultrapura. As lavagens são feitas por decantação magnética e por centrifugação, a 4000 rpm. No fim das lavagens, coloca-se a amostra a secar *overnight* a 90°C.



Figura 3.3: Sequência de preparação das nanopartículas cobertas com prata (Ag).

### 3.4. Atividade fotocatalítica das nanopartículas compósitas de ferrite de zinco e prata e ferrites mistas de zinco/cálcio e prata

Para avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas, realizaram-se ensaios com diferentes concentrações do corante rodamina B, com diferentes tempos de irradiação e também com diferentes concentrações de partículas na solução. Isto permite avaliar a influência

dos vários fatores envolvidos no processo de fotodegradação, tais como o tempo, concentração de poluente modelo (Rodamina B) e concentração de partículas no sistema. Procederam-se aos seguintes testes de irradiação:

- Solução de rodamina B com concentração de 40mg/L, para se obter a degradação padrão do corante modelo para estudar a eventual ocorrência de fotólise (2 horas de duração);
- Duas soluções com 3 mL de rodamina B com concentração 20mg/L, uma contendo 6 mg de nanopartículas de ferrite de zinco e outra contendo 6 mg de ferrite mista (2 horas de duração);
- Duas soluções com 3 mL de rodamina B com concentração de 40 mg/L, uma contendo 6 mg de nanopartículas de ferrite de zinco e outra contendo 6 mg de ferrite mista (2 horas de duração);
- Uma solução com 3 mL de rodamina B com concentração de 40mg/L. Contém 6 mg de ferrite mista (4 horas de duração);
- Duas soluções com 3 mL de rodamina B com concentração de 40 mg/L, uma contendo 9 mg de ferrite mista e a outra 12 mg de ferrite mista na solução (2 horas de duração);

Os testes foram realizados numa montagem, tendo como componentes uma lâmpada de arco de Xénon (200W), um feixe de luz direcionado para a amostra e uma lente de focagem da irradiação. A figura 3.4 demonstra o local onde são realizados os testes de irradiação.

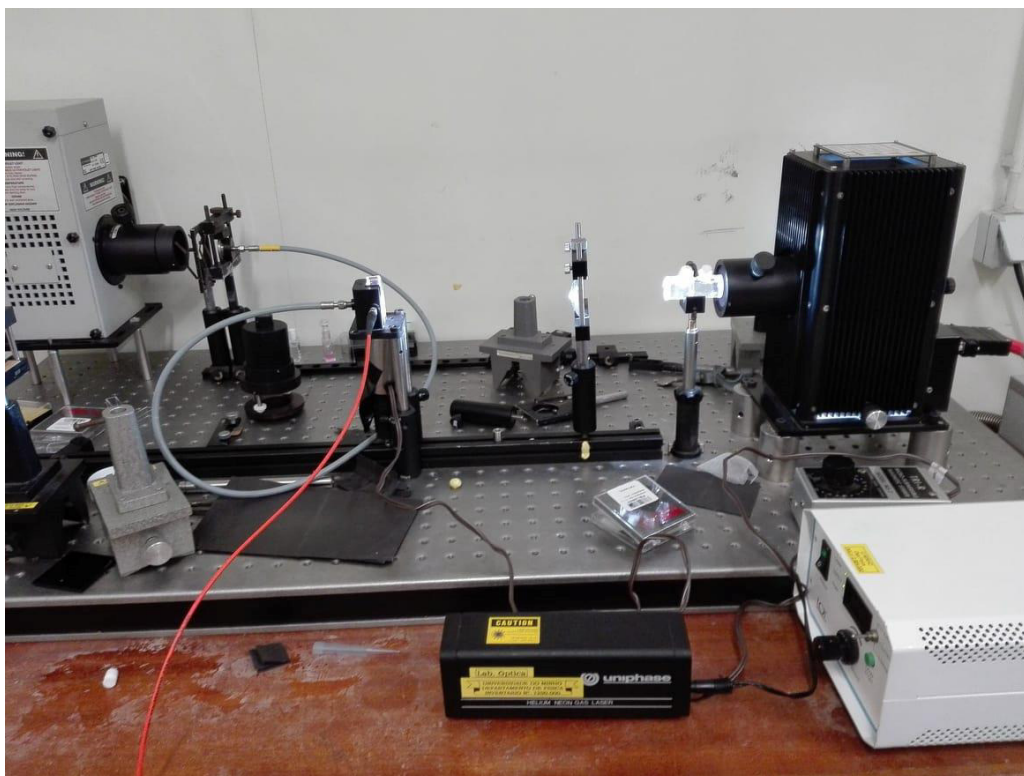


Figura 3.4: Equipamento montado para os ensaios de irradiação.

Como teste suplementar às potencialidades das nanopartículas cobertas com prata, utilizaram-se corantes azóicos industriais [7][8]. Estes foram cedidos por uma Tinturaria têxtil localizada na região Norte. Foram analisadas três cores: Vermelho (RED), amarelo (YELLOW) e azul (BLUE). Foram posteriormente analisados os espectros de absorção UV/Visível dos corantes, até então desconhecidos. Posteriormente, prepararam-se 3 mL de duas soluções de cada corante, com uma concentração de 80mg/L. Realizaram-se então os testes de irradiação nas soluções seguintes:

- Solução de cada um dos três corantes (“RED”, “YELLOW” e “BLUE”), sem a presença de nanopartículas, para se obter um padrão de degradação dos corantes ao longo do tempo;
- Soluções com 3 mL de RED, com uma concentração de 40mg/L e outra 80mg/L, às quais se adicionaram 6mg de nanopartículas de ferrites mistas cobertas com prata (2 horas de duração);
- Soluções com 3 mL de YELLOW, uma com uma concentração de 40mg/L e outra com 80mg/L, às quais se adicionaram 6 mg de nanopartículas de ferrites mistas cobertas com prata (2 horas de duração);

▪Soluções com 3 mL de BLUE, uma com uma concentração de 40mg/L e outra com 80mg/L, às quais se adicionaram 6 mg de nanopartículas de ferrites mistas cobertas de prata (2 horas de duração);

Além disso, como teste completar, foi utilizado um pesticida modelo para avaliar as potencialidades das nanopartículas, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético [9][10]. Foi realizados um ensaio de irradiação, sendo baseado nos ensaios realizados anteriormente com os corantes Têxteis e a rodamina B. Para tal, usou-se uma solução (3 mL) do pesticida modelo com concentração de 40 mg/L. Adicionou-se à solução 6 mg de nanopartículas de ferrites mistas cobertas com prata, tendo o ensaio 2 horas de duração.

### 3.5. Cobertura das nanopartículas com surfactante

Para otimizar as propriedades das nanopartículas, bem como para tentar um aumento na eficiência do sistema em si, estudou-se a possibilidade de cobrir as nanopartículas com surfactantes. O surfactante utilizado para o cobrimento foi o ácido láurico. Na tabela 3.3 estão descritos os compostos e as quantidades associadas à funcionalização das nanopartículas, tendo sido feito um acoplamento com CDI (carbonildiimidazole) do surfactante à superfície das partículas. O CDI é utilizado frequentemente para estabelecer o acoplamento de aminoácidos para a síntese de peptídeos e ainda como reagente em síntese orgânica.

Tabela 3.3: Compostos utilizados no cobrimento das nanopartículas com o surfactante em ácido láurico

<b>Síntese de Nanopartículas</b>	<b>Nanopartículas de Ferrite de zinco e contendo prata</b>	<b>Nanopartículas de ferrite de zinco e cálcio e contendo prata</b>
<b>DMSO (Dimetilsulfóxido)</b>	5 ml/mg de nanopartículas	5 ml/mg de nanopartículas
<b>CDI (carbonildiimidazole)</b>	35.4 mg para 10 mg de nanopartículas	35.4 mg para 10 mg de nanopartículas
<b>Ácido Láurico (200.32 g/mol)</b>	9.61 mg/mg de nanopartículas	9.61 mg/mg de nanopartículas

O processo de cobrimento inicia-se com a dispersão das nanopartículas sintetizadas anteriormente em DMSO, sendo feita uma preparação para a ferrite de zinco/prata e outra para as ferrites mistas com prata. Assim, começou-se por dispersar 10 mg nanopartículas em 50 mililitros de DMSO (5 mL de DMSO por mg de nanopartículas). À solução, adicionaram-se 35.4 mg de CDI. O CDI irá ativar a superfície das nanopartículas, permitindo uma melhor afinidade ao surfactante [11]. Em seguida, levou-se a preparação ao banho de ultrassons durante 2 horas, para ativação do CDI e dispersão das partículas no meio, como está ilustrado na figura 3.5.



Figura 3.5 : Preparação da reação com CDI em banho de ultrassons para a síntese de nanopartículas cobertas com surfactantes.

Ao fim de 2 horas, lavou-se a amostra para retirar restos de reagentes. A lavagem foi efetuada por decantação magnética e posteriormente por centrifugação, a 7500 rpm. A lavagem foi feita com a mesma quantidade de solvente utilizada anteriormente, ou seja, 5 mL por amostra. Na última lavagem, colocaram-se apenas 3 mL de solvente DMSO (por cada mg de partículas), sendo que os restantes 2 mL são utilizados para adicionar uma solução de água ultrapura com 9.61 mg de ácido láurico (surfactante).

Em seguida, colocou-se a solução durante 1 hora num banho de ultrassons, à temperatura de 60°C. Ao fim, lavaram-se novamente as amostras, desta vez em etanol absoluto, centrifugando

a 3500 rpm. Ao fim da lavagem, e retirando todos os restos da reação, levou-se à estufa a 90°C *overnight*.

A percentagem de rendimento da reação é bastante baixa, sendo de apenas 45%. Ou seja, das 10 mg de nanopartículas utilizadas, apenas 5.1 mg foram aproveitados. Assim, o processo teve de ser repetido duas vezes, para obter a quantidade necessária para os testes posteriores, necessitando-se de um mínimo de 6 mg de nanopartículas cobertas de surfactante.

### 3.6. Ensaio de fotodegradação das nanopartículas cobertas com surfactante

Para avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas cobertas por surfactante, seguiu-se o mesmo método utilizado nos testes anteriores. Fizeram-se dois tipos de ensaios, com rodamina B e com o pesticida modelo, usando as seguintes condições:

- Solução de rodamina B (3 mL), com 6 mg de nanopartículas compósitas de ferrite de zinco/prata cobertas com ácido láurico (2 horas de duração);
- Solução de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (3 mL), com 6 mg de nanopartículas compósitas de ferrite de zinco e cálcio/prata cobertas com ácido láurico (2 horas de duração);

As nanopartículas são adicionadas à água na presença do corante/pesticida, com concentrações controladas e de acordo com o acima descrito. O processo de degradação baseia-se nas interações das nanopartículas com o poluente em questão. Para se perceber o efeito da adsorção do corante/pesticida às nanopartículas, estas são colocadas 30 minutos no escuro. Apenas ao fim desse tempo, é que são colocadas no suporte da montagem de irradiação. A sequência do processo está descrita na figura 3.6.



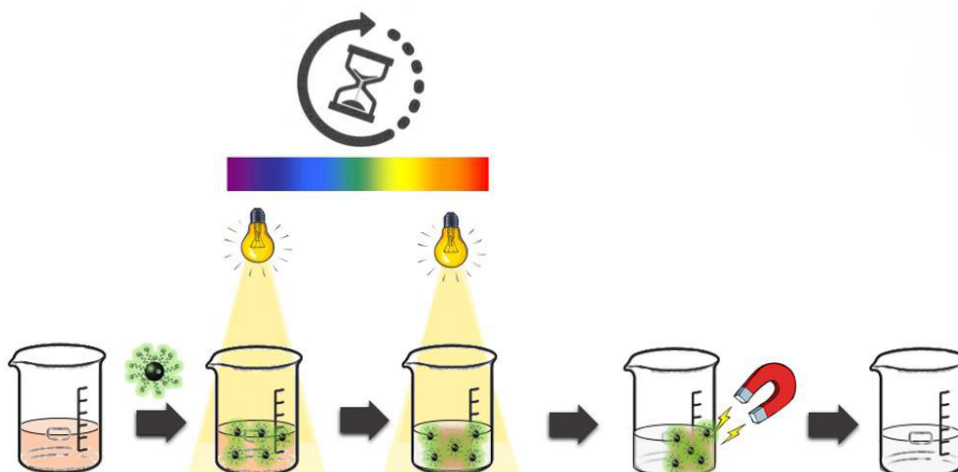


Figura 3.6: Esquema do processo de fotodegradação de um corante utilizando nanopartículas cobertas com surfactante.

Na presença de luz visível, as nanopartículas sintetizadas vão absorver radiação nessa região de comprimentos de onda. Os elétrons vão sofrer excitação, transitando da banda de valência para a banda de condução [12]. Ocorre então a formação de pares elétron/lacuna,  $(e^-)/(h^+)$ , com carga negativa e positiva, respectivamente. Irão ser originadas as espécies ativas formar-se-ão (radicais hidroxilo  $\bullet\text{OH}$ ), criando uma grande densidade de elétrons na superfície do semiconductor. Isto acontece devido à transferência dos transportadores de carga fotoinduzidos, que vão migrar para a superfície, onde vai ocorrer oxidação-redução [13]. No processo fotocatalítico, a transferência de elétrons é da maior importância. Aumentando esta transferência, podemos inibir a recombinação de elétrons e lacunas será inibida, permitindo no cômputo geral, um processo muito mais eficiente, com taxas de degradação muito superiores.

No final dos ensaios de irradiação, as amostras são centrifugadas para eliminar vestígios de nanopartículas nas medições do seu espectro de absorção. Das amostras (150  $\mu\text{L}$ ) recolhidas ao longo do tempo de irradiação, retiram-se 100  $\mu\text{L}$ , diluindo-se 16 vezes em água ultrapura. Isto perfaz um volume total de 1600  $\mu\text{L}$ , sendo agora possível medir ver o espectro de absorção em *cuvettes* de polistireno Fisherbrand™ (de capacidade 1.6 mL e transparentes na região de 340 nm a 800 nm) e analisar os dados obtidos.

### 3.7. Referências bibliográficas do Capítulo 3

- [1] X. Cao, L. Gu, X. Lan, C. Zhao, D. Yao, and W. Sheng, "Spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>nanoplates embedded with Ag clusters: Preparation, characterization, and photocatalytic application," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 106, no. 2–3, pp. 175–180, 2007.
- [2] N. H. Sulaiman, M. J. Ghazali, B. Y. Majlis, J. Yunas, and M. Razali, "Superparamagnetic calcium ferrite nanoparticles synthesized using a simple solgel method for targeted drug delivery," *Bio-medical Materials and Engineering*, vol. 26, pp. S103–S110, 2015.
- [3] Y. X. Pang and X. Bao, "Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, no. 10, pp. 1697–1704, 2003.
- [4] M. Hamadani, A. Reisi-Vanani, and A. Majedi, "Synthesis, characterization and effect of calcination temperature on phase transformation and photocatalytic activity of Cu,S-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 6, pp. 1837–1844, 2010.
- [5] M. Hamadani, A. Reisi-Vanani, and A. Majedi, "Preparation and characterization of S-doped TiO<sub>2</sub>nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 116, no. 2–3, pp. 376–382, 2009.
- [6] Wenjun Dong, DingzhenWang, LiangshuJiang, HuijuanZhu, HuandiHuang, JuanLi, Huanyu Zhao, ChaorongLi, BenyongChen, Guiru Deng, "Synthesis of F doping MnTiO<sub>3</sub>nanodiscs and their photocatalytic property under visible light," *Materials Letters*, vol. 98, pp. 265–268, 2013.
- [7] K. Hunger, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. 2003.
- [8] P. Borker and A. V. Salker, "Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> series," *Material Science and Engineering. B*, vol. 133, no. 1–3, pp. 55–60, 2006.

- [9] M. V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, and V. Murugesan, "Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO<sub>2</sub>," *Chemosphere*, vol. 63, no. 6, pp. 1014–1021, 2006.
- [10] L. G. Devi and G. Krishnamurthy, "TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Assisted Photocatalytic Degradation of Selected Chloroorganic Compounds in Aqueous Medium - Correlation of Reactivity\_Orientation Effects of Substituent Groups of the Pollutant Molecule on the Degradation Rate," *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 460–469, 2011.
- [11] G. S. Bethell, J. S. Ayers, and T. W. Hearn, "A Novel Method of Activation of Cross-linked Agoroses with 1,1'-Carbonyldiimidazole Which Gives a Matrix for Affinity Chromatography Devoid of Additional Charge Groups", *The Journal of Biological Chemistry*, vol. 254, no. 8, pp. 2572–2574, 1979.
- [12] Roberta Lourenço Zioli e Wilson F. Jardim, " Mecanismos de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO<sub>2</sub>," vol. 21, no. 3, pp. 319–325, 1998.
- [13] R. Andreozzi and V. et al Caprio, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catalysis Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, 1999.



## Capítulo 4 – Resultados e discussão

Neste capítulo, em primeiro lugar, vão ser discutidos os resultados relativos às propriedades das nanopartículas sintetizadas. Posteriormente, vão ser analisados os resultados do estudo fotofísico realizado nos testes de irradiação efetuados. Os testes foram realizados com nanopartículas diferentes e em condições diferentes, tanto de poluente, como de concentração de nanopartículas, estando descritos em cada uma das secções.

### 4.1. Difração Raios-X

Para a análise dos difratogramas das nanopartículas de ferrite mista e ferrite mista coberta com prata sintetizadas foi utilizado o software *Fullprof Suit*.

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 estão representados os difratogramas obtido por XRD das nanopartículas de ferrite mista zinco/cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) calcinada, ferrite de zinco/cálcio coberta com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) não calcinada e ferrite de zinco/cálcio coberta com prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) calcinada. De um modo geral, as medições de XRD confirmam a síntese de nanopartículas sintetizadas.

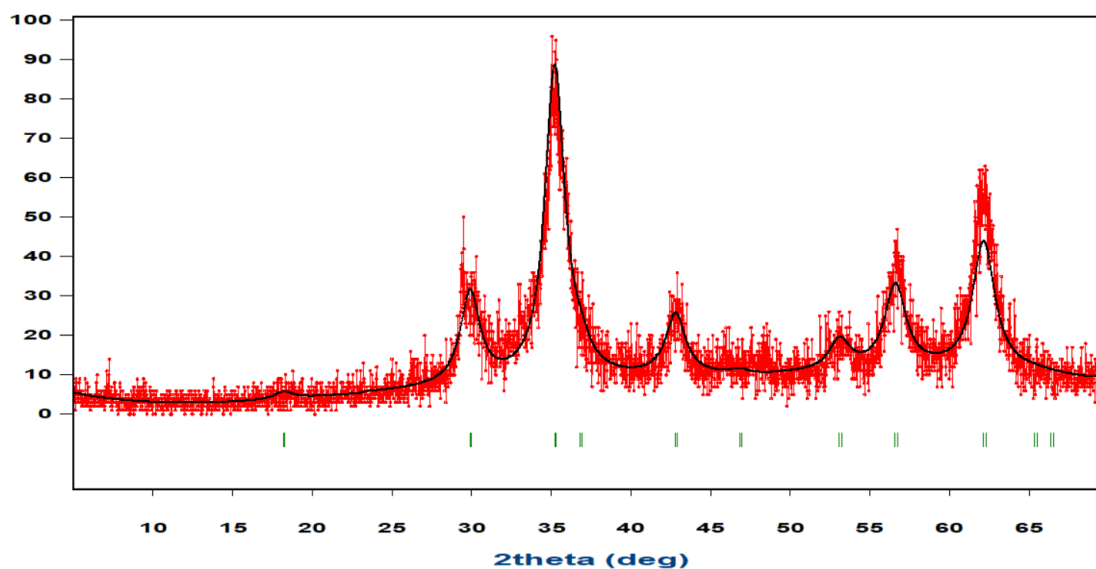


Figura 4.1: Difratograma de XRD obtidos para a ferrite mista ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ).

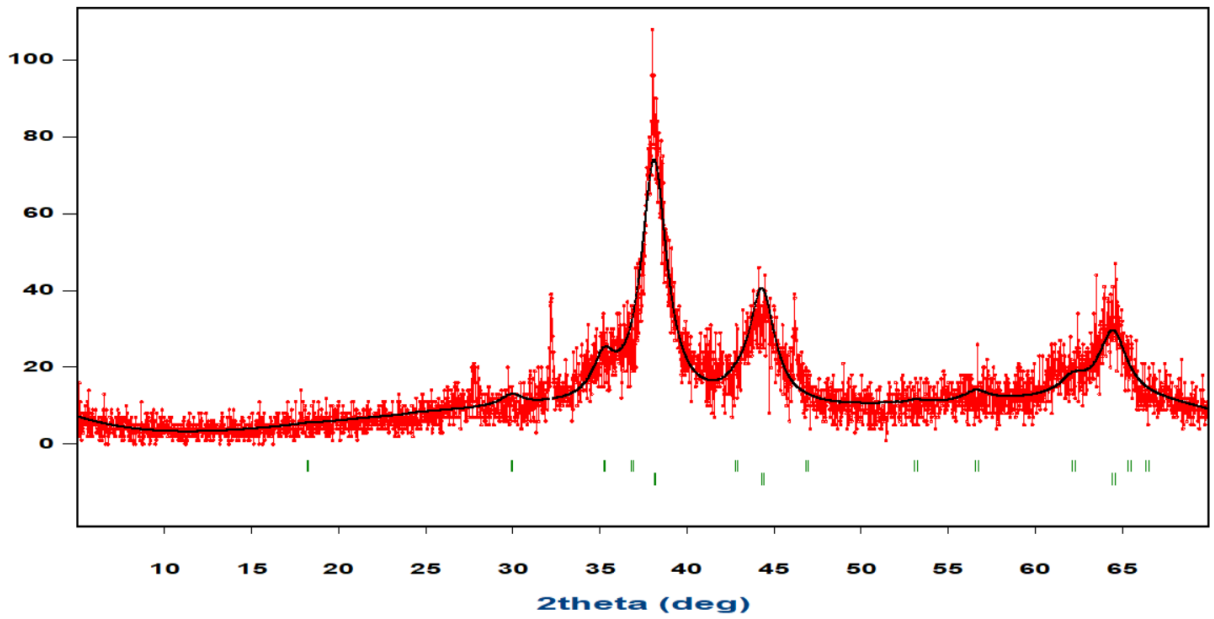


Figura 4.2: Difratoograma de XRD obtidos para a ferrite mista com prata (sem calcinação) ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).

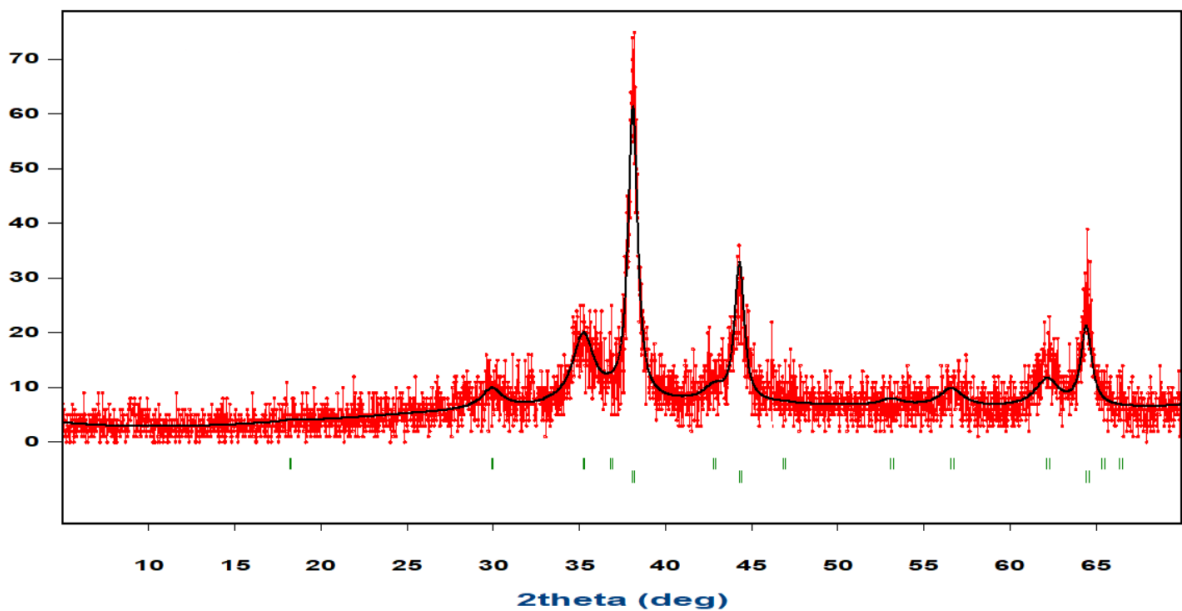


Figura 4.3: Difratoograma de XRD obtido para a ferrite mista com prata (com calcinação) ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).

No caso das figuras 4.2 e 4.3, é adicionado à estrutura da ferrite de zinco/cálcio, prata. Os picos característicos estão bem representados, sendo possível identificar os picos relativos à estrutura cristalina da ferrite de zinco/cálcio e da prata [1][15]. No caso da figura 4.2, a amostra não foi calcinada, sendo possível ver diferenças em relação à figura 4.3. A percentagem de prata (tabela 4.1) presente na estrutura é também diferente de uma estrutura para a outra. No caso da figura 4.2, a percentagem de prata na estrutura é de 67.62%, enquanto que na figura 4.3 é de 33.65%, demonstrado na tabela 4.2. Esta diferença pode dever-se à calcinação. Na amostra da figura 4.2, ao não calcinar, a amostra é adicionada à solução de etilenoglicol e nitrato de prata logo imediatamente a seguir às lavagens, enquanto que a amostra da figura 4.3 é primeiro seca, calcinada, e só a seguir adicionada à solução. A diferença de percentagem de prata na estrutura, irá ter um papel importante na atividade fotocatalítica, como se irá constatar mais à frente.

Tabela 4.1: Percentagem das quantidades presentes da ferrite ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) e prata (Ag), presentes nas nanopartículas sintetizadas.

<b>Síntese de nanopartículas</b>	<b><math>Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math> (%)</b>	<b>Ag (%)</b>
<b>Nps (<math>Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math>) calcinada</b>	100	—
<b>Nps (<math>Ag@ Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math>) não calcinada (PC4)</b>	32.38	67.62
<b>Nps (<math>Ag@ Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math>) calcinada (PC5)</b>	66.35	33.65

Tabela 4.2: Tamanho estimado das fases presentes da ferrite ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) e prata (Ag), presentes nas nanopartículas sintetizadas.

<b>Síntese de nanopartículas</b>	<b><math>Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math> (nm)</b>	<b>Ag (nm)</b>
<b>Nps (<math>Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math>) calcinada</b>	3.982	—
<b>Nps (Ag@ <math>Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math>) não calcinada (PC4)</b>	3.985	3.416
<b>Nps (Ag@ <math>Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4</math>) calcinada (PC5)</b>	3.982	9.931

## 4.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível nos corantes e pesticidas utilizados

Na figura 4.4 está representado o espectro de absorção da rodamina B. Foram utilizadas três concentrações do corante (20 mg/L e 40 mg/L). Porém, vai ser apresentado apenas um resultado relativo aos 10 mg/L, sendo os restantes resultados relativos às concentrações 20 mg/L e 40 mg/L, Rhb 20 e Rhb 40, respetivamente. Devido à diluição feita aquando as medições da absorvância das amostras, a concentração de 10mg/L, tendo à partida uma concentração menor, não foi utilizada devido ao sinal medido no espectrofotómetro ser muito pequeno e muito sujeito ao ruído instrumental do aparelho. Por isso, aumentou-se a concentração do corante no meio para se obter uma banda bem definida. Outros protocolos utilizam nos testes quantidades mais elevadas de solução a irradiar, o que permite utilizar concentrações de corante mais baixas, pois, sendo as alíquotas retiradas ao longo da irradiação de maior volume, a diluição necessária para fazer as medidas espectrofotométricas é muito menor ou inexistente [1][2][3]. No presente trabalho, a quantidade da solução irá ser modesta (ml), e para se retirar as alíquotas sem influenciar o processo em si e para um estudo eficiente da atividade fotocatalítica, é necessário usar uma maior concentração de rodamina B.



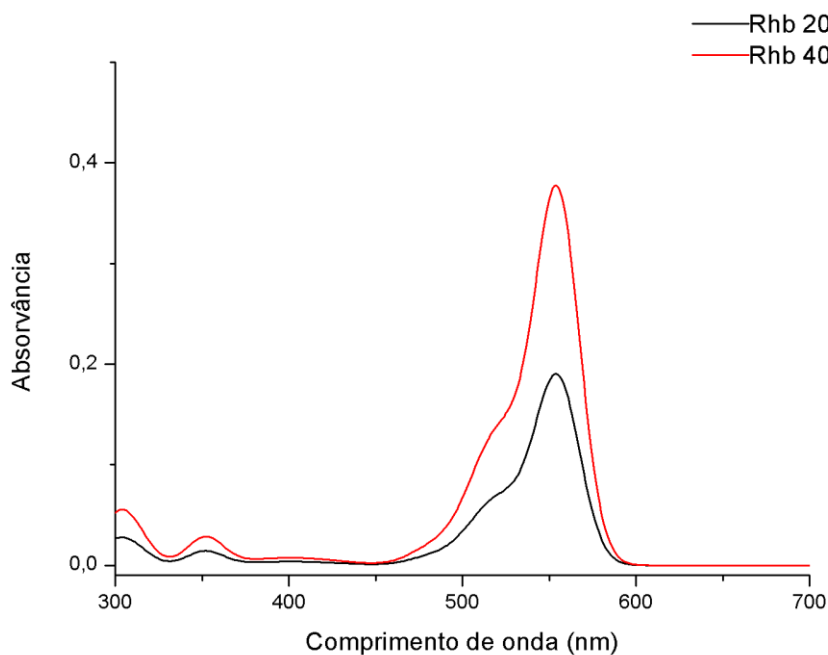


Figura 4.4: Espectro de absorção de duas concentrações de rodamina B (Rhb 20 e Rhb 40)

Na figura 4.5, estão representados os espectros de absorção dos corantes industriais utilizados nos testes. Foram utilizadas diferentes concentrações de corante (uma com uma concentração de 40mg/L e outra com 80 mg/L). Vão ser apresentados os resultados relativos aos 80mg/L por ser uma concentração mais elevada e ser mais visível perceber melhor a atividade das nanopartículas descrita nos espectros de absorção. Este teste permite-nos perceber a reação das nanopartículas em meios quimicamente mais agressivos, já entrando em contacto com corantes azóicos, utilizados em processos de tingimento na indústria têxtil [4].

Os espectros demonstraram bandas diferentes nos três corantes utilizados. No caso do “BLUE”, o pico observado encontra-se em comprimentos de onda mais elevados, entre os 550-650 nm. No caso do “RED” observa-se um espectro parecido com o corante rodamina B. Apresenta, porém, uma banda mais alargada, localizando-se perto do comprimento de onda da rodamina, entre os 500-570nm. O “YELLOW” apresenta uma banda em comprimentos de onda inferiores a “BLUE” e “RED”, estando entre os 350-500nm.

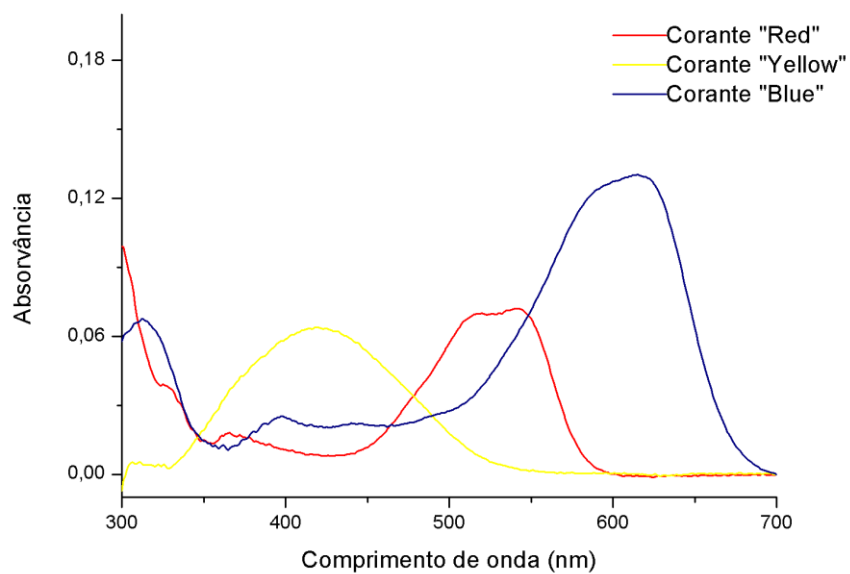


Figura 4.5: Espectro de absorção dos corantes industriais "RED", "YELLOW" e "BLUE"

O comportamento do pesticida modelo (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) foi também analisado pela espectroscopia de UV-Visível. A figura 4.6 mostra o espectro associado, que se caracteriza por apresentar bandas características nas gamas 275-300nm e 220-250 nm. Observa-se ainda uma banda estreita centrada a 210 nm, que é característica dos pesticidas cloroorgânicos e uma muito larga na zona 320 nm aos 400 nm [5].

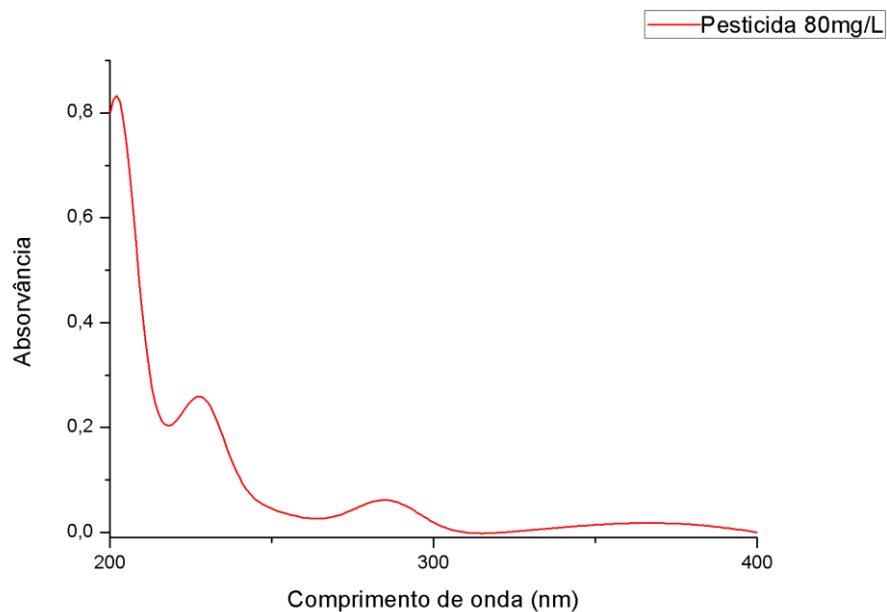


Figura 4.6: Espectro de absorção do pesticida (ácido 2,4-diclorofenoxiacético)

### 4.3. Propriedades magnéticas

As nanopartículas sintetizadas no decorrer desta dissertação apresentam propriedades magnéticas. Para melhorar as suas propriedades magnéticas, utilizou-se a calcinação a 400° C durante 30 minutos, antes da cobertura com prata [6]. As nanopartículas apresentam resposta magnética na presença de um campo magnético externo. Nas figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 pode-se ver a interação das nanopartículas com o campo magnético. Na presença do campo magnético externo, e já na solução a testar, podemos ver que estas respondem na direção do campo magnético externo, juntando-se [7].

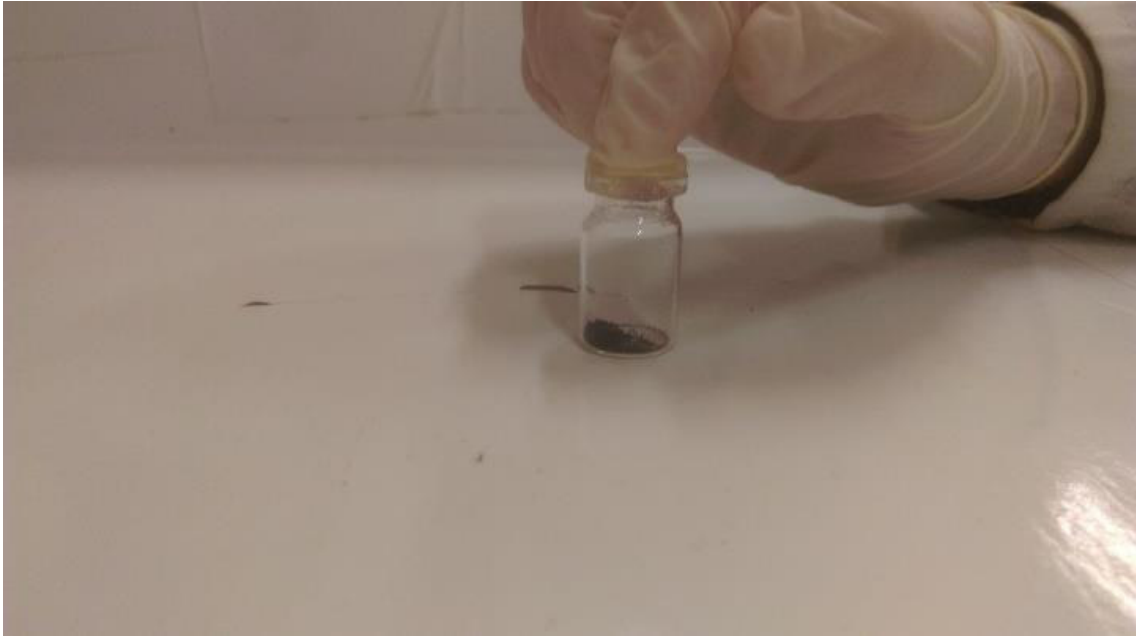


Figura 4.7: Nanopartículas calcinadas na ausência do campo magnético externo



Figura 4.8: Nanopartículas magnéticas na presença do campo magnético externo



Figura 4.9: Nanopartículas magnéticas na presença do campo magnético externo (2)



Figura 4.10: Nanopartículas magnéticas numa solução de rodamina B na presença de um campo magnético externos

## 4.4. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas em rodamina B

As nanopartículas sintetizadas foram sujeitas a variados testes para descrever a sua atividade fotocatalítica em diversas soluções. Um corante modelo bastante utilizado para testes de fotodegradação é a rodamina B [8].

Para testar a atividade observada pelas nanopartículas sintetizadas, é necessário primeiro analisar a resposta de uma solução apenas com rodamina B ao longo do tempo (na presença de luz), com concentração conhecida. Realizou-se então um teste de 120 min com a rodamina B, na presença de luz visível, ou seja, nas mesmas condições em que os outros testes são realizados. A figura 4.11 mostra o resultado obtido medido pela espectroscopia de UV-visível e na figura 4.12 a percentagem de degradação ao longo do teste.

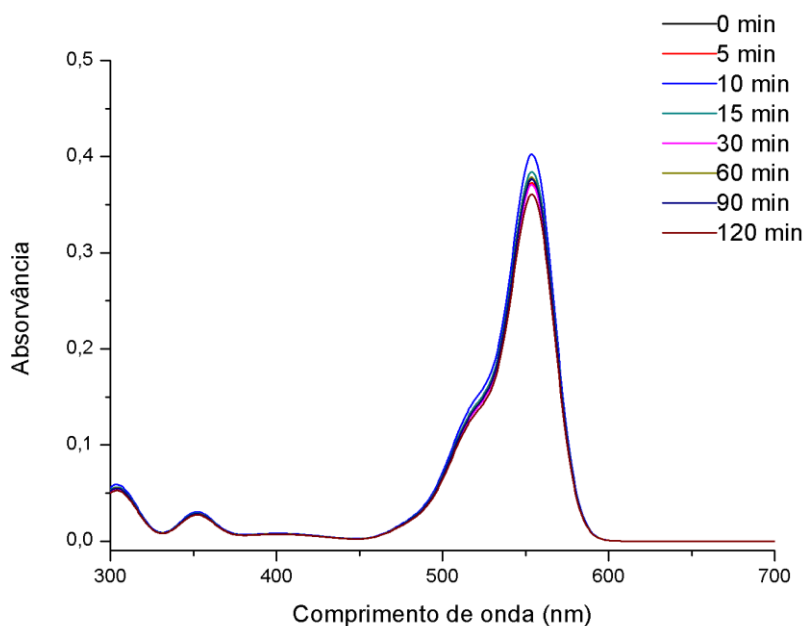


Figura 4.11: Espectro de absorção da rodamina B, sem nanopartículas, ao longo do tempo (120 min).

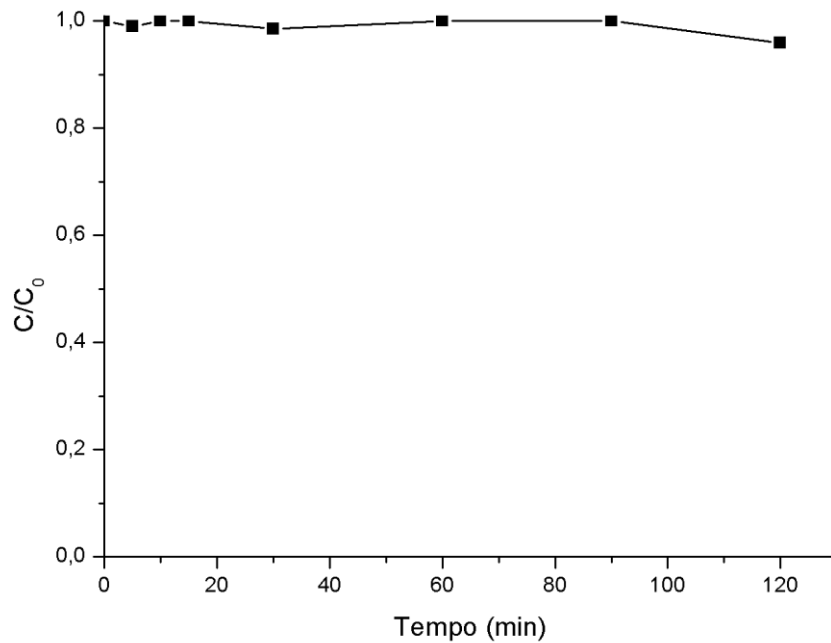


Figura 4.12: Percentagem de degradação de rodamina B, sem nanopartículas, ao longo do tempo (120 min).

Para este teste utilizou-se uma solução de rodamina B com uma concentração de 40mg/L, sendo a concentração mais elevada utilizada ao longo dos trabalhos. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que na presença de luz visível, e sem nanopartículas na solução, a percentagem de degradação da rodamina B ao fim de 120 minutos é de cerca de 5 %, estando de acordo com a literatura [8]. Não existem alterações significativas no espectro de absorção, mantendo a sua forma ao longo do tempo de irradiação. Isto permitirá comprovar a atividade fotocatalítica das nanopartículas apresentadas, uma vez que a degradação da rodamina sem nanopartículas é praticamente insignificante.

#### 4.4.1. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de ferrite de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e ferrite mista de zinco/cálcio ( $\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) em rodamina B

Numa primeira fase, foi avaliada a atividade fotocatalíticas das ferrites utilizadas. As ferrites serão a base das nanopartículas funcionalizadas, sendo importante saber como é a sua atividade na presença de luz visível. O teste realizou-se na presença de luz visível, numa solução de rodamina B de 10 mg/L. Nas figuras 4.13 e 4.14 estão representados os espectros de absorção e os parâmetros de ajuste aos dados experimentais ajuste obtido, demonstrando não haver degradação durante os 150 minutos de irradiação. Neste teste utilizaram-se apenas 2.4 mg de nanopartículas na solução.

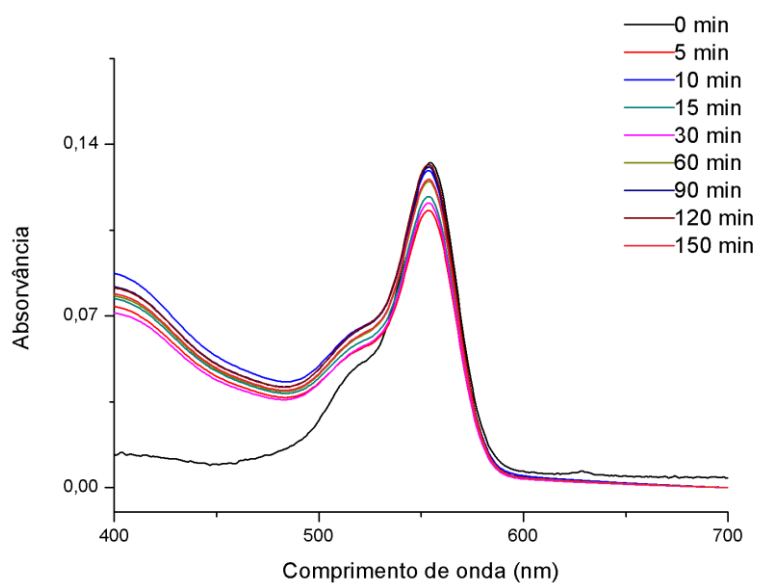


Figura 4.13: Espectro de absorção de rodamina B (10mg/L), com 2.4 mg de Ferrite de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).



Tabela 4.3: Parâmetros do ajuste aos dados experimentais dos espectros de absorção ao longo da irradiação

<b>Tempo (min)</b>	$f_P(t)$	$A_0(t)$	$C_t/C_0$
<b>5 min</b>	0.581	1.09E+01	1
<b>10 min</b>	0.661	1.33E+01	1.138
<b>15 min</b>	0.610	-1.12E+01	1.051
<b>30 min</b>	0.601	9.69E+00	1.035
<b>60 min</b>	0.645	1.09E+01	1.111
<b>90 min</b>	0.675	-1.15E+01	1.163
<b>120 min</b>	0.682	1.12E+01	1.174
<b>150 min</b>	0.649	-1.11E+01	1.118

A partir dos espectros de absorção pode-se ver que não existe alteração considerável da banda, indicando não haver degradação. Na figura 4.13 confirma-se que realmente a atividade é inexistente, mesmo em concentrações baixas de rodamina B (10mg/L). Isto deve-se à fraca taxa de separação de elétrons e lacunas, sendo a atividade fotocatalíticas das ferrites em geral bastante baixa, sendo de prever estes resultados [9]. A taxa de degradação da rodamina B é muito baixa, próximo de 0% ao fim dos 120 minutos de irradiação. A concentração de 10mg/L de rodamina B não foi mais utilizada.

A ferrite mista ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) foi também testada, e a sua atividade fotocatalítica avaliada. Desta vez utilizou-se uma concentração de rodamina b de 40mg/L, para ser mais visível no espectro aquando a medição, servindo também de base para os vários testes realizados ao longo da

dissertação com esta concentração de rodamina B. Na figura 4.14 e 4.15 estão representados os resultados observados.

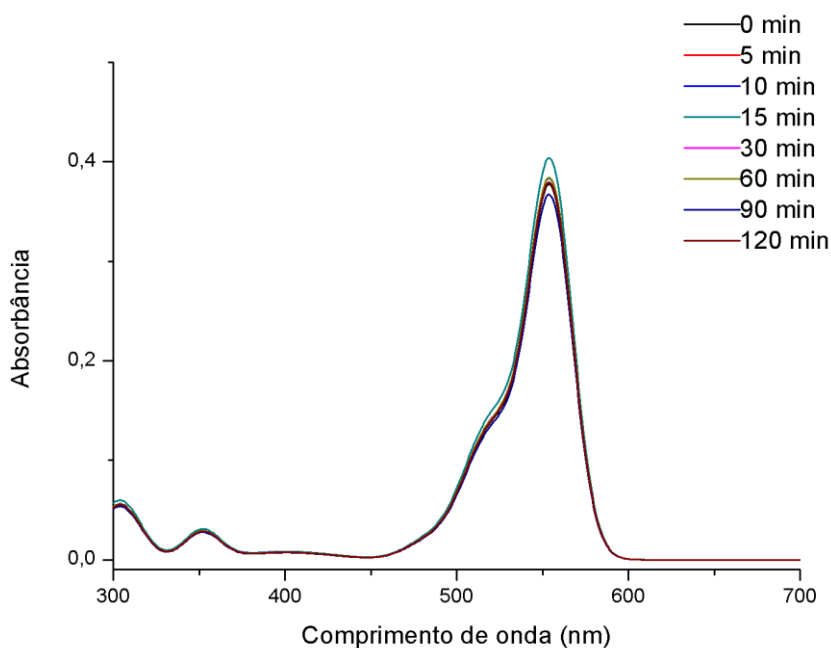


Figura 4.14: Espectro de absorção de rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) durante 120 min.

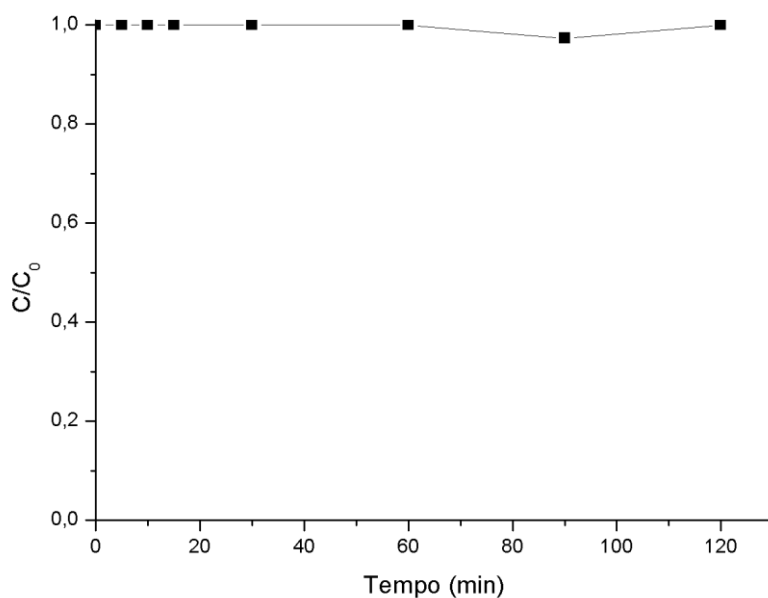


Figura 4.15: Percentagem de degradação da rodamina B (40mg/L), com 6 mg ferrite mista ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) durante 120 minutos.

A ferrite mista de zinco/prata não apresenta atividade fotocatalítica considerável. A concentração de rodamina B é bastante elevada, daí a fraca atividade em relação às partículas anteriores, a ferrite de zinco. Com isto, é possível observar que as ferrites apresentam atividade muito baixa, não apresentando a estrutura e funcionalização ideais para degradar corantes, sendo necessário funcionalizar a sua estrutura para uma atividade mais eficiente.

#### 4.4.2. Estudo fotocatalítico das nanopartículas de ferrite de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e Ferrite mista de zinco/cálcio ( $\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) cobertas com prata em rodamina B

As nanopartículas de ferrite de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e ferrite mista ( $\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) foram cobertas com prata, ficando com uma cor mais escura. A cobertura com prata permite uma separação mais rápida e eficiente dos pares elétron lacuna, aumentando a eficiência do processo de fotodegradação de poluentes [1].

Foram realizados testes com as nanopartículas sintetizadas ( $\text{Ag@ZnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), calcinadas. Os testes foram primeiro realizados com rodamina B como corante modelo. Primeiro, testaram-se os dois tipos de nanopartículas numa solução de rodamina B com concentração de 40mg/L. Nas figuras 4.17 e 4.18 encontram-se os gráficos de absorvância e percentagem de degradação relativos à ferrite de zinco coberta com prata ( $\text{Ag@ZnFe}_2\text{O}_4$ ), enquanto que nas figuras 4.19 e 4.20 encontram-se os gráficos de absorvância e percentagem de degradação relativos à ferrite de zinco/cálcio com prata ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), numa solução de 40mg/L de rodamina B, com 6 mg de nanopartículas na solução.

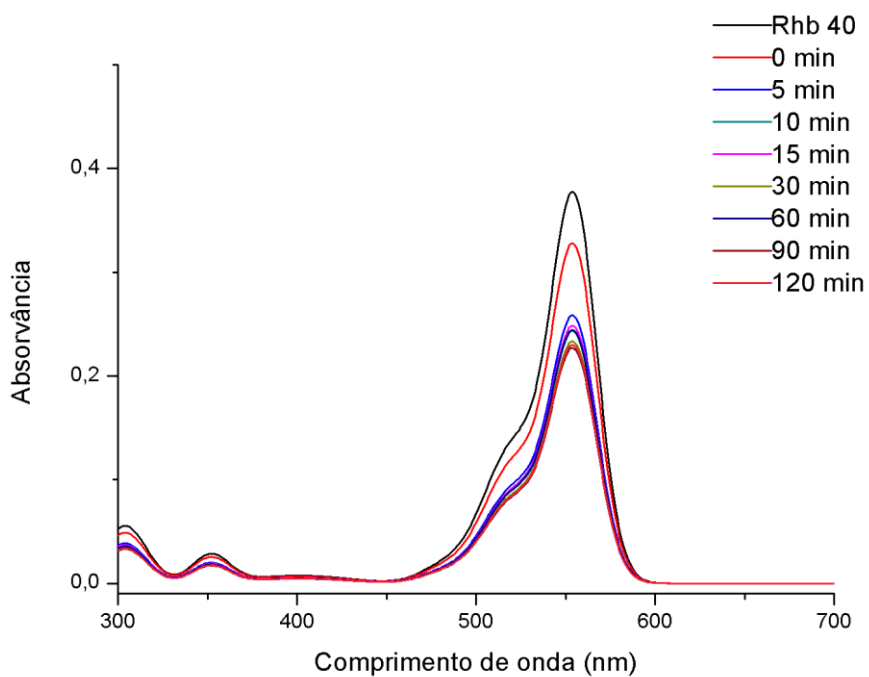


Figura 4.16: Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@ZnFe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.

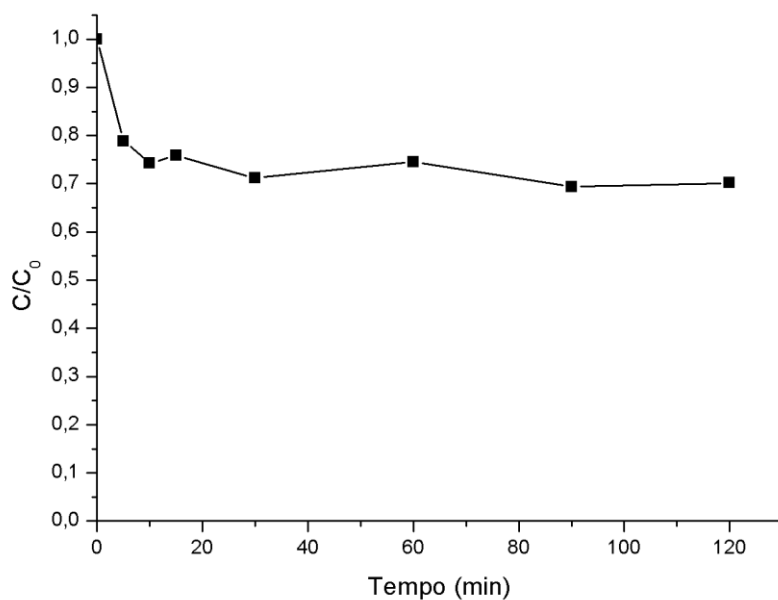


Figura 4.17: Percentagem de degradação da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@ZnFe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.

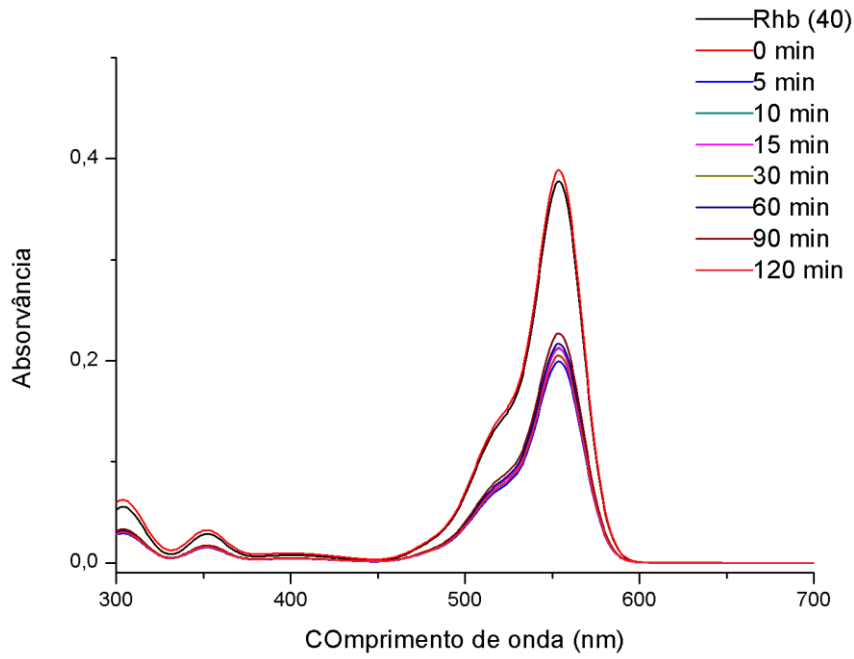


Figura 4.18: Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.

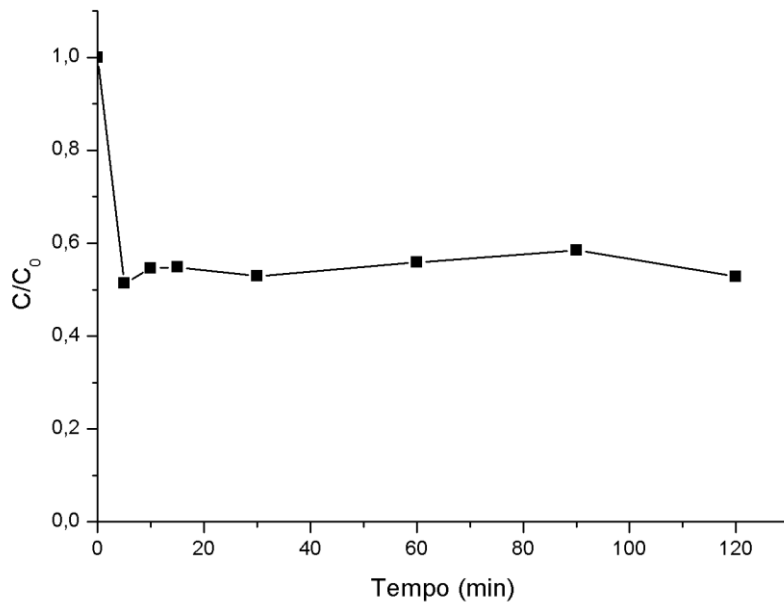


Figura 4.19: Percentagem de degradação da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.

Analisando e comparando os resultados obtidos podemos ver que as nanopartículas de ferrite mista cobertas com prata têm uma atividade superior às nanopartículas de ferrite de zinco. A adsorção é bastante baixa nos 30 minutos do escuro. O espectro baixa consideravelmente mal a luz entra em contacto com a solução, degradando a rodamina B e consequentemente baixando a percentagem de corante presente na solução. Atingem, porém, um ponto onde a fotodegradação da rodamina B começa a ser pouco significativa, atingindo um ponto de saturação em ambos os casos. A taxa de degradação da ferrite de zinco é de cerca de 30%, enquanto que a de ferrite mista, nas mesmas condições, é de 48%. Isto comprova a maior atividade fotocatalítica das nanopartículas mistas em relação às ferrites de zinco. O efeito de saturação poder-se-á a uma eventual forte adsorção de produtos de fotodegradação da rodamina B nos locais ativos das nanopartículas, impedindo a aproximação de outras moléculas de rodamina B. Ou à desativação desses mesmos locais ativos possivelmente através da oxidação dos clusters de prata.

Nos testes a seguir, a atividade fotocatalítica foi apenas avaliada nas nanopartículas de ferrite mista, devido aos melhores resultados obtidos previamente. Foram modificados outros parâmetros de teste para compreender melhor o efeito de cada um no processo. São eles: ~

- Diferentes concentrações de nanopartículas em soluções de 40mg/L de rodamina B (9mg e 12 mg);
- Diferentes percentagens de prata ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) (derivados de duas sínteses de partículas diferentes, uma calcinada e outra não) numa solução de 40 mg/L de rodamina B;
- Tempo de irradiação (240 minutos);
- Diferentes corantes utilizados, nomeadamente os corantes industriais (“RED”, “BLUE” e “YELLOW”).

Para se tentar aumentar a taxa de degradação das nanopartículas de ferrite de zinco e cálcio, testou-se o aumento da concentração de nanopartículas na solução, utilizando nove mg e 12 mg de nanopartículas. Como se pode constatar nas figuras 4.21, 4.22 e 4.23, o pico de rodamina b baixa muito em relação aos seis miligramas de partículas utilizadas nos testes anteriores. Existe então uma maior área total de contacto, havendo uma interação maior das nanopartículas com o corante e, por isso, uma taxa de degradação de rodamina bastante mais elevado. Em comparação à concentração de nanopartículas no teste anterior, podemos observar

que a taxa de degradação aumenta dos 50% para os 95%, permitindo uma degradação quase total do corante.

No caso de uma concentração de nanopartículas de 12 miligramas na solução de rodamina B 40mg/L, o processo de degradação ocorre com grande rapidez. Em apenas 5 minutos, já mais de 80% do corante foi fotodegradado, chegando a uma percentagem total de fotodegradação de 99%. Posto isto, o aumento de concentração de nanopartículas no meio irá aumentar o processo fotocatalítico, tornando-o mais rápido e eficiente.

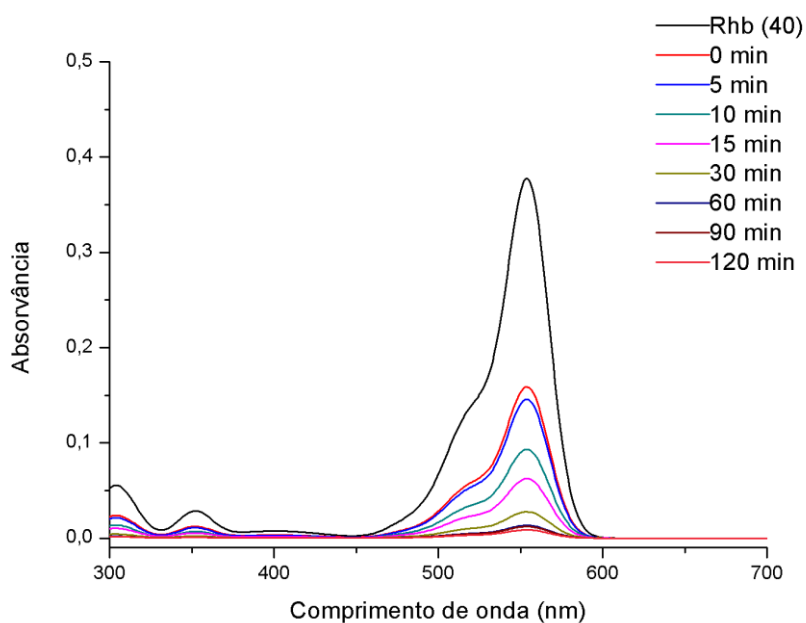


Figura 4.20: Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 9 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.

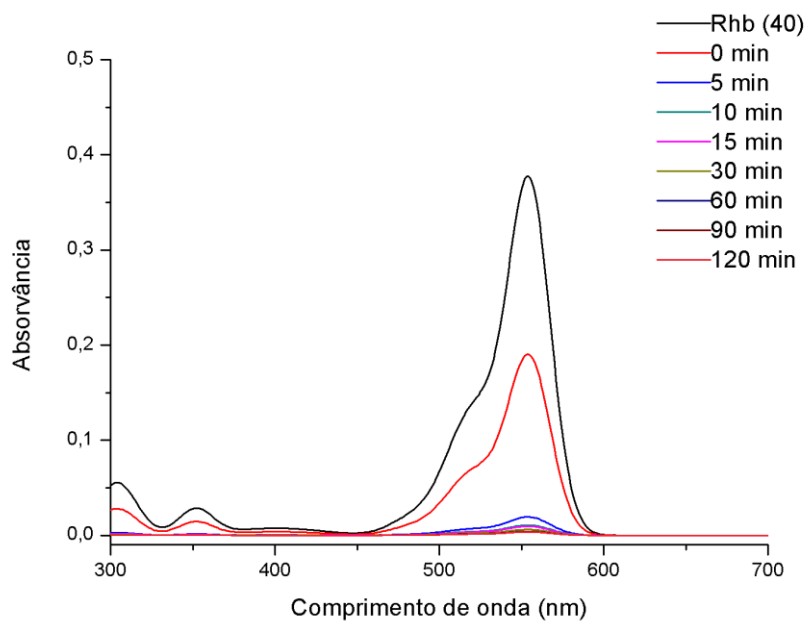


Figura 4.21: Espectro de absorção da rodamina b ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) – 12 miligramas em solução de 40mg/L de rodamina B

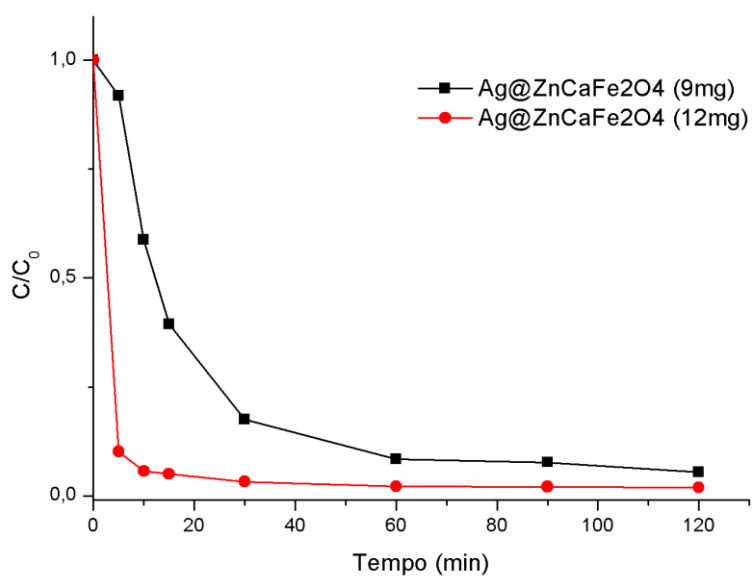


Figura 4.22: Percentagem de degradação de rodamina B (40mg/L), com 9 mg e 12 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.



A percentagem de prata é fator muito importante no processo. Para testar que efeito teria, realizou-se um ensaio de 240 minutos, com uma solução de 40mg/L e 6 miligramas de nanopartículas de ferrite Mista coberta prata ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Esta concentração de partículas na solução já seria realizada posteriormente, estando só o tempo como novo fator. A diferença está nas nanopartículas utilizadas, uma vez que se utilizou a amostra PC4, correspondente à figura 4.2 (66.62% de prata na estrutura, sem calcinação). Será então possível comprar PC4 (67.62%) com PC5 (33.65%, com calcinação), analisando que efeito tem a diferente percentagem de prata na estrutura. Os espectros e a percentagem de degradação estão representados nas figuras 4.22 e 4.23.

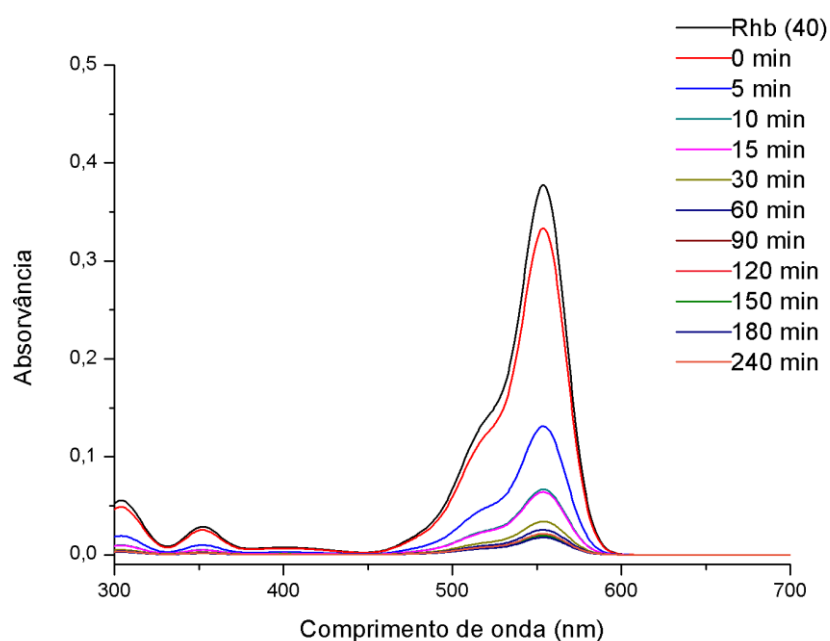


Figura 4.23: Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) não calcinada (amostra PC4), durante 240 minutos.

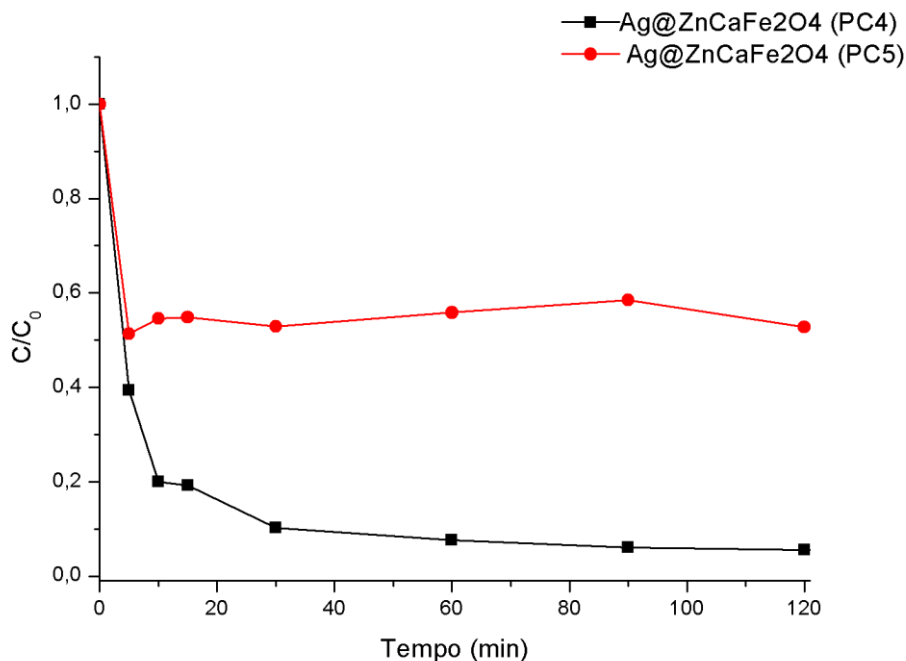


Figura 4.24: Percentagem de degradação rodamin B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@Zn}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) não calcinada (amostra PC4) e ferrite mista com prata ( $\text{Ag@Zn}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinada (amostra PC5), durante 120 minutos.

A diferente percentagem de prata influencia a atividade fotocatalítica na presença de luz. As condições de síntese das nanopartículas têm influência no resultado final da percentagem de prata na estrutura. Um dos fatores que influencia a quantidade de prata envolta nas nanopartículas, é o tempo do segundo refluxo (30 min) [1]. Outro fator é a calcinação. No caso do PC4, como não há calcinação, as nanopartículas formadas no primeiro refluxo (3 horas) não chegam a cristalizar (secar), sendo adicionado etilenoglicol diretamente ao fim das lavagens. Isto vai permitir uma melhor mistura no meio, cobrindo uma maior percentagem da nanopartícula com prata. No caso da calcinadas, é necessário secá-las antes da calcinação. Só depois é que se calcina e posteriormente adiciona-se à solução de etilenoglicol e nitrato de prata para o segundo refluxo (30 min). Isto influencia a percentagem de prata que cobre as nanopartículas. Será necessário também, para uma análise mais aprofundada, será necessária uma análise da composição média das partículas sintetizadas e como é que esta varia com o tempo de refluxo.

Pode-se observar que a percentagem de prata tem realmente uma grande influência, uma vez que as partículas se encontram na mesma condição (concentração e corante e concentração

de partículas no meio), conseguindo-se se ver a influência de uma maior percentagem de prata tem nos resultados obtidos. Na amostra PC5 a percentagem de degradação é de 48%, como está descrito acima, enquanto que na amostra PC4 é de cerca de 95%. Isto demonstra a influência da percentagem de prata no sistema, como está comprovado na literatura [1].

Na figura 4.29 está também representado a evolução da taxa de degradação ao longo do ensaio de 240 minutos.

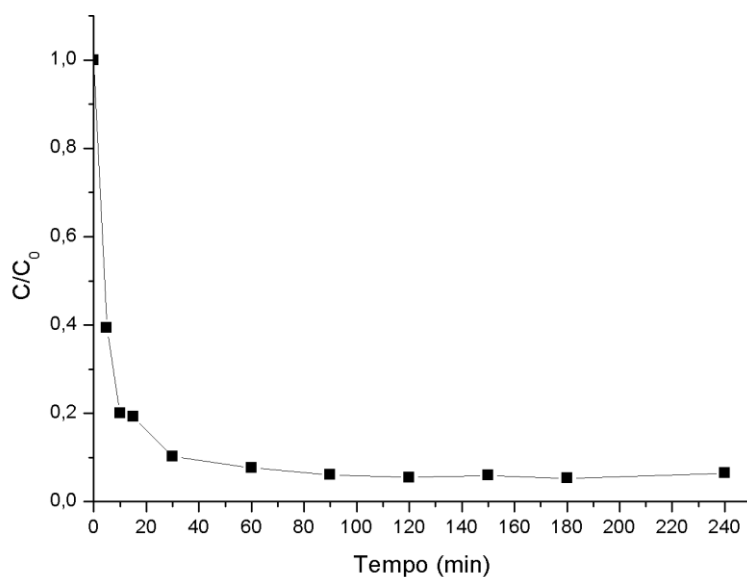


Figura 4.25: Percentagem de degradação rodamina B (40mg/L), com 6 mg de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@Zn}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) não calcinada (amostra PC4), durante 240 minutos.

Pode-se observar a partir dos 30 minutos, a amostra chega a um ponto de saturação, não degradando mais. Não existem alterações significativas no espectro a partir dos 30 minutos, o que demonstra a degradação das moléculas de rodamina B, não se libertando ao longo do tempo para o meio, não sendo, assim, um processo de apenas adsorção.

## 4.5. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de ferrite Mista cobertas com clusters de prata ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) em corantes industriais

Para testar as nanopartículas com algo mais aproximado à realidade industrial, foram facultados por uma empresa de tinturaria têxtil corantes utilizados no tingimento. Os corantes fornecidos apresentavam três cores: vermelho, azul e amarelo. São corantes azoicos, que são nocivos para o ambiente, sendo mais agressivos do ponto de vista químico do que a rodamina B [11]. Na figura 4.23 estão representadas as taxas de degradação dos corantes ao longo do tempo, sem a presença de nanopartículas.

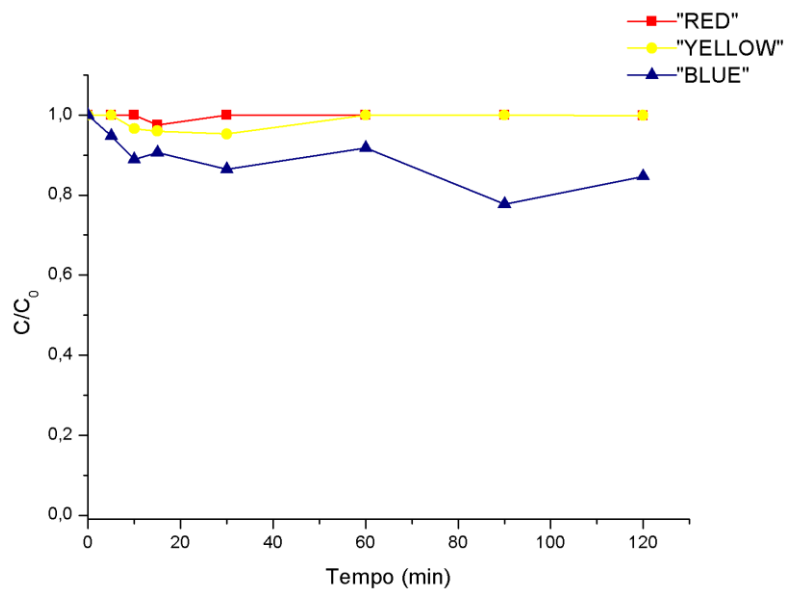


Figura 4.26: Percentagem de degradação dos corantes “RED”, “YELLOW” e “BLUE”, sem nanopartículas, ao longo do tempo (120 minutos).

Os corantes “RED” e “YELLOW” não apresentam qualquer degradação ao longo do tempo. Por outro lado, o corante “BLUE” apresenta uma taxa de degradação superior aos outros testados, com 16%.

As nanopartículas de ferrite mista cobertas com prata (amostra PC5) foram utilizadas para avaliar a atividade fotocatalítica dos corantes, com testes realizados independentemente para cada corante. Foi utilizado uma concentração de 80mg/L dos corantes e 6 miligramas de nanopartículas no sistema. Nas figuras 4.27, 4.28 e 4.29 estão representados os espectros de absorção do corante “RED”, “YELLOW” e “BLUE, respectivamente, ao fim de duas horas.

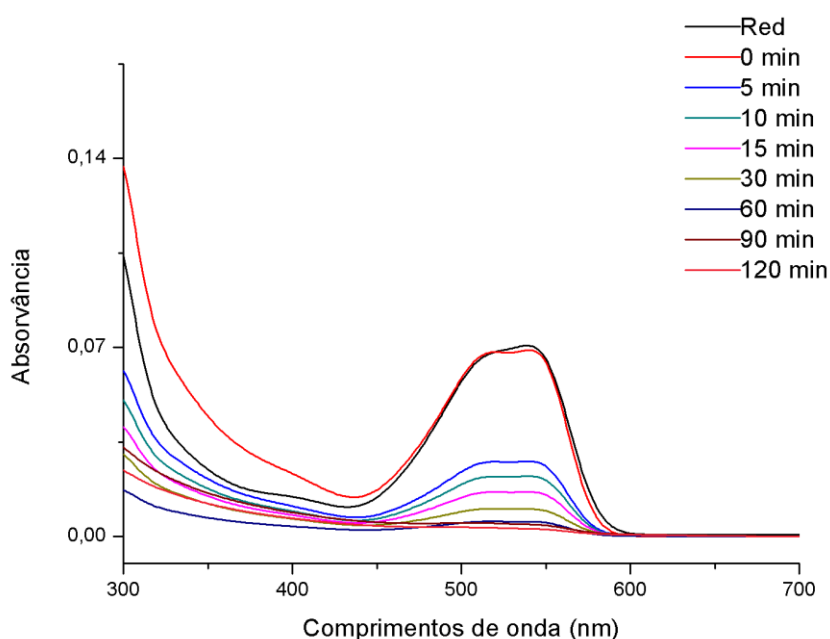


Figura 4.27: Espectro de absorção do corante "RED" (80mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite mista com prata ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos.

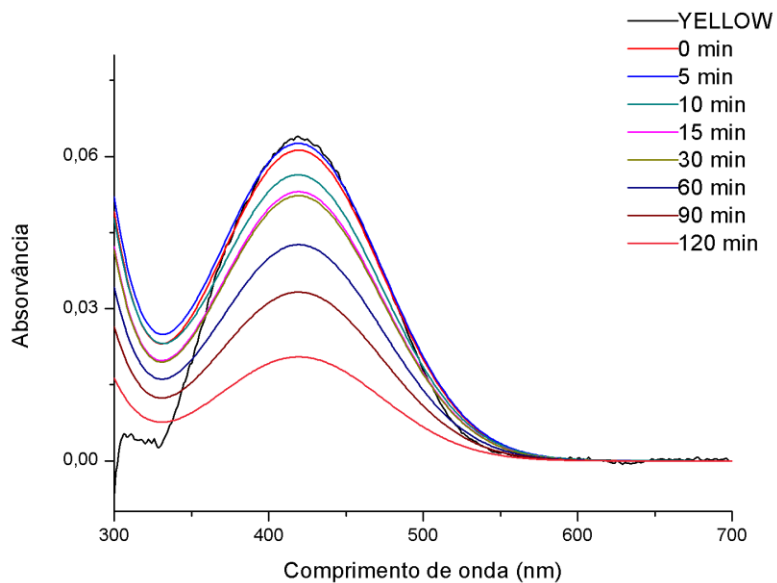


Figura 4.28: Espectro de absorção do corante "YELLOW" (80mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos.

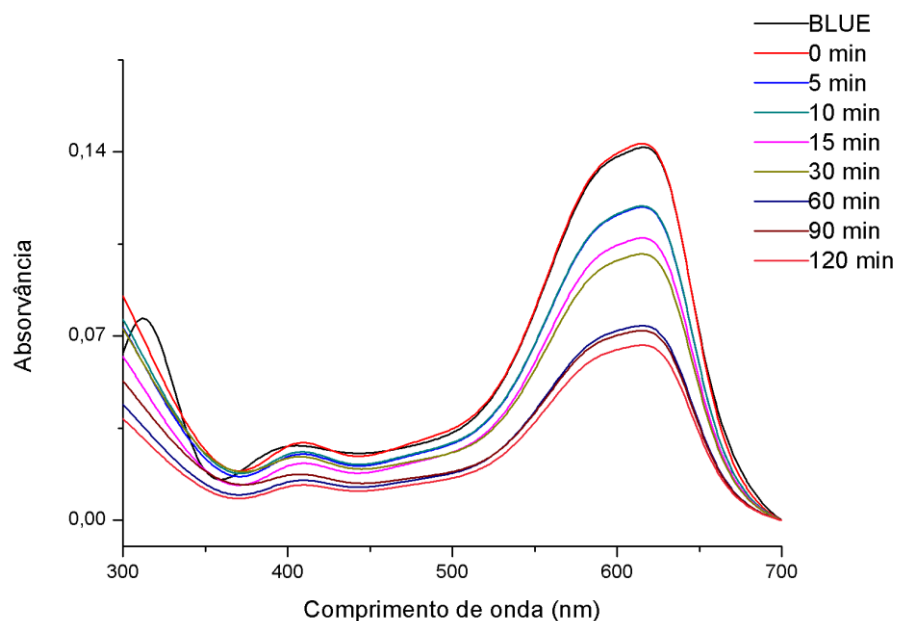


Figura 4.29: Espectro de absorção do corante "BLUE" (80mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite mista com prata ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos.

Analisando os espectros de absorção das amostras retiradas, podemos observar que os picos correspondentes aos corantes baixa consideravelmente. Nos casos dos corantes reativos,

adsorção inicial não é significativa, como se pode comparar com os gráficos da figura 4.2 e os gráficos dos corante 4.31, 4.32 e 4.33. No caso do corante “RED”, o seu pico tem um grande declínio logo nos primeiros cinco minutos, mal entra em contacto com as nanopartículas e a luz visível. No final dos 120 minutos de teste, a amostra apresenta uma degradação de 98%, perdendo totalmente a cor.

No caso do corante “YELLOW”, o processo ocorre de maneira diferente. Apresenta nos primeiros pontos uma degradação mais lenta e progressiva ao longo do tempo. No final do teste, cerca de 67% do corante foi totalmente degradado, tendo sido obtido um resultado mais baixo em relação ao corante “RED” e à rodamina B.

O corante “BLUE” era o que suscitava um desafio maior, por apresentar uma cor mais escura e também por as cores mais escuras poderem apresentar uma percentagem mais elevada de arilaminas, que são carcinogêneas [12]. Pelos resultados obtidos pode-se ver o comportamento do “BLUE”. No teste realizado apenas com o corante presente e irradiado pela luz, já tinha sido obtida uma taxa de degradação considerável, de cerca de 16%. Porém, na presença das nanopartículas a taxa aumenta significativamente, degradando 54% do corante ao fim de duas horas. Isto comprova que as partículas ajudam em cerca de 40% a degradar o corante “BLUE”, uma cor escura, e por esse motivo a que mais dificuldade apresenta em destruí-la.

Na figura 4.34 estão representadas as percentagens de degradação dos três corantes. O corante “RED” foi o que apresentou uma taxa de degradação superior, 98%. Os corantes “YELLOW” e “BLUE”, por sua vez, apresentaram uma percentagem de degradação inferior, 67% e 54 %, respetivamente.

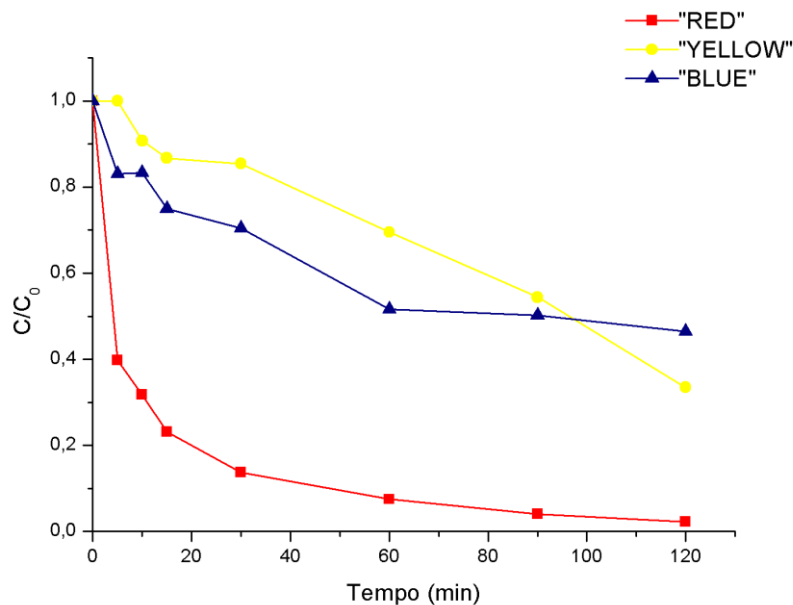


Figura 4.30 : Percentagem de degradação dos corantes industriais "RED", "YELLOW" e "BLUE" (80mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite mista com prata ( $Ag@ Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos.

#### 4.6. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de Ferrite Mista coberta com clusters de prata ( $Ag@ Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) numa solução 80mg/L de pesticida

Nas figuras 4.35 e 4.36 estão presentes os gráficos relativos à atividade fotocatalítica das nanopartículas na solução previamente preparada de pesticida 2,4-dichlorophenoxyacetic com concentração de 80mg/L. Pelos dados recolhidos podemos observar que os picos baixam muito pouco em relação ao espectro inicial, havendo uma percentagem diminuta de degradação ao fim dos 120 minutos. Não parece haver qualquer influência das nanopartículas na degradação do pesticida, sendo necessário testes complementares. Posteriormente, irão ser apresentados os resultados relativos à funcionalização das nanopartículas com surfactantes podendo adsorver e



assim aproximar o pesticida à superfície da nanopartículas, e aí sim, aumentar a taxa de degradação. As nanopartículas utilizadas neste teste não conseguem degradar apreciavelmente o pesticida utilizado.

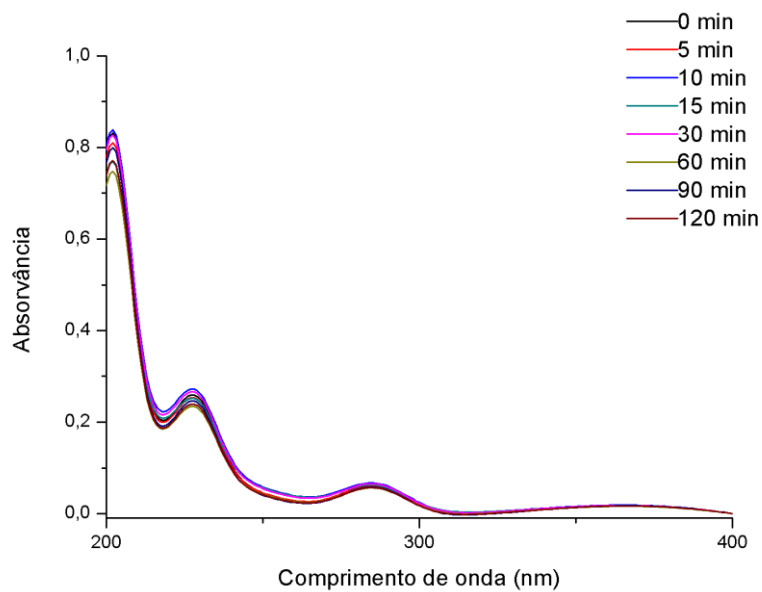


Figura 4.31: Espectro de absorção do pesticida modelo ácido 2,4-diclorofenoxiacético (80mg/L), com 6 mg de ferrite mista coberta com prata ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.

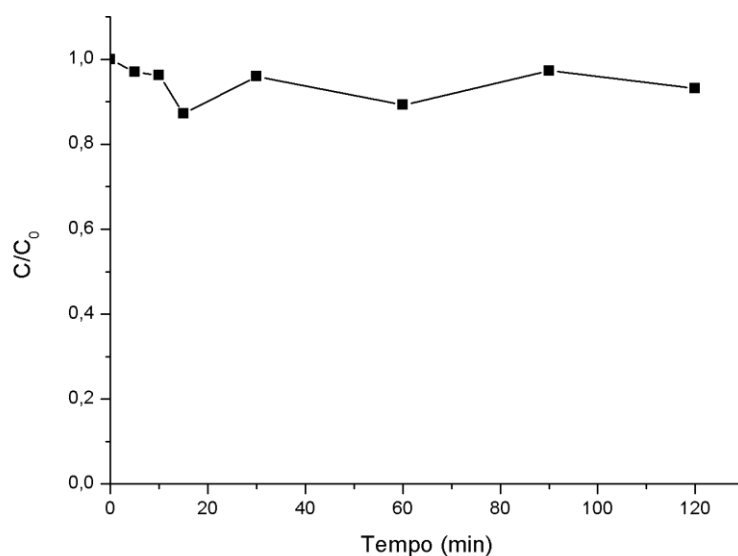


Figura 4.32: Percentagem de degradação do pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (80mg/L), com 6 mg de ferrite mista coberta com prata ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), durante 120 minutos.

#### 4.7. Funcionalização da superfície das nanopartículas de ferrite Mista cobertas com clusters de prata ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) com surfactantes em rodamina B

Na figura 4.33 e 4.34 estão representados os espectros de absorção relativos ao ensaio das nanopartículas cobertas com surfactante. A concentração de rodamina B é a mesma já utilizada (40mg/L) anteriormente noutros testes, servindo também como comparação. O resultado

do ensaio com a ferrite mista coberta com clusters de prata irá servir como comparação em 40mg/L de solução de rodamina B. Foram utilizados 6 mg de nanopartículas no ensaio.

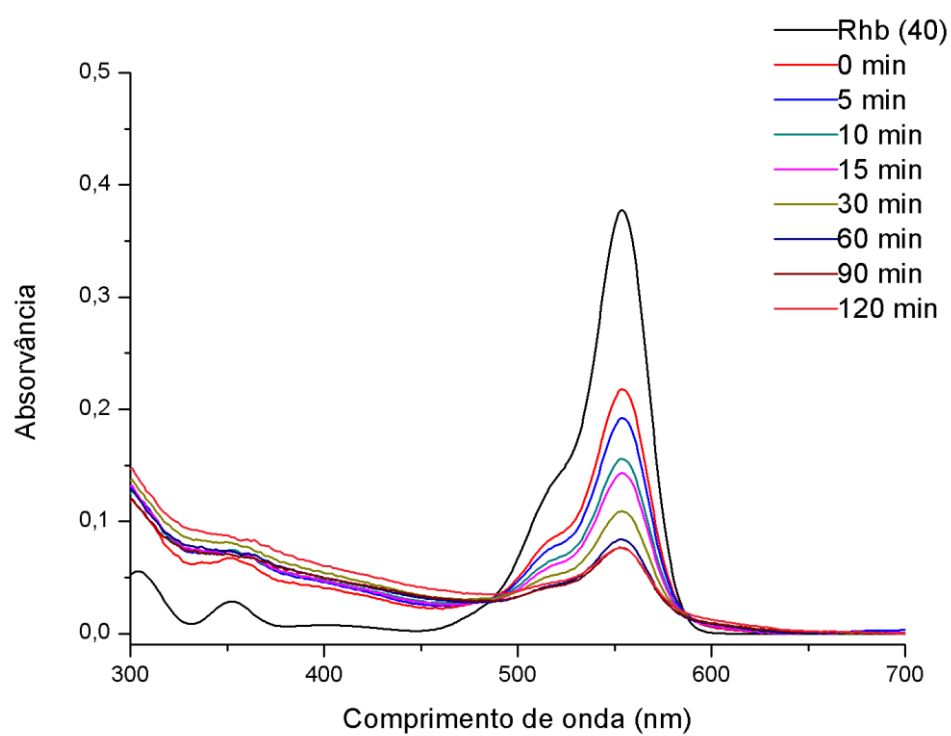


Figura 4.33: Espectro de absorção da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite Mistas cobertas com prata e surfactante ( $\text{Ag@ Zn}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas, durante 120 minutos.

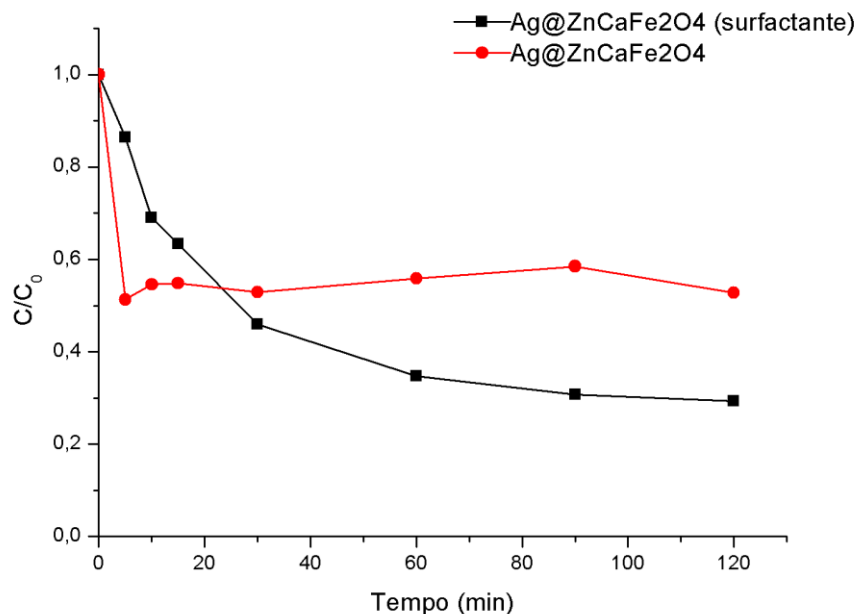


Figura 4.34: Percentagem de degradação da rodamina B (40mg/L), com 6 mg de nanopartículas de ferrite Mistas cobertas com prata e surfactante ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas, durante 120 minutos.

Analisando os resultados podemos ver que nos primeiros pontos a degradação é mais rápida nas nanopartículas sem funcionalização, porém, ao longo do tempo, a degradação é maior nas nanopartículas funcionalizadas. Isto deve-se à camada na superfície das nanopartículas, que permite uma maior adsorção superficial, estando o corante mais próximo da superfície das partículas e com isso aumentar a taxa de degradação final [13]. Em comparação, a cobertura aumenta em cerca de 20 % a taxa total de degradação da rodamina B. Na figura 4.35 está representado o gráfico  $\ln C/C_0$  vs Tempo. O efeito de saturação parece já não ocorrer. Sendo assim, o andamento das curvas das partículas funcionalizadas será linear podendo-se, por extrapolação, perceber quanto tempo demoraria a degradar praticamente toda a rodamina B.

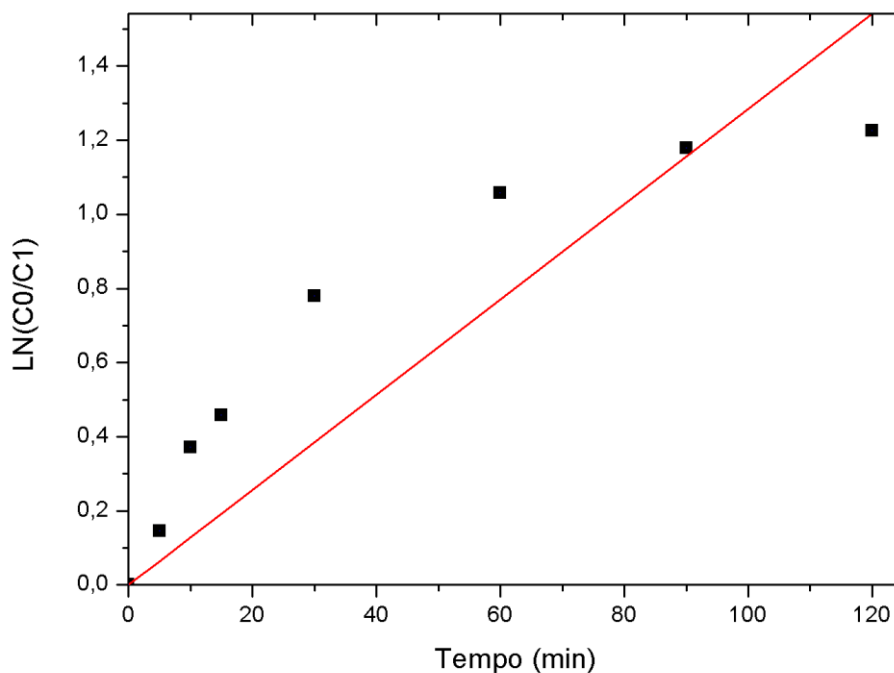


Figura 4.35: Gráfico em Ln© vs Tempo para as nanopartículas 6 mg de nanopartículas de ferrite Mistas cobertas com prata e surfactante ( $\text{Ag@ Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinadas (PC5), durante 120 minutos, numa solução de rodamina B de concentração 40mg/L.

Neste caso, a rodamina estaria praticamente degradada ao fim de 358 minutos, ou seja, cerca de seis horas. Isto é possível devido aos resultados observados não demonstrarem saturação ao fim das duas horas de irradiação.

Utilizando as nanopartículas funcionalizadas, foram também realizados testes com os pesticidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Os pesticidas são diferentes dos corantes anteriormente utilizados, por isso a interação com as nanopartículas irá ser diferente. Nas figuras 4.38 e 4.39 estão representados os gráficos relativos ao espectro de absorção do pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético e a taxa de degradação ao longo do tempo, na presença das nanopartículas de ferrite mista cobertas com clusters de prata e com surfactantes ( $\text{Ag@ZnCaFe}_2\text{O}_4$ ).

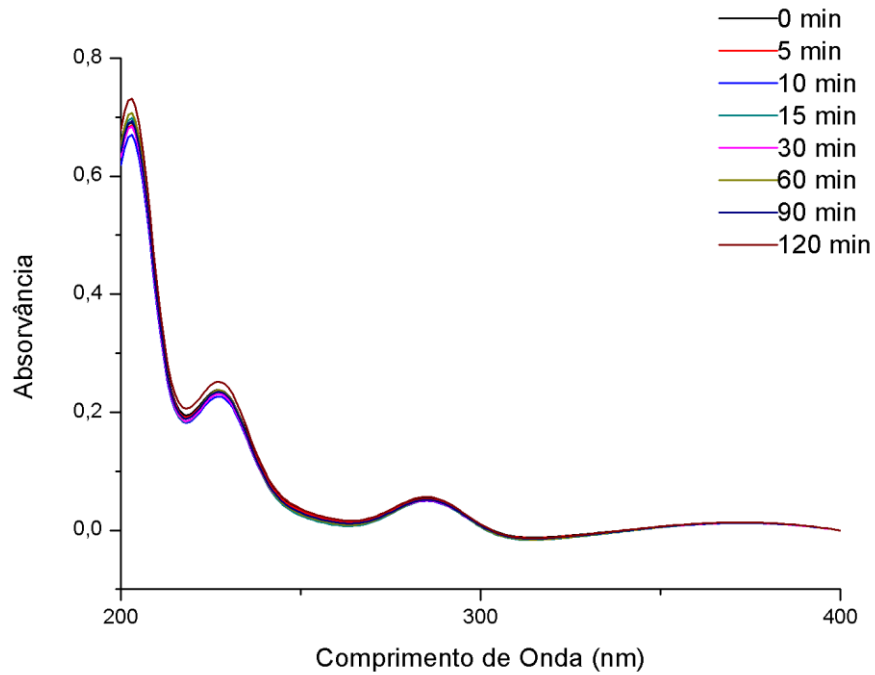


Figura 4.36: Espectro de absorção do pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (80mg/L), com 6 mg de ferrite mista coberta com prata e surfactante ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinada (PC5), durante 120 minutos.

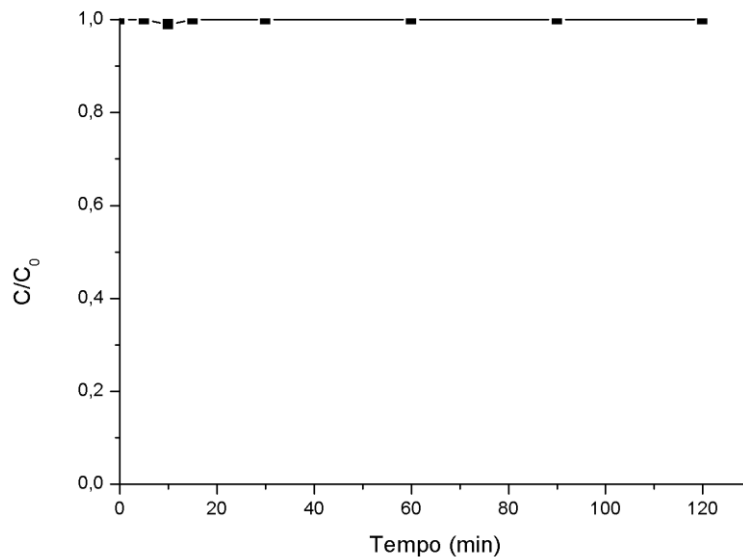


Figura 4.37: Percentagem de degradação do pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (80mg/L), com 6 mg de ferrite mista coberta com prata e surfactante ( $\text{Ag}@ \text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) calcinada (PC5), durante 120 minutos.

Analisando os resultados, pode-se concluir que não existe degradação ao longo do tempo. Os compostos clorados são muito estáveis do ponto de vista químico e estrutural, devido à forte ligação C-Cl. Isto permite-os persistir na natureza, sendo muito difíceis de os mineralizar, o que não sucede com os outros compostos utilizados. Neste caso, as nanopartículas utilizadas não são eficientes na sua degradação, não havendo atividade fotocatalítica considerável. Isto pode-se dever à influência dos grupos substituintes do composto cloroorgânico utilizados, o 2,4-dichlorophenoxyacetic. A posição e orientação dos compostos aromáticos afeta o efeito fotocatalítico, bem como a estabilidade das moléculas e os tipos de composto intermediários que se formam durante o processo de fotodegradação [14][15].

Posto isto, verifica-se que as nanopartículas utilizadas não conseguem quebrar a ligação quimicamente forte observada no pesticida 2,4-dichlorophenoxyacetic. Assim, serão necessários estudos complementares, visando certos parâmetros fulcrais que podem aumentar a atividade fotocatalítica e que serão abordados em trabalhos futuros.

## 4.8. Referências bibliográficas do Capítulo 4

- [1] X. Cao, L. Gu, X. Lan, C. Zhao, D. Yao, and W. Sheng, "Spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>nanoplates embedded with Ag clusters: Preparation, characterization, and photocatalytic application," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 106, no. 2–3, pp. 175–180, 2007.
- [2] Wenjun Dong, DingzhenWanga, LiangshuJiang, HuijuanZhu, HuandiHuang, JuanLi, Huanyu Zhao, ChaorongLi, BenyongChen, GuiruDeng, "Synthesis of F doping MnTiO<sub>3</sub>nanodiscs and their photocatalytic property under visible light," *Materials Letters*, vol. 98, pp. 265–268, 2013.
- [3] J. F. Guo, B. Ma, A. Yin, K. Fan, and W. L. Dai, "Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of Ag-AgI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>magnetic nanoparticle under visible light irradiation," *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 101, no. 3–4, pp. 580–586, 2011.
- [4] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review," *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, 2004.
- [5] L. G. Devi and G. Krishnamurthy, "TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Assisted Photocatalytic Degradation of Selected Chloroorganic Compounds in Aqueous Medium - Correlation of Reactivity/Orientation Effects of Substituent Groups of the Pollutant Molecule on the Degradation Rate", *Journal of Physical Chemistry*, pp. 460–469, 2011.
- [6] Y. X. Pang and X. Bao, "Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, no. 10, pp. 1697–1704, 2003.
- [7] N. H. Sulaiman, M. J. Ghazali, B. Y. Majlis, J. Yunas, and M. Razali, "Superparamagnetic calcium ferrite nanoparticles synthesized using a simple solgel method for targeted drug delivery," *Bio-medical Materials Engineering*, vol. 26, pp. S103–S110, 2015.



- [8] Wu Feng, Deng Nansheng, Hua Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions", *Chemosphere*, vol. 41, 1233-1238, 2000.
- [9] P. Wilhelm and D. Stephan, "Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres," *J. Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 185, no. 1, pp. 19–25, 2007.
- [10] P. Cheng, W. Li, T. Zhou, Y. Jin, and M. Gu, "Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 168, no. 1–2, pp. 97–101, 2004.
- [11] A. R. Khataee and M. B. Kasiri, "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes," *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, vol. 328, no. 1, pp. 8–26, 2010.
- [12] M. C. Yu, P. L. Skipper, S. R. Tannenbaum, K. K. Chan, and R. K. Ross, "Arylamine exposures and bladder cancer risk," *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, vol. 506–507, pp. 21–28, 2002.
- [13] Milton J. Rosen, "Characteristic Features of Surfactants", *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third Edition, 1-33, 2012.
- [14] M. Arias-Estévez, E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara, J. C. Mejuto, and L. García-Río, "TiO<sub>2</sub>- and BaTiO<sub>3</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Selected Chloroorganic Compounds in Aqueous Medium: Correlation of Reactivity/Orientation Effects of Substituent Groups of the Pollutant Molecule on the Degradation Rate," *Agriculture Ecosystems and Environment*, vol. 123, no. 4, pp. 247–260, 2008.
- [15] N.H. Sulaimana, M.J. Ghazalia, B.Y. Majlisb, J. Yunasb and M. Razalia, " Superparamagnetic calcium ferrite nanoparticles synthesized using a simple solgel method for targeted drug delivery", *Bio-Medical Materials and Engineering*, S103–S110, 2015.



## Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho foi possível produzir e caracterizar nanopartículas magnéticas de ferrite de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e ferrite mista de zinco/cálcio ( $Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ). Prepararam-se ainda nanopartículas compósitas destas ferrites com prata e a sua atividade fotocatalítica foi avaliada. Posteriormente, as nanopartículas compósitas de ferrite mista de zinco/cálcio e prata ( $Ag@Zn_{0.5}Ca_{0.5}Fe_2O_4$ ) foram cobertas com uma camada de surfactante. Através dos estudos de difração de raios-X foi possível comprovar a síntese das nanopartículas, nomeadamente a inclusão do zinco, cálcio e prata na sua estrutura.

Através de ensaios usando espectroscopia de absorção UV-Visível, foi possível avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas sintetizadas na fotodegradação do corante rodamina B e de corantes reativos azóicos (“RED”, “YELLOW” e “BLUE”) usados na indústria têxtil. Estes estudos permitiram concluir que as nanopartículas compósitas de ferrite de zinco/cálcio e prata apresentam uma melhor atividade fotocatalítica relativamente à ferrite de zinco. A percentagem de prata na estrutura também influencia a atividade fotocatalítica, o que foi também possível comprovar neste estudo. As nanopartículas de ferrite mista zinco/cálcio e prata mostraram também muito potencial para aplicação a nível industrial, degradando com eficiência corantes utilizados industrialmente, os corantes reativos azóicos.

As nanopartículas cobertas com surfactante foram também avaliadas quanto à sua atividade fotocatalítica. Foi possível concluir que a cobertura da superfície das partículas com uma camada de surfactante melhora as propriedades fotocatalíticas em relação às nanopartículas sem surfactante, possivelmente devido a uma maior adsorção dos poluentes. Porém, a sua síntese é algo que necessita otimização, pois tem-se uma baixa percentagem de aproveitamento no processo de síntese.

Como perspectivas futuras, apontam-se os seguintes estudos para prosseguimento dos trabalhos realizados nesta dissertação:

- Avaliação dos ciclos de fotodegradação ao longo de vários períodos de tempo e consequente análise da sua eficiência.

- Caracterização das nanopartículas produzidas por microscopia eletrónica de transmissão (TEM), análise das propriedades magnéticas (por SQUID) e determinação de tamanho e polidispersividade por difusão dinâmica de luz (DLS).
- Avaliação da atividade das nanopartículas em diferentes estados de tratamento de água.
- Otimização do processo de cobertura das nanopartículas com surfactante.
- Otimização e funcionalização das nanopartículas para a degradação de pesticidas e outros poluentes (por exemplo, pigmentos).

A investigação deve, sempre que possível, criar impacto na sociedade, pela transferência de conhecimento para o mercado. Durante o desenvolvimento dos trabalhos de tese, surgiu a oportunidade (através do concurso de ideias de negócio *SpinUM 2018*) de transpor o trabalho de investigação realizado para o mundo empresarial. A ideia *MAG2Clean* foi uma das finalistas do concurso (<https://www.tecminho.uminho.pt/shownews.php?id=1024>), o que implicou a participação em diversos Programas de Empreendedorismo, tais como o *19º IdeaLab*, organizado pela TecMinho, e o *FUEL*, do Laboratório Internacional Ibérico de Nanotecnologia (INL). Desta forma, foi possível obter formação especializada na área do Empreendedorismo, bem como avaliar o potencial de mercado dos nanossistemas desenvolvidos. Isto permitiu a realização de testes com corantes industriais, provenientes de tinturarias têxteis com quem se estabeleceu contacto, sendo que os resultados obtidos, bem como o estudo de mercado efetuado e os diversos contactos estabelecidos, evidenciam grande potencialidade destes sistemas para aplicações ambientais, em especial, o tratamento de efluentes.

Neste momento, o projeto está a ser apoiado pela entidade B2AVE, através da atribuição de bolsas de apoio ao empreendedorismo, o que vai permitir continuar o desenvolvimento do projeto, tanto a nível de investigação, como também na sua aproximação ao mundo empresarial.