

Preparação e imobilização de óxidos metálicos do tipo perovesquite para aplicações ambientais

(Versão final após defesa)

Leida Jusimira Gando Amorim

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2º ciclo de estudos)

Orientadoras: Prof^a. Doutora Maria José Alvelos Pacheco
Prof^a. Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco

Dezembro de 2022

Declaração de Integridade

Eu, Leida Jusimira Gando Amorim, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição m10974 de Química Industrial da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 10 /10 /2022

Leida J. G. Amorim

Dedicatória

Aos meus avós:

Ana Bela de Fátima, António de Oliveira Neves, Constantino Benediquito Anastácio Gando,
Pascoalina Biala e Humberto da Silva Amorim.

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho estiveram envolvidas pessoas e entidades às quais não podia deixar de expressar os meus profundos e sinceros agradecimentos:

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), pela bolsa UIDB/00195/2020, à Universidade da Beira Interior (UBI), pelo enquadramento e disponibilidade das ferramentas na realização deste trabalho e à Fiber Materials and Environmental Technologies, FibEnTech, a unidade de investigação de acolhimento.

À Prof^a. Doutora Maria José Pacheco e à Prof^a. Doutora Maria de Lurdes Ciríaco por me orientarem e acreditarem em mim, por toda ajuda e por tudo o que me ensinaram ao longo deste trabalho e não só, e pelas pessoas extraordinárias que são, o meu muito obrigado.

À Prof^a. Doutora Ana Carreira pela pessoa maravilhosa que é, por toda ajuda, conselhos e ensinamentos.

À Prof^a. Doutora Albertina Amaro e ao Prof. Joaquim Graça pelo apoio e motivação na continuidade deste trabalho.

À Doutora Sílvia Nunes pelos ensinamentos e paciência que teve comigo na realização deste trabalho.

À Doutora Annabel Fernandes e à Doutora Ana Baía por me terem ensinado a dar os primeiros passos no laboratório de Eletroquímica do Ambiente.

À Doutora Cláudia Pinto e à Doutora Maria João Nunes, pelo companheirismo, conselhos, partilhas, simpatia e ensinamentos, que foram muito importantes para mim durante os dias mais difíceis e ajudaram-me a ter mais motivação.

A todos os professores do Departamento de Química em especial aos que lecionam o curso de Química Industrial, o meu muito obrigado por todos ensinamentos.

Aos meus colegas de curso e de trabalho Inês Gomes e Pedro Gonçalves, pelos momentos partilhados, pela amizade e companheirismo, pelas várias partilhas e por todo o apoio que sempre me foi dado.

A todos os meus amigos que estiveram sempre do meu lado: Luís Fábio, Erica Mayra, Igor Poa, Filomena Faustino, João de Brito, Karina Cazundo, Almira Mermanso, Elisafath Laranjeira, Isalácio Tomé, César Afonso e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu muito obrigado.

Aos meus familiares, por me terem sempre incentivado, por todo o apoio que me deram ao longo de toda a minha vida e por serem o meu suporte diário e a minha fonte de inspiração e força motriz.

Aos meus pais, por não me deixarem desistir nunca e estarem sempre disponíveis para me ouvir e darem sempre os melhores conselhos. Obrigada, pais, pela educação e amor que sempre me deram.

Aos meus irmãos, Laisa e Luan que souberam perceber a minha ausência em certos momentos desde a minha partida de Angola, por serem tão especiais e carinhosos comigo e por tornarem os meus dias mais alegres.

A ti meu namorado e melhor amigo Malulu Operaña, por seres este homem de bom coração e sempre muito atencioso e preocupado comigo, pela tua incansável disponibilidade e paciência em ajudar-me. Muito obrigada por tudo!

Especialmente a ti, senhor Deus todo-poderoso, pelo dom da vida, pelas bênçãos e vitórias, pela saúde, pela família e amigos, pela coragem e fé para enfrentar todos os desafios na minha vida todos os dias, pois «tu és senhor o meu pastor e nada me faltará».

Resumo

Vários foram os estudos apresentados na literatura em que óxidos de estrutura do tipo perovskite são usados em suspensão para a degradação fotocatalítica de poluentes. No entanto, um dos grandes problemas relacionado com o uso dos fotocatalisadores em suspensão é a sua recuperação, levando à sua utilização na forma imobilizada. Assim, o presente trabalho teve como objetivos a preparação e caracterização dos óxidos do tipo perovskite, $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$, imobilização em diferentes filmes/suportes e o estudo da aplicação destes fotocatalisadores imobilizados na degradação do corante AO7, sob ação da radiação ultravioleta ou visível. O $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ foi sintetizado pelo método cerâmico, através da dopagem do titanato de estrôncio com bismuto. A caracterização estrutural e morfológica dos pós sintetizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varrimento, comprova a formação da estrutura cúbica ideal da perovskite e a morfologia esferóide dos pós com diâmetro médio na ordem dos 100 nm. Estes pós de perovskite foram imobilizados em diferentes filmes/suportes, nomeadamente em: pastilhas de resina epóxida, filmes de híbrido di-ureiasil baseadas em cadeias de oligo(oxipropileno) e siloxano ligados através de nós-reticulação di-ureia, filmes de nafion em substratos de vidro e placas de acrílico, filmes de polimetacrilato de metilo em mistura e/ou em camadas e filmes de nafion em suportes de titânio. Os filmes com os pós foram testados na degradação de uma solução aquosa do corante AO7, com a concentração de 10 ppm, através de ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise, num intervalo de tempo de 6 a 12 h, sob ação da radiação visível ou ultravioleta. O suporte de titânio para além de dar estrutura ao filme foi também utilizado como elétrodo nos ensaios de eletro e fotoeletrocatalise, com uma densidade de corrente aplicada de 1 mA cm^{-2} , utilizando-se como eletrólito o sulfato de sódio com concentração de 5 g L^{-1} . Os ensaios foram monitorizados por espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta-visível, determinação do carbono orgânico total e cromatografia líquida de alta eficiência. De entre os vários filmes preparados, os que demonstraram melhores resultados foram os filmes de nafion + pós em suporte de titânio Ti/NA/P e P/NA/Ti/NA/P nos ensaios de fotoeletrocatalise sob radiação UV com taxas de remoção de absorvância de 97,2 % e 95,2 %, respetivamente, e com estes mesmos filmes notou-se uma remoção significativa de TOC, TC e IC. Por sua vez, os filmes de PMMA 7, 8 e 9 nos ensaios de fotocatalise sob ação da radiação UV, também se destacaram na degradação do AO7 com taxas de remoção de absorvância de 68,4 %, 70,2 % e 82,4 %, respetivamente. Relativamente ao HPLC, as amostras analisadas foram as dos ensaios de fotocatalise sob ação da radiação UV, durante 6 h com os filmes 7, 8 e 9 de PMMA, e foi possível perceber o decaimento do AO7 ao longo do tempo, o que indica a eficiência destes filmes.

Palavras-chave

Fotocatalise; Eletrocatalise; Fotoeletrocatalise; Perovskites; Imobilização; Filmes; Nafion; PPMA; Degradação do AO7; radiação UV; radiação Visível.

Abstract

Several studies have been presented in the literature in which oxides of perovskite type structure are used in suspension for the photocatalytic degradation of pollutants. However, one of the major problems related to the use of suspension photocatalysts is their recovery, leading to their use in immobilized form. Therefore, the present work had as objectives the preparation and characterization of perovskite type oxides, $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$, immobilizing them in different films/supports, and study the application of these immobilized photocatalysts in the degradation of the AO7 dye, under the action of ultraviolet or visible radiation. The $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ was synthesized by the ceramic method, by doping strontium titanate with bismuth. Structural and morphological characterization of the synthesized powders by X-ray diffraction and scanning electron microscopy proves the formation of the ideal cubic structure of perovskite and the spheroidal morphology of the powders with an average diameter in the order of 100 nm. These perovskite powders were immobilized on different films/supports, namely on: epoxy resin pellets, di-ureasil hybrid films based on oligo(oxypropylene) and siloxane chains linked through di-ureasil knots-reticulation, nafion films on glass substrates and acrylic plates, polymethyl methacrylate films in blended and/or layered form, and nafion films on titanium supports. The films with the powders were tested in the degradation of an aqueous solution of the AO7 dye, with a concentration of 10 ppm, through photocatalysis, electrocatalysis, and photoelectrocatalysis assays, in a time interval of 6 to 12 h, under the action of visible or ultraviolet radiation. The titanium support besides giving structure to the film was also used as an electrode in the electro- and photoelectrocatalysis assays, with an applied current density of 1 mA cm^{-2} , using as electrolyte sodium sulfate with a concentration of 5 g L^{-1} . The assays were monitored by ultraviolet-visible molecular absorption spectrophotometry, total organic carbon determination, and high-performance liquid chromatography. Among the various films prepared, the ones that showed the best results were the nafion films + powders on Ti/NA/P and P/NA/Ti/NA/P titanium support in photoelectrocatalysis assays under UV radiation with absorbance removal rates of 97,2 % and 95,2 %, respectively, and with these same films a significant removal of TOC, TC and IC was noted. In turn, PMMA films 7, 8, and 9 in the photocatalysis tests under the action of UV radiation, also stood out in the degradation of AO7 with absorbance removal rates of 68,4 %, 70,2 %, and 82,4 %, respectively. Regarding HPLC, the samples analyzed were those from the UV photocatalysis trials for 6 h with PMMA films 7, 8, and 9, and it was possible to notice the decay of AO7 over time, which indicates the efficiency of these films.

Keywords

Photocatalysis; Electrocatalysis; Photoelectrocatalysis; Perovskite; Immobilization; Films; Nafion; PMMA; Degradation of AO7; UV radiation; Visible radiation.

Índice

Capítulo 1

Introdução	1
1.1. Objetivos do trabalho	1
1.2. Estrutura do trabalho	1

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica	3
2.1. Compostos tipo perovskite	3
2.1.1. Vias de síntese e caracterização	5
2.1.2. Dopagem do titanato de estrôncio com bismuto	7
2.2. Imobilização	8
2.2.1. Resina Epóxida.....	8
2.2.2. Híbridos	9
2.2.3. Nafion	10
2.2.4. Polimetacrilato de metilo	11
2.2.5. Titânio	12
2.3. Métodos de imobilização.....	12
2.4. Fotocatálise.....	12
2.5. Eletrocatalise	14
2.6. Fotoeletrocatalise	16

Capítulo 3

Materiais e Métodos	19
3.1. Síntese e caracterização da perovskite	19
3.1.1. Síntese de $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ pelo método cerâmico.....	19
3.1.2 Caracterização estrutural e morfológica.....	20
3.1.2.1. Difração de Raios X	20
3.1.2.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento	22
3.2. Imobilização dos pós nos diferentes filmes/suportes	22
3.2.1. Pastilha de resina epóxida	22
3.2.2. Filmes híbridos di-ureiasil baseados em cadeias de oligo.....	23
(oxipropileno) e siloxano ligados através de nós-reticulação di-ureia	
3.2.3. Filmes de nafion + pós em substratos de vidro ou acrílico	26
3.2.4. Filmes de polimetacrilato de metilo em diferentes	27
moldes/ suportes	
3.2.5 Filmes de nafion ou nafion + pós em suporte de titânio	30
3.3. Efluente simulado – Corante AO7	31

3.3.1. Condições experimentais dos ensaios.....	32
3.3.2. Monitorização dos ensaios	37
3.3.2.1. Espectrofotometria de absorção UV-Vis.....	37
3.3.2.2. Carbono Orgânico Total.....	39
3.3.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	39

Capítulo 4

Resultados e Discussão	41
4.1. Caracterização estrutural e morfológica da perovesquite	41
4.1.1. Caracterização estrutural dos pós por DRX.....	41
4.1.2. Caracterização morfológica dos pós por MEV.....	42
4.2. Ensaios de fotólise, fotocátalise, eletrocátalise e fotoeletrocátalise	43
4.2.1. Pastilha de resina epóxida.....	45
4.2.2. Filmes híbridos di-ureasils baseadas em cadeias de oligo.....	47
(oxipropileno e siloxano ligados através de nós-reticulação di-ureia	
4.2.3. Filmes de nafion + pós em substratos de vidro ou acrílico.....	48
4.2.4. Filmes de polimetacrilato de metilo em diferentes.....	50
moldes/ suportes	
4.2.5 Filmes de nafion ou nafion + pós em suporte de titânio	56

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas futuras	71
---	----

Referências Bibliográficas

Lista de Figuras

Figura 2.1. Representação da célula unitária da estrutura ideal da perovskite ABO_3 (Athayde *et al.*, 2016).

Figura 2.2. Distorção da perovskite (a) cúbica à (b) ortorrômbica (adaptado de Atta *et al.*, 2016).

Figura 2.3. Esquema da difusão de partículas de reação em estado sólido (adaptado de Athayde *et al.*, 2016).

Figura 2.4. Estrutura química do grupo epóxido.

Figura 2.5. Classificação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, de acordo com o tipo de ligação (adaptado de Faustini *et al.*, 2018).

Figura 2.6. Estrutura do monômero metacrilato de metilo (MMA) e do polímero PMMA (adaptado de Ali *et al.*, 2015).

Figura 2.7. Mecanismo geral de uma reação fotocatalítica (adaptado de Hariganesh *et al.*, 2020).

Figura 2.8. Representação do mecanismo de eletrocatalise, A e B relativamente à oxidação e C e D relativamente à redução (adaptado de Wu & Hu, 2021).

Figura 2.9. Representação do mecanismo para o processo de fotoeletrocatalise, utilizando o TiO_2 como fotocatalisador (adaptado de Garcia- Segura & Brilhas, 2017).

Figura 3.1. Esquema do procedimento experimental do processo de preparação da perovskite pelo método cerâmico (adaptado de Rodrigues, 2021).

Figura 3.2. Dispersão dos raios X em dois planos paralelos (adaptado de Dann, 2000).

Figura 3.3. Síntese do precursor organossilano em ponte d-U' PTES (400) (adaptado de Nunes *et al.*, 2020).

Figura 3.4. Segunda etapa do procedimento, reações de hidrólise e condensação do precursor organossilano.

Figura 3.5. Filmes sintetizados através do método descrito anteriormente e alguns deles contendo pós na mistura. (a) Filme P7X5 com os pós (99,7 mg) misturados após as reações de hidrólise e de condensação; (b) Filme PLA2 sem pós; (c) Filme PLA3 com os pós (200 mg) colocados à superfície e (d) Filme PLA5 com os pós (440 mg) colocados à superfície.

Figura 3.6. Espectrómetro de infravermelho com transformadas de Fourier.

Figura 3.7. Filmes de nafion + pós depositados nas lâminas de vidro antes dos ensaios.

Figura 3.8. Filmes de nafion + pós depositados nas placas de acrílico antes dos ensaios.

Figura 3.9. Filme 1 de PMMA sem pós, primeira tentativa de dissolução do PMMA em acetona.

Figura 3.10. Filme 2 de PMMA sem pós, onde se conseguiu obter os filmes sem suporte.

Figura 3.11. Filmes de PMMA + pós em substratos diferentes. Filme 3- Placa de acrílico (os pós foram incorporados na mistura PMMA+ solvente); Filme 4- Lâmina de vidro (pós incorporados na mistura de PMMA + solvente).

Figura 3.12. Filme 5 de PMMA + pós colocados na lâmina de vidro (os pós foram colocados à superfície).

Figura 3.13. Filmes 6, 7, 8 e 9 de PMMA, feitos no molde de silicone; 6 - sem pós; 7 - PMMA + pós em superfície; 8 e 9 - pós foram incorporados na mistura de PMMA + solvente.

Figura 3.14. Suporte de Ti após o pré-tratamento e revestimento em apenas uma das faces, onde: (a) Sem filme (b) Com filme de nafion e (c) Com filme de nafion + pós.

Figura 3.15. Suporte de Ti após o pré-tratamento e revestimento nas duas faces, onde: (a) Com filme de nafion; (b) Com filme de nafion + pós.

Figura 3.16. Esquema das formas tautoméricas do AO7 em solução (adaptado de Styliadi *et al.*, 2003).

Figura 3.17. Montagem do ensaio teste da pastilha de resina epóxida.

Figura 3.18. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) da pastilha de resina epóxida, sob ação da radiação visível.

Figura 3.19. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com o filme d-U'400 (Filme P7X5 com pós), sob ação da radiação visível.

Figura 3.20. Montagem do ensaio fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com filme de Nafion depositados nas placas de acrílico, sob ação da radiação visível.

Figura 3.21. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) do filme 9 de PMMA, sob ação da radiação da luz visível.

Figura 3.22. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação UV com filmes de PMMA 7, 8 e 9.

Figura 3.23. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com filmes em suporte de Ti; (a) Uma lâmpada de radiação da lâmpada UV; (b) Duas lâmpadas de radiação UV.

Figura 3.24. Montagem do ensaio de eletrocatalise e fotoeletrocatalise, sob ação da radiação visível do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), com filmes em suporte de Ti, respetivamente.

Figura 3.25. Processo de excitação de elétrons (adaptado de Pavia *et al.*, 2013).

Figura 3.26. Espectrofotómetro UV-1800, Tóquio, Japão.

Figura 3.27. Aparelho de determinação de TOC, TC e IC.

Figura 3.28. Sistema HPLC, Shimadzu LC-20AD SP Prominence.

Figura 4.1. Difratogramas de raios X referente às duas sínteses do composto $Sr_{0,93}Bi_{0,07}TiO_3$.

Figura 4.2. Micrografias obtidas por MEV do composto $Sr_{0,93}Bi_{0,07}TiO_3$ com ampliações de (a) 10000x e (b) 20000x.

Figura 4.3. Variação da absorvância durante o ensaio de fotólise da solução aquosa do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação (a) visível e (b) ultravioleta.

Figura 4.4. Variação da absorvância relativa das soluções de AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) durante a degradação sob ação da radiação (a) visível e (b) ultravioleta.

Figura 4.5. Variação da (a) absorvância e da (b) absorvância relativa a diferentes comprimentos de onda, durante o ensaio de fotocatalise da solução aquosa do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com os pós em suspensão, sob ação da radiação visível.

Figura 4.6. Pastilha P1 (a) antes do ensaio de fotocatalise sob ação da radiação visível e (b) depois de 12 h de ensaio de degradação do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm).

Figura 4.7. Variação da (a) absorvância e da (b) absorvância relativa a diferentes comprimentos de onda, durante o ensaio de fotocatalise da solução aquosa do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com os pós imobilizados em resina epóxida (P1), sob ação da radiação visível.

Figura 4.8. (a) Variação da absorvância para as amostras recolhidas durante o ensaio de adsorção da solução aquosa do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), com a pastilha P2 no escuro; (b) Fotografia de P2 após o ensaio.

Figura 4.9. Variação da taxa de remoção de absorvância do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) em dois ensaios de fotocatalise com radiação visível realizados com P2, durante (a) 12 h e mais (b) 6 h de ensaio.

Figura 4.10. Filme D- U' 400 sem pós (a) na sua forma inicial e (b) depois do ensaio de fotólise.

Figura 4.11. Filme D- U' 400(P7X5) com 99,7 mg de pós na sua forma inicial e depois do ensaio de fotocatalise sob ação da radiação visível, respetivamente.

Figura 4.12. Filme de nafion + pós (20 mg) em placa de vidro (a) antes e (b) depois do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm).

Figura 4.13. (a) Espectros de absorvância e (b) decaimento da absorvância a comprimentos de onda selecionados das amostras recolhidas durante o ensaio de fotocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação da luz visível, com o filme de nafion + pós (20 mg) depositados na lâmina de vidro.

Figura 4.14. Filme 3 de PMMA no suporte de placa de acrílico, após 6 h de ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível.

Figura 4.15. Filme 7 de PMMA + pós em camada feito no molde de silicone, após o ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação visível.

Figura 4.16. Variação dos valores de TOC, TC e IC em função do tempo, referente ao ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com os filmes (a) 8 e (b) 9, sob ação da radiação da luz visível, durante 9 h, com os pós depositados no molde de silicone.

Figura 4.17. Espectros de UV-Vis das amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação UV, realizados com: (a, b) o filme 7, com PMMA + pós em camadas depositados no molde de silicone; (c, d) o filme 8, de PMMA + pós em mistura depositados no molde de silicone; e (e, f) o filme 9, de PMMA + pós em mistura depositados no molde de silicone.

Figura 4.18. Variação da taxa de remoção de absorvância para os três comprimentos de onda característicos do AO7 durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação UV, realizados com: (a, b) o filme 7, com PMMA + pós em camadas depositados no molde de silicone; (c, d) o filme 8, de PMMA + pós em mistura depositados no molde de silicone; e (e, f) o filme 9, de PMMA + pós em mistura depositados no molde de silicone.

Figura 4.19. Variação dos valores de TOC, TC e IC em função do tempo, referente aos ensaios 1 e 2 de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com o filme 7 (a, b), filme 8 (c, d) e filme 9 (e, f), depositados no molde de silicone, sob ação da radiação UV, durante 6 h.

Figura 4.20. Cromatogramas obtidos por HPLC das amostras retiradas de hora em hora dos ensaios de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com filmes de PMMA + pós (a) filme 7, (b) filme 8 e (c) filme 9 que mostram o decaimento do AO7 ao longo do tempo.

Figura 4.21. Suporte de Ti + nafion + pós com uma face revestida antes e depois dos ensaios de degradação do AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm).

Figura 4.22. Variação da absorvância durante os ensaios de fotólise, eletrólise e fotoeletrólise do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti como fotoânodo.

Figura 4.23. Variação da absorvância relativa durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti como fotoânodo.

Figura 4.24. Variação da absorvância durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti/NA como fotoânodo.

Figura 4.25. Variação da absorvância relativa durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti/NA como fotoânodo.

Figura 4.26. Espectros de absorção no UV-Vis das amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti/NA/P como fotoânodo.

Figura 4.27. Variação da absorvância relativa nos ensaios de degradação do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) com o fotoânodo Ti/NA/P, sob ação da radiação visível ou UV.

Figura 4.28. Espectros de absorção no UV-Vis das amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de NA/Ti/NA como fotoânodo.

Figura 4.29. Variação da absorvância relativa nos ensaios de degradação do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) com o fotoânodo NA/Ti/NA, sob ação da radiação visível ou UV.

Figura 4.30. Espectros de absorção no UV-Vis das amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de P/NA/Ti/NA/P como fotoânodo.

Figura 4.31. Variação da absorvância relativa nos ensaios de degradação do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) com o fotoânodo P/NA/Ti/NA/P, sob ação da radiação visível ou UV.

Figura 4.32. Suporte de Ti + filme nafion + pós com as duas faces revestida 1.a) frente; 1.b) verso, depois dos ensaios de degradação do AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm).

Figura 4.33. Suporte de Ti + filme nafion com as duas faces revestida 2.a) frente; 2.b) verso, depois dos ensaios de degradação do AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm).

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Propriedades dos óxidos do tipo perovskite (Atta *et al.*, 2016).

Tabela 3.1. Quantidades usadas de resina epóxida, endurecedor e pós para obtenção da pastilha.

Tabela 3.2. Detalhes sobre a síntese do precursor organossilano e silsesquioxanos em ponte.

Tabela 3.3. Descrição dos filmes de PMMA em função das quantidades de polímero, solvente e pós usados.

Tabela 3.4. Condições de ensaio dos filmes de PMMA.

Tabela 3.5. Condições dos ensaios para os filmes depositados em suporte de Ti.

Tabela 3.6. Comprimento de onda e tempos de retenção de cada composto usados no HPLC.

Tabela 4.1. Valores experimentais de cada uma das sínteses referentes ao parâmetro de malha, volume da célula unitária e o tamanho dos cristalitos.

Tabela 4.2. Comparação entre os ensaios duplicados dos filmes 7, 8 e 9 após 6 h de ensaio sob ação da radiação UV.

Tabela 4.3. Concentração do AO7 detetado e quantificado nas amostras dos ensaios de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com os filmes 7,8 e 9 de PMMA sob ação da radiação UV.

Tabela 4.4. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) usando como fotoânodo uma placa de Ti.

Tabela 4.5. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) usando como fotoânodo uma placa de Ti/NA.

Tabela 4.6. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) usando como fotoânodo uma placa de Ti/NA/P.

Tabela 4.7. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) usando como fotoânodo uma placa de NA/Ti/NA.

Tabela 4.8. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) usando como fotoânodo uma placa de P/NA/Ti/NA/P.

Tabela 4.9. Ensaios de foto, eletro e fotoeletrocatalise, realizados com os suportes de Ti, Ti/NA, Ti/NA/P, NA/Ti/NA e P/NA/Ti/NA/P.

Lista de acrónimos, siglas e abreviaturas

Abs	Absorvância
AN	1-amino-2-naftol
AO7	<i>Acid Orange 7</i>
AS	Ácido Sulfanílico
BC	Banda de condução
BQ	Benzoquinona
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raio X
E _g	Energia de banda de gap
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HPLC	<i>High Performace Liquid Chromatography</i>
HQ	Hidroquinona
IC	Carbono Inorgânico
L _D	Limite de deteção
L _Q	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
MMA	Metacrilato de metilo
NA	Nafion
P	Pós do tipo perovesquite
PMMA	Polimetacrilato de metilo
POAs	Processos de oxidação avançados
TC	Carbono Total
T _g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
Ti	Titânio
TOC	Carbono Orgânico Total
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Vis	Visível

Capítulo 1

Introdução

A presença de compostos orgânicos persistentes nas águas residuais, provenientes de diferentes origens, tem um impacto negativo no ecossistema, sendo necessária a sua remoção, utilizando métodos eficazes e economicamente viáveis. Esta necessidade tem conduzido ao aparecimento de muitos estudos na área de tratamentos de efluentes, nomeadamente, de fotocatalise.

Os fotocatalisadores à base de óxidos metálicos com estrutura do tipo perovskite são frequentemente sintetizados pelo método cerâmico e caracterizados estrutural e morfológicamente por técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrónica de varrimento (MEV), respetivamente. Estes óxidos têm alcançado a atenção da comunidade científica devido às suas características estruturais únicas e à flexibilidade da sua composição. A atividade fotocatalítica destes óxidos do tipo perovskite tem levado à sua modificação, por dopagem com outros elementos, para aumentar a sua atividade catalítica e reduzir a energia de banda de gap (E_g), para aumentar a sua fotoatividade na presença de luz visível (Vis) ou ultravioleta (UV). Outro dos desafios que se coloca nesta área é a recuperação do fotocatalisador após o tratamento do efluente, uma vez que grande parte destes estudos se referem ao uso do fotocatalisador na forma de pós em suspensão, mas este problema não se coloca se o catalisador estiver imobilizado numa matriz sólida. Assim, a imobilização do fotocatalisador em filmes/suportes torna-se uma solução para superar a desvantagem no processo de recuperação.

1.1. Objetivos do trabalho

Tendo em conta as razões anteriormente apresentadas, este trabalho tem como objetivos principais:

- Preparar o fotocatalisador de óxidos metálicos com estrutura do tipo perovskite, da família $Sr_{0,93}Bi_{0,07}TiO_3$;
- Imobilizar os óxidos do tipo perovskite em diferentes filmes/suportes e testar a aderência dos pós nos filmes/suportes;
- E estudar a aplicação dos fotocatalisadores imobilizados para a degradação de efluentes simulados, com radiação ultravioleta e visível.

1.2. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está dividida em 5 capítulos, sendo que neste primeiro foram apresentadas as razões que levaram à realização deste trabalho, bem como os principais objetivos que se pretendeu alcançar, e por fim foi apresentada a estrutura desta dissertação. No capítulo dois fez-se uma revisão bibliográfica dos diferentes temas, desde a preparação e a caracterização das perovskites, imobilização dos pós em filmes e a sua utilização na degradação de efluentes simulados.

No capítulo três, fez-se uma descrição de todos os materiais e métodos utilizados durante a realização deste trabalho.

No capítulo quatro, fez-se o tratamento e discussão dos resultados obtidos relativamente à preparação e caracterização das perovskites, bem como os da sua utilização na degradação de efluentes simulados quando immobilizadas em filmes. E por último, no quinto capítulo escreveram-se as conclusões deste trabalho bem como as propostas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Os óxidos inorgânicos do tipo perovskite são uma família de materiais muito importantes, com diversas propriedades e amplas aplicações em catálise, células de combustível, entre outras (Atta *et al.*, 2016; Grabowska, 2016). Nos últimos anos, as perovskites quando preparadas em nanoescala têm recebido grande atenção, devido à sua natureza catalítica quando utilizada como modificadores de elétrodos (Atta *et al.*, 2016).

Assim, neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os vários temas que constituíram o alicerce deste trabalho, nomeadamente, preparação e caracterização das perovskites, métodos de imobilização das perovskites em filmes e sua utilização na degradação de poluentes.

2.1. Compostos tipo perovskite

O termo perovskite foi atribuído, pela primeira vez, ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), em homenagem ao mineralogista Lev Alexevich Von Perovski. O mineral foi descoberto pelo geólogo Gustav Rose nos montes Urais em 1839 (Zhu *et al.*, 2014; Atta *et al.*, 2016; Grabowska, 2016).

A terminologia perovskite representa todos os compostos de fórmula geral ABX_3 , onde A corresponde ao catião de maior raio iónico e que normalmente é um metal alcalino, alcalino-terroso ou lantanídeo, B é um catião metal de transição de menor raio iónico e o X corresponde ao anião com dimensões semelhantes à do catião A (Yang *et al.*, 2006; Athayde *et al.*, 2016; Grabowska, 2016; Nunes *et al.*, 2020; Rodrigues *et al.*, 2021; Nunes *et al.*, 2022).

As estruturas das perovskites podem incorporar iões de vários tamanhos e carga, mostrando uma grande adaptabilidade de composição, assim, quando na posição X se incorpora o anião O^{2-} a perovskite pode apresentar uma estrutura cristalina cúbica ABO_3 , que devido às suas características, pode albergar cerca de 90% dos elementos metálicos da tabela periódica. Estes elementos metálicos podem ocupar total ou parcialmente as posições A e/ou B, sem deformar a estrutura da rede (Peña & Fierro, 2001; Frade *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2014; Atta *et al.*, 2016; Rodrigues *et al.*, 2020).

A estrutura ideal de perovskite, ABO_3 , é composta por uma estrutura tridimensional de octaedros BO_6 , que estão ligados entre si através dos seus vértices (Yang *et al.*, 2006). Nesta estrutura da célula unitária, os catiões B ocupam os interstícios octaédricos e são coordenados por 6 aniões de oxigénio equidistantes, enquanto o catião metálico da posição A é coordenado por 12 aniões, ou seja, o catião A está localizado nos vértices da estrutura, e B está localizado no centro (Goodenough, 2004), como ilustra a figura 2.1.

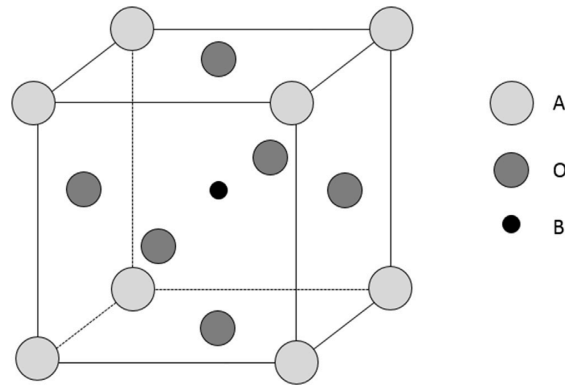


Figura 2.1. Representação da célula unitária da estrutura ideal da perovskite ABO_3 (Athayde *et al.*, 2016).

A perovskite ABO_3 pode apresentar algumas distorções na sua forma ideal, dando origem às formas ortorrômbica, romboédrica, hexagonal, tetragonal, monoclinica e triclinica (Atta *et al.*, 2016; Grabowska, 2016). Esta distorção da perovskite de cúbica para ortorrômbica está associada à inclinação dos octaedros BO_6 , e um deslocamento do catião A, como mostra a figura 2.2. (Peña & Fierro, 2001; Atta *et al.*, 2016).

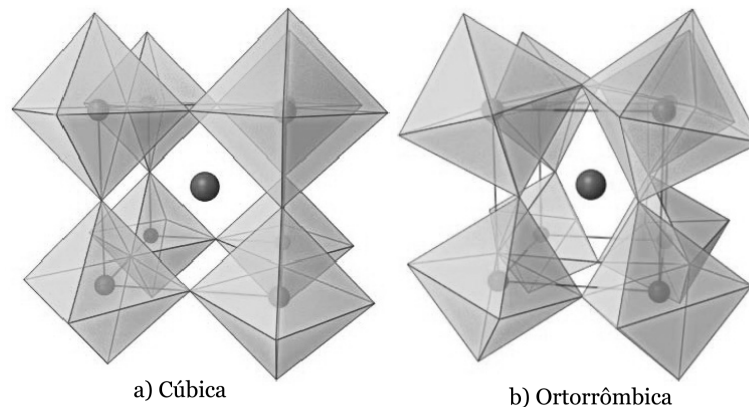


Figura 2.2. Distorção da perovskite (a) cúbica à (b) ortorrômbica (adaptado de Atta *et al.*, 2016).

Para estudar a estabilidade das estruturas das perovskites, Goldschmidt na década de 1920, desenvolveu o princípio do fator de tolerância t , que tem como base os valores dos raios iônicos à temperatura ambiente, definido pela equação 2.1:

$$t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2} (r_B + r_O)] \quad (2.1)$$

onde, r_A , r_B e r_O são os raios iônicos do catião A, catião B e anião óxido (O^{2-}), respectivamente. O fator de tolerância é uma medida real do grau de distorção da perovskite de estrutura cúbica ideal (Peña & Fierro, 2001; Li *et al.*, 2004; West, 2014; Atta *et al.*, 2016; Das & Kandimalla, 2017). Para a perovskite cúbica ideal, o t apresenta valores muito próximos de 1, existindo uma perfeita correspondência entre o comprimento das ligações A-O e B-O. A equação 2.1, permite verificar se substituições de diferentes cátions nas posições A e B originam apenas desvios à idealidade ou causam o colapso da estrutura, existindo a restrição $0,75 < t < 1$ para a formação da

perovskite, o fator de tolerância diminui quando o r_A diminui e/ou r_B aumenta (Peña & Fierro, 2001; Li *et al.*, 2004; West, 2014; Atta *et al.*, 2016; Das & Kandimalla, 2017).

As perovskites ABO₃ apresentam uma atividade catalítica maior que a de muitos metais de transição, possuindo assim, características físicas e químicas de grande interesse, como por exemplo, condutividade eletrônica, estabilidade térmica e química e propriedades supermagnéticas, fotocatalíticas, termoelétricas e dielétricas (Peña & Fierro, 2001; Atta *et al.*, 2016).

A tabela 1, adaptada de Atta *et al.*, 2016, apresenta vários tipos de perovskites bem como a diversidade de propriedades, tais como: ferroeletricidade, magnetismo, supercondutividade e atividade catalítica.

Tabela 2.1. Propriedades dos óxidos do tipo perovskite (Atta *et al.*, 2016).

Propriedades	Tipo de perovskite
Ferromagnética	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piezoelétrica	Pb(Zr, Ti)O ₃ , (Bi, Na)TiO ₃
Condutividade elétrica	ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Supercondutividade	La _{0,9} Sr _{0,1} CuO ₃ , YBaCu ₃ O ₇ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈
Condutividade iônica	La(Ca)AlO ₃ , CaTiO ₃ , BaZrO ₃
Magnética	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆
Catalítica	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Elétrodo	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃ , La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃

Muitos são os estudos que referem a utilização dos óxidos do tipo perovskite em catálise heterógena devido à sua fácil adaptabilidade, ampla aplicabilidade e propriedades físico-químicas, embora se desconheça a aplicação destes óxidos na indústria (Zhu *et al.*, 2014.). Têm vindo a ser utilizados, os óxidos do tipo perovskite, na detecção eletroquímica de álcoois, aminoácidos, acetona, glicose e neurotransmissores mostrando boa seletividade, sensibilidade, estabilidade a longo prazo, excelente reprodutibilidade e elevada seletividade (Zhu *et al.*, 2014; Atta *et al.*, 2016).

Para além das aplicações acima mencionadas, os óxidos tipo perovskite são também utilizados na decomposição catalítica de NO_x, remoção oxidativa de corantes orgânicos em soluções aquosas e têm vindo a ser uma forte alternativa no desenvolvimento de catalisadores anódicos eficazes para células de combustível (Zhu *et al.*, 2014; Atta *et al.*, 2016).

2.1.1. Vias de síntese e caracterização

Os processos de síntese dos óxidos do tipo perovskite influenciam a sua estrutura e, conseqüentemente, as suas aplicações (Grabowska, 2016).

Segundo Grabowska (2016), o desenvolvimento de métodos inovadores para a síntese de perovskites permite diminuir a temperatura de calcinação e melhorar a homogeneidade e reprodutibilidade dos produtos resultantes da síntese de pós ultrafinos e quimicamente puros de óxidos de metais. Parte dos fotocatalisadores, incluindo as perovskites, são preparados por

reações convencionais em estado sólido, onde as partículas se encontram na escala dos micrómetros, o que limita as suas aplicações comerciais devido à menor absorção de luz na região visível e curta vida útil dos estados excitados (Grabowska, 2016).

Este método de reação em estado sólido, método cerâmico, é o método mais convencional para a síntese dos óxidos tipo perovskite, e consiste na mistura mecânica (Figura 2.3), na proporção estequiométrica dos reagentes no estado sólidos pesados rigorosamente, seguido de tratamento térmico a altas temperaturas, podendo atingir os 2000 °C (Dann, 2000; Athayde *et al.*, 2016). É importante a escolha adequada dos reagentes, que têm de ter um grau de pureza elevado, não ser higroscópicos e não possuírem composição variável, devido à impossibilidade da purificação do produto final (Dann, 2000). Neste método são utilizados fornos tubulares e muflas, constituídos por um tubo horizontal aberto nas extremidades ou uma câmara, respetivamente, que utilizam aquecimento por resistência para atingir a temperatura pretendida. O processo de síntese é, geralmente, realizado durante longos períodos de tempo, entre 8 a 24 horas, uma vez que a reação ocorre por difusão a partir dos pontos de contacto da mistura inicial (Dann, 2000; Athayde *et al.*, 2016).

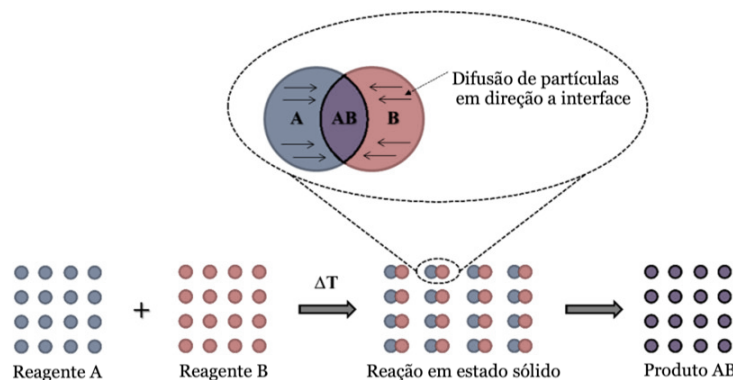


Figura 2.3. Esquema da difusão de partículas de reação em estado sólido (adaptado de Athayde *et al.*, 2016).

Assim, em alternativa vários são os métodos que têm sido abordados na literatura para a síntese de óxidos do tipo perovskite, como por exemplo: síntese por combustão, método sol-gel, decomposição térmica do composto bimetálico, método sonoquímico, método de microemulsão, método de polimerização de complexos, método assistido por micro-ondas, entre outros (Atta *et al.*, 2016). De entre os vários métodos, anteriormente citados, o método sol-gel e o método por decomposição térmica, comparativamente com o método de reação em estado sólido, apresentam vantagens com grande interesse, como: o uso de temperaturas mais baixas, e o melhoramento da homogeneidade, da reatividade, do controlo estequiométrico, no controlo do tamanho das partículas e da pureza (Atta *et al.*, 2016).

Após a síntese dos óxidos, é essencial a caracterização para compreender as estruturas e propriedades dos óxidos. Na caracterização das estruturas cristalinas dos óxidos do tipo perovskite, geralmente, são usadas técnicas convencionais tais como: difração de raios X, Microscopia eletrónica de varrimento, Microscopia eletrónica de transmissão (MET),

Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FT-IR) e determinação da área superficial específica (BET) (Zhu *et al.*, 2014; Atta *et al.*, 2016).

2.1.2. Dopagem do titanato de estrôncio com bismuto

O titanato de estrôncio, SrTiO₃, é um óxido resultante da reação no estado sólido entre o carbonato de estrôncio (SrCO₃) e dióxido de titânio (TiO₂), que à temperatura ambiente possui uma estrutura cúbica com um parâmetro de malha de 3,905 Å (grupo espacial Pm3m) (Howard *et al.*, 2004; West, 2014). O SrTiO₃ é um material de aplicações importantes, que tem atraído muita atenção, tanto do ponto de vista de estudos fundamentais como de aplicação (Wang *et al.*, 2005). Este óxido tem sido considerado como o fotocatalisador mais eficiente para a degradação de poluentes orgânicos devido à sua forte atividade catalítica, alta estabilidade fotoquímica e boa compatibilidade biológica (Tonda *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015).

Muitas são as abordagens feitas sobre este óxido, uma vez que apresenta atividade fotocatalítica sob ação da radiação UV, apesar de ser uma limitação que é atribuída ao elevado intervalo de valores de energia de banda de gap de 3,0 a 3,2 eV, o que dificulta a aplicação de luz solar de baixo custo. Um dos métodos mais eficazes para aumentar a faixa de fotoabsorção do SrTiO₃, é a substituição parcial ou total dos cátions Sr e/ou Ti na estrutura da perovskite por outros elementos, como por exemplo o bismuto (Bi) (Chen *et al.*, 2000; Jamil *et al.*, 2017; Nunes *et al.*, 2022). A substituição, total ou parcial, é um método de baixo custo e simples execução que afeta a atividade fotocatalítica da perovskite, devido à modificação de estados de oxidação, variação dos elementos químicos das posições A e/ou B, podendo ser feita na rede do óxido, desde que o fator de tolerância varie entre 0,75 e 1 e a eletroneutralidade seja preservada (Atta *et al.*, 2016).

A maioria dos estudos focam sobre a substituição parcial do cátion na posição do Ti na estrutura do titanato de estrôncio, SrTiO₃, e alguns sobre a substituição do cátion Sr, mas ambos os casos podem conduzir à diminuição do intervalo da energia de banda de gap e aumentar a absorção de luz, minimizando a recombinação do par elétron/lacuna fotogerado (Pan *et al.*, 2022). Estas substituições na estrutura de SrTiO₃ com bismuto geram uma série de óxidos tipo perovskite, sendo que a mais comumente abordada na literatura é a de estrutura Sr_{1-1,5x}Bi_xTiO₃ (Okhay *et al.*, 2010).

Recentemente, Nunes *et al.* (2022) realizou estudos relacionados com a substituição parcial de Bi na posição do cátion Sr em SrTiO₃, onde avaliou a influência da quantidade de Bi na estrutura da perovskite e a atividade fotocatalítica destes compostos. A série de óxidos tipo perovskite estudada, possui a fórmula estrutural Sr_{1-x}Bi_xTiO₃ (x = 0, 0,03, 0,05, 0,07 e 0,1), os seus compostos foram sintetizados através do método cerâmico, caracterizados e testados como fotocatalisadores na degradação do corante azo *acid orange 7* (AO7) sob luz visível. Mostraram uma fase bem cristalina e de estrutura cristalina cúbica. Todas as amostras dopadas mostraram melhor atividade fotocatalítica sob luz visível, na degradação do AO7 (10 ppm), comparativamente com o SrTiO₃ não dopado, estando essa melhoria relacionada com a presença de uma fase secundária, Bi₄Ti₃O₁₂, e um possível efeito sinérgico entre ambas as fases.

2.2. Imobilização

O TiO_2 é um dos óxidos mais estudados devido às suas propriedades, abundância e diversidade estrutural. Assim, em estudos de fotocatalise, na maior parte das vezes esses são feitos com o TiO_2 , ou com outros óxidos, em suspensão, o que aumenta a área superficial disponível para que possam ocorrer as fotoreações e minimizar as resistências de transferência de massa (Borges *et al.*, 2016). No entanto, esta metodologia leva a perda contínua do fotocatalisador elevando os custos de operação, tornando assim este aspecto numa desvantagem que tem vindo a ser alvo de estudos (Borges *et al.*, 2016).

Assim, atualmente, a imobilização destes fotocatalisadores é considerada como a melhor alternativa para a recuperação destes, sendo esta metodologia muito citada na literatura. São encontradas várias propostas para potenciais suportes, nomeadamente: carvão ativado granular, aço inoxidável, quartzo, vidro, materiais cerâmicos, zeólitos, polímeros e outros (Borges *et al.*, 2016; Srikanth *et al.*, 2017). Nunes *et al.* (2017), imobilizou óxidos tipo perovskite em espuma de níquel para a fotodegradação de corantes. De uma maneira geral, estes suportes devem ser porosos e com grande capacidade de adsorção, fomentando o aumento da área superficial e promovendo, assim, uma maior interação fotocatalisador/poluinte. Os fatores que podem influenciar diretamente a efetividade da imobilização são a rugosidade do suporte e a característica da suspensão (Borges *et al.*, 2016).

2.2.1. Resina Epóxida

As resinas epóxidas são polímeros termoendurecidos, não biodegradáveis, isolantes elétricos, de fácil processamento e desempenho mecânico. Estas resinas são caracterizadas como pré-polímeros de baixo peso molecular, contendo mais de um grupo de epóxido, que também pode ser denominado como, 1,2 – epóxido ou orixano, figura 2.4 (Pham & Marks, 2005; Jin *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2022).

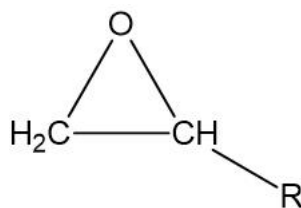


Figura 2.4. Estrutura química do grupo epóxido.

As resinas epóxidas mais comumente utilizadas são produzidas a partir da reação entre epiclohidrina e bisfenol A, mas para além do bisfenol A são utilizados outros materiais de base, tais como glicóis alifáticos e tanto o fenol como o o-cresol, para produzir resinas especiais (Pham & Marks, 2005).

As propriedades das resinas epóxidas curadas dependem do tipo de resina epóxida, agente de cura e processo de cura usado, pois a tenacidade das resinas epóxida pode ser melhorada incorporando componentes termoplásticos, inorgânicos, fibras de carbono, argila e nanotubos de carbono.

Assim, quando a cura da resina é feita à temperatura ambiente, os agentes de cura utilizados encontram-se à temperatura ambiente, como é o caso das poliaminas alifáticas, poliaminas acíclicas, poliamida de baixo peso molecular e aminas aromáticas modificadas. A cura à temperatura ambiente fornece uma temperatura de transição vítrea (T_g) menor, maior flexibilidade, maior resistência ao impacto e maior resistência ao choque elétrico e térmico (Jin *et al.*, 2015).

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, alta resistência à adesão, boa resistência ao calor, alta resistência elétrica e boa resistência química, atualmente, as resinas epóxicas são utilizadas em várias áreas, incluindo em revestimentos, na indústria aeroespacial, materiais eletrônicos e em sistemas biomédicos adesivos de uso geral e como materiais de encapsulamento (Jin *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2022).

Alguns estudos na literatura, relatam a utilização de esferas de resina epóxida na imobilização de TiO₂, para a degradação do corante azul de metileno (10 ppm), sob ação da radiação UV, onde mostraram boa eficiência, com uma taxa de remoção de 76 %, o que indica que estas esferas epóxicas podem ser utilizadas em tecnologias ambientais (Hussin *et al.*, 2020).

2.2.2. Híbridos

Nos últimos anos, a procura de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos cresceu muito, pois estes materiais são sistemas promissores para inúmeras aplicações (Sanchez *et al.*, 2011; Nunes *et al.*, 2020). O interesse nestes materiais híbridos multifuncionais não está associado apenas às suas propriedades físicas e químicas, mas também às inúmeras possibilidades oferecidas pelo acoplamento do estado coloidal com as propriedades físico-químicas dos sistemas biológicos. Os híbridos podem ser processados não apenas como filmes finos ou revestimentos e fibras grossas, mas também como pós, espumas, monólitos e estruturas complexas (Faustini *et al.*, 2018).

Nos híbridos, a estrutura inorgânica (muitas vezes sílica) proporciona boa resistência mecânica e excelente estabilidade térmica/química, e a componente orgânica confere características específicas, incluindo a atividade elétrica, ótica e eletroquímica, entre outras (Nunes *et al.*, 2020). As propriedades dos materiais híbridos não resultam apenas do somatório das contribuições individuais de seus componentes, mas também da forte sinergia criada pela presença de uma interface híbrida, razão pela qual os diferentes materiais híbridos foram classificados em duas famílias principais, dependendo da natureza da interface entre os componentes orgânicos (ou biológicos) e minerais (Figura 2.5) (Faustini *et al.*, 2018). A Classe I dos materiais híbridos, inclui sistemas nos quais os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de ligações fracas: van der Waals, ligações de hidrogênio ou ligações eletrostáticas. A classe II corresponde a materiais híbridos nos quais os componentes orgânicos e inorgânicos estão ligados por ligações químicas covalentes ou iônico-covalentes (Faustini *et al.*, 2018; Nunes *et al.*, 2020).

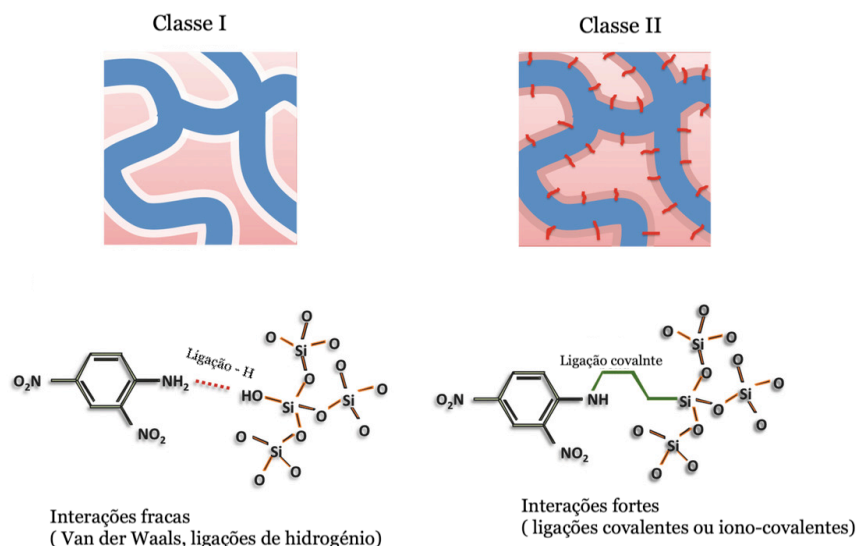


Figura 2.5. Classificação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, de acordo com o tipo de ligação (adaptado de Faustini *et al.*, 2018).

Os silsesquioxanos em ponte são um grande grupo de híbridos, que muito tem vindo a ser estudados, são obtidos a partir de precursores de organosilano em ponte $(RO)_3\text{-Si-R}'\text{-Si(OR)}_3$, onde R e R' são grupos orgânicos funcionais (Dong *et al.*, 2019; Nunes *et al.*, 2020). Oferecem grande variedade de composições, recursos e funcionalidades, o que faz com que esses materiais híbridos suportem uma alta carga orgânica sem comprometer a sua estabilidade mecânica. Esta classe de híbridos é preparada pelo processo sol-gel através da hidrólise e reações de condensação. Os silsesquioxanos, são ainda considerados xerogéis transparentes e amorfos com distribuições de tamanhos polidispersos e podem ser produzidos em uma variedade de formas físicas, incluindo revestimentos, monólitos, compósitos, fibras e nanopartículas (Nunes *et al.*, 2020).

Dentro deste grupo de silsesquioxanos, destaca-se os di-uaresils que incorporam na sua estrutura cadeias curtas de oligo(oxipropileno) ligadas a uma rede siliciosa através de nós de reticulações tipo ureia, sintetizados igualmente pelo processo sol-gel a partir dos precursores organosilano em ponte, híbrido utilizado neste trabalho (Nunes *et al.*, 2020).

2.2.3. Nafion

O nafion é um copolímero aleatório, composto por um polímero de base semicristalino eletricamente neutro (politetrafluoroetileno (PTFE)) e uma cadeia lateral fixa com um grupo iónico, SO_3^- , que está associado a um contraíão específico (ex.: $SO_3^- + H^+ \rightarrow SO_3H$) (Mauritz & Moore, 2004; Kusoglu & Weber 2017). O nafion pertence à classe de polímeros condutores de iões (ionómeros), e são conhecidos pela sua estabilidade químico-física e condutividade iónica, sendo que esta condutividade iónica aumenta com o aumento da hidratação.

Devido às suas propriedades o nafion, tem sido aplicado em catálise, nomeadamente, em células de combustível, células solares, eletrocatalisadores e sensores eletroquímicos (Chen *et al.*, 2019).

Nos últimos anos, o maior interesse no nafion está relacionado com a sua aplicabilidade em células de combustível, que são dispositivos eletroquímicos utilizados no processo de produção de cloro-alcalis, onde o nafion funciona como uma membrana (baseada em ácido perfluorossulfônico (PFSA)) seletiva de iões (Mauritz & Moore, 2004; Kusoglu & Weber, 2017; Gloukhovski *et al.*, 2018). Um dos exemplos é o uso de nafion depositado na superfície de paládio, usado nas células de combustível de metanol direto (Lin & Lu, 2013).

O nafion também é utilizado para a imobilização de fotocatalisadores, formando assim compostos como é o caso do nafion/TiO₂, que é aplicado em células de combustível e na degradação fotoquímica de poluentes (Romero-Arcos *et al.*, 2016; Milsom *et al.*, 2007).

2.2.4. Polimetacrilato de metilo

O polimetacrilato de metilo (PMMA) é um polímero sintético que é obtido por reações de adição do monómero de metacrilato de metilo (Figura 2.6) através de várias técnicas de polimerização tais como: técnicas de solução, suspensão, a granel, emulsão, radicais livres e polimerização aniônica (Ali *et al.*, 2015; Kausar *et al.*, 2019). É um material de baixo custo que apresenta boa flexibilidade, propriedades mecânicas, resistência química, baixa densidade e alta durabilidade (Vild *et al.*, 2016). É um termoplástico opticamente claro (transparente) e é amplamente utilizado como substituto do vidro inorgânico, porque mostra alta resistência ao impacto, é leve, resistente a quebras e exibe condições de processamento favoráveis. É também utilizado na física em fibras óticas, sensores óticos, LEDs, em aplicações como biomédicas, como separações moleculares, entre outras (Ounas *et al.*, 2020).

Ounas *et al.* (2020), realizaram uma investigação sobre onze polímeros sintéticos revestidos com TiO₂, foram expostos à radiação solar, com e sem a camada de TiO₂, e observou-se que apenas o PMMA mantém boas propriedades óticas e mecânicas. Por estas e outras razões o PMMA é uma das melhores propostas para a imobilização do TiO₂ e de outros fotocatalisadores, sendo aplicado em estudos de fotocatalise.

Vild *et al.* (2016) afirma que o PMMA é um bom suporte para nanopartículas inorgânicas, como TiO₂, tendo imobilizado o TiO₂ em PMMA utilizando a técnica de eletrospinning. O TiO₂ imobilizado foi usado no processo de fotocatalise sob ação da radiação UV, para a degradação do corante azul de metileno, e ao final de 100 minutos obtiveram a degradação completa do corante.

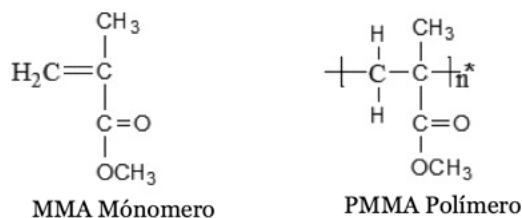


Figura 2.6. Estrutura do monómero metacrilato de metilo (MMA) e do polímero PMMA (adaptado de Ali *et al.*, 2015).

2.2.5. Titânio

O titânio é um metal de transição de baixo custo e alto desempenho (Du *et al.*, 2022), normalmente associado às ligas metálicas por ser leve. É um dos elementos constituintes das rochas e os compostos que o têm na sua constituição são estáveis e não são tóxicos (Terzi & Dossi, 2015). Este elemento tem uma vasta gama de aplicações, desde medicinais à engenharia mecânica, por apresentar uma elevada resistência à corrosão, devido a película de óxido (TiO₂), que se forma à sua superfície. O suporte de Ti tem a vantagem de apresentar um tempo de vida útil elevado, boa condutividade elétrica, podendo ser utilizado como elétrodo nos ensaios eletroquímicos (Du *et al.*, 2022).

Embora existam poucos estudos sobre o Ti como elétrodo, muitos têm sido os estudos relacionados com a modificação da sua superfície. Neste sentido, existem diferentes procedimentos descritos na literatura, nos quais podem modificar-se a superfície do elétrodo de Ti, como por exemplo, a decomposição térmica de precursores de metais e a deposição de polímeros condutores (Mekhalif *et al.*, 1998; Terzi & Dossi, 2015).

2.3. Métodos de imobilização

A metodologia empregue na imobilização de materiais fotocatalisadores em suportes desempenha um papel importante na atividade fotocatalítica do fotocatalisador. Assim, ao se escolher um bom suporte dependendo do tipo de fotocatalisador, a molécula poluente pode vir a ser facilmente degradada. Muitos métodos de imobilização foram relatados na literatura incluindo: o método sol-gel, que consiste principalmente em revestimento de imersão, deposição química de vapor, que inclui técnicas como deposição de vapor químico por pressão atmosférica, deposição de vapor químico aprimorada por plasma, deposição de vapor químico metal-orgânico. Mas, a maior parte destas técnicas não são utilizadas devido ao facto de usarem altas temperaturas de calcinação, o que conseqüentemente pode levar à decomposição do substrato, sendo muitas das vezes procedimentos complexos e caros (Sonawane *et al.*, 2003; Borges *et al.*, 2016; Srikanth *et al.*, 2017).

O método de sol-gel é uma técnica simples que para além de ser utilizada na síntese de óxido metálicos, também é muito utilizada na síntese dos híbridos silsesquioxanos em ponte. É uma técnica de baixo custo e a baixa temperatura que pode controlar com precisão a composição química do produto final, controlo efetivo sobre o tamanho, forma, distribuição e propriedades das partículas, elevada pureza, entre outras vantagens (Srikanth *et al.*, 2017; Nunes *et al.*, 2020).

2.4. Fotocatálise

A fotocatálise surgiu como uma tecnologia alternativa e/ou complementar para tratamento de efluentes. Dos processos de oxidação avançada (POA), a fotocatálise tem vindo a ser estudada, devido à sua eficiência para degradar matéria orgânica e remover micropoluentes (Hariganesh *et al.*, 2020; Rodrigues *et al.*, 2020; Devi & Chaturvedi, 2021; Moura & Picão, 2022).

O termo fotocatálise resulta da associação de fotoquímica e catálise, sendo um fenómeno químico que consiste no aumento da velocidade das reações químicas através da utilização de luz (na faixa

de comprimento de onda de UV ou do espectro total de energia solar) e de um catalisador (Malato-Rodríguez, 2004; Kubacka *et al.*, 2011; Ameta *et al.*, 2018; Moura & Picão, 2022).

De acordo com Ameta *et al.* (2018) e Grabowska (2016), o substrato que absorve a luz e atua como um catalisador das reações químicas que ocorrem na fotocatalise é denominado de fotocatalisador, que normalmente é um semicondutor com um intervalo de energia de banda de gap entre 1,4 e 3,8 eV. Estes semicondutores têm aplicações relevantes para solucionar os problemas ambientais, pois vários foram os semicondutores testados como fotocatalisadores, como é o caso do TiO₂, que mostrou ser o mais adequado para a maioria das aplicações ambientais, devido à sua atividade fotocatalítica, alta estabilidade, não toxicidade, baixo custo, com E_g de 3,2 eV (Hariganesh *et al.*, 2020; Moura & Picão, 2022). É facto, que foi a partir da fotocatalise com o TiO₂, também conhecida como o “efeito Honda-Fujishima”, abordada pela primeira vez em 1972, quando Fujishima e Honda desenvolveram trabalhos relacionados com a oxidação da água com TiO₂ em suspensão, que vários estudos foram feitos para melhor se entender os processos fotocatalíticos (Gaya & Abdullah, 2008; Marques *et al.*, 2017).

Os fotocatalisadores apresentam uma série de propriedades, como: absorção da luz visível e/ou UV, serem química e biologicamente inertes, fotoestáveis, baixo custo e não serem tóxicos (Kubacka *et al.*, 2011).

Assim, de acordo com a natureza do catalisador a fotocatalise pode ser homogénea, quando tanto o substrato quanto a solução coexistem na mesma fase (semicondutor dissolvido na solução) e heterogénea, quando o substrato e a solução estão em fases diferentes (Ameta *et al.*, 2018).

No processo de fotocatalise heterogénea, quando um fotocatalisador sólido é exposto à luz os elétrons da banda de valência (BV) absorvem a energia dos fotões e são excitados para a banda de condução (BC), formando lacunas (h⁺) na banda de valência, gerando assim um par de elétrons/lacunas (e⁻_{BC}/h⁺_{BV}) (equação 2.2), assim, os elétrons e lacunas fotoexcitados concentram-se na superfície do fotocatalisador para se submeter as reações de redução/oxidação (equações 2.4 e 2.5), como mostra a figura 2.7 (Ameta *et al.*, 2018; He & Zhang, 2019; Hariganesh *et al.*, 2020).

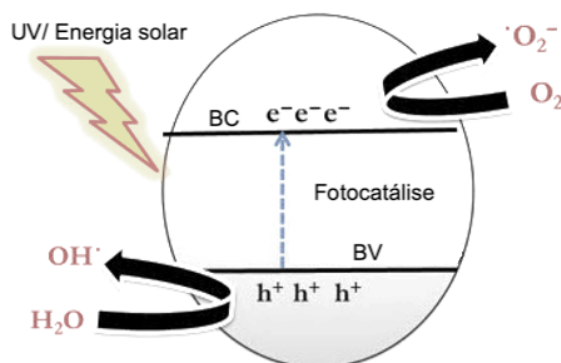
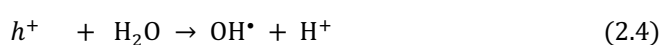
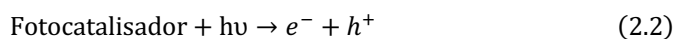


Figura 2.7. Mecanismo geral de uma reação fotocatalítica (adaptado de Hariganesh *et al.*, 2020).

Os compostos orgânicos são degradados pelos radicais hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) (convertendo-se em dióxido de carbono e água), formados através da reação da lacuna (h^+) fotogerada com a água que é adsorvida na superfície do semicondutor e/ou da reação dos elétrons fotoinjectados com o O_2 que formará um anião radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), que irá sofrer reações sucessivas até à formação de radicais hidroperóxil. A formação gradual dos radicais oxidantes no sistema fotoelectrocatalítico é detalhada nas sucessivas equações 2.4 – 2.7 (Garcia- Segura e Brillhas, 2017; Orimolade & Arobita, 2020).



A fotocatalise é uma técnica com várias vantagens, mas uma das grandes desvantagens é a rápida recombinação de pares de (e^-/h^+) fotogerados, equação 2.3, a dificuldade na recuperação dos fotocatalisadores e por sua vez a sua reutilização. Assim, surge a fotoeletrocatalise em que um potencial é aplicado a elétrodos constituídos por semicondutores, tendo sido utilizado para resolver algumas dessas desvantagens (Garcia- Segura & Brillhas, 2017 e Orimolade & Arobita, 2020).

2.5. Eletrocatalise

Os processos eletroquímicos são considerados processos eficientes e ecológicos, englobam processos de oxidação avançados (POAs), como: oxidação eletroquímica (anódica), eletro-Fenton, fotocatalise e fotoeletrocatalise (Mramba *et al.*, 2020).

Os processos de oxidação avançada são métodos de oxidação em meio aquoso intermediados por espécies muito reativas, como é o caso das espécies radiculares $\text{OH}\cdot$ e Cl_2 (oxidantes fortes), que oxidam poluentes orgânicos persistentes. O processo envolve a oxidação de poluentes numa célula eletrolítica por transferência direta de elétrons para o ânodo ou oxidação indireta com espécies intermediárias formadas no ânodo. A oxidação indireta através de espécies radiculares, como é o caso do radical hidroxilo, pode levar à conversão eletroquímica dos poluentes, pela qual as espécies orgânicas persistentes são transformadas em compostos biodegradáveis, como ácidos carboxílicos, ou a combustão eletroquímica pela qual as substâncias orgânicas são mineralizadas com a formação de água, dióxido de carbono e sais inorgânicos (Mramba *et al.*, 2020; Orimolade

& Arobita, 2020). Entre os vários processos de POAs, a oxidação eletroquímica é muito estudada devido à sua versatilidade, fácil operação, e alta eficiência na degradação de compostos recalcitrantes (Baía *et al.*, 2022).

O termo eletrocatalise foi desenvolvido por N. Kobozev e W. Monblanowa em 1934 e foi empregue mais tarde, a partir de 1963, quando A. T. Grub estabeleceu pela primeira vez uma correlação entre os dados cinéticos da reação de evolução do hidrogénio sobre vários metais e os seus respetivos parâmetros. Para além da conversão de energia química em energia elétrica, a eletrocatalise atualmente adquire papéis tecnologicamente relevantes, tais como no desenvolvimento de tecnologias mais ecológicas para a produção de substâncias, aplicações ambientais como tratamento de efluentes, dispositivos para aplicações médicas, em células de combustível e no armazenamento de energia em baterias (Schmickler, 2011; Groß, 2018).

A eletrocatalise é um processo catalítico que envolve reações de oxidação e redução (Figura 2.8) através da transferência direta ou indireta de eletrões, onde as taxas das reações eletroquímicas podem ser controladas ajustando a corrente no circuito elétrico (Li & Li 2017; Roduner, 2018). Este processo, aumenta a taxa de reações eletroquímicas usando catalisadores com locais ativos, para diminuir as energias de ativação por meio das energias de ligação moduladoras de reagentes, intermediários e produtos (Li *et al.*, 2021).

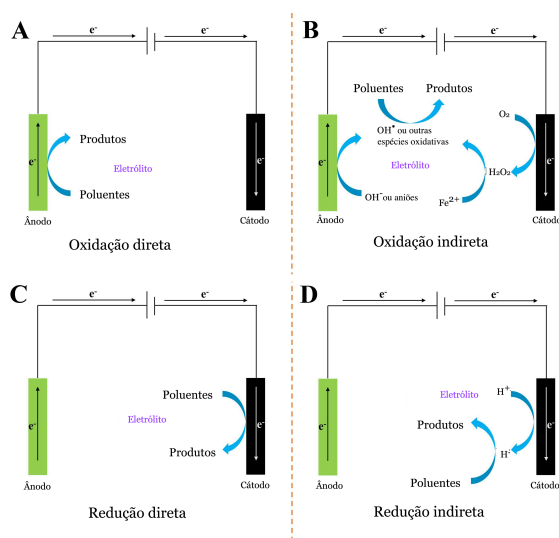


Figura 2.8. Representação do mecanismo de eletrocatalise, A e B relativamente à oxidação e C e D relativamente à redução (adaptado de Wu & Hu, 2021).

Os processos de eletrocatalise e de fotocatalise apresentam aspetos em comum, tais como: a atividade catalítica do substrato (elétrodo) depende da sua estrutura eletrónica; as interações de adsorção do substrato/ (reagentes e produtos) devido a reações são relevantes; a eficiência dos processos é sensível tanto à relação tamanho e forma dos catalisadores como ao número de coordenação médio dos átomos à superfície; e a vida útil do eletrocatalisador depende dos efeitos de passivação devido à acumulação de subprodutos, bem como dos fenómenos de sinterização das partículas na superfície do elétrodo (Schmickler, 2011; Li & Li, 2017). A eletrocatalise é um

campo da eletroquímica que ganhou um crescimento exponencial a partir do final dos anos oitenta, devido à aplicação de novas técnicas híbridas (Zinola *et al.*, 2012).

2.6. Fotoeletrocatalise

A degradação fotoelectrocatalítica é um processo de oxidação eletroquímica avançado (POEA), que combina a fotocatalise (luz) e a oxidação eletroquímica (energia elétrica) para a degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa. A célula fotoelectroquímica é constituída pelo menos por três componentes, nomeadamente, circuito elétrico externo, fotoelétrodo (fotoânodo e fotocátodo), o eletrólito e a radiação. É um método eficiente, económico, de alta eficiência energética, acessibilidade de automação, utilização de equipamentos simples, seguro (porque opera em condições de temperatura e pressão ambiente), versátil e principalmente ecológico (Frade *et al.*, 2012; Garcia-Segura & Brilhas, 2017; Yang e Wang, 2018; Le Bahers & Takanabe, 2019; Orimolade & Arobita, 2020).

Segundo Bessegato *et al.* (2015) e Garcia-Segura & Brilhas (2017), o processo de fotoelectrocatalise baseia-se na irradiação de um material semiconductor por fotões, suficientemente energéticos, que permitem a passagem de eletrões da banda de valência para a banda de condução (e^-_{BC}), criando lacunas carregadas positivamente (h^+_{BV}) na banda de valência, como mostra a figura 2.9. Isto acontece porque o semiconductor quando exposto à irradiação de maior energia do que a do seu intervalo de energia de banda de gap permite a formação de pares eletrão/lacuna (e^-_{BC}/h^+_{BV}). A formação gradual dos radicais oxidantes é semelhante ao processo de fotocatalise.

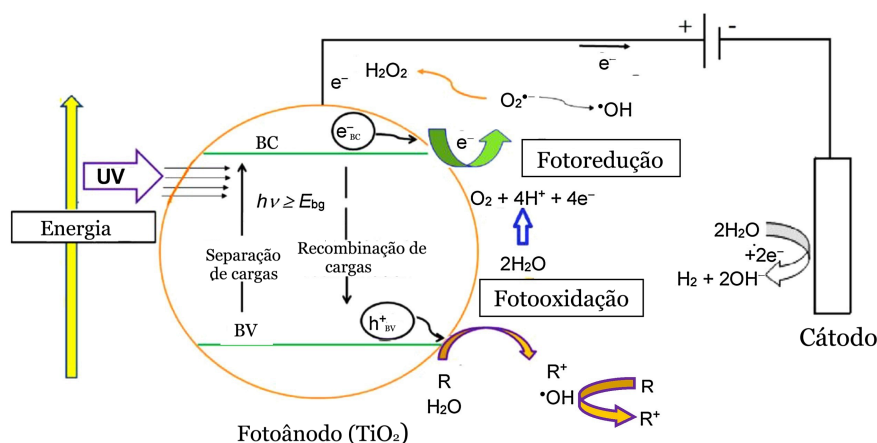


Figura 2.9. Representação do mecanismo para o processo de fotoeletrocatalise, utilizando o TiO_2 como fotocatalisador (adaptado de Garcia-Segura & Brilhas, 2017).

A eficiência do processo de fotoelectrocatalise na degradação de poluentes orgânicos depende muito da escolha do semiconductor como fotoânodo. Ao se aplicar uma densidade de corrente constante ao fotoânodo, através de um circuito externo, permite os eletrões fotogerados sejam continuamente extraídos do fotoânodo, o que conseqüentemente melhora a eficiência do processo (Frade *et al.*, 2012; Garcia-Segura & Brilhas, 2017; Orimolade & Arobita, 2020).

Geralmente, os materiais semicondutores escolhidos como fotoânodo são óxidos metálicos com um valor de energia de banda de gap adequado entre a banda de valência e a banda de condução para fotogerar pares elétrons/lacuna após irradiação de luz. Por exemplo, o vanadato de bismuto (BiVO_4) é considerado um semicondutor adequado e tem sido amplamente utilizado em fotocátalise para o tratamento de água sob luz visível (Orimolade & Arobita, 2020). Outros semicondutores como o TiO_2 e o óxido de zinco (ZnO) têm sido estudados como fotocatalisadores e fotoeletrocatalisadores na degradação de poluentes orgânicos, devido ao baixo custo, alta eficiência, baixa toxicidade e alta estabilidade em meio aquoso (Frade *et al.*, 2012).

O processo fotoeletrocatalítico tem chamado muito a atenção dos cientistas devido às várias vantagens que apresenta em relação aos métodos de degradação convencional e principalmente sobre os processos fotocatalíticos e oxidação anódica, sendo que permite a reutilização do material fotoanódico e a mineralização total dos poluentes orgânicos com um potencial mais baixo devido ao estímulo adicional de luz proporcionado por este processo (Orimolade & Arobita, 2020).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo apresenta-se uma descrição dos materiais e métodos que foram utilizados na síntese das perovskites, na sua caracterização estrutural e morfológica, assim como, a metodologia aplicada na preparação dos filmes utilizados na imobilização das perovskites e na realização dos ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do poluente modelo AO7.

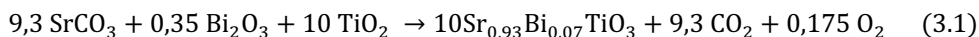
3.1. Síntese e caracterização da perovskite

A perovskite utilizada neste trabalho foi a de titanato de estrôncio (SrTiO_3) parcialmente substituída na posição A com bismuto referente à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$. Desta série foi selecionado o composto $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$, sintetizado por via sólida (método cerâmico), por ter apresentado boa atividade fotocatalítica na degradação de poluentes, quando usado na forma de pós em suspensão, e quando irradiado com luz visível, segundo os resultados obtidos no trabalho desenvolvido por Nunes *et al.* (2022).

3.1.1. Síntese de $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ pelo método cerâmico

O método aplicado na preparação da perovskite $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$, na forma de pós, foi baseado no procedimento descrito por Nunes *et al.* (2017). Geralmente, este método envolve o uso de altas temperaturas de modo que a difusão de iões seja possível e que ocorra reação em fase sólida.

Antes de se iniciar a preparação dos pós, todos os reagentes foram colocados na estufa à temperatura de 120 °C durante cerca de 24 h e depois deixados no exsiccador a arrefecer por 1 h, para não absorverem humidade durante o processo de arrefecimento. Após este passo, os reagentes foram pesados rigorosamente, tendo sido usadas quantidades estequiométricas dos reagentes SrCO_3 (Merck, $\geq 99,9\%$), TiO_2 (Aldrich, $\geq 99,5\%$) e Bi_2O_3 (Aldrich, 99,9%), calculadas com base a equação 3.1, necessárias para a síntese de 2 g de pós.



Após a pesagem rigorosa, os reagentes foram misturados e moídos num almofariz de ágata durante 30 minutos, até se obter uma mistura homogénea. De seguida a mistura foi transferida para uma barquinha de alumina, de massa conhecida, e que foi submetida a uma rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1} até aos 750 °C num forno tubular (Carbolite, modelo STF, com um controlador de temperatura Eurotherm 808), durante um período de 24 h. Terminado o aquecimento, a barquinha foi retirada do forno e colocada num exsiccador, para arrefecer até a temperatura ambiente, e de seguida efetuou-se a pesagem. A mistura foi novamente moída e homogeneizada por mais 30 minutos, pesada e submetida a uma nova calcinação a 750 °C durante 24 h, usando a mesma rampa de aquecimento. Após o segundo tratamento térmico, deixou-se

arrefecer até à temperatura ambiente, moeu-se e fez-se novamente uma pesagem. Retirou-se uma amostra representativa para realizar a caracterização estrutural e morfológica.

O esquema apresentado na figura 3.1 descreve a sequência de etapas do processo de preparação dos pós.

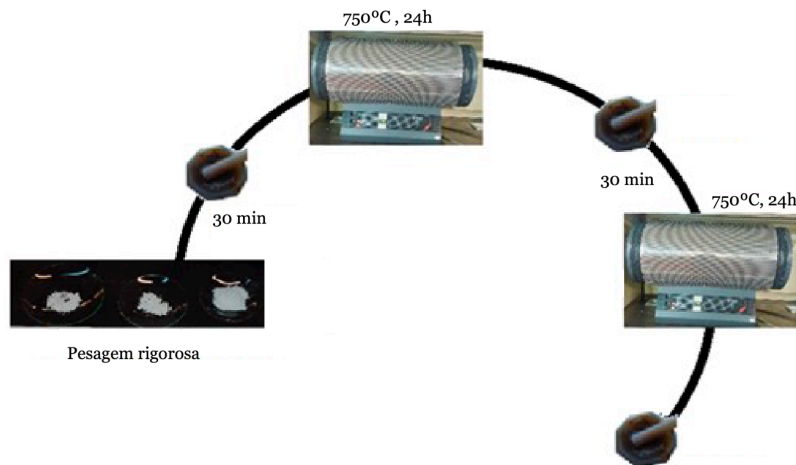


Figura 3.1. Esquema do procedimento experimental do processo de preparação da perovesquite pelo método cerâmico (adaptado de Rodrigues, 2021).

3.1.2. Caracterização estrutural e morfológica

Depois de sintetizados, os pós foram caracterizados estrutural e morfológicamente pelas técnicas de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varrimento, respetivamente.

3.1.2.1. Difração de Raios X

A difração de raios X é um fenómeno de dispersão onde está envolvido um grande número de átomos. É uma técnica não destrutiva que pode ser utilizada para identificação de fases cristalinas, determinação da orientação dos planos cristalográficos, obtenção de parâmetros de malha, avaliação do grau de cristalinidade e determinação da estrutura do cristal (Lee, 2016).

Os raios X interagem com os eletrões na matéria e quando um feixe de raios X colide com um material é disperso em várias direções pelas nuvens de eletrões dos átomos. Se o comprimento de onda dos raios X for da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos de átomos, então pode ocorrer interferência. Para um conjunto ordenado de centros de dispersão (tais como átomos, moléculas ou iões num sólido cristalino) a interação com os raios X pode dar origem a máximos e mínimos de interferência. Os comprimentos de onda de raios X utilizados em experiências de difração de raios X encontram-se entre 0,6 e 1,9 Å (Dann, 2000).

Assim, se se fizer incidir um feixe de raios X numa substância cristalina, segundo um determinado ângulo, os diferentes planos (ou camadas de átomos) dos cristais refletem parte da radiação resultante da interação dos fotões emitidos com os eletrões da amostra. Para que se note a presença de um pico de difração de radiação X, tem de ocorrer interferência construtiva dos feixes difratados nos planos cristalinos da amostra, sendo que esta interferência construtiva ocorre se os átomos de um cristal forem dispersos regularmente. Assim, os raios X dispersos por estes átomos podem estar em fase e interferir construtivamente em algumas direções, como

demonstrado na figura 3.2. Mas, se os átomos não estiverem dispostos de maneira regular e periódica, os raios dispersos terão uma interação de fase aleatória entre si, não ocorrendo interferência construtiva (Dann, 2000).

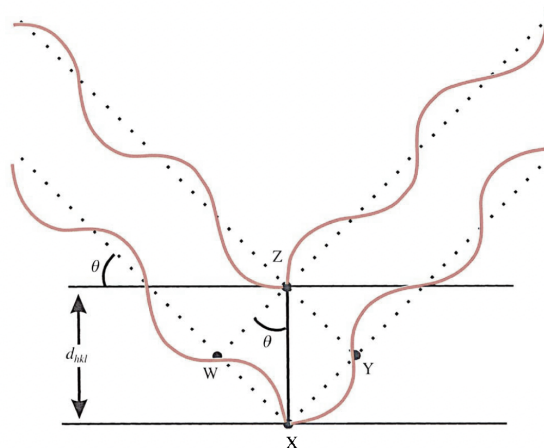


Figura 3.2. Dispersão dos raios X em dois planos paralelos (adaptado de Dann, 2000).

De acordo com a figura 3.2, a dispersão do feixe de raios X incidente nos pontos X e Z, de planos vizinhos, produz uma difração em fase, ou interferência construtiva, se a distância adicional percorrida pelo fóton que passa por X (percurso de W para X e X para Y) corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda. Assim, a distância adicional percorrida pelo fóton emitido está relacionada com a distância entre os planos cristalográficos d_{hkl} da rede cristalina, d_{hkl} , e com o ângulo de incidência do feixe de raios X, θ , e pode ser relacionada com o comprimento de onda do feixe da radiação incidente, λ , através da equação 3.2 que traduz a lei de Bragg, onde n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação tipo X incidente.

$$WX + XY = 2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Esta técnica permite estabelecer um difratograma de raios X característico para cada sólido cristalino, que permite a identificação inequívoca de substâncias cristalinas. Assim, devido a esta singularidade, criaram-se bases de dados com os difratogramas dos sólidos cristalinos conhecidos, tornando possível de uma forma fácil e precisa a sua identificação.

A DRX de pós foi utilizada para a monitorização da evolução das reações de síntese e para a caracterização estrutural das amostras finais, sendo que os difratogramas de raio X foram obtidos através de um difratômetro de raios X da Rigaku, modelo DMAX III/C (plus APD Phillips v3.5B), operando a 40 mA e a 30 kV. O registo foi feito para valores de 2θ compreendidos entre 10 e 90°, a uma velocidade de varrimento de 1,2 °/min. A indexação dos picos de difração observados e o cálculo dos parâmetros de malha para a amostra foi realizada de acordo com os índices de Miller (hkl) e ângulos de Bragg (2θ) da malha correspondente através do programa de indexação e refinamento UnitCell (1997). A identificação das fases cristalinas presentes no óxido sintetizado foi realizada através da comparação dos ângulos de Bragg obtidos com os valores de fases

idênticas já reconhecidas e catalogadas no ficheiro JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), que se encontra no anexo 1.

É também possível através da análise DRX estimar o tamanho médio dos cristalitos das amostras sintetizadas, d , através da equação de Scherrer, representada na equação 3.3, e onde d é o diâmetro médio das partículas, k é uma constante de proporcionalidade (0,9), λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), β é a largura do pico a meia altura e θ é ângulo do pico.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

É necessário realçar que para este cálculo se utilizou o ângulo do pico mais intenso da amostra tendo em conta que as unidades dos valores dos ângulos de incidência devem ser convertidas de graus para radianos.

3.1.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

Na técnica de microscopia eletrónica de varrimento, através de uma sonda, é produzido um feixe de eletrões focados de alta intensidade, que é refletido a partir da superfície do material onde incide, e que é registado à medida que a sonda se move de ponto a ponto sobre a superfície desse material, produzindo uma imagem, através da conversão do sinal dos eletrões refletidos em mudanças de brilho no monitor. Como a amostra analisada não era um material condutor, revestiu-se a sua superfície com uma fina camada de ouro antes de se realizar a análise. A MEV permite análises com um grande intervalo de ampliação, com resolução de imagem de 1 a 100 μm , permitindo um estudo detalhado da morfologia, textura, tamanho e detalhe das superfícies, incluindo os seus defeitos (Dann, 2000).

Na realização da análise por MEV das amostras para este trabalho, a caracterização morfológica foi feita num microscópio eletrónico de varrimento da marca Hitachi, modelo S2700, a operar a 20 keV.

3.2. Imobilização dos pós em diferentes filmes/suportes

Para ultrapassar o problema de recuperação dos catalisadores em pó para novas reutilizações, tem-se estudado processos de imobilização dos pós na forma de filmes, processo esse que diminui a área de contato das partículas fotoativas com as moléculas do poluente e baixam a eficiência do processo, mas que permitem a diminuição de custos de recuperação dos catalisadores.

Assim, neste subcapítulo estão discriminados os vários filmes que foram preparados para imobilizar os pós e que serão usados nos ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise.

3.2.1. Pastilhas de resina epóxida

Estudaram-se várias formas de imobilizar as perovesquites. Numa primeira fase, para a imobilização dos pós utilizou-se como matriz uma resina epóxida (contendo: bisfenol A- polímero de epiclodrina 50-80 %; trimetilopropano triacrilato 1-15 % e mistura de éter glicidílico 1-40 %) e o endurecedor (composto maioritariamente: diamina de propilenoglicol, 2-amino-dieter com

propileno 20-50 % e p-terc-butilfenol 10-20 %) da marca BUEHLER. Esta técnica consistiu em formar uma espécie de “pastilha” feita em camadas, em que a parte inferior contém uma camada de perovesquite ($\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$) e a parte superior a resina epóxida/endurecedor numa proporção mássica de 100:45, respetivamente. Foram preparadas duas pastilhas tendo em conta a proporção anterior resina epóxida/ endurecedor e com as quantidades apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Quantidades usadas de resina epóxida, endurecedor e pós para obtenção da pastilha.

Parâmetros	Pastilha 1 (P1)	Pastilha 2 (P2)
Massa de pós /mg	200	200
Massa de resina epóxida /g	5,06	4,98
Massa de endurecedor /g	2,38	2,08
Tempo de secagem /h	9-12	9-12

3.2.2. Filmes híbridos di-ureiasil baseados em cadeias de oligo(oxipropileno) e siloxano ligados através de nós-reticulação di-ureia

Para imobilizar os pós, na forma de filme, usou-se um híbrido orgânico-inorgânico - o oligo(oxipropileno)/siloxano. Este híbrido baseia-se numa rede siliciosa e em cadeias curtas de oligo(oxipropileno), efetuando-se a ligação entre os dois componentes através de nós de reticulação do tipo ureia (-NHC(=O)NH-).

Os filmes do híbrido di-ureiasil são híbridos silsesquioxanos em ponte que incorporam na sua estrutura cadeias curtas de oligo(oxipropileno) ligadas a uma rede siliciosa através de nós de reticulações tipo ureia, sintetizados pelo processo sol-gel a partir dos precursores organossilano em ponte $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-NHC(=O)NH-R-NH(O=C)NH-(CH}_2)_3\text{-Si-(OCH}_2\text{CH}_3)_3$, sendo R correspondente a $\text{R}\equiv\text{-[CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O]}_x\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)}$, onde $x = 2,5$. O híbrido foi identificado pelas notações d-U'(Y') onde Y' corresponde ao peso molecular (Mw) em g/mol de poli(oxipropileno) (POP), d significa di e U' denota o grupo ureia.

Para este trabalho o híbrido sintetizado foi baseado no procedimento descrito em Nunes *et al.* (2020), e os materiais utilizados foram: poli(propilenoglicol)-bis (2-aminopropil éter) (Jeffamine D-400, Aldrich); 3-isocianatopropiltrióxido de silício (ICPTES, Aldrich, pureza > 95 %); etanol (Merck, 99,8 %), utilizado como recetor. As reações foram realizadas em tetrahidrofurano (THF, Riedel-de Haën, 99,9 %), que foi seco sobre peneiros moleculares (4 Å, 4-8 mesh, Fluka) antes de ser utilizados (Nunes *et al.*, 2020).

O precursor organossilano em ponte d-U' PTES (400) foi preparado a partir da reação entre o grupo terminal amina (NH_2) da Jeffamine D-400 e o grupo isocianato (-N=C=O) do ICPTES (Figura 3.3).

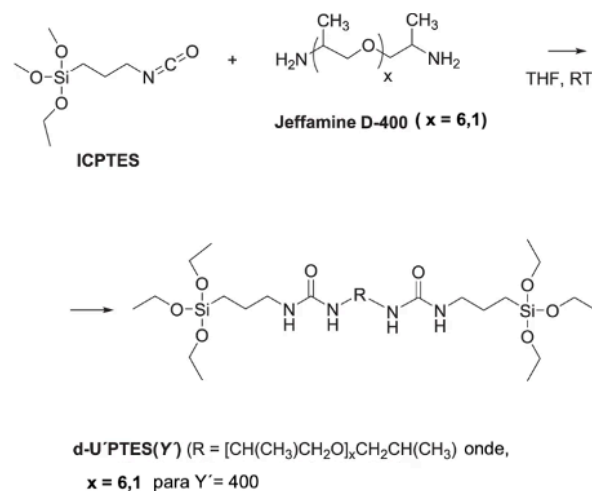


Figura 3.3. Síntese do precursor organossilano em ponte d-U'PTES (400) (adaptado de Nunes *et al.*, 2020).

Na preparação do precursor organossilano em ponte d-U'PTES (400), utilizou-se o seguinte procedimento experimental: num balão de fundo redondo, adicionou-se 1,00 mL (3,8367 mmol) de ICPTES à solução contendo THF (2 mL) e 0,85 mL de Jeffamina D-400 (1,9184 mmol) com a seguinte proporção molar ICPTES: Jeffamina = 2:1, tendo-se deixado por 24 h em agitação, à temperatura ambiente. O processo da evolução reacional foi monitorizado por espectroscopia de infravermelhos de transformada de Fourier (FT-IR) através do desaparecimento da banda de estiramento -NCO, muito forte e intensa, a 2273 cm^{-1} . Além disso, a banda larga fraca, a cerca de 1597 cm^{-1} , atribuída à deformação dos grupos NH_2 , desapareceu, dando origem a uma série de bandas, associadas às vibrações do grupo ureia, na região de 1760-1530 cm^{-1} . O desaparecimento das bandas e o aparecimento destas novas bandas são indicativos que a reação foi completa, como demonstrado nas figuras apresentadas no apêndice 3 (A3.1, A3.2, A3.3 e A3.4). Após evaporação do THF, o composto do precursor organossilano em ponte obtido, denominado diureiapropiltriethoxissilano e representado pela notação d-U'PTES (400), foi seco sob vácuo durante várias horas e foi produzido um óleo transparente (Nunes *et al.*, 2020). Após verificação, por FT-IR, que a reação foi dada como completa, o precursor organossilano em ponte sintetizado foi submetido a reações de hidrólise e condensação, através da adição de etanol e água. Esta segunda etapa do procedimento de síntese foi realizada à temperatura ambiente, e o procedimento experimental, descrito a seguir, foi baseado em Nunes *et al.* (2020). Utilizaram-se 103 μL (5,755 mmol) de etanol e 897 μL (1,536 mmol) de H_2O , que foram adicionados a uma solução THF de d-U'PTES(400) precursor organossilano (razão molar Si: H_2O :etanol:THF = 1:1,5:3:2,3), seguido de agitação num balão de fundo redondo durante cerca de 1h 30 min à temperatura ambiente (Figura 3.4). Em seguida, a solução foi transferida para um molde de Teflon e coberto com parafilm (para assegurar a evaporação lenta do solvente) de um dia para outro, aproximadamente 16 a 18 h, e depois colocou-se numa estufa a 50 $^\circ\text{C}$, durante um período de 2 a 3 semanas, até o filme se destacar, como mostra a figura 3.5. Os detalhes adicionais do

precursor organossilano e de silsesquioxanos em ponte estão descritos na tabela 3.2 (Nunes *et al.*, 2020).



Figura 3.4. Segunda etapa do procedimento, reações de hidrólise e condensação do precursor organossilano.

Tabela 3.2. Detalhes sobre a síntese do precursor organossilano e silsesquioxanos em ponte.

Reagentes	Volume /mL	Nº de moles /mmol	Densidade /g mL ⁻¹	Massa Molar /g mol ⁻¹	Grau de pureza /%
Precursor organossilano					
Jeffamine D-400	0,85	1,9	0,97	430,0	-
ICPTES	1,0	3,8	0,99	247,4	> 95,0
THF	2,0	-	0,89	72,11	99,9
Silsesquioxanos em ponte					
Água destilada	0,10	5,7	1,0	18,00	-
Etanol	0,89	1,5	0,79	46,07	99,8

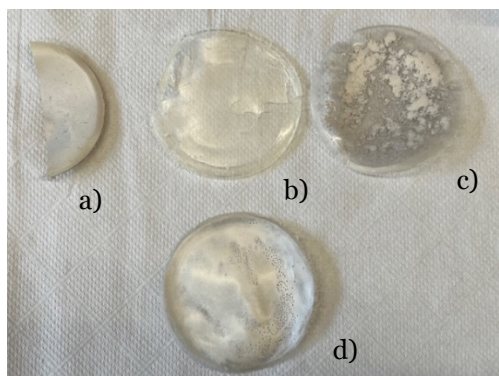


Figura 3.5. Filmes sintetizados através do método descrito anteriormente e alguns deles contendo pós na mistura. (a) Filme P7X5 com os pós (99,7 mg) misturados após as reações de hidrólise e de condensação; (b) Filme PLA2 sem pós; (c) Filme PLA3 com os pós (200 mg) colocados à superfície e (d) Filme PLA5 com os pós (440 mg) colocados à superfície.

Como anteriormente foi mencionado, as reações foram monitorizadas por FT-IR que é uma técnica que usa o processo matemático “Transformada de Fourier” para traduzir os dados brutos para o espectro real (Shameer & Nishath, 2019). Assim, quando a radiação infravermelha passa através de uma amostra, alguma radiação é absorvida pela amostra e outra é transmitida. O sinal resultante no detetor é um espectro que representa uma "impressão digital" molecular da amostra. Esta técnica é usada para a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos utilizando luz infravermelha, a qual permite obter o espectro infravermelho de absorção, emissão e fotocondutividade de sólidos, líquidos e gases e é usada para detetar diferentes grupos funcionais (Sindhu *et al.*, 2015). Alterações no padrão característico das bandas de absorção indicam claramente uma mudança na composição do material. O FT-IR é também utilizado na identificação e caracterização de materiais desconhecidos e na deteção de contaminantes num material (Titus *et al.*, 2019). Assim, os espectros de FT-IR foram traçados no intervalo de 4000-500 cm^{-1} , usando 32 varrimentos, recorrendo-se a um espetrómetro de FT-IR da marca Thermo SCIENTIFIC, modelo NICOLET iS10: Smart Omnic-Transmission, usando o software Omnic versão 8.2, no intervalo de 4000-500 cm^{-1} (Figura 3.6).

Para obtenção destes espectros, uma gota do líquido foi colocada entre duas pastilhas de KBr (que serviu de branco), altamente polida, tendo-se tido o cuidado de verificar. No final de cada leitura, as pastilhas de KBr são limpas com 2-propanol para garantir que não haja contaminação nas próximas leituras.



Figura 3.6. Espectrómetro de infravermelho com transformadas de Fourier.

3.2.3. Filmes de nafion + pós em substrato de vidro ou acrílico

Nos filmes apresentados nesta secção, o nafion foi usado como matriz para imobilizar os pós. O procedimento usado baseou-se no descrito por Rao *et al.* (2020) que consistiu em dispersar 20 mg da perovesquite $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ em 4 mL de uma solução alcoólica de Nafion™ (Sigma-Aldrich 5 wt. %), num banho ultrassónico (Ultrassom – VWR Ultrasonic USC-T), durante 30 minutos, para formara uma suspensão homogénea. Esta suspensão homogénea foi colocada por

pincelagem em lâminas de vidro e em placas de acrílico, obtendo-se o resultado apresentado nas figuras 3.7 e 3.8.

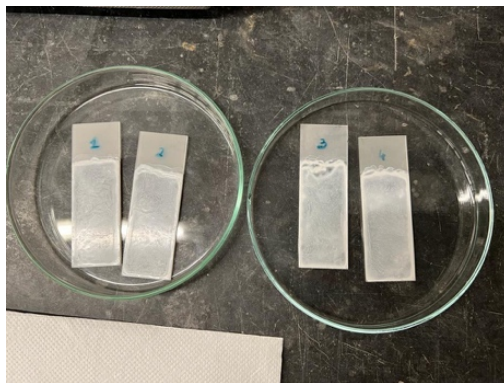


Figura 3.7. Filmes de nafion + pós depositados nas lâminas de vidro antes dos ensaios.

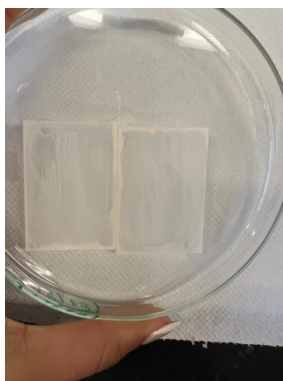


Figura 3.8. Filmes de nafion + pós depositados nas placas de acrílico antes dos ensaios.

3.2.4. Filmes de polimetacrilato de metilo em diferentes moldes/suportes

Imobilizaram-se os pós da perovesquite em filmes de polimetacrilato de metilo, recorrendo a várias metodologias, de modo a otimizar as condições experimentais. O PMMA é um amorfo, com Tg na faixa dos 100 °C a 130°C. Numa das tentativas para o fundir, percebeu-se que seria difícil mantê-lo fundido durante o tempo necessário para se adicionarem os pós, o que impossibilitou a incorporação dos pós, quer à sua superfície, quer fazendo uma mistura dos dois componentes. Após uma pesquisa bibliográfica, recolheu-se informação sobre como o PMMA poderia ser dissolvido à temperatura ambiente (25 °C), utilizando um dos seguintes solventes: Acetona, Tetrahidrofurano (THF) ou Acetato de etilo.

Os filmes de PMMA (Sigma-Aldrich – Mw 120.000 *by* GPC) passaram a ser feitos a partir da dissolução do PMMA com acetona (LABCHEM) à temperatura ambiente. Estes filmes foram igualmente colocados em lâminas de vidro e em placas de acrílico. Foram ainda colocados em formas de silicone, de modo a obter filmes sem um suporte sólido.

A tabela 3.3 contém a informação dos filmes preparados em moldes, ou depositados em vários suportes, bem como as respetivas quantidades.

Tabela 3.3. Descrição dos filmes de PMMA em função das quantidades de polímero, solvente e pós usados.

Parâmetros	Filme 1	Filme 2	Filme 3	Filme 4	Filme 5	Filme 6	Filme 7	Filme 8	Filme 9
Molde ou Suporte	Molde de metal	Molde de silicone	Placa de acrílico	Lâmina de vidro	Lâmina de vidro	Molde de silicone	Molde de silicone	Molde de silicone	Molde de silicone
Massa de PMMA /mg	99,3	1000	500	500	50	499,9	500,2	499,9	1000,1
Massa de pós/mg	-	-	100	100	10	-	99,7	100	200
Volume de acetona/ mL	2	20	10	10	1	5	5	5	12
Tempo de agitação	15'	1h	30'	30'	30'	30'	30'	30'	30'

Os filmes de PMMA foram depositados em diferentes moldes/suportes, como no caso dos filmes 2, que foram depositados em quatro moldes pequenos de silicone, sem necessitarem de estar fixos em nenhum suporte sólido inicial. Já os filmes 5 foram depositados em lâminas de vidro, deixando cair pequenas quantidades da mistura com ajuda de uma pipeta de Pasteur, servindo as lâminas de suporte para os filmes durante a realização dos ensaios. As figuras 3.9 a 3.13 mostram os vários filmes de PMMA e as diferentes características, que variam com a forma de inclusão dos pós, i.e., se foram colocados à superfície ou incorporados na mistura de PMMA + solvente, e secos à temperatura ambiente.



Figura 3.9. Filme 1 de PMMA sem pós, primeira tentativa de dissolução do PMMA em acetona.

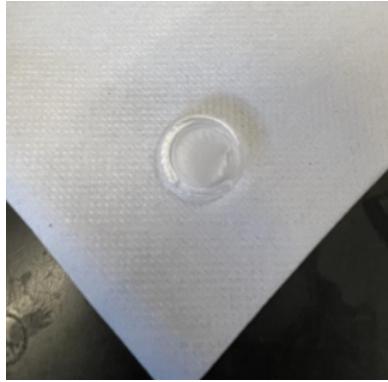


Figura 3.10. Filme 2 de PMMA sem pós, onde se conseguiu obter os filmes sem suporte.



Figura 3.11. Filmes de PMMA + pós em substratos diferentes. Filme 3- Placa de acrílico (os pós foram incorporados na mistura PMMA+ solvente); Filme 4- Lâmina de vidro (pós incorporados na mistura de PMMA + solvente).

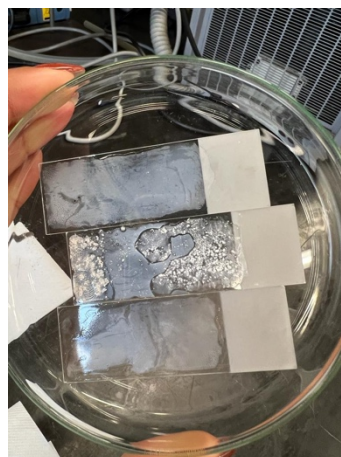


Figura 3.12. Filme 5 de PMMA + pós colocados na lâmina de vidro (os pós foram colocados à superfície).

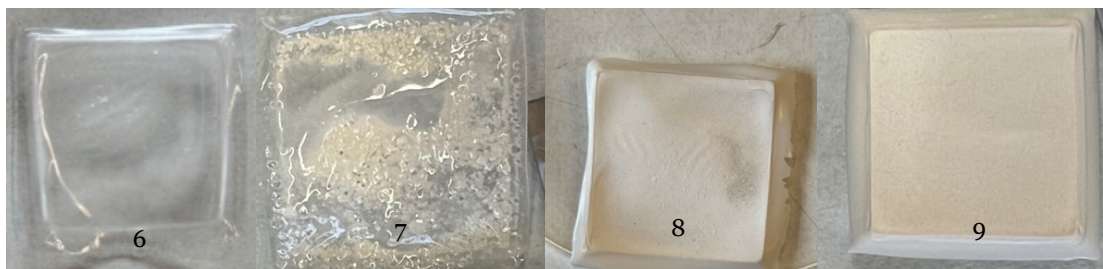


Figura 3.13. Filmes 6, 7, 8 e 9 de PMMA, feitos no molde de silicone; 6 - sem pós; 7 - PMMA + pós em superfície; 8 e 9 - pós foram incorporados na mistura de PMMA + solvente.

3.2.5. Filmes de nafion ou nafion + pós em suporte de titânio

Quando se utilizaram, como suporte, as placas de Ti (Sigma-Aldrich, 0,25 mm, 97 %), o procedimento de deposição dos filmes nos suportes foi baseado na metodologia utilizada nos filmes de nafion, ou seja, pincelagem. Assim, para servir de comparação e se poder avaliar o comportamento e atividade fotocatalítica dos pós, foram preparados cinco suportes distintos, cada um com área de 20 cm² (4 cm x 5 cm):

- i) placa de Ti (Figura 3.14.a);
- ii) suporte de Ti com filme de nafion em apenas uma face (Figura 3.14.b);
- iii) suporte de Ti com filme de nafion + pós em apenas uma das faces (Figura 3.14.c);
- iv) - suporte de Ti com filme de nafion nas duas faces (Figura 3.15.a);
- v) - suporte de Ti com filme de nafion + pós nas duas faces (Figura 3.15.b).

Antes de se revestir as placas com os filmes, estas foram submetidas a um pré-tratamento:

- O suporte foi lixado e mergulhado em etanol (Manuel Vieira & C^a (Irmão) Sucrs., Lda, 70%), por 20 minutos;
- Depois, o suporte foi mergulhado em ácido clorídrico concentrado (Analar Normapur, 37%) em ebulição, durante 1 minuto, lavado com água destilada e seco à temperatura ambiente.

Para o revestimento deste suporte, preparou-se a mistura de nafion com os pós, onde se utilizou a mesma quantidade de nafion e de pós descrita na subsecção 3.2.3, bem como o procedimento aí indicado. De seguida, a deposição do filme foi realizada por pincelagem e a secagem à temperatura ambiente.

Alguns suportes de Ti foram revestidos com nafion ou nafion + pós numa única face (Figura 3.14) e outros em ambas as faces (Figura 3.15), servindo, assim, para comparar e avaliar melhor a eficiência dos pós imobilizados em nafion, visto o titânio ser um bom condutor.

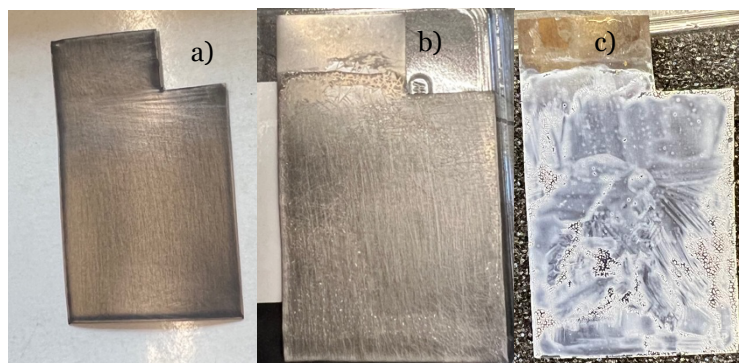


Figura 3.14. Suporte de Ti após o pré-tratamento e revestimento em apenas uma das faces, onde: (a) Sem filme; (b) Com filme de nafion e (c) Com filme de nafion + pós.

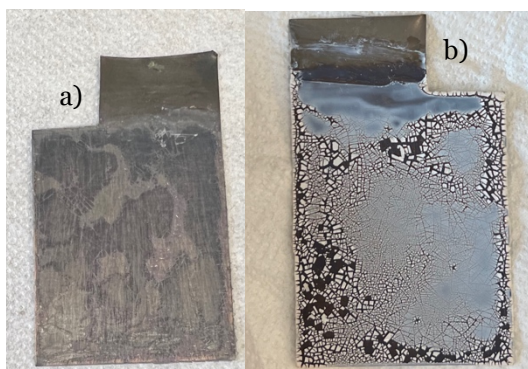


Figura 3.15. Suporte de Ti após o pré-tratamento e revestimento nas duas faces, onde: (a) Com filme de nafion; (b) Com filme de nafion + pós.

3.3. Efluente simulado - Corante AO7

Neste estudo, os filmes, anteriormente descritos, foram submetidos a ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise, onde o efluente simulado continha como poluente orgânico modelo o corante AO7 (Sigma, 85 %), que é também conhecido como *Orange II sodium salt* ou, segundo a nomenclatura IUPAC, o ácido 4-((2-hidroxi-1-naftil) azo) benzenossulfônico (Perera, 2020). O corante AO7 é um corante monoazo aniônico muito utilizado na indústria têxtil por pertencer à classe de corantes hidrossolúveis fenilazonaftol e apresenta uma elevada resistência à degradação biológica (Stylidi *et al.*, 2004).

Atualmente, a maioria dos corantes sintéticos, utilizados na indústria, são os corantes azo que representam o maior grupo de corantes sintéticos, representando cerca de 60-70% (Fernandes *et al.*, 2004; Perera, 2020). Os corantes azo são altamente estáveis e resistentes à luz, não são biodegradáveis em condições aeróbias devido ao seu grau elevado de aromaticidade. Quando presentes nos meios hídricos dificultam a penetração da luz solar e inibem o processo de fotossíntese, o que afeta os ecossistemas aquáticos. Além disso, em condições anaeróbias, podem ser reduzidos a intermediários mais perigosos, como é o caso do ácido sulfanílico (AS) e 1-amino-2-naftol (AN). Os corantes azo apresentam uma ou mais ligações azo (-N=N-) conjugadas com

sistemas aromáticos, como grupo cromóforo, e grupos auxocromos (OH^- ; SO_3^-) (Figura 3.16) (Fernandes *et al.*, 2004; Hammami *et al.*, 2008; Perera, 2020).

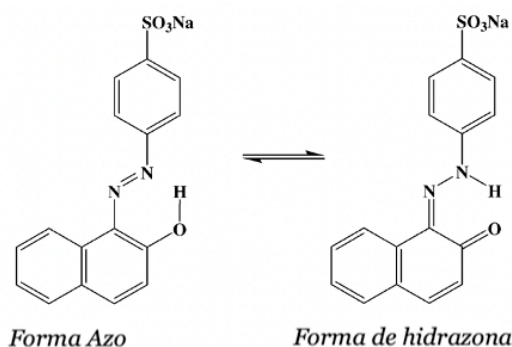


Figura 3.16. Esquema das formas tautoméricas do AO7 em solução (adaptado de Stylidi *et al.*, 2003).

O corante AO7 está sujeito a interações tautoméricas intramoleculares por ligações de hidrogénio, entre o oxigénio do grupo naftil e o hidrogénio da ligação azo correspondente (forma hidrazona). A razão entre a forma azo e a forma de hidrazona é muito mais elevada em solventes orgânicos do que em água, uma vez que a forma de hidrazona é favorecida pela água e a forma azo pelos solventes orgânicos polares. Assim, este tautomerismo do AO7 em solução aquosa favorece a forma de hidrazona e a banda de absorção principal a 485 nm está ligada a essa forma do corante (Stylidi *et al.*, 2003).

A degradação do AO7 tem vindo a ser estudada, vários métodos de remoção têm sido implementados e melhorados desde a biodegradação microbiana, a fotodegradação, entre outros (Perera, 2020).

3.3.1. Condições experimentais dos ensaios

Inicialmente realizaram-se ensaios de fotólise do AO7 com lâmpadas de radiação visível, (OSRAM, 300 W) e de radiação ultravioleta, (Philips, TUV, PL-S, 7 W), para avaliar a contribuição da radiação visível e da radiação ultravioleta na degradação do corante. Nestes ensaios utilizaram-se 250 mL de uma solução de AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) e 5 g L^{-1} de sulfato de sódio (Na_2SO_4 , José Manuel Gomes Dos Santos, LDA, 99,7 %), que foi utilizado como eletrólito para que a solução fosse semelhante à dos ensaios de eletrocatalise e fotoeletrocatalise, os ensaios tiveram uma duração de 6 h, com agitação de 700 rpm.

Para avaliar a atividade catalítica destes pós, fez-se um ensaio de fotocatalise com os pós em suspensão com a lâmpada de radiação visível, a uma distância de 20 cm entre o copo e a lâmpada (aplicável aos outros ensaios). As condições de ensaio foram: 100 mL de solução aquosa de AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), 20 mg de pós de perovskite ($Sr_{0,93}Bi_{0,07}TiO_3$), com agitação de 800 rpm, durante 3 h, mas antes do início do ensaio fotocatalítico, para assegurar que se atingia o equilíbrio de adsorção/desadsorção, deixou-se a solução, com os pós em suspensão, com agitação durante 1 h no escuro.

Após constatação da atividade catalítica dos pós, iniciaram-se os ensaios de fotocatalise do AO7 com os pós imobilizados nos diferentes filmes descritos no ponto 3.2.

Começou-se então com as pastilhas de resina epóxida, para avaliar a estabilidade mecânica; fez-se inicialmente um teste de 4 h em água, com agitação, para ver se os pós se iam soltar da matriz (Figura 3.17).



Figura 3.17. Montagem do ensaio teste da pastilha de resina epóxida.

De seguida as pastilhas foram mergulhadas num copo com 200 mL de uma solução de AO7 com agitação (100-300 rpm) num período de variou de 6 a 12 h sob ação da radiação visível, tendo em conta que se fez inicialmente uma hora no escuro, (Figura 3.18).



Figura 3.18. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) da pastilha de resina epóxida, sob ação da radiação visível.

Os filmes híbridos d-U'(400), com e sem pós, foram submetidos a condições de ensaio semelhantes, tanto para os ensaios de fotocatalise como para o ensaio de adsorção, que foram realizado sob agitação, sendo que ambos os filmes foram deixados no escuro, para assegurar que se atingia um equilíbrio de adsorção/desadsorção. Assim, o filme sem pós foi mergulhado em 200 mL de uma solução de AO7, com agitação entre 60-100 rpm, num período de 6 h de ensaio no escuro e 6 h de ensaio sob ação da radiação visível. O filme com pós foi mergulhado num copo com 200 mL de AO7, com agitação 100-300 rpm, num período de 6 h de ensaio, sob ação da radiação visível, e no dia seguinte foi submetido a mais 3 h de ensaio, sob ação da radiação visível, perfazendo assim 9 h de ensaio (Figura 3.19).



Figura 3.19. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com o filme d-U'400 (Filme P7X5 com pós), sob ação da radiação visível.

Para os filmes de nafion, tanto em lâminas de vidro como em placas de acrílico (Figura 3.20), foram mergulhados num copo com 200 mL de uma solução de AO7, agitação de 100-300 rpm, num período de 6 h, mais 1 h no escuro antes de se iniciar o ensaio fotocatalítico, para assegurar que se atingia um equilíbrio de adsorção/desadsorção.



Figura 3.20. Montagem do ensaio fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com filme de Nafion depositados nas placas de acrílico, sob ação da radiação visível.

Os filmes de PMMA diferiram em relação à massa de PMMA, de pós e volume de acetona. Assim, os filmes submetidos ao ensaio de fotocatalise foram os filmes 3, 5, 7, 8 e 9 (Figura 3.21), de acordo com a designação da tabela 3.3. Com o filme 2 fez-se um teste de adsorção no escuro, de modo a perceber se este material adsorvia muito ou pouco quando mergulhado na solução do corante. Não se tendo verificado adsorção, nos outros ensaios a duração foi de 6 h sob ação da radiação visível, sem ter de fazer a hora inicial no escuro. Nos filmes 8 e 9, depois das 6 h de ensaio deixou-se o filme em solução de um dia para outro e depois foram realizadas mais 3 h de ensaio.



Figura 3.21. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) filme 9 de PMMA, sob ação da radiação visível.

A tabela 3.4 descreve as condições de ensaio para os diferentes filmes de PMMA.

Tabela 3.4. Condições de ensaio dos filmes de PMMA.

Condições de ensaio	Filme 2	Filme 3	Filme 5	Filme 7	Filme 8	Filme 9
Volume de solução /mL	200	200	195	200	200	200
Agitação /rpm	100-300	100-300	100-300	800	100-300	100-300
$[AO7]_0$ /ppm	10	10	10	10	10	10
Tempo de ensaio /h	6	6	6	6	9	9

Os filmes 7, 8 e 9 foram submetidos também a ensaios de fotocatalise (Figura 3.22) sob ação da radiação UV. Neste, e em todos os ensaios com lâmpada UV, a lâmpada foi colocada numa cuvete de quartzo, situada no interior do copo com a solução do corante, a uma distância de aproximadamente 2 cm relativamente ao filme (distância aplicada nos outros ensaios), sendo as condições de ensaio as seguintes: 250 mL de uma solução de AO7, agitação constante de 700 rpm, durante 6 h de ensaio. As condições de ensaio foram semelhantes às descritas na Tabela 3.5, mas sem o eletrólito, dado que com estes filmes não se realizaram ensaios com aplicação de corrente elétrica.

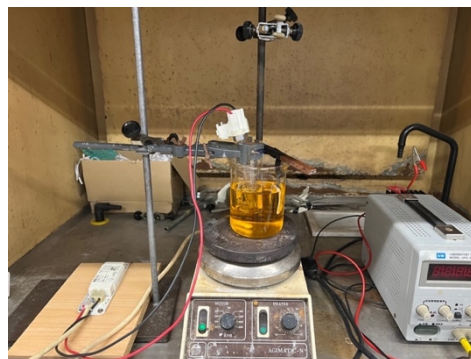


Figura 3.22. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação UV com filmes de PMMA 7, 8 e 9.

Os filmes em suporte de Ti foram submetidos aos três tipos de processos (fotocatálise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise) nas mesmas condições (Tabela 3.5) e sob ação das radiações Vis e UV, sendo que o eletrólito utilizado foi o sulfato de sódio, Na_2SO_4 .

Tabela 3.5. Condições dos ensaios para os filmes depositados em suportes de Ti.

Condições de ensaio	
Agitação /rpm	700
Volume de solução /mL	250
$[\text{AO7}]_0$ /ppm	10,0
$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ / g L ⁻¹	5,00
Corrente /A	0,02
Densidade de corrente /mA cm ⁻²	1,00
Cátodo	Aço inoxidável - 2x6 cm ²
Ânodo	Ti (com ou sem filme e pós) - 4x5 cm ²

Os ensaios de fotocatalise com radiação UV foram realizados com uma e com duas lâmpadas. Nos ensaios com duas lâmpadas de UV usou-se um copo de quartzo e as duas lâmpadas foram colocadas no exterior, o mais próximo possível do copo: Para o ensaio representado na figura 3.23.a), a distância entre o filme e a lâmpada é de aproximadamente 2 cm (como descrito anteriormente) e na figura 3.23.b) a distância entre as lâmpadas e o filme é cerca de 4 cm, mantendo-se constantes as restantes condições experimentais.

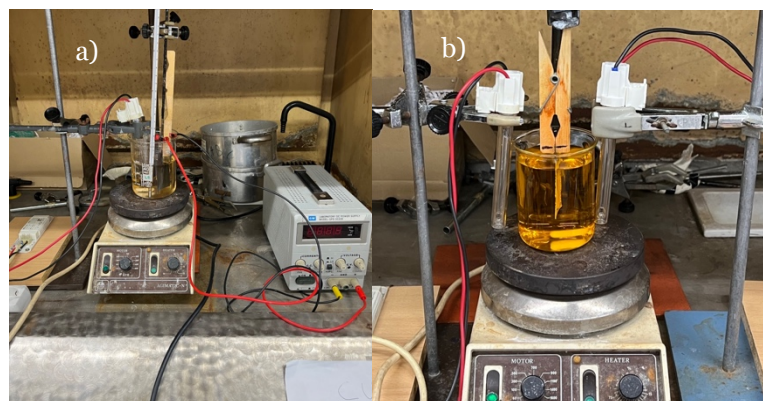


Figura 3.23. Montagem do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[\text{AO7}]_0 = 10$ ppm) com filmes em suporte de Ti; (a) Uma lâmpada de radiação UV; (b) Duas lâmpadas de radiação UV.

Nos ensaios de eletrocatalise e fotoeletrocatalise (Figura 3.24) a corrente aplicada foi de 0,02 A. Para garantir que a quantidade de nafion + pós era mais ou menos constante ao longo dos ensaios, não se pode aplicar um valor de corrente superior a 0,02 A, pois verificou-se que a estabilidade do filme diminuía. Como consequência, utilizaram-se duas fontes de corrente no início até ajustar a que melhor se adaptava ao valor de corrente pretendido. Uma da marca GW, modelo GPS-

3030D, (Figura 3.24.a), que foi a selecionada para todos os ensaios, e outra Multineteix, modelo XA3052, de acordo com a figura 3.24.b). Nestes ensaios utilizou-se tanto a lâmpada de radiação Visível com a de radiação UV.

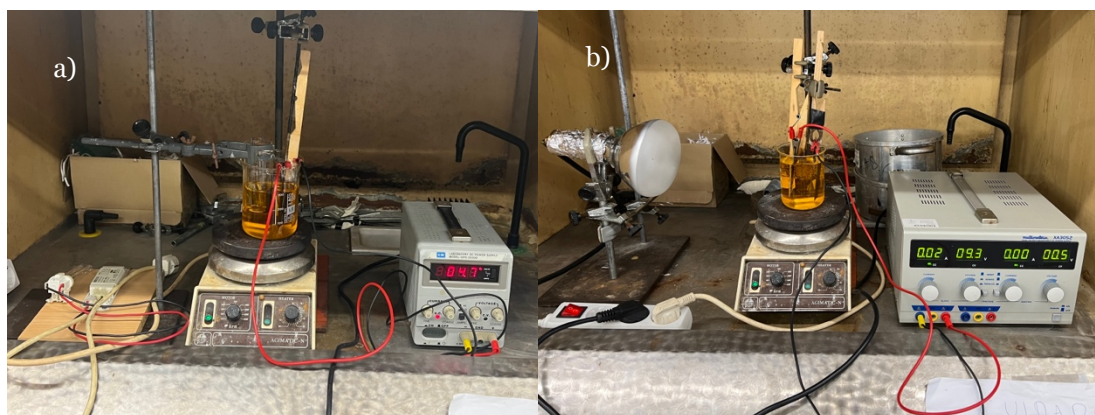


Figura 3.24. Montagem do ensaio de eletrocatalise e fotoeletrocatalise, sob ação da radiação visível do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com filmes em suporte de Ti, respetivamente.

3.3.2. Monitorização dos ensaios

Para a monitorização dos vários ensaios realizados foram recolhidas amostras de 3 mL, em intervalos de 1 h, para a medição de pH, condutividade e para traçar os espectros de absorção molecular na zona do UV-Vis. A amostra inicial e a solução após as 6 h de ensaio foram analisadas também para a determinação do carbono orgânico total (TOC), carbono inorgânico (IC) e carbono total (TC). Entretanto, em todos os ensaios, as amostras finais foram armazenadas, por congelamento, para uma posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

3.3.2.1. Espectrofotometria de absorção UV-Vis

A maioria das moléculas orgânicas e grupos funcionais não absorvem nas zonas do espectro eletromagnético a que chamamos regiões ultravioleta e visível – ou seja, as regiões onde os comprimentos de onda variam de 190 nm a 800 nm.

Quando a radiação contínua passa através de um material transparente, uma parte da radiação pode ser absorvida, e se isso acontecer, a radiação residual, quando passa através de um prisma, produz um espectro com lacunas, chamado espectro de absorção. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia, o estado inicial ou fundamental, para um estado de maior energia, o estado excitado (Figura 3.25), sendo que a radiação eletromagnética que é absorvida tem energia exatamente igual à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental (Pavia *et al.*, 2013).

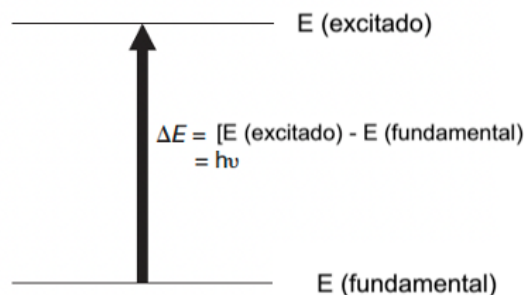


Figura 3.25. Processo de excitação de elétrons (adaptado de Pavia *et al.*, 2013).

No caso da espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível, as transições eletrônicas que resultam na absorção da radiação eletromagnética nesta região do espectro são transições entre os níveis de energia eletrônica. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de uma orbital ocupada para uma orbital desocupada de maior energia potencial (Pavia *et al.*, 2013). Assim, a espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível utiliza a radiação eletromagnética da região do ultravioleta e visível, e a sua absorção por parte de moléculas, átomos ou íões, está, normalmente, associada as transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver a radiação de um determinado comprimento de onda, maior será a extensão da absorção da luz. Além disso, quanto mais eficazmente uma molécula absorve a luz de um dado comprimento de onda, maior é a extensão da absorção da luz. A partir destas ideias orientadoras, pode ser formulada a expressão empírica, conhecida como a Lei de Lambert da Beer (Equação 3.4), onde, A é a absorvância, I_0 a intensidade da radiação incidente a um dado comprimento de onda, I a intensidade da radiação transmitida pela amostra, b o percurso ótico ou espessura da célula, c a concentração da amostra e ϵ a absortividade molar (constante que varia com a substância e com o comprimento de onda).

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot c \cdot b. \quad (3.4)$$

A degradação das amostras foi monitorizada por espectrofotometria de absorção UV-Vis, utilizando-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1800 (Figura 3.26), com a aquisição de dados automática através do Software UVProbe, versão 2.70, tendo-se efetuado varrimentos entre 200-800 nm.



Figura 3.26. Espectrofotômetro UV-1800, Tóquio, Japão.

3.3.2.2. Carbono Orgânico Total

O TOC é um indicador da eficiência de um processo oxidativo avançado (POA), uma vez que indica o grau de mineralização da amostra após um tratamento (Bisutti & Raessler, 2004). Os valores de TOC podem ser obtidos por medições separadas de TC e IC e da diferença entre estes dois parâmetros resulta o valor do TOC. Os métodos e instrumentos utilizados para medir o TOC analisam frações de carbono total e medem o TOC através de duas ou mais medições, baseando-se no Standard Methods 5310- *Total Organic Carbon* (Eaton *et.al.*, 2017).

A monitorização dos ensaios foi feita pela medição do TC e IC usando um analisador de TOC da marca SHIMADZU, com detetor de infravermelho, modelo TOC-C_{SH} e um amostrador automático, modelo ASI-V, com a aquisição de dados automática através do software TOC-Control V versão 2.40 (Figura 3.27). As amostras dos ensaios com os filmes nas quais os pós estavam misturados ou na superfície do suporte, eram submetidas a uma filtração a vácuo (filtros de membrana de Nylon- Tecnocroma, tamanho dos poros 0,45 μm e diâmetro 47 mm) devido à possibilidade de haver pós em suspensão. O valor teórico do TOC para a solução aquosa do corante AO7 ($[\text{AO7}]_0 = 10 \text{ ppm}$) é de aproximadamente 5,497 mg L^{-1} .



Figura 3.27. Aparelho de determinação de TOC, TC e IC.

3.3.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência é uma técnica analítica de elevada sensibilidade e de maior aplicabilidade do que os outros tipos de cromatografia. Nesta técnica, utiliza-se uma fase líquida móvel, que transporta a amostra através de uma coluna, que contém um material de empacotamento denominado fase estacionária. Um pequeno volume da amostra a ser analisada é injetada na corrente móvel e esta é retardada pelas interações químicas ou físicas com a fase

estacionária, fazendo variar o tempo de retenção, dentro da coluna, de cada composto presente na amostra (Malviya *et al.*, 2009).

No trabalho desenvolvido, a monitorização dos produtos de degradação do corante foi feita por cromatografia líquida de fase reversa usando um sistema cromatográfico da Shimadzu 20^a Prominence HPLC com um detetor *diode array* (DAD-SSPD-M20A) (Figura 3.28).



Figura 3.28. Sistema HPLC, Shimadzu LC-20AD SP Prominence.

As condições experimentais foram baseadas nas usadas por Nunes *et al.* (2022). Uma mistura de tampão fosfato 33 mM (pH 7,0) (KH_2PO_4 , Fisher Scientific, grau HPLC e K_2HPO_4 , AnalaR, 99 %) (solvente A) e acetonitrilo (Fisher Chemical, $\geq 99,99$ %) (solvente B) foi utilizada como fase móvel, com gradiente de eluição de: 80 % A: 200 % B nos 9 min iniciais; 60 % A: 40 % B dos 11 min aos 35 min com uma velocidade de fluxo de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$. Utilizou-se uma coluna de fase reversa Purospher STAR RP-18 endcapped ($250 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (i.d.), $5 \mu\text{m}$) (Merck Millipore) que foi mantida a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. O volume de injeção foi de $20 \mu\text{L}$. Todas as amostras foram devidamente filtradas, com filtros de seringa, com 25 mm de diâmetro, com membrana de polipropileno de $0,45 \mu\text{m}$ com 25 mm de diâmetro (Membrane Solution) e filtros de polipropileno de $0,45 \mu\text{m}$ com 13 mm de diâmetro (Tecnocroma). A solução tampão foi preparada com água desionizada Milipore (obtida através do aparelho Milli-Q185 Plus) e filtrada com filtros de membrana de Nylon de $0,45 \mu\text{m}$ (Tecnocroma).

O tempo de corrida para cada injeção foi de 35 min. Os comprimentos de onda a que cada composto foi detetado e os tempos de retenção encontram-se na Tabela 3.6. A aquisição dos dados foi automática através do software Lcsolution versão 1.25.

Tabela 3.6. Comprimento de onda e tempos de retenção de cada composto usados no HPLC.

Composto	c.d.o /nm	Tempo de retenção /min
Ácido Sulfanílico	249	2,90
Hidroquinona (HQ)	288	4,50
Benzoquinona (BQ)	254	7,50
1-Amino-2-naftol	252	18,3
AO7	484	21,5

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentam-se os resultados referentes à caracterização dos pós da perovesquite $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$, preparada pelo método cerâmico. Os resultados da utilização desta perovesquite na degradação do corante AO7, por diferentes técnicas experimentais, são também aqui descritos e discutidos.

4.1. Caracterização estrutural e morfológica da perovesquite

Foram feitas duas sínteses dos pós de perovesquite com base no método descrito em 3.1, obtendo-se um rendimento muito próximo dos 100 % para ambas. Após sintetizados, os pós foram caracterizados por DRX, para identificar as fases cristalinas e determinar os parâmetros de malha, e por MEV, para avaliar a morfologia, textura e tamanho de grão dos pós.

4.1.1. Caracterização estrutural dos pós por DRX

Foram realizadas duas sínteses dos pós da perovesquite $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$. A análise por DRX dos pós obtidos nas sínteses realizadas encontra-se na figura 4.1. Nos difratogramas pode observar-se que os picos estão bem definidos e estreitos, com pouco ruído na linha de base, o que indica a elevada cristalinidade dos óxidos.

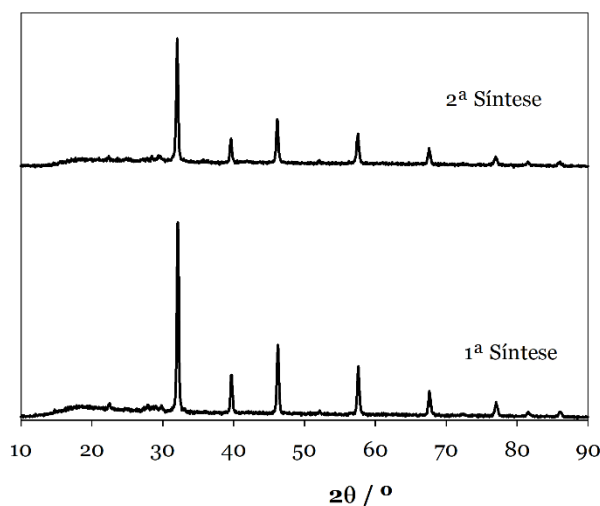


Figura 4.1. Difratogramas de raios X referente às duas sínteses do composto $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$.

A caracterização estrutural dos pós sintetizados e a indexação dos picos de difração foram feitos tendo em conta a malha cúbica da perovesquite “mãe”, SrTiO_3 , tendo por base o ficheiro JCPDS que se encontra no anexo 1 e recorrendo ao programa de indexação e refinamento UnitCell (1997).

As tabelas A2.1 e A2.2 que se encontram no apêndice 2, detalham os valores de 2θ observados e calculados, bem como os índices de Miller (h k l) e as intensidades relativas dos picos de difração do composto. Estes valores foram utilizados no UnitCell (1997) para determinar o parâmetro de malha e o volume da célula unitária.

Com base na equação de Scherrer (Equação 3.3), calculou-se o tamanho médio dos cristalitos, utilizando os valores do β e do ângulo do pico mais intenso dos difratogramas de raio X dos óxidos sintetizados. Na tabela 4.1 encontram-se os valores obtidos para o tamanho médio dos cristalitos, o parâmetro de malha (a) e o volume da célula unitária (V) referentes aos pós obtidos em cada síntese.

Tabela 4.1. Valores experimentais de cada uma das sínteses referentes ao parâmetro de malha, volume da célula unitária e o tamanho dos cristalitos.

Síntese	a /nm	V /nm ³	Tamanho médio do cristalito /nm
1 ^a Síntese	0,392	0,0599	49,7
2 ^a Síntese	0,392	0,0600	25,3

Os valores experimentais do tamanho médio do cristalito foram calculados tendo em conta a um valor aproximado do β , sendo diferentes entre eles, devido à cristalinidade dos pós o que influenciou na intensidade do pico máximo de cada síntese, mas não alterou as propriedades fotocatalíticas dos pós de perovskite.

4.1.1.2. Caracterização morfológica dos pós por MEV

Segundo Nunes et al. (2022), para a série de perovskites que inclui o composto estudado neste trabalho, $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$, a morfologia das amostras parcialmente substituídas não apresenta diferenças significativas em relação a SrTiO_3 , apresentando os pós uma morfologia homogênea, com grãos arredondados/esferóides. A figura 4.2 mostra as micrografias do composto obtidas por MEV, a duas ampliações distintas, onde é possível observar que os grãos possuem um aspeto esferóide, formando agregados, com um tamanho de grão da ordem dos 100 nm.

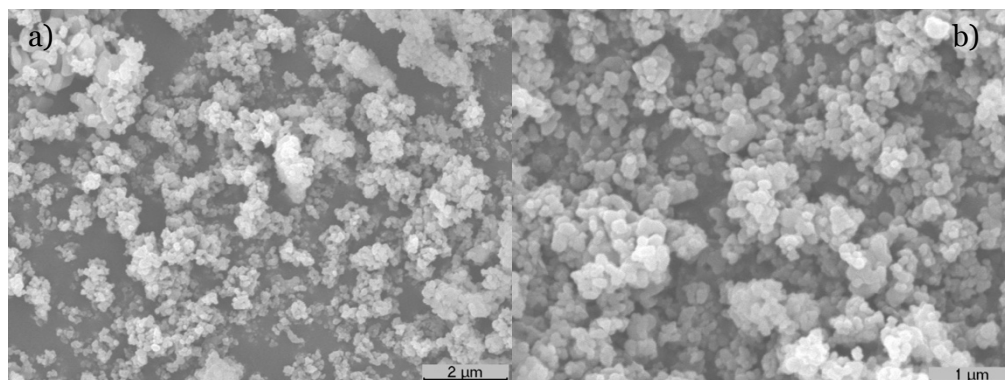


Figura 4.2. Micrografias obtidas por MEV do composto $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ com ampliações de (a) 10000x e (b) 20000x.

4.2. Ensaios de fotólise, fotocatálise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise

Este subcapítulo contém os resultados obtidos nos ensaios de degradação do corante AO7 com os pós imobilizados em diferentes tipos de filmes. A monitorização dos ensaios foi feita através de análises por espectrofotometria de absorção no UV-Vis, TOC e HPLC de cada amostra.

Quando se faz a substituição do bismuto na posição A da perovescuete SrTiO_3 , a energia de gap aumenta significativamente, indicando que estes óxidos são mais adequados para serem ativados pela luz UV (Nunes *et al.*, 2022). Contudo, a perovescuete substituída com bismuto $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ pode estar associada a uma segunda fase, apresentando um “layout” diferente das bandas de condução e valência, podendo, eventualmente, ser ativada com luz visível (Nunes *et al.*, 2022). Os ensaios de fotólise foram realizados tanto com radiação visível como UV, durante 6 horas, de modo a servir de referência para os outros ensaios, dando uma visão geral sobre o efeito da radiação na degradação do corante AO7, nas condições experimentais descritas na secção 3.3.1. A figura 4.3 ilustra os espectros de UV-Vis (0 horas, solução inicial de AO7), onde é possível observar o decaimento da absorvância ao longo do tempo do AO7 e também a diferença da influência das distintas radiações.

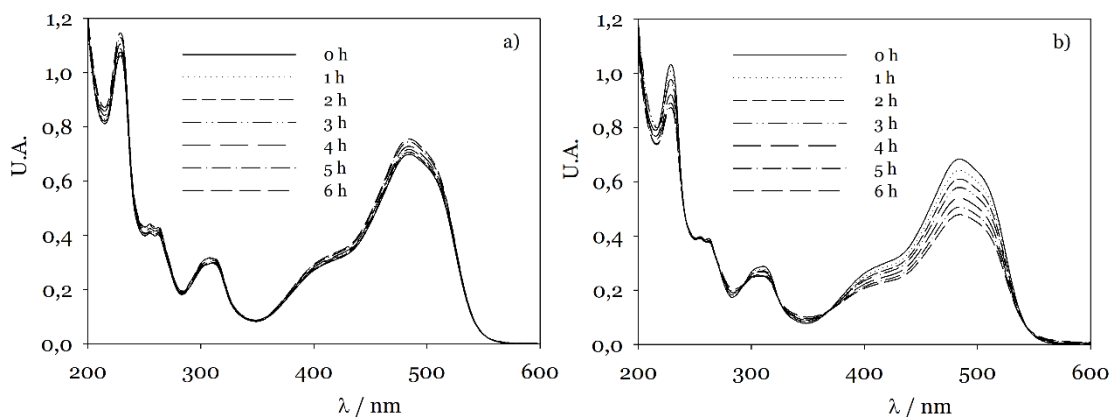


Figura 4.3. Variação da absorvância durante o ensaio de fotólise da solução aquosa do corante AO7 ($[\text{AO7}]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação (a) visível e (b) ultravioleta.

O espectro da solução inicial indica a existência de três bandas de absorvância características do corante, uma banda principal na região visível, ao comprimento de onda de 484 nm, e outras duas bandas na região ultravioleta, localizadas aos comprimentos de onda 310 nm e a 229 nm, respetivamente. A banda de 310 nm indica a presença do anel nafténico, a banda a 229 nm está associado à zona de absorção do anel aromático com estrutura de anel benzénico e a banda a 484 nm é originado pelo grupo cromóforo, i.e., ligação dupla $\text{N}=\text{N}$, responsável pela ligação entre o anel benzénico e o anel naftalénico (Zhang *et al.*, 2006; Zhou & Chen, 2014).

Assim, o decaimento da absorvância a 484 nm correspondente à quebra da ligação azo da molécula do corante, e correspondente perda de cor, e os decaimentos a 229 e 310 nm correspondem à quebra das estruturas dos anéis aromáticos (Zhou & Chen, 2014). Após estes dois ensaios distintos, é possível perceber que o decaimento da absorvância é maior quando a solução

de AO7 é irradiada pela luz ultravioleta, resultando numa taxa de remoção de absorvância a 484 nm de 29,97 %. Para o ensaio realizado com luz visível não se observou qualquer decaimento, tendo-se verificado mesmo aumentos de absorvância para os três comprimentos de onda em estudo. Este aumento foi devido à evaporação do solvente, provocado pelo calor que irradiava da lâmpada.

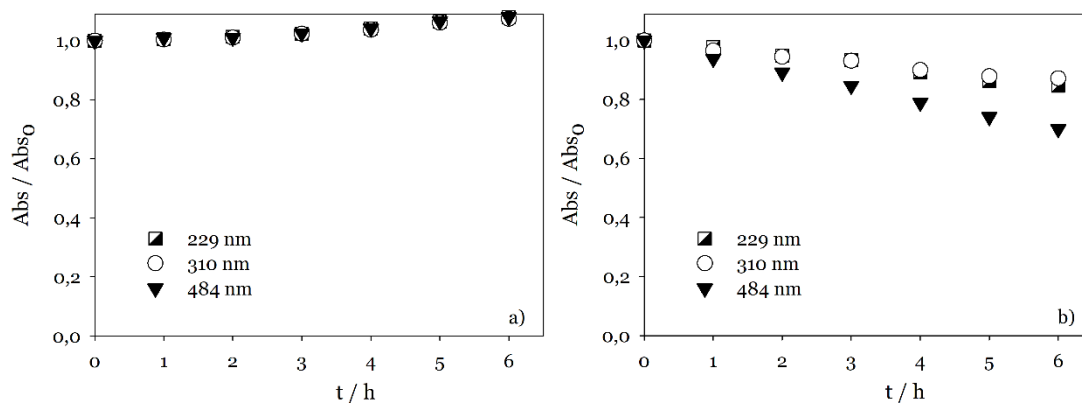


Figura 4.4. Variação da absorvância relativa das soluções de AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) durante a degradação sob da radiação (a) visível e (b) ultravioleta.

Após a realização dos ensaios de fotólise, que serviram de comparação para a monitorização da atividade catalítica dos pós, realizou-se um ensaio de fotocatalise com os pós em suspensão durante 3 h, sob ação da radiação visível, nas condições experimentais descritas na secção 3.3.1. Os resultados obtidos (Figura 4.5) mostram uma remoção da cor de 97 %. As remoções de absorvância a 229 e 310 nm são menores, evidenciando um mecanismo que tem como primeiro passo a quebra da ligação azo. Resultados idênticos já tinham sido obtidos por Nunes *et al.* (2022).

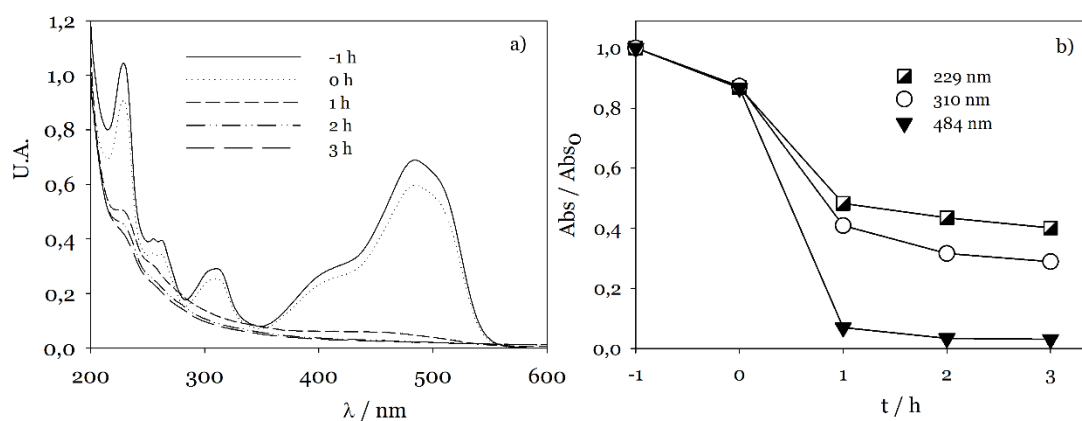


Figura 4.5. Variação da (a) absorvância e da (b) absorvância relativa a diferentes comprimentos de onda durante o ensaio de fotocatalise da solução aquosa do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com os pós em suspensão, sob ação da radiação visível.

4.2.1. Pastilha de resina epóxida

Após testar com sucesso a atividade catalítica dos pós, efetuou-se a sua imobilização em vários suportes, que foram posteriormente testados em ensaios de fotocatalise.

A resina epóxida, que é um polímero termoendurecível, não condutor, foi a primeira matriz polimérica a ser testada na imobilização dos pós, e que mostrou boa aderência aos pós.

Foram realizados quatro ensaios, um ensaio com a pastilha P1 e os restantes com a pastilha P2. O objetivo foi degradar o AO7, por foto-reação, sem que a pastilha adsorvesse o corante ou libertasse os pós. Os ensaios foram realizados nas condições descritas na secção 3.3.1, sob ação da radiação visível.

Durante o primeiro ensaio com P1, notou-se a alteração da cor da pastilha, que era inicialmente amarela e após 6 h de ensaio passou a laranja. Nas 6 h seguintes, a cor laranja intensificou-se na pastilha, deixando a camada dos pós igualmente laranja, como mostra a figura 4.6.

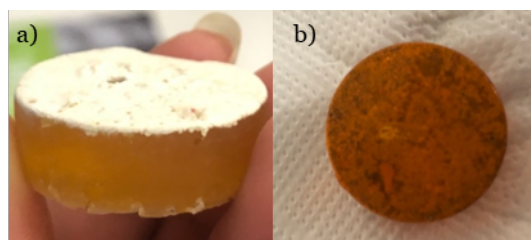


Figura 4.6. Pastilha P1 (a) antes do ensaio de fotocatalise sob ação da radiação visível e (b) depois de 12 h de ensaio de degradação do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm).

As amostras retiradas ao longo das 12 h de ensaio foram analisadas por espectrofotometria e os espectros mostram um decaimento muito uniforme, com uma taxa de remoção de absorvância de 72,3 % na zona do visível (Figura 4.7).

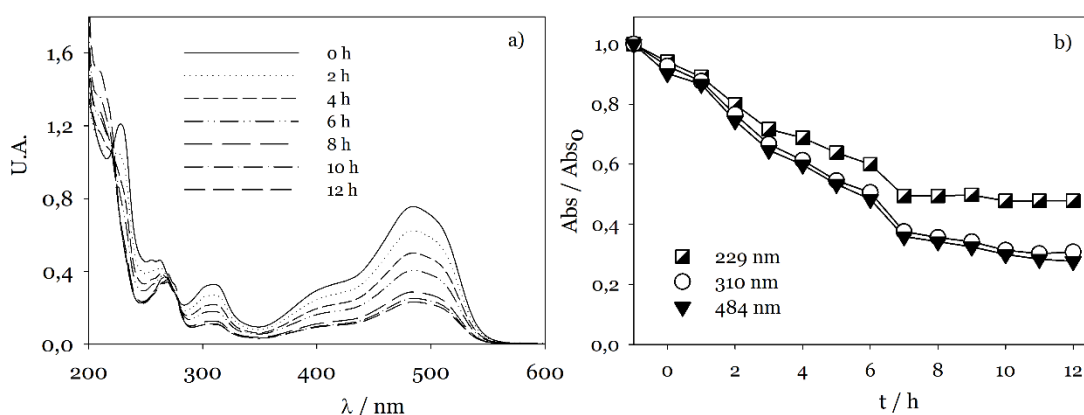


Figura 4.7. Variação da (a) absorvância e da (b) absorvância relativa a diferentes comprimentos de onda, durante o ensaio de fotocatalise da solução aquosa do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com os pós imobilizados em resina epóxida (P1), sob ação da radiação visível.

Dado os resultados obtidos no primeiro ensaio com P1, antes de se iniciar o ensaio de fotocatalise, com P2, fez-se um ensaio de adsorção, em que a pastilha P2 foi deixada num copo com a solução

aquosa de AO7, durante um período de 6 h no escuro, para estudar o tempo necessário para atingir o equilíbrio adsorção/desadsorção na superfície da pastilha antes de se realizar o ensaio de fotocatalise. Depois das 6 h, deixou-se a pastilha na solução de um dia para outro, igualmente no escuro. Os espectros das amostras recolhidas durante este ensaio de adsorção são apresentados na figura 4.8, e mostram que a pastilha adsorve o corante para além do tempo normal de espera para se atingir o equilíbrio adsorção/desadsorção, muitas vezes referenciado como 1 h.

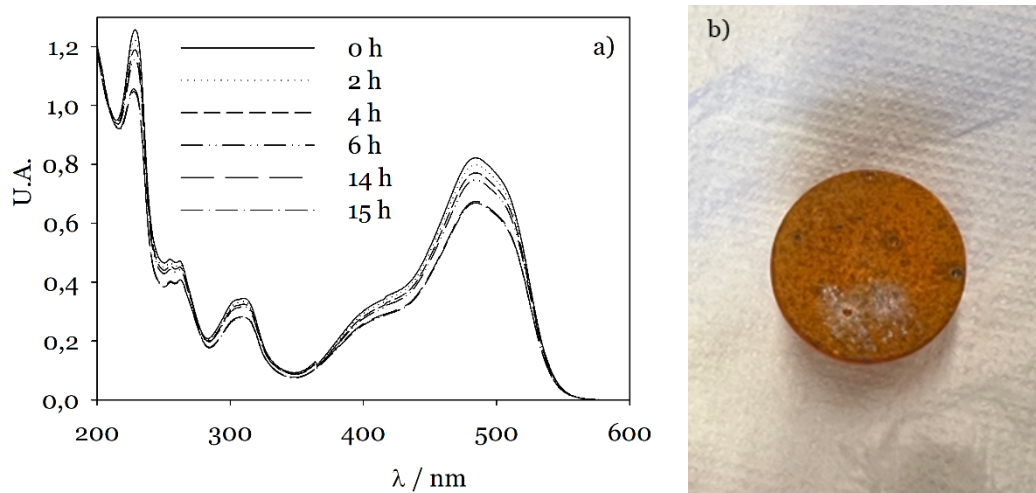


Figura 4.8. (a) Variação da absorvância para as amostras recolhidas durante o ensaio de adsorção da solução aquosa do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), com a pastilha P2 no escuro; (b) Fotografia de P2 após o ensaio.

Tendo em conta o aspeto alaranjado da pastilha P2 após permanecer mergulhada na solução, sem ser submetida a radiação (Figura 4.8), foi possível concluir da afinidade que a pastilha tem para adsorver o corante.

Apesar de não se ter a certeza de que a pastilha já tivesse adsorvido o máximo de corante, fizeram-se dois ensaios de fotocatalise do AO7 com P2, sob luz visível. O primeiro ensaio foi realizado durante 12 h e o segundo durante 6 h, ambos sob as condições experimentais descritas na secção 3.3.1. Os resultados obtidos foram idênticos aos do ensaio realizado com P1, uma vez que a uniformidade do decaimento da absorvância aos três comprimentos de onda em avaliação se manteve. A figura 4.8 mostra que a pastilha continua a adsorver o corante, tornando-se cada vez mais alaranjada. Contudo, as taxas de remoção de absorvância apresentam valores significativos, pois no caso do primeiro ensaio a taxa de remoção após 12 h foi de 43,1 % e para o segundo ensaio foi de 12,2 %, na zona do visível (Figura 4.9).

Chega-se, assim, a conclusão de que a pastilha não é inerte e por esta razão adsorve muito o AO7, mas que apesar dessa desvantagem os pós ficam bem impregnados nesta matriz.

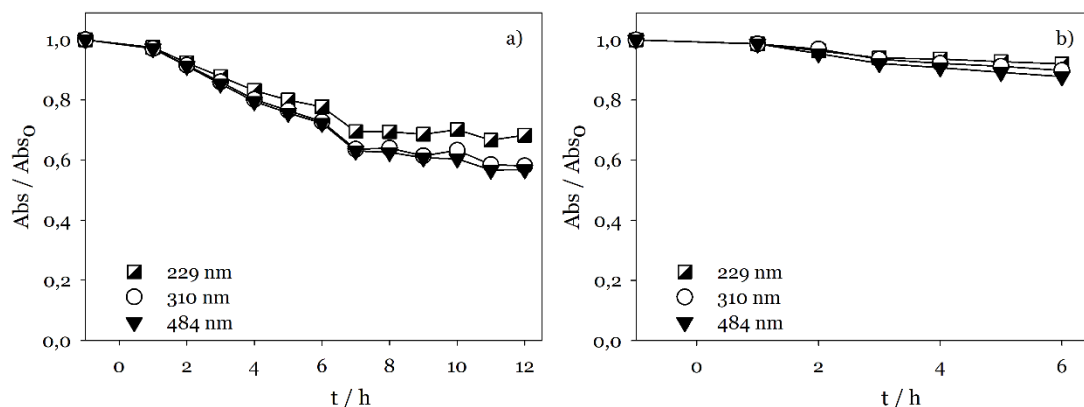


Figura 4.9. Variação da taxa de remoção de absorvância do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) em dois ensaios de fotocatalise com radiação visível realizados com P2, durante (a) 12 h e mais (b) 6 h de ensaio.

Às amostras recolhidas durante os ensaios realizados com P2, tanto de adsorção como da fotocatalise, foi efetuada uma análise ao carbono orgânico total, carbono total e carbono inorgânico. Verificou-se um ligeiro aumento em todos estas parâmetros ao longo do tempo, que pode ser devido à dissolução de alguma matéria orgânica da matriz polimérica na solução, conjuntamente com alguma evaporação do solvente, uma vez que a solução aqueceu, atingindo temperaturas que rondaram os 32 °C.

4.2.2. Filmes híbridos di-ureiasil baseados em cadeias de oligo(oxipropileno) e siloxano ligados através de nós-reticulação di-ureia

Os filmes do híbrido desenvolvido por Nunes *et. al.* (2020) foram outra alternativa para imobilizar os pós, que foram posteriormente submetidos a ensaios de fotocatalise do AO7, para avaliar a adsorção, durabilidade e resistência desses filmes quando incorporados com os pós e submetidos aos ensaios.

Assim, inicialmente realizou-se um ensaio de adsorção do filme D-U'400 sem pós, sob as condições descritas na secção 3.3.1, durante 6 h, no escuro. Os espectros de UV-Vis das amostras recolhidas ao longo de todo o tempo de adsorção mostraram que não havia decaimento da absorvância a qualquer comprimento de onda, podendo concluir-se que o corante não adsorve nesta matriz na ausência da radiação.

Posteriormente, utilizando o mesmo filme D-U'400 sem pós, realizaram-se mais 6 h de ensaio, mas desta vez sob ação da radiação da luz visível, nas mesmas condições descritas na secção 3.3.1.

O resultado foi ligeiramente diferente, tendo-se observado um ligeiro decaimento da absorvância, muito uniforme, indicador de que o filme estava a adsorver o corante. Após as 6 h de ensaio de adsorção, o filme foi deixado de um dia para outro na solução de AO7, sem agitação e no escuro. A taxa de remoção de absorvância na zona do visível foi de cerca de 5 %.

Após o ensaio de adsorção, o filme apresentava-se alaranjado (Figura 4.10) e com dureza inferior à inicial, e os valores de TOC, TC e IC foram aumentando ligeiramente ao longo do tempo.

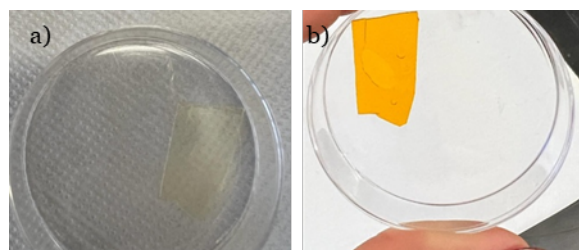


Figura 4.10. Filme D- U´400 sem pós (a) na sua forma inicial e (b) depois do ensaio de fotólise.

Apesar do filme adsorver o corante, tentou-se na mesma imobilizar os pós, numa nova síntese do filme (filme P7X5 + 99,7 mg de pós) e realizou-se um ensaio de fotocatalise, sob ação da radiação visível, durante 9 h, nas condições descritas na secção 3.3.1.

Os pós ficaram muito bem impregnados no filme e não se soltaram, mas a coloração do filme foi aumentando, o que comprova que a presença dos pós não diminui a capacidade de adsorção do filme (Figura 4.11). A uniformidade do decaimento ao longo do tempo da absorvância da solução de corante observada para os diferentes comprimentos de onda permite concluir que o principal fenómeno envolvido foi a adsorção do corante.

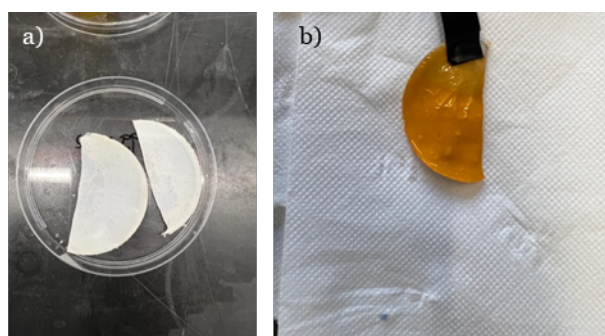


Figura 4.11. Filme D- U´400(P7X5) com 99,7 mg de pós na sua forma inicial e depois do ensaio de fotocatalise sob ação da radiação visível, respetivamente.

Apesar da amostra final apresentar uma remoção de absorvância de 27 %, o filme foi perdendo estabilidade ao longo do tempo, e os valores de TOC, TC e IC foram aumentando até ao final do ensaio, o que indica que componentes do filme passam para a solução, concluindo-se que estes filmes não têm boa estabilidade em água, o que os impossibilita de serem utilizados no tratamento de efluentes aquosos.

4.2.3. Filmes de nafion + pós em substrato de vidro ou acrílico

Os filmes de nafion foram outra alternativa de imobilização dos pós de perovesquite, uma vez que as técnicas de imobilização apresentadas anteriormente apresentaram muitas desvantagens.

Assim, o filme de nafion + pós foi depositado em dois suportes distintos nomeadamente, lâmina de vidro e placa de acrílico. Realizaram-se dois ensaios de fotocatalise com cada um dos suportes sob as condições descritas na secção 3.3.1.

O ensaio de preparação do filme na lâmina de vidro e aplicação não foi bem-sucedido, pois não se verificou uma boa aderência do filme ao suporte e o filme soltou-se após as 6 h de ensaio, apresentando um aspeto quebradiço (Figura 4.12.b).

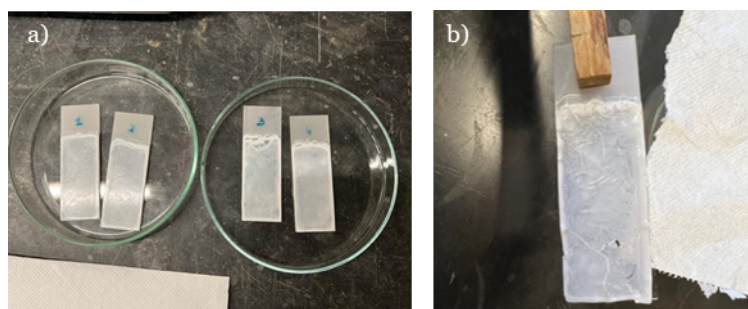


Figura 4.12. Filme de nafion + pós (20 mg) em placa de vidro (a) antes e (b) depois do ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm).

Na figura 4.13, é possível observar um pequeno decaimento da absorvância em função do tempo, que levou a uma taxa de remoção de absorvância de 10 % na zona do visível. Os valores de TOC, TC e IC, foram aumentando ligeiramente ao longo do tempo, provavelmente devido ao facto do solvente evaporar.

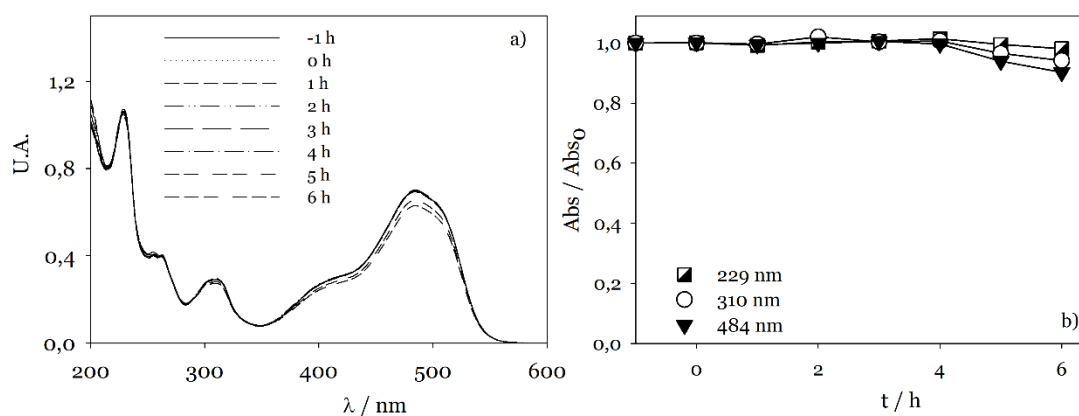


Figura 4.13. (a) Espectros de absorvância e (b) decaimento da absorvância a comprimento de onda seleccionados das amostras colhidas durante o ensaio de fotocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível, com o filme de nafion + pós (20 mg) depositados na lâmina de vidro.

Uma vantagem que este filme apresenta sobre as outras alternativas anteriores é o facto de ser inerte ao corante, ou seja, não adsorveu o corante, tendo em conta que foi deixado 1 h no escuro antes de se iniciar o ensaio com radiação da luz visível, tendo mantido a cor esbranquiçada. O aumento do TC ao longo do ensaio é insignificante e dever-se-á à evaporação do solvente, concentrando a solução.

Relativamente ao filme de nafion + pós depositados nas placas de acrílico, observou-se uma boa aderência do filme ao suporte, não havendo igualmente adsorção do corante por parte do filme, que se manteve estável ao longo do ensaio. Em relação ao decaimento da absorvância da solução, verificou-se um aumento ligeiro com o tempo. Quanto aos valores de TOC, TC e IC não foram

feitas as leituras devido a ter-se concluído, pelos espectros, que os filmes não apresentavam propriedades fotocatalíticas com radiação visível.

4.2.4. Filmes de polimetacrilato de metilo em diferentes moldes/suportes

O PMMA foi outra alternativa para imobilizar os pós, devido às propriedades que possui e por se assemelhar ao vidro em termos de transparência, ao contrário de algumas das primeiras opções de matrizes que já possuíam cor. Assim, inicialmente começou-se por verificar se o filme adsorvia o corante, para que em seguida se avançasse com a imobilização dos pós. Este ensaio foi realizado com filme 2 transferido em molde de silicone (Figura 3.10), nas condições descritas na tabela 3.4 na secção 3.3.1. O objetivo do ensaio foi perceber se o filme tinha boa estabilidade em água e se adsorvia ou não o corante. Deixou-se o filme na solução de um dia para outro. Ao fim desse tempo, retirou-se uma amostra, e juntamente com as amostras retiradas anteriormente leram-se as absorvâncias. Não se observou qualquer diferença, concluindo-se que o filme não adsorve o corante e se mantém estável até o fim do ensaio, o que o indicou que se podia avançar com a imobilização dos pós em filmes de PMMA.

Para o filme 3, referente à placa de acrílico (Figura 3.11), foi feita uma caixa à volta da placa para conter o filme ao depositar a mistura de PMMA + acetona + pós, mas houve vazamento.

No dia seguinte a placa deformou-se com a presença da acetona, uma vez que a placa de acrílico seria constituída por um material da família do PMMA, também solúvel em acetona, não sendo assim o substrato mais adequado para preparar estes filmes. Mas ainda assim, com a placa meio deformada, realizou-se um ensaio de fotocatalise com a radiação da luz visível, sob as condições descritas na tabela 3.4.

Verificou-se que o filme não adsorveu o corante. No entanto, após as 6 h de ensaio notou-se um escurecimento do material, por efeito da radiação da lâmpada, como se pode observar na figura 4.14. As percentagens de remoção de absorvância são negativas, provavelmente pela evaporação do solvente, devido à evaporação de solvente provocada pelo aquecimento da lâmpada. Este facto provocou também um aumento dos valores de TOC, TC e IC.



Figura 4.14. Filme 3 de PMMA no suporte de placa de acrílico, após 6 h de ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível.

Assim, realizou-se um ensaio de fotocatalise, sob ação da radiação visível, durante 6 h com o filme 5 na lâmina de vidro. Verificou-se que o filme não adsorve o corante, mas o filme soltou-se da

lâmina de vidro após o ensaio, tendo-se obtido uma percentagem de remoção de absorvância de 5,1 % zona do visível. Os valores de TOC e TC diminuíram ligeiramente e o valor de IC aumentou ligeiramente, mas a variação foi pouco significativa.

Os filmes 7, 8 e 9, obtidos em moldes de silicone, foram submetidos a ensaios de fotocatalise sob ação da radiação visível, nas condições descritas na tabela 3.4. O filme 7, em camadas, não adsorveu o corante, mas ao fim das 6 h de ensaio notou-se um escurecimento do material, o que se pode visualizar na figura 4.15. Não houve degradação do corante, pois a remoção de AO7 apresentou valores negativos. Os valores de TOC e TC aumentaram após as 6 h de ensaio e o valor de IC diminuiu, mas não significativamente.



Figura 4.15. Filme 7 de PMMA + pós em camada feito no molde de silicone, após o ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação visível.

O filme 8 com os pós misturados em PMMA + acetona não adsorveu o corante, e manteve-se estável até ao fim do ensaio, mas o decaimento da absorvância não foi significativo. Após 9 h de ensaio houve apenas 3,0 % de remoção de absorvância na zona do visível, e os valores de TOC, TC e IC foram aumentando ao longo do tempo até às 6 h. Contudo, quando se continuou o ensaio no dia seguinte, i.e., após o filme ter passado a noite na solução, ao fim de 3 h de ensaio os valores de TOC e TC diminuíram, como mostra a figura 4.16.a).

O filme 9 tem características idênticas às do filme 8, mas com mais quantidades de pós na mistura. Durante o ensaio de degradação do AO7 realizado em condições semelhantes às do ensaio com o filme 8, pode observar-se que o filme não adsorve o corante e mantém-se estável até o fim do ensaio. Após 9 h de ensaio, não houve degradação do corante e as percentagens de remoção de absorvância também foram negativas. Relativamente aos valores de TOC, TC e IC, a variação foi semelhante à obtida com o filme 8, o que se pode confirmar através da figura 4.16.b).

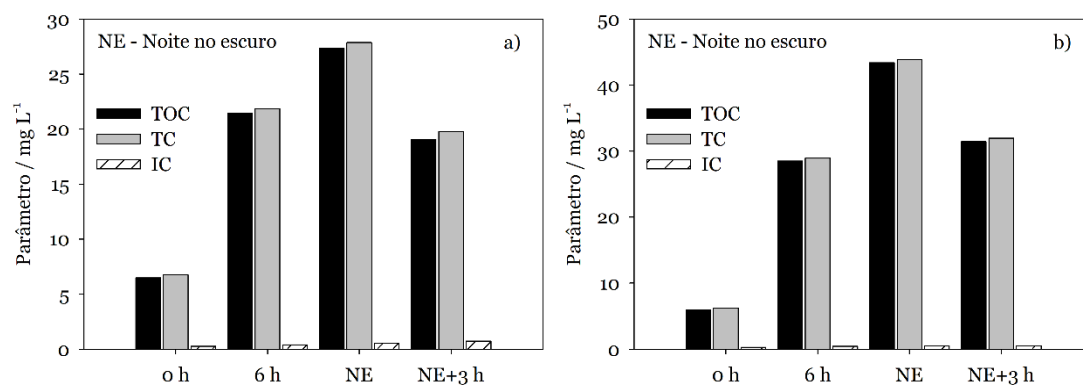


Figura 4.16. Variação dos valores de TOC, TC e IC em função do tempo, referente ao ensaio de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com os filmes (a) 8 e (b) 9, sob ação da radiação visível, durante 9 h, com os pós depositados no molde de silicone.

Durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 com os pós imobilizados na matriz polimérica de PMMA verificou-se um aumento significativo nos seguintes parâmetros TOC, TC e IC. Contudo, o PMMA foi uma das poucas matrizes que não adsorveu o corante e os pós ficam bem impregnados, evitando assim que fiquem em suspensão na solução. Assim, para se tentar perceber porque é que a carga de carbono aumentava durante o ensaio, optou-se por fazer várias lavagens da matriz sem os pós (filme 6, sem pós), de modo a perceber quais eram as interferências existentes na matriz que acabavam por se transferir para a solução durante os ensaios.

Realizaram-se quatro lavagens do mesmo filme (filme 6) e os ensaios foram feitos no escuro e na presença de luz, conforme os dados detalhados na tabela apresentada no apêndice 4 (A4.1). Assim, concluiu-se que, quanto mais lavado for o filme mais baixos são os valores dos parâmetros acima discriminados, o que pode implicar que havia interferências devido ao solvente (acetona) usado na preparação do PMMA e/ou de outras substâncias não identificadas.

Os filmes 7, 8 e 9 também foram submetidos aos ensaios de fotocatalise com a radiação da luz UV, nas condições da tabela 3.5. Para cada filme foram realizados 2 ensaios. Os espectros de absorção das amostras recolhidas ao longo dos ensaios encontram-se na figura 4.17. É possível notar uma melhoria significativa em relação aos ensaios realizados com radiação visível. A figura 4.18 mostra as taxas de remoção de absorvância referentes a cada um dos filmes nas três bandas características do corante AO7.

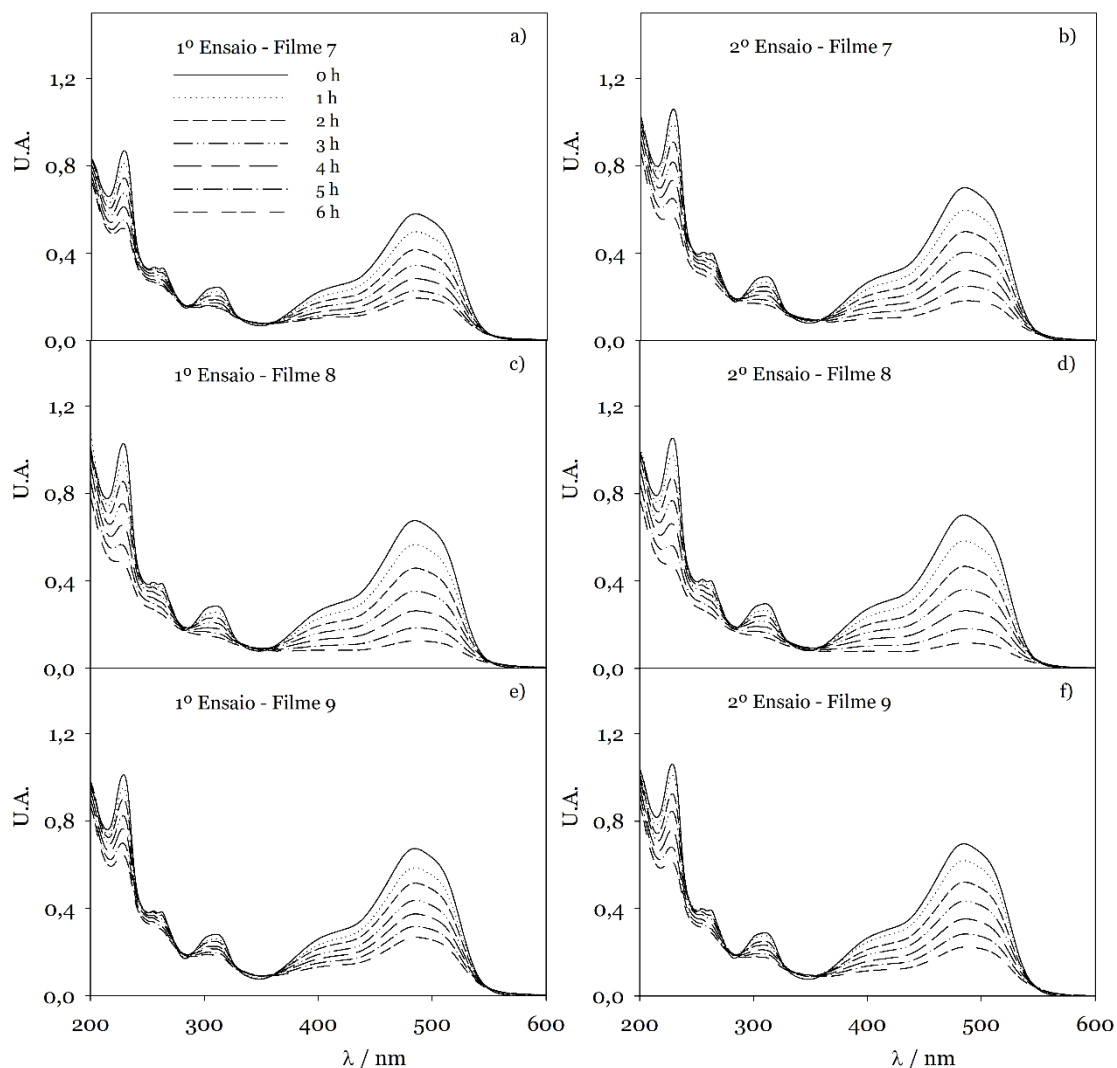


Figura 4.17. Espectros de UV-Vis das amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação UV, realizados com: (a, b) o filme 7, com PMMA + pós em camadas depositados no molde de silicone; (c, d) o filme 8, de PMMA + pós em mistura depositados no molde de silicone; e (e, f) o filme 9, de PMMA + pós em mistura depositados no molde de silicone.

A tabela 4.2 apresenta a comparação entre os valores dos ensaios duplicados dos três filmes nas mesmas condições. Apenas o filme 9 apresenta uma diferença significativa entre os dois ensaios, principalmente no caso da remoção de absorvância a 484 nm.

Em relação ao TOC, TC e IC, não houve remoção significativa nos valores destes parâmetros, como mostra a figura 4.19.

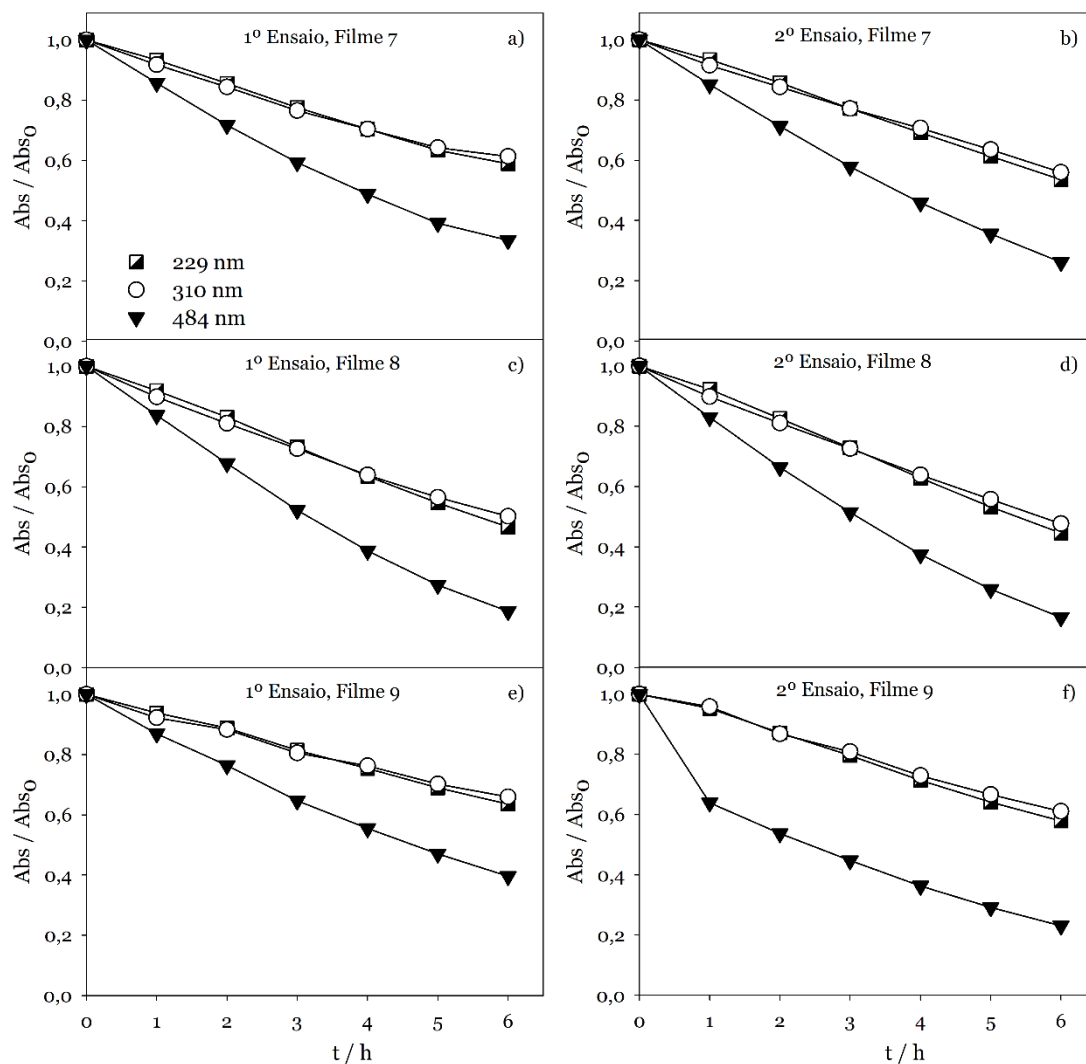


Figura 4.18 – Variação da taxa de remoção de absorvância para os três comprimentos de onda característicos do AO7 durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm), sob ação da radiação UV, realizados com: (a, b) o filme 7, com PMMA + pós em camadas depositados no molde de silicone; (c, d) o filme 8, de PMMA + pós em mistura depositados no molde de silicone; e (e, f) o filme 9, de PMMA + pós em mistura depositados no molde de silicone.

Relativamente à hora antes do ensaio fotocatalítico não expressa nos gráficos (1^a hora no escuro), deve-se ao facto do filme não absorver o corante e o espectro ser coincidente passado 1 h no escuro.

Tabela 4.2. Comparação entre os ensaios duplicados dos filmes 7, 8 e 9 após 6 h de ensaio sob ação da radiação UV.

Filmes	% Remoção de absorvância a 484 nm		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
Filme 7 – PMMA + pós em camada	60,4	76,9	68,4
Filme 8 – PMMA + pós em mistura	66,5	73,9	70,2
Filme 9 – PMMA + pós em mistura	81,4	83,5	82,4

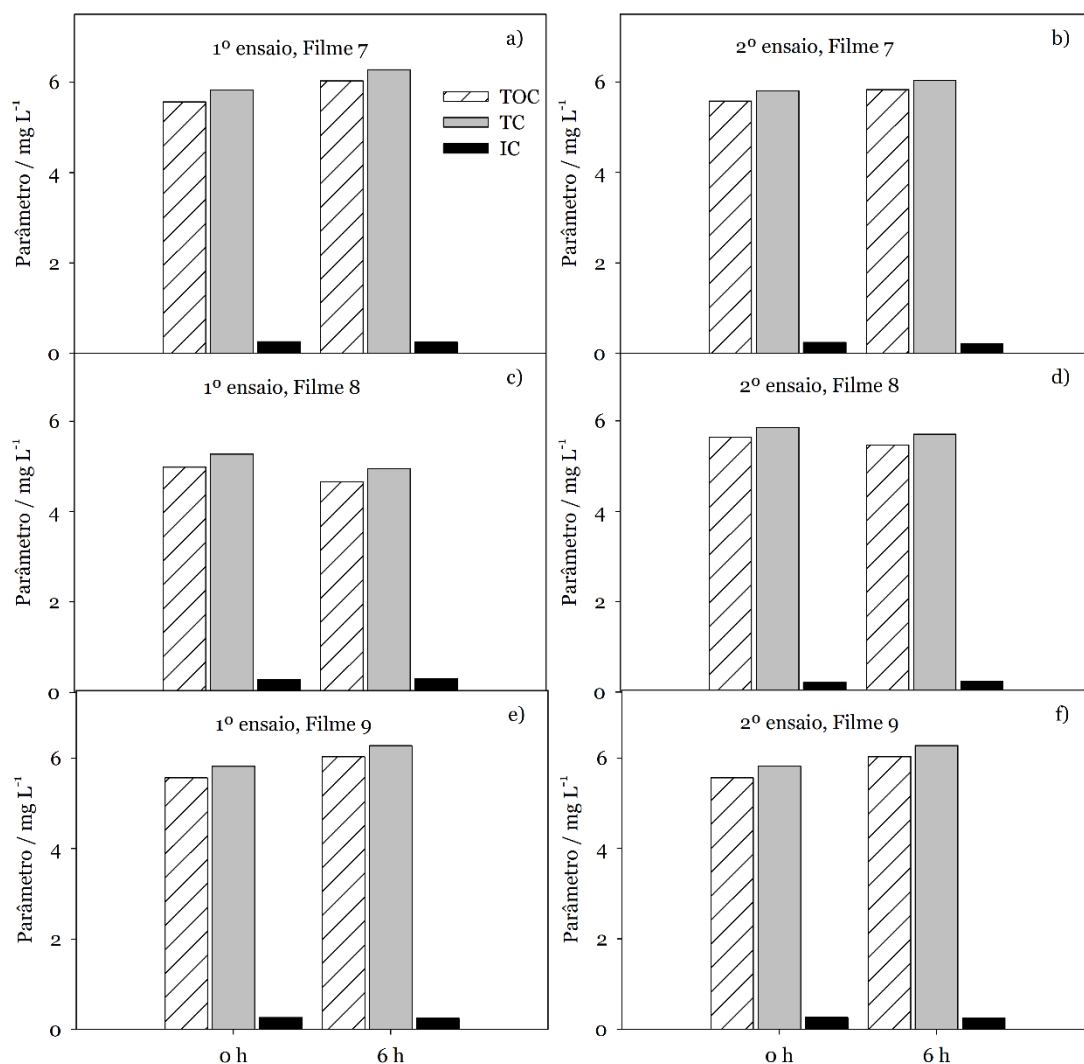


Figura 4.19. Variação dos valores de TOC, TC e IC em função do tempo, referente aos ensaios 1 e 2 de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com o filme 7 (a, b), filme 8 (c, d) e filme 9 (e, f), depositados no molde de silicone, sob ação da radiação UV, durante 6 h.

Para os filmes 7, 8 e 9, a taxa de remoção de absorvância a 484 nm aumenta de ensaio para ensaio, o que indica que o PMMA é uma matriz adequada para imobilizar os pós, uma vez que em nenhum dos ensaios, tanto com a radiação visível como com a radiação UV, os filmes não adsorveram o corante. Para além disso, os filmes mantiveram-se estáveis ao longo dos ensaios, sendo notável que a atividade fotocatalítica dos filmes no UV não se perdeu, antes pelo contrário, melhorou. Após os ensaios de fotocatalise, as amostras dos ensaios foram analisadas por HPLC, de modo a tentar perceber como ocorreu a degradação do composto, e tentar fazer a deteção e/ou quantificação dos metabolitos obtidos na degradação da molécula do corante AO7.

Os resultados obtidos no HPLC, referentes ao segundo ensaio com os filmes 7, 8 e 9 foram idênticos, relativamente à deteção e à quantificação dos compostos referidos na tabela 3.6. Sendo que para todos os filmes, nas duas primeiras horas foi detetado e quantificado o AO7, nas concentrações expressas na tabela 4.3, e nas restantes horas os valores estavam entre o limite de

deteção (L_D) e o limite de quantificação (L_Q) (Tabela A5.1, descrita no apêndice 5). Para os outros metabolitos, como o caso do ácido sulfanílico foi detetado na terceira e quarta hora do ensaio com o filme 8 mas não quantificado e os outros metabolitos, AN, BQ e HQ existiam vestígios, mas os valores eram abaixo do L_D .

Tabela 4.3. Concentração do AO7 detetado e quantificado nas amostras dos ensaios de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com os filmes 7,8 e 9 de PMMA sob ação da radiação UV.

Tempo de ensaio /h	Concentração do AO7 /mg L ⁻¹		
	Filme 7	Filme 8	Filme 9
1	7,7	6,4	6,6
2	6,0	5,8	5,7

A figura 4.20, mostra o decaimento do AO7 ao longo tempo quando submetido aos ensaios de fotocatalise (2º ensaio), sob ação da radiação UV com os filmes 7, 8 e 9, pois para estes filmes as leituras foram feitas de hora em hora.

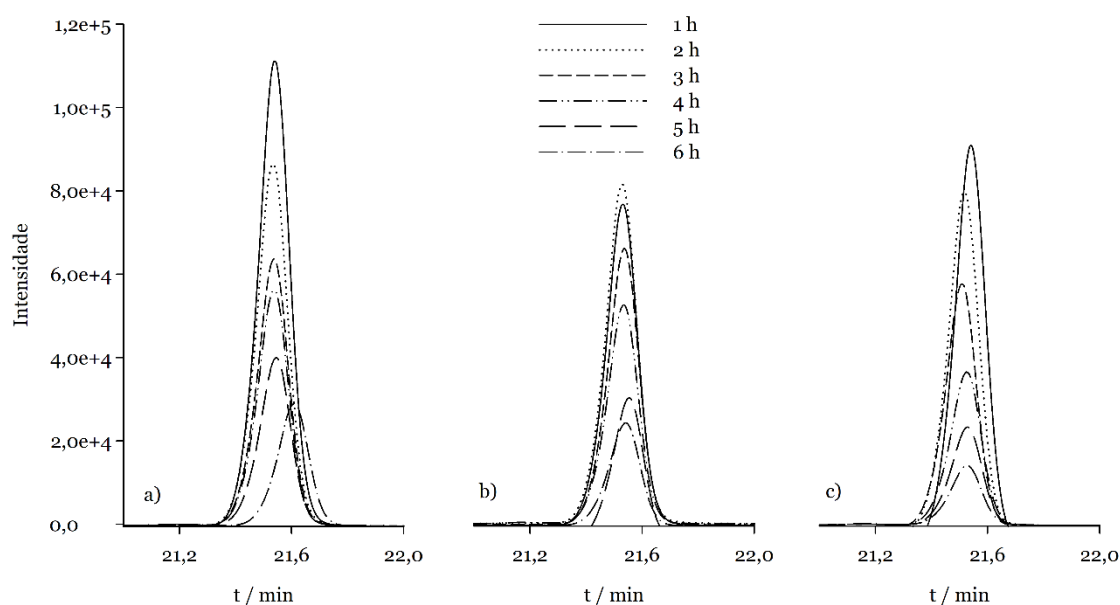


Figura 4.20. Cromatogramas obtidos por HPLC das amostras retiradas de hora em hora dos ensaios de fotocatalise do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com filmes de PMMA + pós (a) filme 7, (b) filme 8 e (c) filme 9 que mostram o decaimento do AO7 ao longo do tempo.

4.2.5. Filmes de nafion ou nafion + pós em suporte de titânio

Tanto o titânio como o nafion são bons condutores elétricos. Assim, e uma vez que o nafion não adsorve o corante AO7, revestiram-se suportes de titânio com filmes de nafion ou de nafion + pós numa das faces (Figura 3.14) ou em ambas faces do suporte (Figura 3.15).

Estes suportes, contendo ou não filme, foram submetidos a ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise, nas condições descritas na tabela 3.5 na secção 3.3.1.

O suporte de Ti + nafion + pós com uma face revestida foi submetido primeiro aos ensaios de fotocatalise e fotoeletrocatalise, com radiação visível, e depois a ensaios de eletrocatalise. Observou-se uma pequena perda dos pós, mas não muito significativa, não impedindo a sua utilização noutros ensaios (Figura 4.21). Assim, uma vez que esta técnica de imobilização dos pós de perovesquite parecia promissora, foi efetuado um estudo sistemático deste tipo de imobilização de pós, que constou de ensaios de foto, eletro e fotoeletrocatalise, com radiação visível e UV, com os seguintes fotoânodos: placa de Ti (Ti); suporte de Ti com filme de nafion em apenas uma face (Ti/NA); suporte de Ti com filme de nafion + pós em apenas uma das faces (Ti/NA/P); suporte de Ti com filme de nafion nas duas faces (NA/Ti/NA); e suporte de Ti com filme de nafion + pós nas duas faces (P/NA/Ti/NA/P).

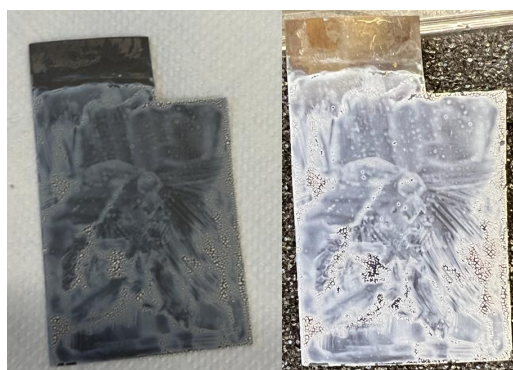


Figura 4.21. Suporte de Ti + nafion + pós com uma face revestida antes e depois dos ensaios de degradação do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm).

Os resultados obtidos nos ensaios de degradação de soluções do corante AO7, usando como fotoânodo uma placa de Ti, estão apresentados nas figuras 4.22 e 4.23 e na tabela 4.4. Verifica-se que a fotocatalise com radiação UV é mais eficiente do que com radiação visível. A utilização de corrente, no processo de eletrocatalise, faz aumentar significativamente a remoção de absorvância ao longo de todo o espectro. Nos processos de fotoeletrocatalise obtiveram-se os melhores resultados, em particular com radiação visível. Uma possível explicação para este facto pode ser a alteração da superfície da placa de titânio por ação da corrente, que passa a responder melhor à ativação por radiação visível.

Em relação à remoção de absorvância aos comprimentos de onda de absorção característicos do AO7, figura 4.23, verifica-se que, com exceção da fotocatalise no visível, as maiores remoções acontecem a 484 nm, mostrando a maior facilidade de quebra da ligação azo face à quebra das estruturas benzénicas e naftalénicas.

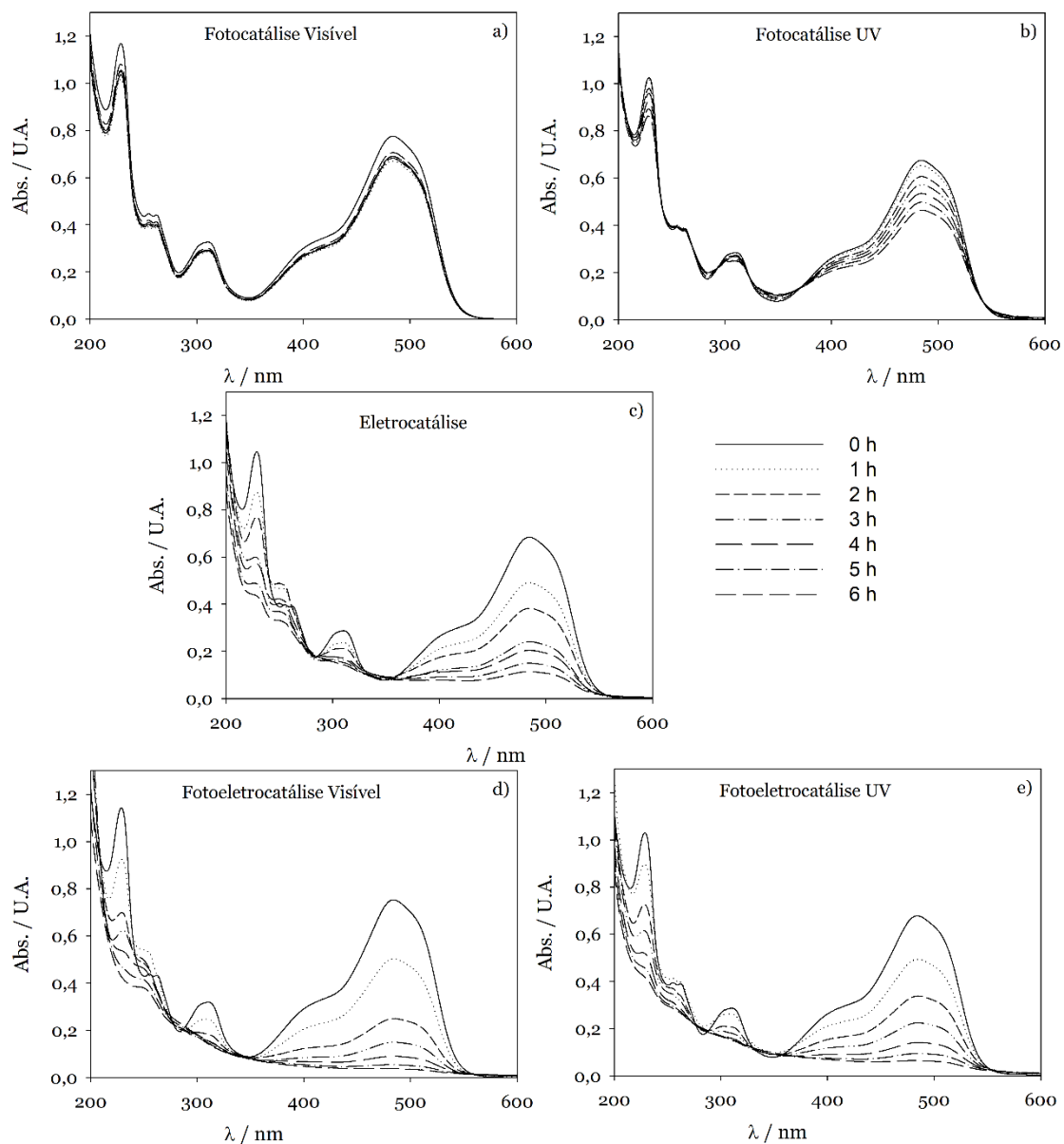


Figura 4.22. Variação da absorvância durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti como fotoânodo.

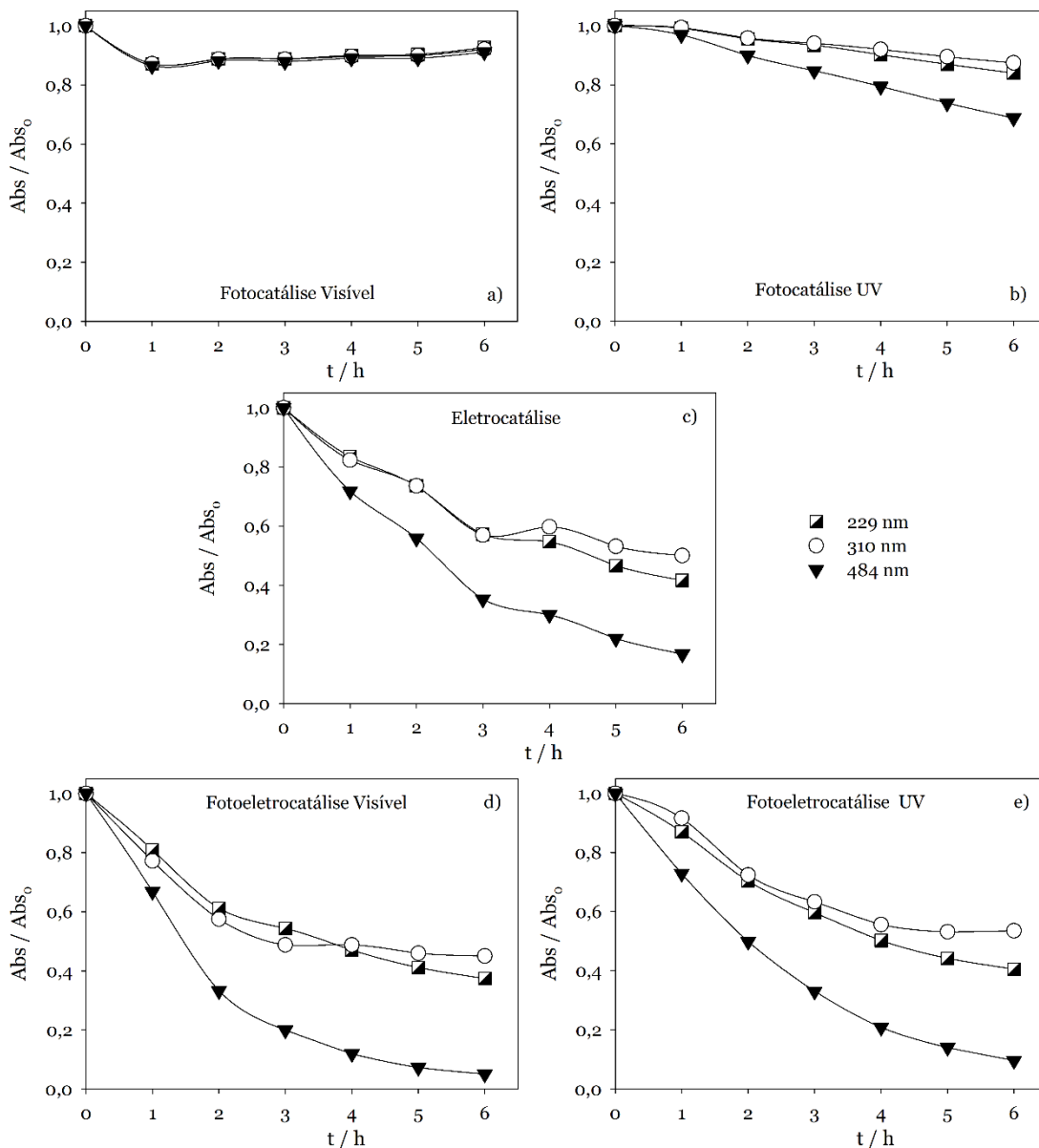


Figura 4.23. Variação da absorvância relativa durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti como fotoânodo.

Quanto às remoções de espécies carbonadas (Tabela 4.4), apenas nos processos envolvendo corrente houve remoção de TOC. O aumento deste parâmetro observado nos processos de fotocatalise deve-se à evaporação do solvente, por aquecimento da solução. Este fenômeno também deve acontecer nas fotoeletrocatalise, quer no UV quer no visível. Contudo, a remoção mais expressiva de TOC faz desvanecer o efeito da concentração da solução por evaporação do solvente. Podemos ainda observar que o carbono se encontra praticamente todo na forma orgânica. O aumento expressivo de TC e IC no ensaio de fotoeletrocatalise no visível é, provavelmente, devido a contaminação da solução.

Tabela 4.4. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) usando como fotoânodo uma placa de Ti.

Parâmetro	TOC / mg L⁻¹	TC / mg L⁻¹	IC / mg L⁻¹
Valor inicial	5,7	6,0	0,26
Fotocatálise Visível	6,5	6,9	0,47
Fotocatálise UV	6,2	6,4	0,24
Valor final			
Eletrocatalise	4,5	5,5	1,0
Fotoeletrocatalise Visível	5,4	8,2	2,8
Fotoeletrocatalise UV	4,4	5,1	0,78

Os ensaios experimentais efetuados com Ti como fotoânodo foram repetidos, mas agora com uma placa de Ti coberta numa das faces com nafion – Ti/NA – a servir de fotoânodo. Os espectros de absorção no UV-Vis, para as diferentes técnicas de degradação usadas, estão representados nas figuras 4.24 e 4.25. Os resultados obtidos são muito semelhantes aos conseguidos com a placa de Ti. Este facto parece significar que o nafion não interfere no processo de degradação.

Quando se representam as variações de absorvância aos comprimentos de onda característicos do espectro de absorção do AO7 (Figura 4.24), verifica-se, tal como no caso anterior dos ensaios realizados com Ti, que a cobertura de nafion numa das faces da placa de Ti não introduz variações significativas.

Os dados da variação do TOC, TC e IC (Tabela 4.5) também não mostram variações significativas em relação aos resultados obtidos para o fotoânodo de Ti. Como nota a salientar, refira-se à transformação relativamente elevada do carbono orgânico em carbono inorgânico no processo de fotoeletrolise com radiação visível, que já se tinha observado com o fotoânodo de Ti.

Tabela 4.5. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ([AO7]₀ = 10 ppm) usando como fotoânodo uma placa de Ti/NA.

Parâmetro	TOC / mg L⁻¹	TC / mg L⁻¹	IC / mg L⁻¹
Valor inicial	5,6	5,8	0,21
Fotocatálise Visível	5,8	5,9	0,10
Fotocatálise UV	5,9	6,2	0,24
Valor final			
Eletrocatalise	4,1	5,1	1,0
Fotoeletrocatalise Visível	3,2	5,8	2,6
Fotoeletrocatalise UV	4,8	5,2	0,51

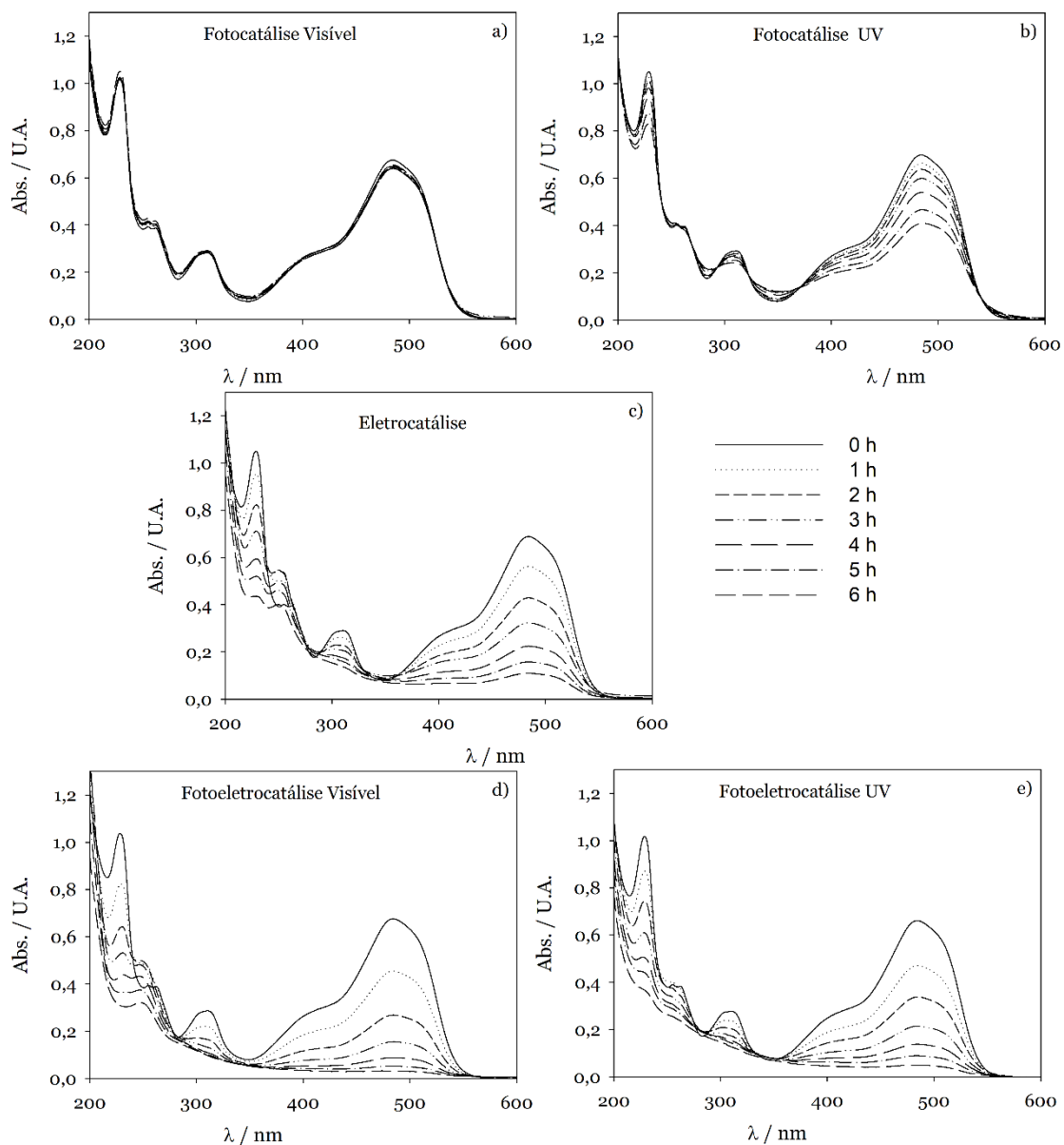


Figura 4.24. Variação da absorvância durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti/NA como fotoânodo.

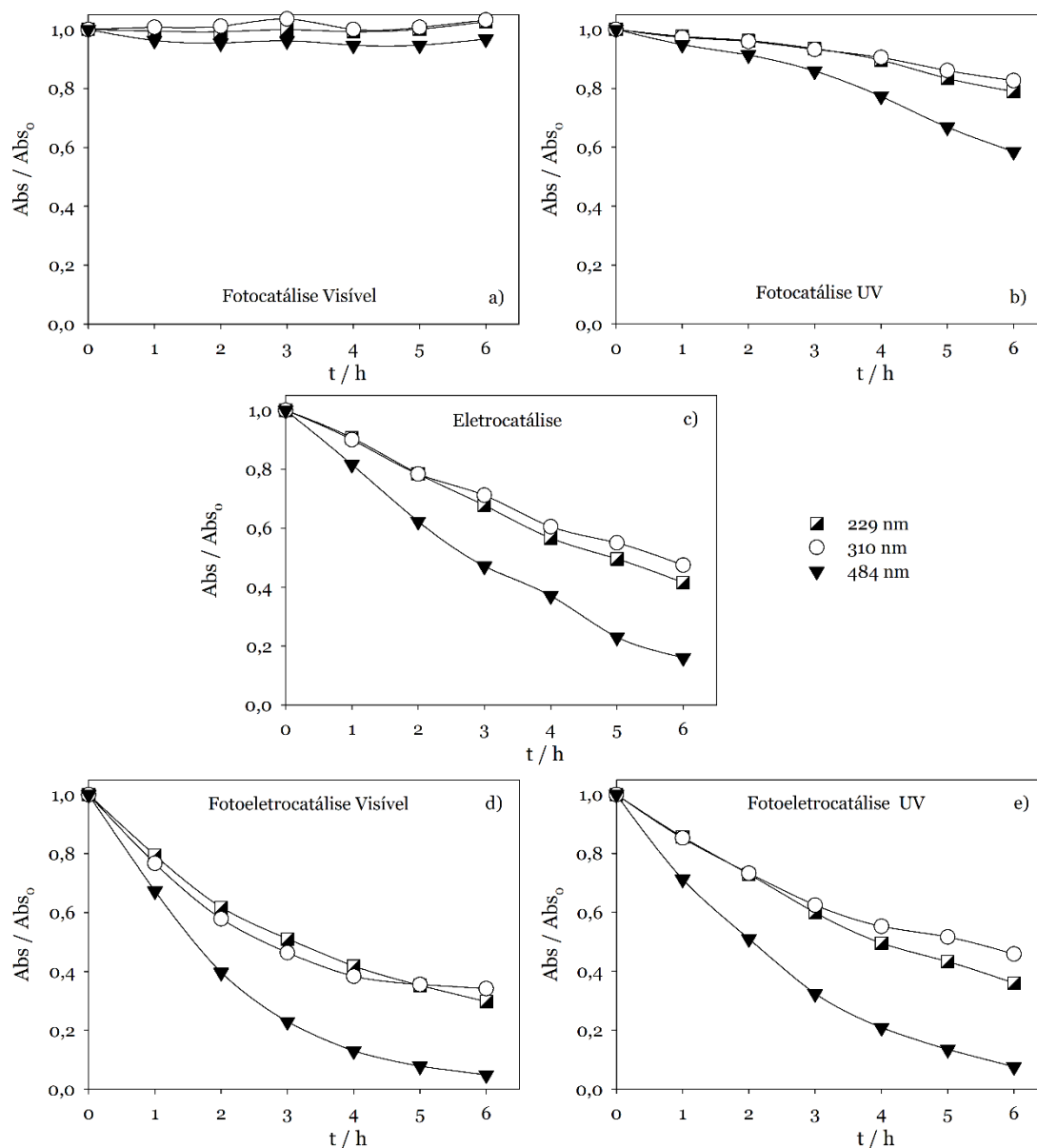


Figura 4.25. Variação da absorvância relativa durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti/NA como fotoânodo.

Após a realização dos ensaios com Ti e Ti/NA, efetuaram-se ensaios com o fotoânodo Ti/NA/P. Os resultados obtidos para as diferentes técnicas de degradação utilizadas, encontram-se nas figuras 4.26 e 4.27 e tabela 4.6. Observando a figura 4.26.a), podemos concluir que a degradação com o filme por ação da radiação visível é insignificante. O mesmo já não acontece com a radiação UV (Figura 4.26.b), onde há uma redução da absorvância ao longo de todo o espectro. Os resultados melhoram significativamente quando se aplica corrente no fotoânodo.

Em relação ao decaimento da absorvância aos três comprimentos de onda característicos das bandas de absorção do AO7 (Figura 4.26), verifica-se que também aqui que a ação da corrente tem um efeito sinérgico com o da radiação, observando-se ainda que: i) o decaimento da absorvância a 484 nm é sempre superior, o que indica que a ligação azo é a primeira a quebrar;

ii) Na presença de radiação visível o decaimento da absorvância a 310 nm é superior ao decaimento a 229 nm, acontecendo exatamente o inverso na presença da radiação UV. Quanto às variações de TOC, TC e IC, com exceção do ensaio de fotoeletrocatalise UV, onde se verificou uma redução significativa do carbono total, houve aumento dos valores de todos estes parâmetros durante os ensaios, o que indica contaminação e/ou evaporação do solvente.

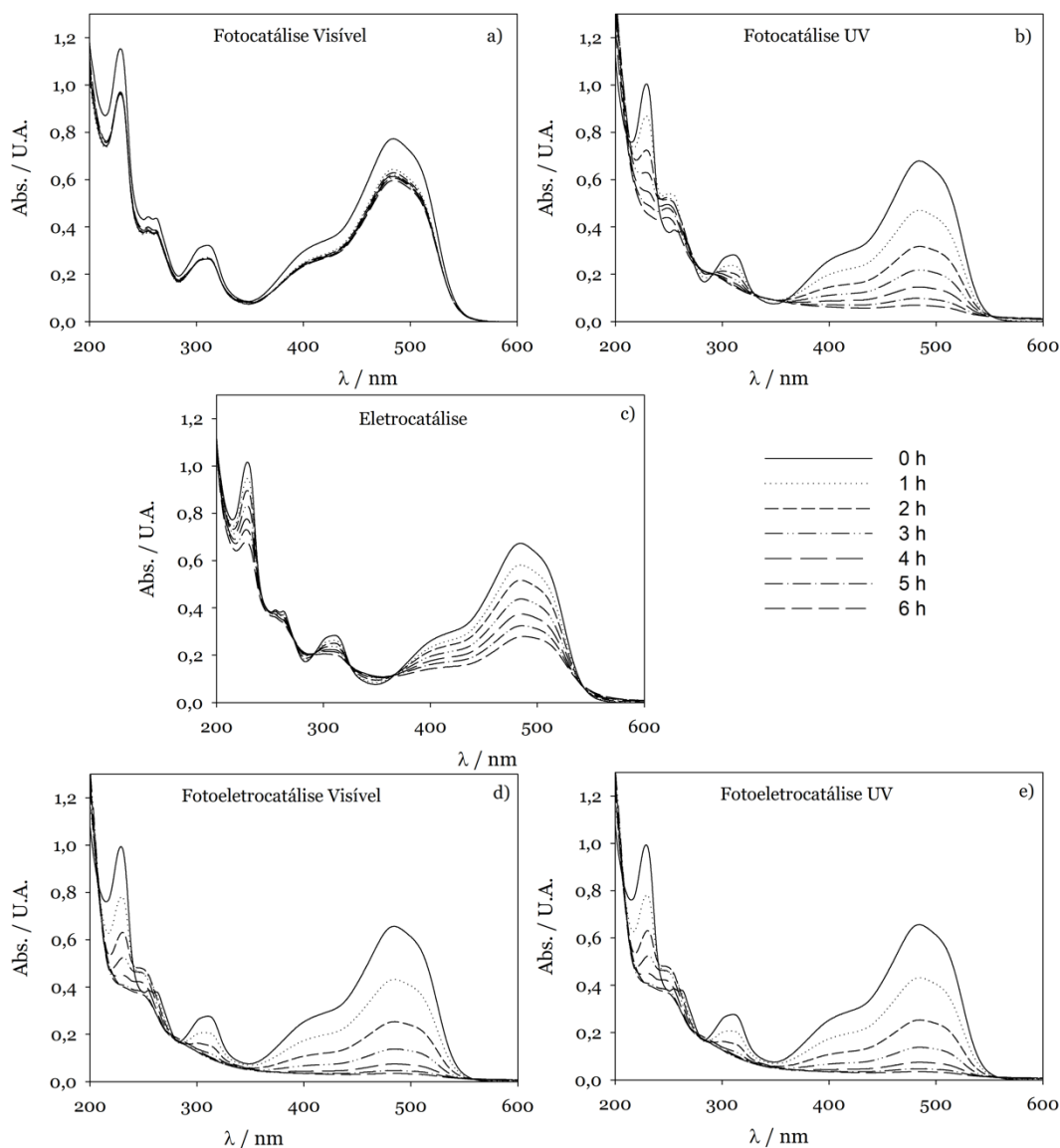


Figura 4.26. Espectros de absorção no UV-Vis das amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de Ti/NA/P como fotoânodo.

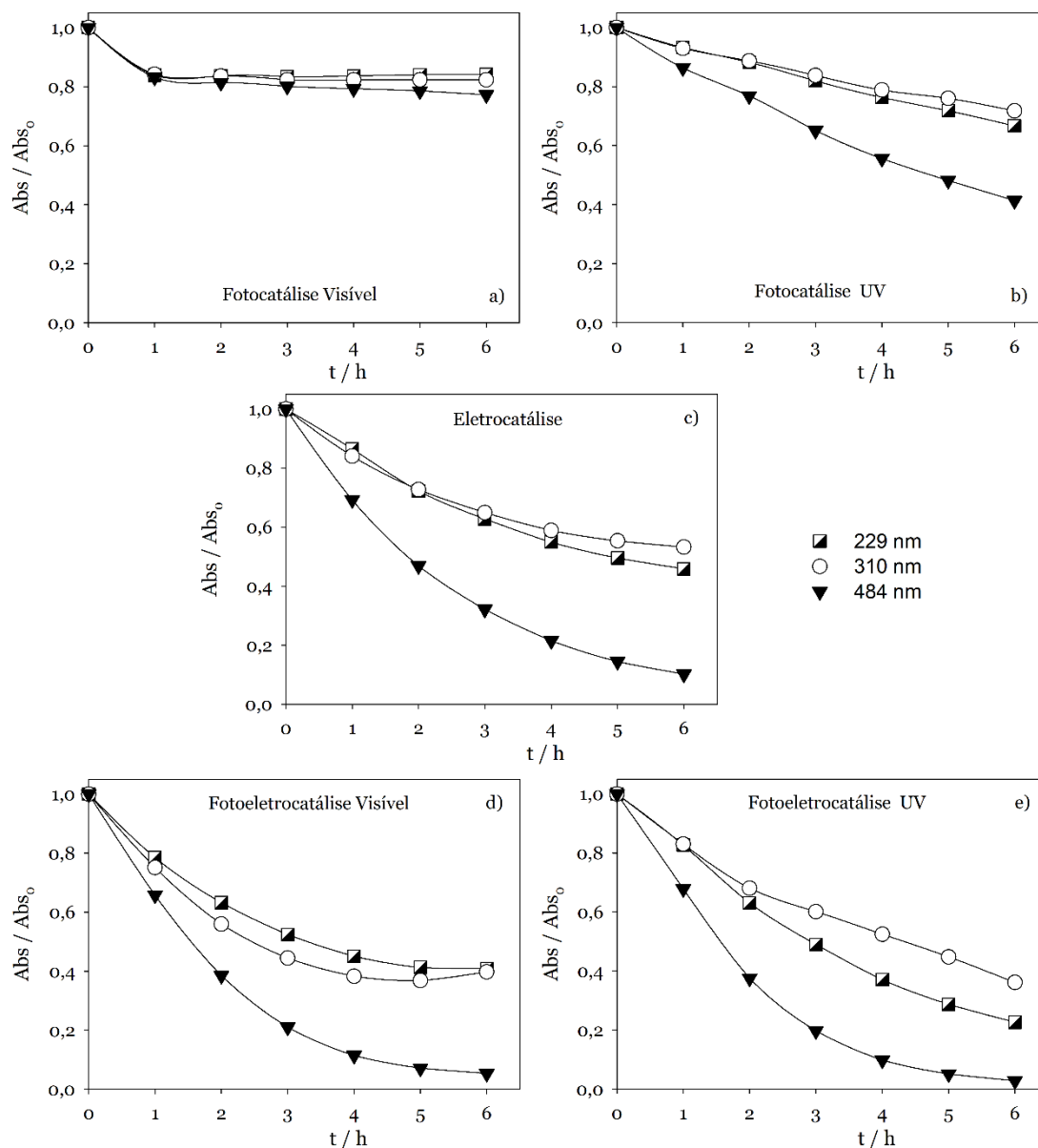


Figura 4.27. Variação da absorvância relativa nos ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com o fotoânodo Ti/NA/P, sob ação da radiação visível ou UV.

Tabela 4.6. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) usando como fotoânodo uma placa de Ti/NA/P.

Parâmetro	TOC / mg L ⁻¹	TC / mg L ⁻¹	IC / mg L ⁻¹
Valor inicial	5,7	6,0	0,26
Fotocatálise Visível	6,7	6,9	0,24
Fotocatálise UV	6,6	6,7	0,11
Valor final			
Eletrocatalise	7,4	9,1	1,7
Fotoeletrocatalise Visível	5,5	7,0	1,4
Fotoeletrocatalise UV	3,8	4,5	0,71

Para se compreender a vantagem/desvantagem de ter o fotoânodo coberto nas duas faces com nafion e perovesquite, foram realizados ensaios com NA/Ti/NA e P/NA/Ti/NA/P. Os resultados obtidos para o fotoânodo NA/Ti/NA encontram-se nas figuras 4.28 e 4.29 e na tabela 4.7. Na figura 4.28 podemos verificar que todos os resultados pioraram em relação aos obtidos com o fotoânodo Ti/NA. Isto pode significar que a face não coberta de Ti (onde se pode ir formando TiO_2) pode participar, principalmente nos processos envolvendo radiação visível ou UV, pois foi onde se verificaram as maiores diferenças. Os resultados apresentados na figura 4.28 corroboram estas conclusões, assim como os resultados de TOC, TC e IC, contidos na tabela 4.7.

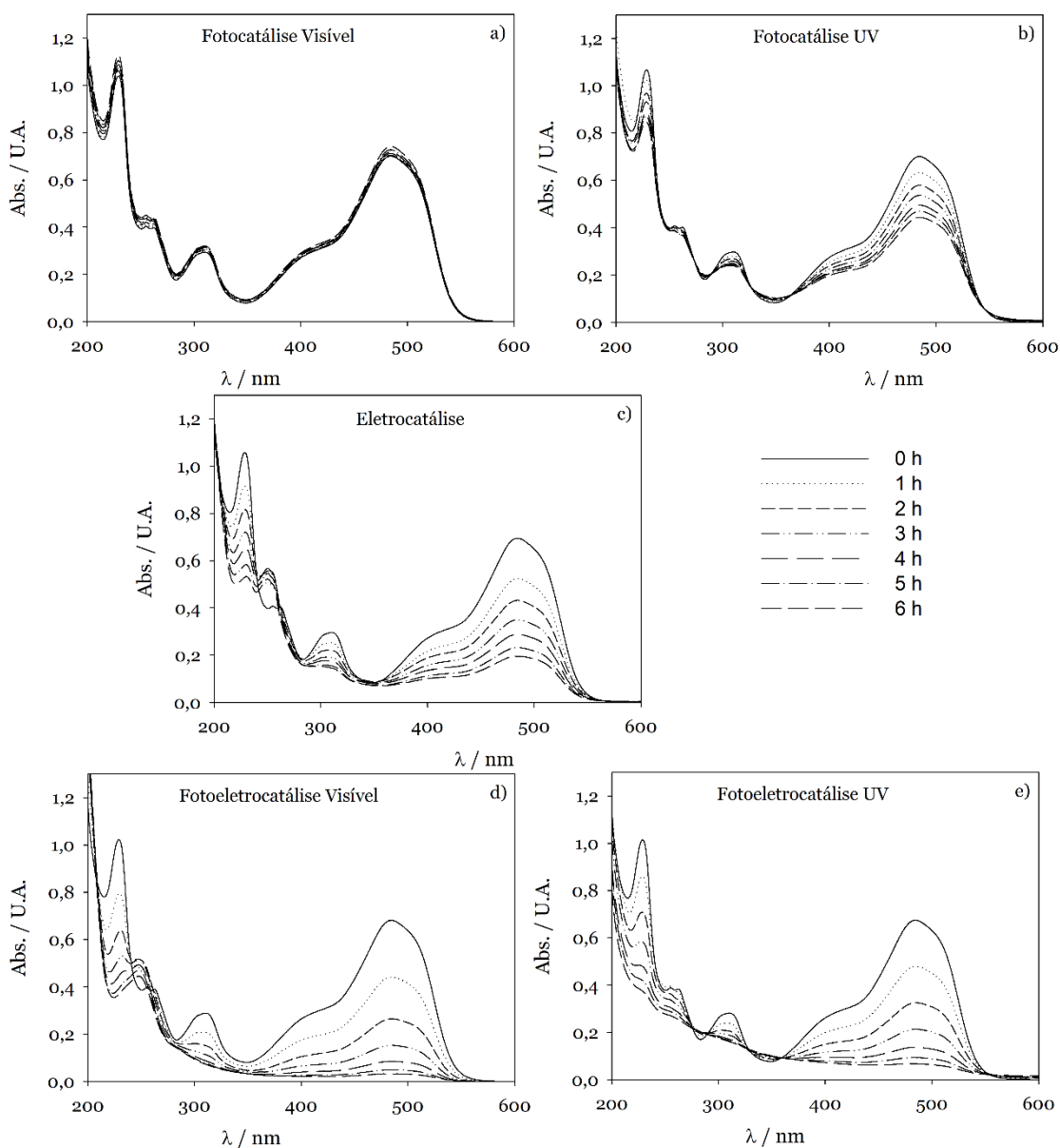


Figura 4.28. Espectros de absorção no UV-Vis das amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ($[\text{AO7}]_0 = 10 \text{ ppm}$) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de NA/Ti/NA como fotoânodo.

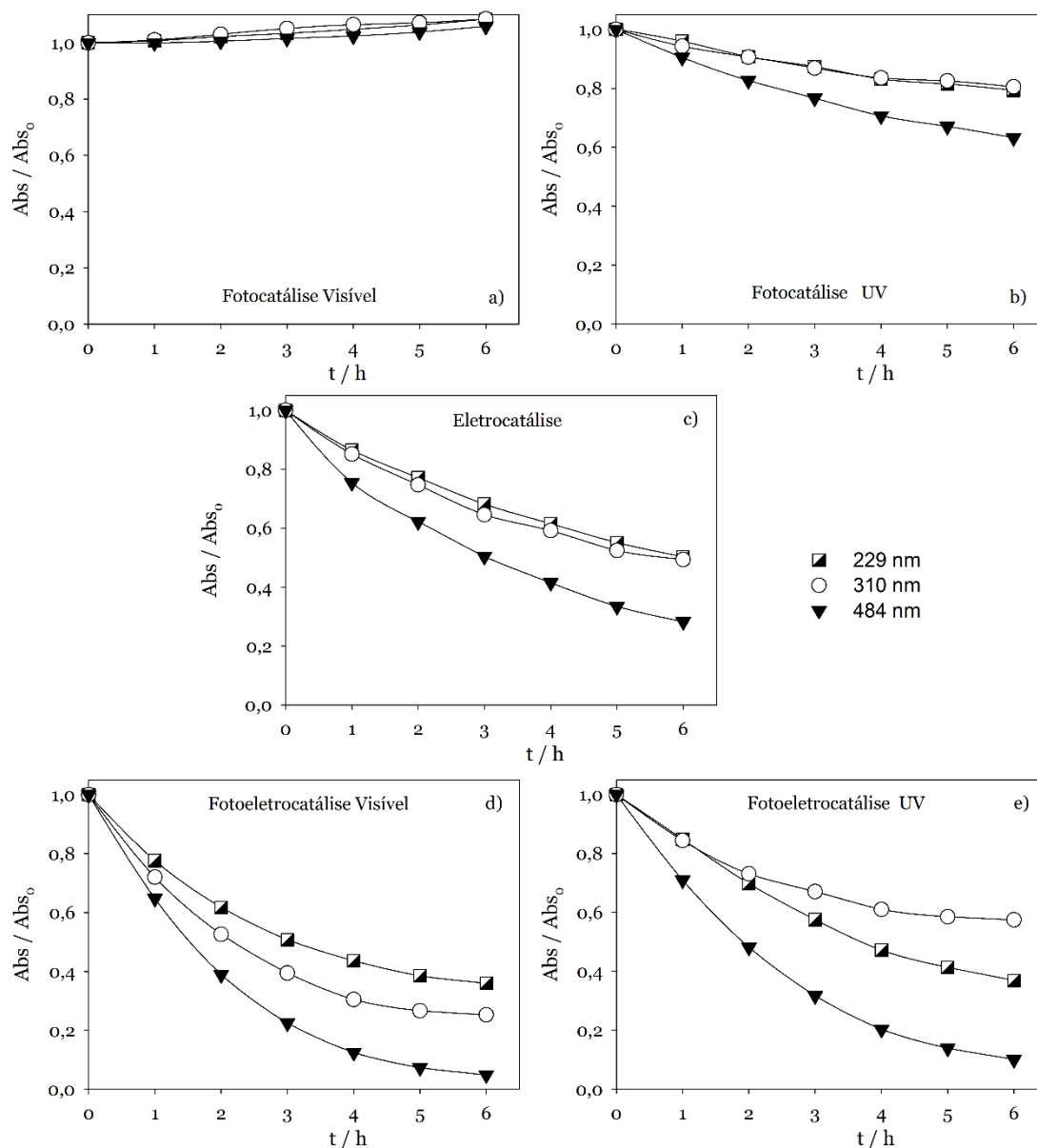


Figura 4.29. Variação da absorvância relativa nos ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com o fotoânodo NA/Ti/NA, sob ação da radiação visível ou UV.

Tabela 4.7. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) usando como fotoânodo uma placa de NA/Ti/NA.

Parâmetro	TOC / mg L ⁻¹	TC / mg L ⁻¹	IC / mg L ⁻¹
Valor inicial	5,6	5,8	0,23
Fotocatálise Visível	6,4	6,5	0,14
Fotocatálise UV	6,0	6,2	0,22
Valor final			
Eletrocatalise	5,3	5,8	0,55
Fotoeletrocatalise Visível	5,1	6,3	1,2
Fotoeletrocatalise UV	4,1	4,7	0,58

Nas figuras 4.30 e 4.31 e na tabela 4.8 apresentam-se os resultados da degradação de soluções do corante AO7, por diferentes processos, na presença do fotoânodo P/NA/Ti/NA/P. Quando se comparam os resultados obtidos entre os fotoânodos Ti/NA/P e P/NA/Ti/NA/P, verifica-se que este último apresenta resultados semelhantes ou piores, tanto com radiação visível como UV. O mesmo é visível na figura 4.30, apontando para a conclusão que não vale a pena revestir os dois lados do fotoânodo com nafion + perovesquite.

Quanto aos resultados de TOC, TC e IC, mais uma vez a fotoeletrocatalise com radiação visível aponta para a formação de carbono inorgânico, provavelmente na forma de carbonato, a partir do carbono orgânico.

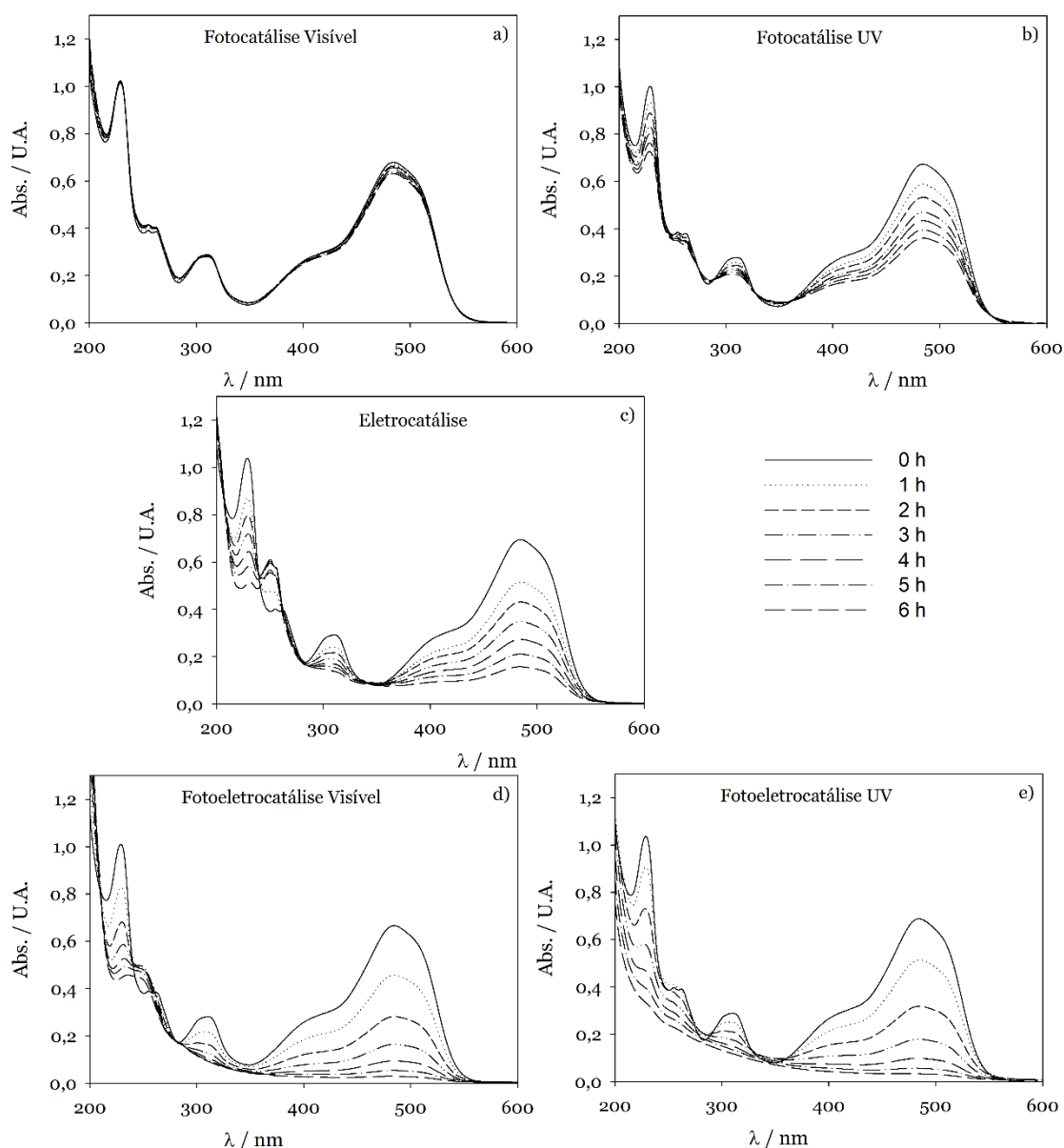


Figura 4.30. Espectros de absorção no UV-Vis das amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) sob ação da radiação visível ou UV, usando uma placa de P/NA/Ti/NA/P como fotoânodo.

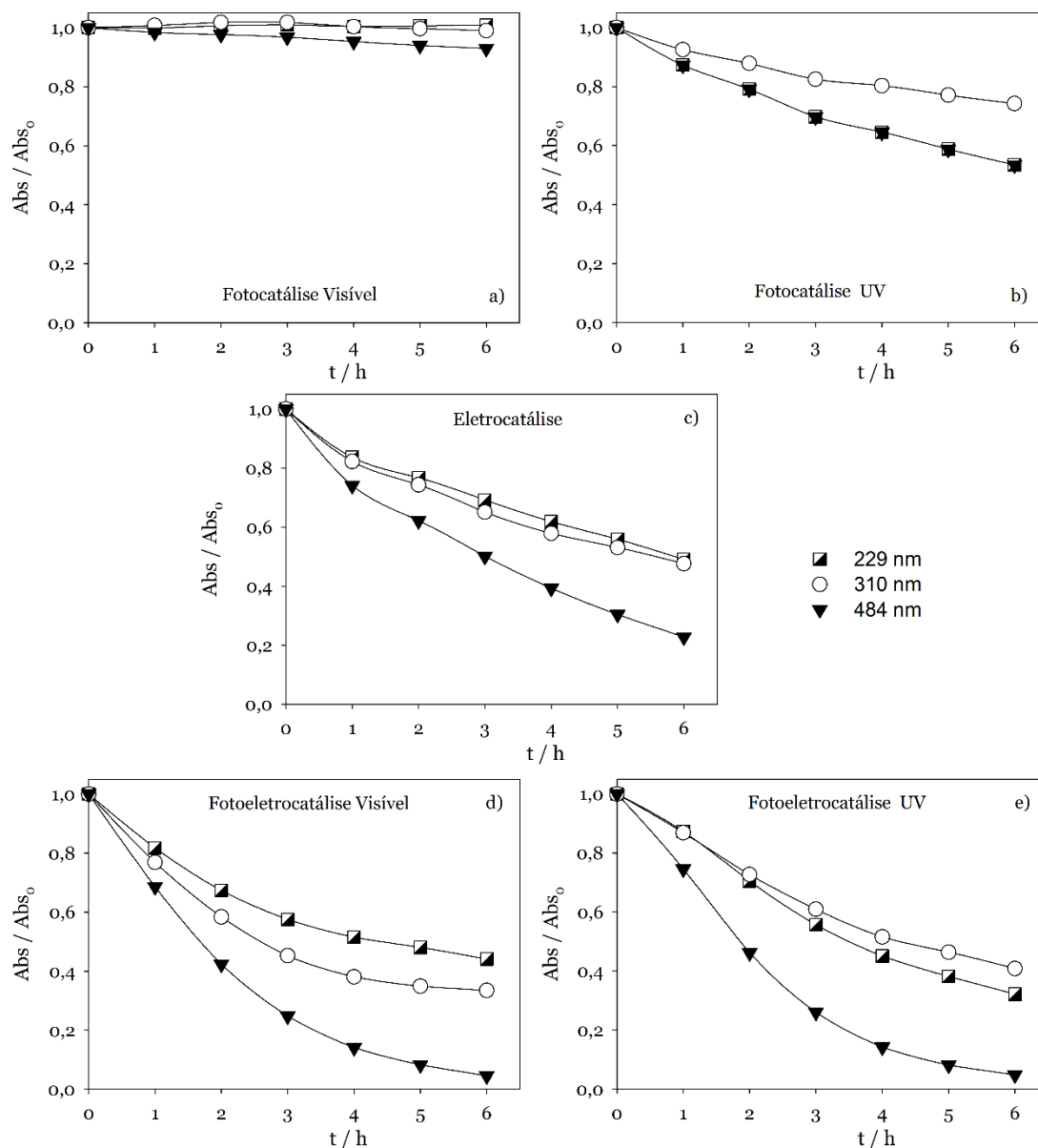


Figura 4.31. Variação da absorvância relativa nos ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) com o fotoânodo P/NA/Ti/NA/P, sob ação da radiação visível ou UV.

Tabela 4.8. Valores de TOC, TC e IC iniciais e finais, referente aos diferentes ensaios de degradação do corante AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm) usando como fotoânodo uma placa de P/NA/Ti/NA/P.

Parâmetro	TOC / mg L ⁻¹	TC / mg L ⁻¹	IC / mg L ⁻¹
Valor inicial	5,4	5,6	0,18
Fotocatálise Visível	6,2	6,2	0,03
Fotocatálise UV	5,0	5,1	0,10
Valor final			
Eletrocatalise	5,4	5,5	0,15
Fotoeletrocatalise Visível	5,2	5,9	0,70
Fotoeletrocatalise UV	4,5	4,6	0,13

Após os ensaios, os suportes perderam uma pequena parte do filme de nafion e do filme nafion + pós, mas nada muito significativo, como mostrado nas figuras 4.32 e 4.33.

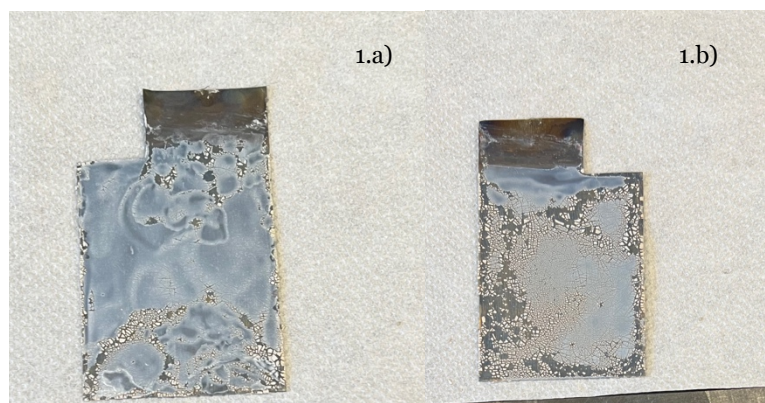


Figura 4.32. Suporte de Ti + filme nafion + pós com as duas faces revestida, 1.a) frente; 1.b) verso, depois dos ensaios de degradação do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm).

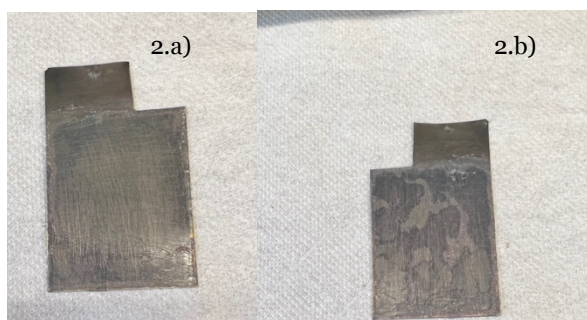


Figura 4.33. Suporte de Ti + filme nafion com as duas faces revestida, 2.a) frente; 2.b) verso, depois dos ensaios de degradação do AO7 ($[AO7]_0 = 10$ ppm).

Os fotoânodos de NA/Ti/NA e P/NA/Ti/NA/P, foram também submetidos a ensaios de fotocatalise com radiação UV, mas com duas lâmpadas, uma de cada lado, como mostrado na figura 3.23. b), entretanto estes ensaios não melhoram os resultados, antes pelo contrário.

De um modo geral os ensaios de foto, eletro e fotoeletrocatalise com os suportes de Ti com filmes de nafion + pós ou filmes de nafion foram os que tiveram melhores resultados a nível de todas as outras tentativas de se imobilizar os pós. Relativamente a este suporte os ensaios de fotoeletrocatalise foram os que mostraram melhores resultados tanto com Ti + filme de nafion + pós assim como com Ti + filme de nafion, dados que podem ser comparados na tabela resumo 4.9. Ao longo dos ensaios de fotoeletrocatalise, principalmente, o valor de pH (Tabelas A.5.2.2 e A5.2.3, apresentadas no apêndice 5) aumentava consideravelmente, o que pode estar relacionado com a formação do 1 amino 2 naftol, após a quebra da ligação azo. Pode-se também perceber que, ao longo dos ensaios de eletrocatalise e fotoeletrocatalise, a diferença de potencial aumentava de hora em hora, facto que poderá estar relacionado com a resistência do próprio eléctrodo que se oxida e forma uma fina camada de TiO_2 à sua superfície, chamada película passivante, pois a condutividade da solução mantinha-se no mesmo intervalo de valores (Tabela A.5.2.1 a A5.2.5).

Tabela 4.9. Ensaios de foto, eletro e fotoeletrocatalise, realizados com os suportes de Ti, Ti/NA, Ti/NA/P, NA/Ti/NA e P/NA/Ti/NA/P.

		% Remoção de absorvância (484 nm)					
Fonte de irradiação		Visível			Ultravioleta		
Ensaios		Foto	Eletro	Fotoeletro	Foto	Eletro	Fotoeletro
Sem catalisador		- 8,01	-	-	29,9	-	-
Eléttodos	Ti	8,90	83,3	94,9	31,3	83,3	90,4
	Ti/NA	3,26	84,0	95,1	41,5	84,0	92,4
	Ti/NA/P	22,8	89,8	94,7	58,7	89,8	97,2
	NA/Ti/NA	5,86	71,8	95,2	36,8	71,8	89,9
	P/NA/Ti/NA/P	7,03	77,3	95,5	46,6	77,3	95,2
2 lâmpadas UV	NA/Ti/NA	-	-	-	0,15	-	-
	P/NA/Ti/NA/P	-	-	-	2,61	-	-

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas futuras

Este trabalho consistiu na preparação e caracterização da perovesquite $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$, imobilização dos seus pós em vários filmes/suportes e sua aplicação na degradação do corante AO7.

A síntese e caracterização da perovesquite, $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$, foi realizada com sucesso. No ensaio de fotocatalise para a degradação do AO7, sob irradiação com luz visível, com os pós em suspensão na solução do corante, confirmou-se a sua fotoatividade.

Realizaram-se várias tentativas com diferentes abordagens para imobilizar os pós da perovesquite, para tentar ultrapassar o problema de recuperação dos mesmos para reutilização. Muitos dos materiais de imobilização testados não apresentaram estabilidade em solução aquosa, e alguns adsorviam o corante em grande quantidade.

Os materiais para imobilizar a perovesquite que apresentaram melhores características por não adsorverem o corante e se manterem estáveis foram o PMMA e o Nafion depositado sobre titânio, tendo este último método de imobilização a vantagem de o filme poder funcionar como fotoânodo.

Os ensaios com radiação visível, com os pós imobilizados, não deram resultados promissores, provavelmente pelo facto da imobilização dos pós ter diminuído drasticamente a área de contato do catalisador com o poluente. Assim, optou-se por fazer os ensaios com radiação UV que se revelou muito mais eficaz.

Relativamente aos filmes de PMMA com a perovesquite os que apresentaram melhores resultados foram aqueles em que os pós foram misturados na mistura de PMMA + acetona, filme 9 de PMMA, tendo-se obtido uma remoção de absorvância a 484 nm de 82,4 % ao fim de 6 h, quando irradiado o filme com luz UV.

Relativamente aos filmes em que se realizou a imobilização da perovesquite em nafion, sobre uma placa de titânio, o fotoânodo Ti/NA/P foi irradiado com luz UV, e usado em processos de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise que conferiram uma remoção de absorvância de 58,7 %, 89,8 % e 97,2 %, respetivamente, ao fim de 6 h de ensaio.

No geral verificou-se que o mecanismo de degradação do AO7, inicia-se pela quebra da ligação azo correspondente à banda de absorção de 484 nm onde se verificaram sempre as maiores remoções. Nas bandas a 310 nm e a 210 nm que correspondem aos anéis aromáticos verificou-se que as remoções foram sempre menores que a 484 nm. Nos ensaios de eletrocatalise e fotoeletrocatalise com radiação UV, mesmo usando só uma densidade de corrente de 1 mA cm⁻², verificou-se uma maior remoção de absorvância nas bandas referentes aos anéis aromáticos, indicando que houve abertura dos anéis por efeito da corrente elétrica.

Contudo, alguns estudos ficaram por fazer ao que se sugere em trabalhos futuros:

- Realizar mais estudos com os pós imobilizados em PMMA, pois este polímero parece ser um bom material devido as características que possui, propondo-se assim estudar a influência da quantidade de pós e o modo de distribuição destes pós relativamente a uma dada quantidade de PMMA. A preparação de filmes de maiores dimensões dos que os utilizados neste trabalho, deverão ser estudadas, pois prevê-se que a dimensão do filme relativamente ao volume de efluente a tratar seja um fator importante.
- Relativamente aos filmes de Ti/NA/P e P/NA/Ti/NA/P seria importante realizar mais estudos, que poderiam passar por uma nova célula de trabalho, com uma nova geometria, onde se otimizasse não só a quantidade de pós imobilizados no nafion, mas também a proximidade da radiação UV dos filmes, principalmente para os filmes P/NA/Ti/NA/P, além da área do eléctrodo relativa ao volume de solução a tratar.
- E realizar estudos no HPLC mais detalhados que permitam distinguir os mecanismos de degradação do AO7, nos diferentes processos aplicados: fotólise, fotocátalise, eletrocátalise e fotoeletrocátalise utilizando os diferentes filmes testados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

Ali, U., Karim, K. J. Bt. A., & Buang, N. A. (2015). A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678–705.

Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Chapter 6—Photocatalysis. In S. C. Ameta & R. Ameta (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment* (pp. 135–175). Academic Press.

Athayde, D. D., Souza, D. F., Silva, A. M. A., Vasconcelos, D., Nunes, E. H. M., Diniz da Costa, J. C., & Vasconcelos, W. L. (2016). Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*, 42(6), 6555–6571.

Atta, N. F., Galal, A., & El-Ads, E. H. (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. In L. Pan & G. Zhu (Eds.), *Perovskite Materials—Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications* (pp.106-151). Intechopen.

Baía, A., Lopes, A., Nunes, M. J., Ciríaco, L., Pacheco, M. J., & Fernandes, A. (2022). Removal of Recalcitrant Compounds from Winery Wastewater by Electrochemical Oxidation. *Water*, 14(5), 1-15.

Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., & Zanoni, M. V. B. (2015). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: From Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, 6(5), 415–441.

Bisutti, I., Hilke, I., & Raessler, M. (2004). Determination of total organic carbon – an overview of current methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(10–11), 716–726.

Borges, S. S., Xavier, L. P. S., Silva, A. C. da, & Aquino, S. F. de. (2016). Immobilized titanium dioxide (TiO₂) in different support materials to use in heterogeneous photocatalysis. *Química Nova*, 39(7), 836-844.

Chen, A., Yu, Z., Scott, J., Loidl, A., Guo, R., Bhalla, A. S., & Cross, L. E. (2000). Dielectric polarization processes in Bi: SrTiO₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(2), 191–196.

Chen, L., Lin, C., & Compton, R. G. (2019). Electrochemical characterisation and comparison of transport in Nafion films and particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(2), 607–616.

Dann, S. E. (2000). *Reactions and characterization of solids*. Royal Society of Chemistry.

Das, N., & Kandimalla, S. (2017). Application of perovskites towards remediation of environmental pollutants: An overview: A review on remediation of environmental pollutants

using perovskites. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(7), 1559–1572.

Devi, K. P., & Chaturvedi, H. (2021). Chapter 9—An overview of nanotechnology in water treatment applications and combating climate change. Em B. Thokchom, P. Qiu, P. Singh, & P. K. Iyer (Eds.), *Water Conservation in the Era of Global Climate Change* (pp. 191–212). Elsevier.

Dong, F., Lu, L., & Ha, C. (2019). Silsesquioxane-Containing Hybrid Nanomaterials: Fascinating Platforms for Advanced Applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 220(3), 1-21.

Du, Y., Yang, J., Ma, C., Cao, L., & Yang, J. (2022). Fast electrochemical reduction behavior and kinetics of nanoflower-like MoS₂-modified titanium plate cathode to oxidized mercury. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(4).

Eaton, A., Rice, E., & Baird, R. (2017). *Standard Methods for Examination of water and wastewater*. (23rd Edition). American Public Health Association.

Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E., & Sanchez, C. (2018). History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater*, 28, 1-30.

Fernandes, A. (2004). Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, 61(3), 287–296.

Frade, T., Gomes, A., Pereira, M. I. da S., Lopes, A., & Ciríaco, L. (2012). Fotoeletrodegradação do corante AO7 utilizando filmes de nanocompósitos de ZnO-TiO₂. *Química Nova*, 35(1), 30–34.

Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1–35.

Gaya, U.I. & Abdullah, A.H. (2008). Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12.

Gloukhovski, R., Freger, V., & Tsur, Y. (2018). Understanding methods of preparation and characterization of pore-filling polymer composites for proton exchange membranes: A beginner's guide. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(4), 455–479.

Goodenough, J. B. (2004). Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*, 67(11), 1915–1993.

- Grabowska, E. (2016). Selected perovskite oxides: Characterization, preparation, and photocatalytic properties—A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 97–126.
- Groß, A. (2018). Computational Modeling of Electrocatalytic Reactions. In K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* (pp. 455–465). Elsevier.
- Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M. A., & Dachraoui, M. (2008). Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere*, 73(5), 678–684.
- Hariganesh, S., Vadivel, S., Maruthamani, D., & Rangabhashiyam, S. (2020). Chapter 12—Disinfection by-products in drinking water: Detection and treatment methods. Em M. N. V. Prasad (Ed.), *Disinfection By-products in Drinking Water* (pp. 279–304). Butterworth-Heinemann.
- He, X., & Zhang, C. (2019). Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis. *Journal of Materials Science*, 54(12), 8831–8851
- Howard, C. J., Lumpkin, G. R., Smith, R. I., & Zhang, Z. (2004). Crystal structures and phase transition in the system SrTiO₃–La₂/3TiO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(8), 2726–2732
- Jamil, T. S., Abbas, H. A., Youssief, A. M., Mansor, E. S., & Hammad, F. F. (2017). The synthesis of nano-sized undoped, Bi doped and Bi, Cu co-doped SrTiO₃ using two sol–gel methods to enhance the photocatalytic performance for the degradation of dibutyl phthalate under visible light. *Comptes Rendus Chimie*, 20(2), 97–106.
- Jin, F.-L., Li, X., & Park, S.-J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1–11.
- Kausar, A. (2019). Poly (methyl methacrylate) nanocomposite reinforced with graphene, graphene oxide, and graphite: A review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(8), 821–842.
- Kubacka, A., Fernández-García, M., & Colón, G. (2011). Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical Reviews*, 112(3), 1555–1614.
- Kusoglu, A., & Weber, A. Z. (2017). New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chemical Reviews*, 117(3), 987–1104.
- Le Bahers, T., & Takanabe, K. (2019). Combined theoretical and experimental characterizations of semiconductors for photoelectrocatalytic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 40, 212–233.

- Lee, M. (2016). *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. Apple Academic Press, Inc.
- Li, C., Soh, K. C. K., & Wu, P. (2004). Formability of ABO₃ perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 372(1–2), 40–48.
- Li, R., & Li, C. (2017). Chapter One—Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts. In C. Song (Ed.), *Advances in Catalysis* (Vol. 60, pp. 1–57). Academic Press.
- Li, Y., Wang, H., Priest, C., Li, S., Xu, P., & Wu, G. (2021). Advanced Electrocatalysis for Energy and Environmental Sustainability via Water and Nitrogen Reactions. *Advanced Materials*, 33(6), 1–37.
- Lin, C. W., & Lu, Y. S. (2013). Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 237, 187–194.
- Malato-Rodríguez, S. (2004). Solar Detoxification and Disinfection. In C. J. Cleveland (Ed.), *Encyclopedia of Energy* (pp. 587–596). Elsevier.
- Malviya, R., Bansa, V., Pal, O.P., & Sharma, P.K. (2010). High performance liquid chromatography: a short review. *Journal of Global Pharma Tecnology* 2(5),22-26.
- Marques, F., Stumbo, A. M., & Canela, M. C. (2017). Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para a geração de hidrogênio através da fotólise da água. *Química Nova* 40(5), 561-571.
- Mauritz, K. A., & Moore, R. B. (2004). State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 104(10), 4535–4586.
- Mekhalif, Z., Delhalle, J., Lang, P., Garnier, F., & Pireaux, J.-J. (1998). Comparative study of the electrodeposition of polybithiophene films on titanium electrodes: Bare and modified with aromatic and aliphatic thiols. *Synthetic Metals*, 96(3), 165–175.
- Milsom, E. V., Novak, J., Green, S. J., Zhang, X., Stott, S. J., Mortimer, R. J., Edler, K., & Marken, F. (2007). Layer-by-layer deposition of open-pore mesoporous TiO₂-Nafion® film electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(8), 1109-1117.
- Hussin, M. H. A., Abdullah W. R. W., Awang M., & Mansor, W. S. W. (2020). Synthesis and Characterization of TiO₂/ZnO-Epoxy Beads and their Performance for the Degradation of Dye. *Universiti Malaysia Terengganu Journal of Undergraduate Research*, 2(2), 9–14.
- Moura, L., & Picão, R. C. (2022). Chapter 23—Removal of antimicrobial resistance determinants from wastewater: A risk perspective on conventional and emerging technologies. In H. Sarma, D.

- Mramba, A. S., Ndibewu, P. P., Sibali, L. L., & Makgopa, K. (2020). A Review on Electrochemical Degradation and Biopolymer Adsorption Treatments for Toxic Compounds in Pharmaceutical Effluents. *Electroanalysis*, *32*(12), 2615–2634.
- Nunes, M. J., Lopes, A., Pacheco, M. J., & Ciriaco, L. (2017). Preparation, characterization and environmental applications of Sr_{1-x}(La,Bi)TiO₃ perovskites immobilized on Ni-foam: Photodegradation of the Acid Orange 7. *Environmental Science and Pollution Research*, *24*(12), 11102–11110.
- Nunes, M. J., Lopes, A., Pacheco, M. J., & Ciriaco, L. (2022). Visible-Light-Driven AO7 Photocatalytic Degradation and Toxicity Removal at Bi-doped SrTiO₃. *Materials*, *15*(7), 1-15.
- Nunes, M. J., Lopes, A., Pacheco, M. J., & Ciriaco, L. (2022). Photocatalysis degradation of the AO7 under visible light with Bi-doped SrTiO₃. In Montagna & Carvalho (Eds), *Textiles, Identity Innovation* (pp. 349-355).
- Nunes, S. C., Fernandes, M., Gonçalves, H.M.R., Serrano, J.L., Almeida P., & Bermudez, V. (2020). Di-urea cross-linked siloxane hybrid materials incorporating oligo(oxypropylene) and oligo(oxyethylene) chains. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *95*, 620-634.
- Okhay, O., Wu, A., Vilarinho, P. M., & Tkach, A. (2010). Dielectric response of polycrystalline Sr_{1-1.5x}BixTiO₃ thin films under direct current bias. *Applied Physics Letters*, *97*(6), 1-4.
- Orimolade, B. O., & Arotiba, O. A. (2020). Bismuth vanadate in photoelectrocatalytic water treatment systems for the degradation of organics: A review on recent trends. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *878*, 114724.
- Ounas, O., El Foulani, A. A., Lekhlif, B., & Jamal-Eddine, J. (2020). Immobilization of TiO₂ into a poly methyl methacrylate (PMMA) as hybrid film for photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Today: Proceedings*, *22*, 35–40.
- Pan, L., Mei, H., Zhu, G., Li, S., Xie, X., Gong, S., Liu, H., Jin, Z., Gao, J., Cheng, L., & Zhang, L. (2022). Bi selectively doped SrTiO_{3-x} nanosheets enhance photocatalytic CO₂ reduction under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, *611*, 137–148.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2013). *Introduction to Spectroscopy* (5th Edition). Cengage Learning.
- Pham, H.Q. and Marks, M.J. (2005). Epoxy Resins. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.).
- Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, *101*(7), 1981–2018.

Perera, H. J. (2020). Removal of Acid Orange 7 Dye from Wastewater: Review. *Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)*, 1–6.

Rao, Y., Zhang, Y., Fan, J., Wei, G., Wang, D., Han, F., Huang, Y., & Croué, J.-P. (2022). Enhanced peroxymonosulfate activation by Cu-doped LaFeO₃ with rich oxygen vacancies: Compound-specific mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 435, 1-14.

Rodrigues, A. S., Ciríaco, L., Pacheco, M. J., Fernandes, A., Mogo, S., & Lopes, A. (2021). Sunlight-Driven AO7 Degradation with Perovskites (La,Ba)(Fe,Ti)O₃ as Heterogeneous Photocatalysts. *Nanomaterials*, 11(11), 1-13.

Rodrigues, A. S. F. (2021). Síntese, caracterização e aplicações ambientais de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite (La,Ba)(Fe,Ti)O₃. Tese de Doutorado, Universidade da Beira Interior (UBI), Covilhã.

Rodrigues, A. S., Jorge, M. E. M., Ciríaco, L., Pacheco, M. J., & Lopes, A. (2020). Perovskites (La,Ba)(Fe,Ti)O₃: AO7 photocatalysis under visible light. *Reviews on advanced materials science*, 59(1), 151–159.

Roduner, E. (2018). Selected fundamentals of catalysis and electrocatalysis in energy conversion reactions—A tutorial. *Catalysis Today*, 309, 263–268.

Romero-Arcos, M., Garnica-Romo, Ma., & Martínez-Flores, H. (2016). Electrochemical Study and Characterization of an Amperometric Biosensor Based on the Immobilization of Laccase in a Nanostructure of TiO₂ Synthesized by the Sol-Gel Method. *Materials*, 9(7), 1-12.

Sanchez, C., Shea, K. J., & Kitagawa, S. (2011). Recent progress in hybrid materials science. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 471.

Shameer, P. M., & Nishath, P. M. (2019). Chapter 8—Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization. In A. K. Azad & M. Rasul (Eds.), *Advanced Biofuels* (pp. 181–213). Woodhead Publishing.

Sonawane, R. S., Hegde, S. G., & Dongare, M. K. (2003). Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics*, 77(3), 744–750.

Schmicker, E.S.W. (2011). *Catalysis in Electrochemistry*. A. John Wiley & Sons.

Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P., & Sankaranarayanan, A. R. (2017). Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 200, 60–78.

- Stylidi, M., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2003). Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40(4), 271-286.
- Stylidi, M., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2004). Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(3), 189–201.
- Terzi, F., & Dossi, N. (2015). Ti as an electrode material. How to make the future better than the present. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(24), 7257–7261.
- Titus, D., Samuel, E. J. J., & Roopan, S. M. (2019). Chapter 12—Nanoparticle characterization techniques. In A. K. Shukla & S. Iravani (Eds.), *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 303–319). Elsevier.
- Tonda, S., Kumar, S., Anjaneyulu, O., & Shanker, V. (2014). Synthesis of Cr and La-codoped SrTiO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic performance under sunlight irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(43), 23819–23828.
- Vild, A., Teixeira, S., Kühn, K., Cuniberti, G., & Sencadas, V. (2016). Orthogonal experimental design of titanium dioxide–Poly (methyl methacrylate) electrospun nanocomposite membranes for photocatalytic applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3151–3158.
- Wang, J., Yin, S., Komatsu, M., & Sato, T. (2005). Lanthanum and nitrogen co-doped SrTiO₃ powders as visible light sensitive photocatalyst. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(13), 3207–3212.
- West, A. R. (2014). *Basic Solid State Chemistry and its applications* (2nd Edition). Chichester, John Wiley & sons.
- Wu, S., & Hu, Y. H. (2021). A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 409, 1-18.
- Yang, X., & Wang, D. (2018). Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Applied Energy Materials*, 1(12), 6657–6693.
- Yang, Y., Sun, Y., & Jiang, Y. (2006). Structure and photocatalytic property of perovskite and perovskite-related compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2–3), 234–239.
- Zhang, C., Jia, Y., Jing, Y., & Yao, Y. (2015). New insights into assessing the favorable co-doping dopants with various co-doped cases for the band gap engineering of SrTiO₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 1343–1351.

Zhang, X., Wang, Y., Li, G., & Qu, J. (2006). Oxidative decomposition of azo dye C.I. Acid Orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3), 183-189.

Zhao, X., Zhang, Z., Pang, J., & Su, L. (2022). Study on the preparation of epoxy resin materials from nano-lignin polyols. *Industrial Crops and Products*, 185, 1-13.

Zhou, B., & Chen, W. (2014). Preparation and Catalytic Activity of Carbon Nanofibers Anchored Metallophthalocyanine in Decomposing Acid Orange 7. *Materials*, 7(2), 1370-1383.

Zhu, J., Li, H., Zhong, L., Xiao, P., Xu, X., Yang, X., Zhao, Z., & Li, J. (2014). Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catalysis*, 4(9), 2917-2940.

Zinola, C. F., Martins, M. E., Tejera, E. P., & Neves, N. P. (2012). Electrocatalysis: Fundamentals and Applications. *International Journal of Electrochemistry*, 2012, 1-2.

Apêndice 1

Descrição dos reagentes

Todos os reagentes utilizados na realização deste trabalho, apresentam-se descritos na tabela A1.1, onde se encontra o grau de pureza, fórmula química, marca e utilização do mesmo.

Tabela A1.1. Descrição dos reagentes utilizados nos diferentes métodos na realização deste trabalho.

Nome do reagente	Fórmula Molecular	Grau de pureza	Marca	Utilização
Acetona	CH ₃ COCH ₃		LABCHEM	IP
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	≥ 99,9 %	Honeywell	HPLC
Ácido clorídrico	HCl	37 %	Analar	TP
Carbonato de estrôncio	SrCO ₃	≥ 99,9 %	Merck	MC
Dihidrogenofosfato de potássio	KH ₂ PO ₄	HPLC grau	Fisher scientific	HPLC
Dióxido de titânio	TiO ₂	≥ 99,5 %	Aldrich	MC
Endurecedor da resina			BUEHLER	IP
Etanol	C ₂ H ₆ O	99,8 %; 70%	Merck; Mauel Vieira & Ca ^a (Irmão) Sucrs,Lda	IP/TP
Folha de titânio	Ti	97 %	Sigma-Aldrich	IP/ED
Hidrogenofosfato de potássio	K ₂ HPO ₄		Analar	HPLC
3-isocianatopropiltriétoxissilano	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si (CH ₂) ₃ NCO	> 95 %	Aldrich	IP
Nafion	(C ₇ HF ₁₃ O ₅ S.C ₂ F ₄) _x	5 wt %	Sigma-Aldrich	IP
Óxido de bismuto (III)	Bi ₂ O ₃	99,9 %	Aldrich	MC
Poli (metilmetacrilato de metilo)	[CH ₂ C(CH ₃) (CO ₂ CH ₃)] _n		Sigma-Aldrich	IP
Poli (propilenoglicol)-bis (2-aminopropil éter)	CH ₃ CH(NH ₂) CH ₂ [OCH ₂ CH(CH ₃)] _n NH ₂		Aldrich	IP
Resina epóxida			BUEHLER	IP
Sal de sódio Orange II	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	85 %	Sigma	ES
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	99,7 %	José Manuel Gomes Dos Santos, LDA	ED
Tetrahidrofureno	C ₄ H ₈ O	99,9 %	Riedel-de Haën	IF

ED – Ensaio de degradação; ES – Efluente simulado; IF – Imobilização dos pós; MC – Método cerâmico; TP – Tratamento da placa de Ti.

Apêndice 2

Resultados das indexações das riscas dos difratogramas de raios-X das amostras

Com base na síntese de cada amostra, a determinação dos parâmetros de malha foi realizada através da indexação dos valores de 2θ dos picos de difração experimentais, obtidos para cada composto, recorrendo a um programa de indexação e refinamento, UnitCell (1997), descrito nas tabelas A2.1 e A2.2.

Tabela A2.1. Resultados da indexação das riscas do difratograma da primeira síntese da amostra $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ com base numa malha cúbica.

(h k l)	$2\theta(\text{obs})/^\circ$	$2\theta(\text{cal})/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs})/\%$
(1 1 0)	32,2	32,3	-0,164	100,0
(1 1 1)	39,8	39,9	-0,102	22,9
(2 0 0)	46,2	46,3	-0,0990	37,9
(2 0 1)	52,2	52,2	-0,0550	4,90
(2 1 1)	57,6	57,6	-0,0290	27,3
(2 2 0)	67,6	67,6	-0,0330	14,7
(3 0 0)	72,4	72,3	-0,0060	3,20
(3 1 0)	77,0	76,9	0,0420	9,10
(3 1 1)	81,6	81,5	0,125	4,10
(2 2 2)	86,0	85,9	0,0600	4,20

Tabela A2.2. Resultados da indexação das riscas do difratograma da segunda síntese da amostra $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ com base numa malha cúbica.

(h k l)	$2\theta(\text{obs})/^\circ$	$2\theta(\text{cal})/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs})/\%$
(1 1 0)	32,0	32,3	-0,256	100,0
(1 1 1)	39,6	39,8	-0,193	23,6
(2 0 0)	46,2	46,3	-0,187	38,3
(2 0 1)	52,1	52,2	-0,0920	7,20
(2 1 1)	57,6	57,6	-0,0640	27,3
(2 2 0)	67,6	67,6	-0,0660	16,1
(3 0 0)	72,4	72,3	0,0630	4,80
(3 1 0)	77,0	76,9	0,1130	8,80
(3 1 1)	81,5	81,4	0,0470	6,10
(2 2 2)	86,1	85,9	0,185	5,30

Apêndice 3

FT-IR dos filmes híbridos

Os resultados da análise das amostras por espectroscopia de infravermelhos de transformada de Fourier durante a monitorização das reações do híbrido, estão apresentados nas figuras A3.1, A3.2, A3.3 e A3.4.

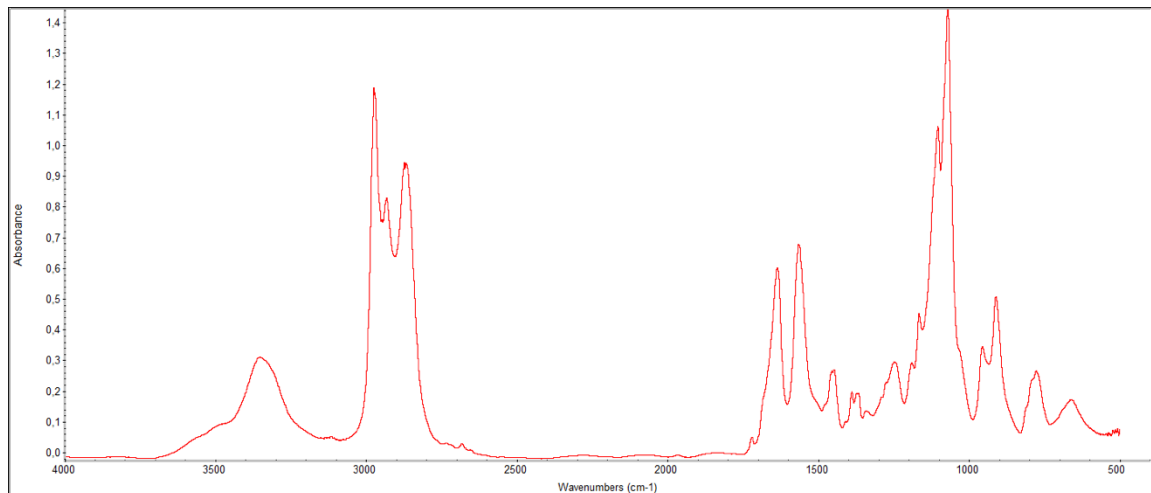


Figura A3.1. Espectro FT-IR do filme P7X5.

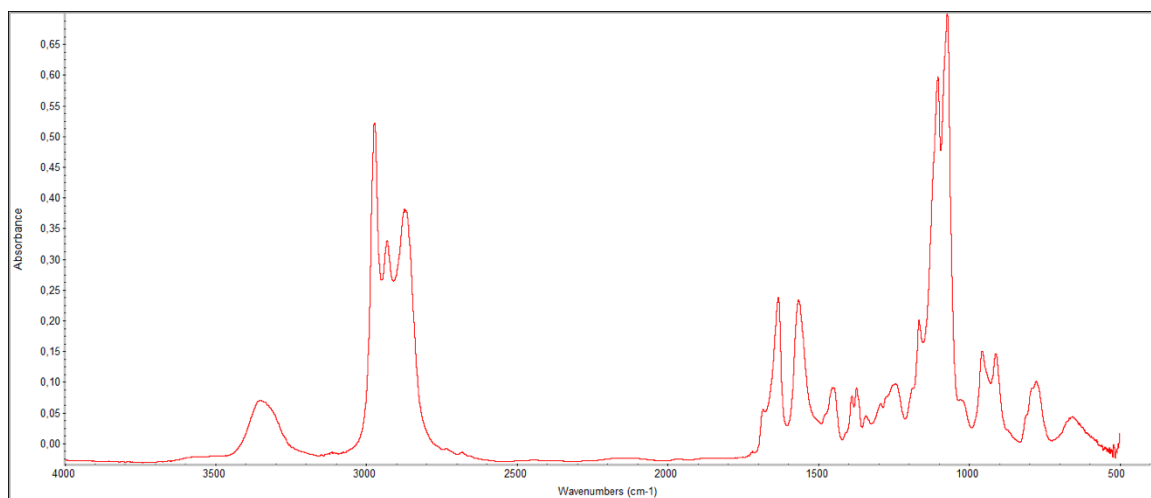


Figura A3.2. Espectro FT-IR do filme PLA2.

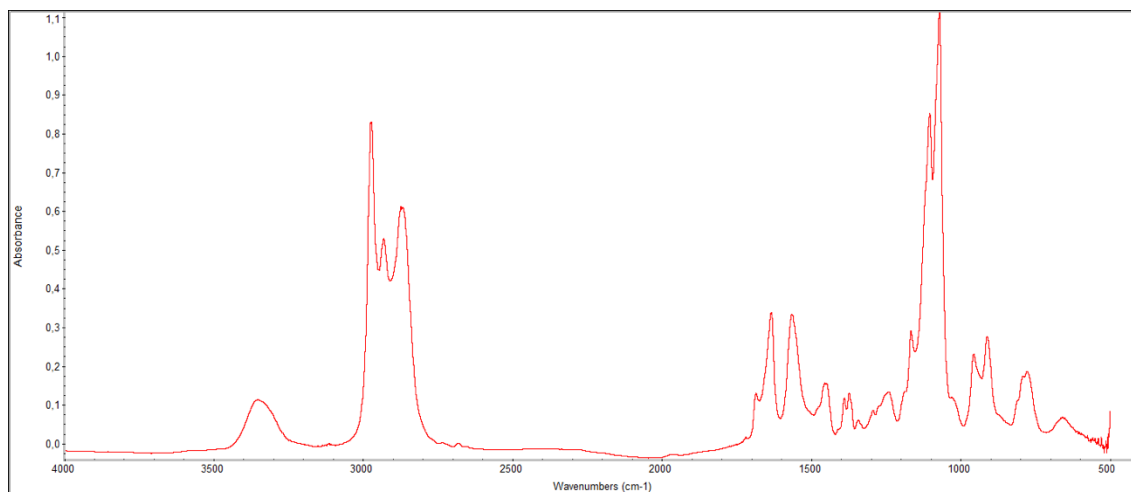


Figura A3.3. Espectro FT-IR do filme PLA3.

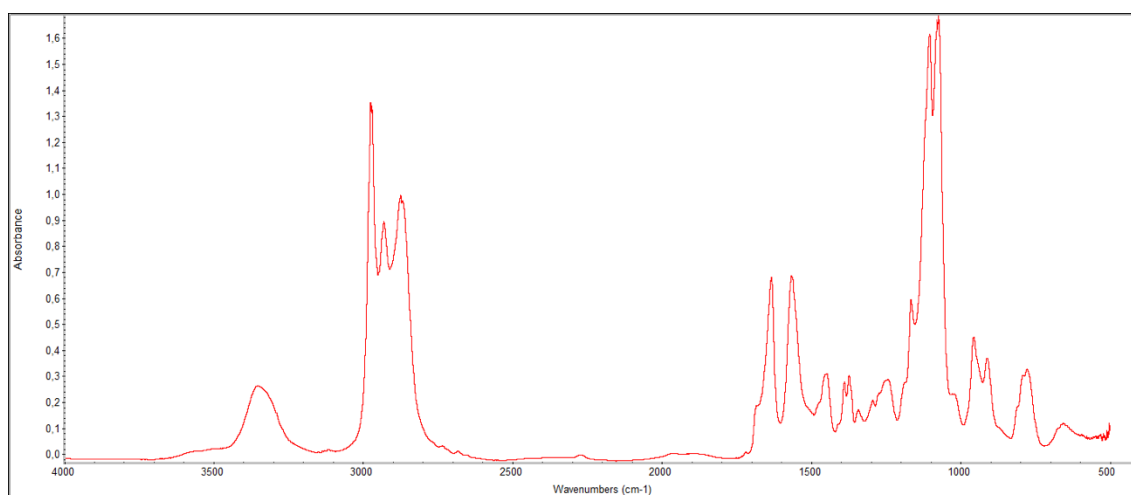


Figura A3.4. Espectro FT-IR do filme PLA5.

Apêndice 4

Análise do TOC, TC e IC do filme 6 de PMMA

Os resultados da análise referentes as lavagens sucessivas do filme 6, relativamente ao TOC, TC e IC no escuro e nos ensaios de fotólise sob ação da radiação visível, estão detalhados na tabela A4.1.

Tabela A4.1. Lavagens do filme 6 e os respetivos valores de cada parâmetro.

Lavagem - 1			
Parâmetros	Leituras da H₂O	(no escuro) – 18 h Filme 6	Fotólise (6 h)
TOC /mg L⁻¹	0,7206	16,70	11,11
TC /mg L⁻¹	0,8994	16,96	11,28
IC /mg L⁻¹	0,1787	0,2633	0,1743
Lavagem - 2			
Parâmetros	Leituras da H₂O	(no escuro) - 18h Filme 6	Fotólise (6 h)
TOC /mg L⁻¹	0,6287	3,030	2,458
TC /mg L⁻¹	0,8461	3,238	2,621
IC /mg L⁻¹	0,2175	0,2077	0,1634
Lavagem - 3			
Parâmetros	Leituras da H₂O	(no escuro) – 18 h Filme 6	Fotólise (6 h)
TOC /mg L⁻¹	0,1674	2,227	1,990
TC /mg L⁻¹	0,4657	2,451	2,239
IC /mg L⁻¹	0,2983	0,2243	0,2493
Lavagem - 4			
Parâmetros	Leituras da H₂O	(no escuro) – 18 h Filme 6	Fotólise (6 h)
TOC /mg L⁻¹	0,8495	1,841	2,136
TC /mg L⁻¹	1,105	2,065	2,325
IC /mg L⁻¹	0,2559	0,2238	0,1893

Apêndice 5

Resultados HPLC

Os limites de detecção e de quantificação dos metabolitos, de acordo com a área e de acordo com a concentração foram calculados através das retas de calibração, descritos na tabela A5.1.

Tabela A5.1. Limites de detecção e de quantificação de acordo com a área dos picos e com a concentração dos metabolitos em mg L⁻¹.

Metabolitos	b	Sy/x	Área LD	Área LQ	Concentração LD/mg L ⁻¹	Concentração LQ/mg L ⁻¹
AO7	118516	45947	269684	577992	1,28	3,87
AN	11827	490,73	13441	16734	0,137	0,415
BQ	205875	1001,5	209170	215891	0,0160	0,0486
HQ	47704	540,18	49481	53106	0,0372	0,113
AS	189671	225,12	190412	191922	0,0039	0,0119

Os resultados relativamente ao pH, condutividade e voltagem dos ensaios com suporte de Ti com ou sem filme NA e /ou NA+P, estão descritos nas tabelas A5.2.1 a A5.2.5.

Tabela A5.2.1. Dados obtidos ao longo do ensaio com o fotoânodo de Ti.

Ti					
Parâmetro		Voltagem /V	Condutividade /mS cm ⁻¹	pH	Temperatura /°C
Valor inicial		4,6	6,3	5,6	15
	Fotocatálise Visível	-	-	5,6	42
	Fotocatálise UV	-	-	5,4	28
Valor final	Eletrocatalise	18	6,4	6,3	15
	Fotoeletrocatalise Visível	14,3	6,9	9,2	40
	Fotoeletrocatalise UV	25	6,5	6,0	28

Tabela A5.2.2. Dados obtidos ao longo do ensaio com o fotoânodo de Ti/NA.

Ti/NA				
Parâmetro	Voltagem /V	Condutividade /mS cm ⁻¹	pH	Temperatura /°C
Valor inicial	5,0	6,3	5,5	18
Fotocatálise Visível	-	-	4,7	42
Fotocatálise UV	-	-	3,7	31
Valor final				
Eletrocatalise	18	6,4	6,1	18
Fotoeletrocatalise Visível	21	6,9	8,9	41
Fotoeletrocatalise UV	15	6,6	6,0	29

Tabela A5.2.3. Dados obtidos ao longo do ensaio com o fotoânodo de Ti/NA/P.

Ti/NA/P				
Parâmetro	Voltagem /V	Condutividade /mS cm ⁻¹	pH	Temperatura /°C
Valor inicial	6,4	6,3	5,7	18
Fotocatálise Visível	-	-	5,1	41
Fotocatálise UV	-	-	5,1	32
Valor final				
Eletrocatalise	18	6,4	9,1	18
Fotoeletrocatalise Visível	12	7,2	8,4	40
Fotoeletrocatalise UV	20	6,7	9,2	31

Tabela A5.2.4. Dados obtidos ao longo do ensaio com o fotoânodo de NA/Ti/NA.

NA/Ti/NA				
Parâmetro	Voltagem /V	Condutividade /mS cm ⁻¹	pH	Temperatura /°C
Valor inicial	4,5	6,3	5,6	21
Fotocatálise Visível	-	-	5,4	44
Fotocatálise UV	-	-	5,1	32
Valor final				
Eletrocatalise	16	6,4	3,6	21
Fotoeletrocatalise Visível	15	6,9	7,1	45
Fotoeletrocatalise UV	22	6,5	6,3	32

Tabela A5.2.5. Dados obtidos ao longo do ensaio com o fotoânodo de P/NA/Ti/NA/P.

P/NA/Ti/NA/P				
Parâmetro	Voltagem /V	Condutividade /mS cm ⁻¹	pH	Temperatura /°C
Valor inicial	5,3	6,3	5,5	21
Fotocatálise Visível	-	-	5,4	45
Fotocatálise UV	-	-	4,8	31
Valor final				
Eletrocatalise	19	6,3	3,8	21
Fotoeletrocatalise Visível	24	6,8	6,4	43
Fotoeletrocatalise UV	17	6,5	4,8	32

Anexo 1

Ficheiro JCPDS

