

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Eduardo Joaquim Nadais de Pinho

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO FOTOSSENSITIZADA
EM MEIO HETEROGÊNIO E A SUA APLICAÇÃO
EM EFLUENTES VINÍCOLAS
ESTÁGIO NA ADVENTECH ®, LDA**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, Ramo de
Processo, Ambiente e Energia orientada pelo Professor Doutor Rui Carlos
Cardoso Martins e co-orientada pelo Engenheiro Sérgio Manuel Castro Silva com
a colaboração da Doutora Anabela Gonçalves Nogueira, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.**

Outubro de 2021

Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Estudo da Oxidação Fotossensibilizada em Meio Heterogéneo e a sua Aplicação em Efluentes Vinícolas Estágio na Adventech ®, LDA

Eduardo Joaquim Nadais de Pinho

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, Ramo de Processo, Ambiente e Energia orientada pelo Professor Doutor Rui Carlos Cardoso Martins e co-orientada pelo Engenheiro Sérgio Manuel Castro Silva com a colaboração da Doutora Anabela Gonçalves Nogueira, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Aos meus pais.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Projeto “SAFE” - Recuperação de água em adegas usando oxidação fotocatalítica (POCI-01-0247-FEDER-039708), financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e o Programa Operacional Competitividade e Internacionalização.

Agradecimentos

Nesta que é, para todos os efeitos, a reta final da minha formação como engenheiro químico, confesso-me nostálgico. Recordo-me ternamente da primeira vez que entrei no DEQ, casa que me recebeu de braços abertos, e pela qual sinto tanta gratidão. Nela conheci docentes e colegas aos quais devo um agradecimento pelas lições, companhia e sabedoria que me passaram. Do corpo docente destaco o Doutor Rui Martins e a Doutora Paula Ferreira pela orientação e infindável apoio que me prestaram ao longo destes últimos meses. À Engenheira Patrícia Reis, pela enorme ajuda que me conferiu durante a elaboração da presente dissertação, deixo também o meu agradecimento.

Agradeço também aos Engenheiros Sérgio Silva e Paulo Garção que me agraciaram com a oportunidade de trabalhar na Adventech no âmbito do projeto SAFE. À Doutora Anabela Nogueira e à Engenheira Inês Inocêncio, que me acompanharam de perto nestes últimos meses, tendo sido uma ajuda ativa na parte prática e na parte escrita da minha dissertação, deixo um sentido obrigado. Convosco aprendi pensamento crítico, organização e a nobre arte de improvisar um filtro onde quer que este seja necessário. Ao Engenheiro Nuno, Engenheiro Guilherme e Hugo, que formam o restante corpo da Adventech, deixo um agradecimento pela companhia, incentivo e ocasional almoço, que com certeza retribuirei.

Ao Diretor Pedro Martins, à Dona Leopoldina, e à restante docência da Escola Secundária de Vale de Cambra, que me autorizaram a utilizar as suas instalações sempre que precisei, deixo também o meu agradecimento. Foi um gosto voltar a trabalhar aí.

Ao Aragão e ao JB, com quem partilhei casa durante a vasta maioria da minha estadia em Coimbra, deixo o meu sincero obrigado. Raros foram os momentos aborrecidos.

Ao Roseiro e ao Simões, companheiros de estudo, que tornaram as épocas de exames toleráveis e, ocasionalmente, divertidas, deixo também um agradecimento. Passei, convosco, mais tempo em eletro do que no DEQ.

Ao Tocha, Bruno e Chico, que me introduziram nos Carpatchos, deixo a minha gratidão. Aos restantes membros do 31, que aturei com tanto gosto, e ao NEDEQ/AAC, que enriqueceu tanto a minha vida académica, deixo um obrigado.

Ao Cleto, Cátia, Francisca, Francisco, Xaninho, Sérgio, Paz e Terras, amigos de longa data, pelo apoio, incentivo, companhia e confiança deixo-vos a minha gratidão. Espero fazer por vocês aquilo que vocês fizeram por mim.

Aos membros da minha querida família, por quem faço, semanalmente, centenas de quilómetros com todo o gosto: Avô Joaquim, Avó Emília, Guilherme, Salinho, Bino, Tita, Simão e Rita. Obrigado por tudo.

À minha avó Hermínia, pelo carinho interminável, e pelos inúmeros tupperwares, deixo o meu mais sincero agradecimento.

À Manhinha, e ao avô Herculano, que levo sempre comigo, deixo também o meu agradecimento.

Finalmente, aos meus pais, a quem dedico esta tese. Agradeço-vos do fundo do meu coração pelo esforço colossal que fizeram, fazem e continuarão com certeza a fazer pela minha educação e pelo meu bem-estar. Orgulho-me de ser vosso.

Nomenclatura

Ag₂SO₄ Sulfato de Prata

AlOPc Ftalocianina Octacarboxilada de Alumínio

AlPc Ftalocianina de Alumínio

AlPcS₄ Ftalocianina Tetrasulfonada de Alumínio

AM Azul de Metileno

ANT-COOH Ácido Carboxílico-2-Antraquinona

BFA Bisfenol A

BFF Bisfenol F

BFS Bisfenol S

BOD *Biochemical Oxygen Demand*

CaCl₂ Cloreto de Cálcio

CBO Carência Bioquímica de Oxigénio

CDE Compostos Desreguladores Endócrinos

COD *Chemical Oxygen Demand*

CQO Carência Química de Oxigénio

CuPc Ftalocianina de Cobre

DBTP-COOH Derivado de Cianoantraceno

EAG Equivalentes de Ácido Gálico

ERO Espécies Reativas de Oxigénio

ETARI Estações de Tratamento de Águas Residuais Industriais

FDA *Food and Drug Administration*

FeCl₃ Cloreto de Ferro (III)

FEDER Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional

FePc Ftalocianina de Ferro

FS	Fotossensibilizador
FS	Fotossensibilizador
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
H₂TF₅PP	5,10,15,20- Tetraquis(pentafluorofenil)Porfirina
Hg₂SO₄	Sulfato de Mercúrio
ISC	Inter System Crossing
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K₂Cr₂O₇	Dicromato de Potássio
KH₂PO₄	Fosfato de Potássio
MgSO₄	Sulfato de Magnésio
NU	Nações Unidas
OF	Oxidação Fotossensibilizada
OIV	Organização Internacional da Vinha e do Vinho
PAO	Processos Avançados de Oxidação
PAOF	Processos Avançados de Oxidação Fotoquímicos
RB	Rosa Bengala
SBR	<i>Sequential Batch Reactor</i>
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
SF	Sólidos Fixos
SSF	Sólidos Suspenso Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
TPh	<i>Total Phenolic Content</i> , ou Conteúdo Fenólico Total
TPPS₄	Tetra-Sulfanatorfirina
UV	Ultra-Violeta
VLE	Valores Limites de Emissão
ZnOPc	Ftalocianina Octacarboxilada de Zinco

ZnPcS₄ Ftalocianina Tetrasulfonada de Zinco

Abreviaturas

E1 Efluente 1

E2 Efluente 2

E3 Efluente 3

Resumo

Face ao contínuo crescimento populacional observado à escala global, torna-se necessário adoptar medidas que preservem recursos finitos, como a água. A água é um recurso essencial e insubstituível. É utilizada frequentemente no setor agrícola, industrial e é também imprescindível para o metabolismo animal e vegetal. Assim, atendendo ao conceito da economia circular, na tentativa de propagar práticas sustentáveis, desenvolveu-se o conceito do fecho de ciclo de águas. Este conceito propõe reutilizações cíclicas de água dentro de uma qualquer indústria, maximizando o seu valor e tempo de vida. No contexto nacional, um dos setores onde existe a maior necessidade da aplicação deste conceito é o setor vinícola, dada a sua dimensão e relevância.

Para que a água possa ser reutilizada tem que preencher pré-requisitos e respeitar certos parâmetros. No âmbito de atingir a depuração necessária são várias as técnicas que podem ser utilizadas, contudo, os efluentes provenientes do setor vinícola apresentam 2 grandes desafios, que são o seu volume, e o tipo de contaminantes que contêm. Uma das técnicas que poderá solucionar estes problemas é a oxidação fotossensibilizada.

A oxidação fotossensibilizada é um processo avançado de oxidação capaz de degradar substâncias biorefratárias, que são substâncias que não se degradam por técnicas já aplicadas no tratamento convencional de efluentes, tipicamente encontradas em efluentes de saída provenientes da indústria vinícola. Assim, durante a presente dissertação foi investigada a fotossensibilização oxidativa em efluentes vinícolas, utilizando ftalocianina tetrasulfonada de zinco, $ZnPcS_4$, imobilizada em 3 suportes: sílica, quitosano e esponjina. Durante os ensaios foram variados 2 parâmetros: a massa de fotocatalisadores e o pH da mistura reacional. Em condições ótimas foi possível remover 90% do TPh presente no efluente. Em termos de CQO, os melhores ensaios apresentaram uma degradação de 20%.

Os melhores resultados foram observados com o pH na gama alcalina, contudo, isto representa uma maior degradação dos fotocatalisadores. A variação da massa não apresentou diferenças significativas, apesar de ser um parâmetro merecedor de estudos futuros.

Dos 3 suportes estudados o quitosano mostrou ser o melhor, devido à sua capacidade de adsorção de fotossensibilizador, ao seu comportamento hidrodinâmico e aos seus custos associados.

Palavras Chave: Oxidação Fotossensibilizada, Fotossensibilizador, Quitosano, Sílica, Esponjina, Setor Vinícola.

Abstract

Given the population growth observed worldwide, it becomes necessary to adopt measures that preserve finite resources, such as water. Water is an essential and irreplaceable resource. It is frequently used the industry, agriculture, and it is mandatory for both animal and plant metabolism. Thus, given the concept of circular economy, in an attempt to propagate sustainable practice, the concept of water cycle closure was developed. This concept proposes cyclic reuse of water inside the industry, maximizing its value and lifetime. In the national context, one of the sectors where the application of this method would prove most beneficial, is the wine making sector, given its dimension and relevance.

For the reutilization of water to be possible, it needs to fill prerequisites and respect parameters. In order to attain the necessary depuration for the reutilization to be possible, there is a wide range of techniques that can be used, however, wastewater from the wine making industry represents 2 challenges: its volume, and the type of contaminants that it contains. One of the techniques that might be capable of dealing with both of those problems is photosensitized oxidation.

Photosensitized oxidation is an advanced oxidation process capable of degrading biorefractory substances, which are substances that are not degraded by techniques already applied in conventional wastewater treatment, typically found in wastewater from the wine making industry. With that in mind, photosensitized oxidation of wine making wastewater was studied during the present dissertation, using zinc phthalocyanine tetrasulfonic acid, $ZnPcS_4$, immobilized in 3 materials: chitosan, silica and chitosan. During the tests the impact of two parameters was studied: the mass of photocatalysts, and the pH of the reactional mix. In optimal conditions it was possible to remove 90% of the TPh contained in the wastewater. In terms of COD, the best results show a degradation of 20%. The best results were observed when the pH was alkaline, however, this parameter causes a stronger degradation of the photocatalysts. Mass variation didn't cause significant difference in the results, but it deserves further studies.

Of the 3 materials studied, chitosan was the best, because of its photosensitizer adsorption capacity, hidrodinamic behaviour and its low associated costs.

Keywords: Photosensitized Oxidation, Photosensitizer, Chitosan, Silica, Spongin, Wine Making Sector.

Conteúdo

Resumo	v
Abstract	vi
1 Contextualização da Dissertação	1
1.1 Adventech®- <i>Advanced Environmental Technologies</i> , LDA	1
1.2 Organização da Tese	1
2 Introdução	3
2.1 Água	3
2.2 Tratamento de Efluentes	4
2.3 Indústria Vinícola	6
3 Revisão Bibliográfica	8
3.1 Processos avançados de oxidação	8
3.2 Oxidação Fotossensitizada	10
3.2.1 Oxidação Fotossensitizada em meio homogéneo	12
3.2.2 Oxidação Fotossensitizada em meio heterogéneo	14
4 Parâmetros e Métodos Analíticos	23
4.1 Carência Química de Oxigénio	23
4.2 Carência Bioquímica de Oxigénio	24
4.3 Conteúdo Fenólico	25
4.4 Conteúdo Sólido	26
4.5 pH	28
4.6 Concentração de Fotossensitizador	29
5 Estudo da oxidação fotossensitizada em meio heterogéneo	31
5.1 Planificação experimental	31
5.2 Procedimento experimental	32
5.2.1 Oxidação Fotossensitizada	32
5.2.2 Fotólise	33
5.2.3 Teste de adsorção	33
5.3 Efluentes utilizados	33
5.4 Fotossensitizadores utilizados	34
5.5 Preparação de fotocatalisadores	34
5.5.1 Sílica	35
5.5.2 Quitosano	36
5.5.3 Espongina	37
6 Análise de resultados	38
6.1 Produção de Fotocatalisadores	38

6.1.1	Fotocatalisadores à base de Sílica	38
6.1.2	Fotocatalisadores à base de Quitosano	42
6.1.3	Fotocatalisadores à base de Espongina	45
6.2	Fotólise	49
6.3	Adsorção dos Suportes	51
6.4	Oxidação Fotossensitizada aplicando os fotocatalisadores produzidos	54
6.4.1	Fotocatalisadores à base de sílica	54
6.4.2	Fotocatalisadores à base de quitosano	57
6.4.3	Fotocatalisadores à base de espongina	63
7	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	65

Lista de Tabelas

2.1	Valores Limites de Emissão, VLE, na descarga hídrica de águas residuais, presentes no anexo XVIII do Decreto-Lei 236/98.	5
2.2	Normas de qualidade das águas para reutilização em irrigação, anexadas ao Decreto-Lei 119/2019.	5
3.1	Resumo de artigos científicos referentes a PAO tradicionais e às suas técnicas adjacentes no tratamento de compostos fenólicos.	9
3.2	Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensibilizada em meio homogêneo.	14
3.3	Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensibilizada com suportes de quitosano.	16
3.4	Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensibilizada com suportes de esponjina.	18
3.5	Resumo de artigos científicos referentes à degradação de poluentes com compostos imobilizados em suportes de esponjina.	18
3.6	Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensibilizada com suportes de sílica.	20
3.7	Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensibilizada com suportes de diversos materiais.	22
4.1	Resumo das características dos kits de CQO <i>HANNA Instruments</i>	23
5.1	Caracterização dos efluentes utilizados ao longo da presente dissertação.	34
6.1	Resumo da análise BET dos suportes e fotocatalisadores de sílica.	42
6.2	Resumo dos parâmetros das imobilizações nos suportes à base de quitosano.	43
6.3	Resumo da análise BET dos suportes e fotocatalisadores de quitosano.	45
6.4	Resumo dos parâmetros das imobilizações nos suportes à base de esponjina.	46
6.5	Resumo da análise BET dos suportes e fotocatalisadores de esponjina (ESP_A).	49
6.6	Resumo dos parâmetros das reações de fotólise.	50
6.7	Resumo dos parâmetros das reações de absorção.	51
6.8	Resumo dos parâmetros das reações de oxidação fotossensibilizada com fotocatalisadores à base de sílica.	54
6.9	Resumo dos parâmetros das reações de oxidação fotossensibilizada com fotocatalisadores à base de quitosano.	58
6.10	Resultados dos testes de absorvância aplicados às amostras do ensaio F4.	61
6.11	Resumo dos parâmetros das reações de oxidação fotossensibilizada com fotocatalisadores à base de esponjina.	63

Lista de Figuras

3.1	Diagrama de Jablonski, adaptado de [48]	10
4.1	Equipamento utilizado durante os testes de CQO.	24
4.2	Imagens relativas ao estudo do conteúdo fenólico.	26
4.3	Diferentes categorias de sólidos, adaptado de [21].	27
4.4	Estufa <i>Binder E 28</i> .	27
4.5	Mufla <i>P-SELECTA SELECT-HORN</i> .	28
4.6	Sonda de pH <i>HANNA HI 4522</i> .	29
4.7	Reta de calibração para o fotossensibilizador $ZnPcS_4$ no espectrofotômetro SP2100-UV.	30
5.1	Imagens relativas à descrição do procedimento experimental.	32
5.2	Configuração utilizada para os ensaios de adsorção realizados durante a presente dissertação	33
5.3	Estrutura química da $ZnPcS_4$, retirada de [60]	34
6.1	Figuras referentes à produção de fotocatalisadores de sílica.	39
6.2	Resultados referentes à técnica SEM aplicada em sílica, com ampliação 50x.	40
6.3	Resultados referentes à técnica SEM aplicada em sílica, com ampliação 5000x.	40
6.4	Resultados referentes à técnica SEM aplicada em sílica, com ampliação 1000x.	41
6.5	Resultados da técnica FTIR aplicada à sílica.	41
6.6	Resultados da técnica XRD aplicada à sílica.	42
6.7	Figuras referentes à produção de fotocatalisadores de quitosano.	43
6.8	Resultados da técnica FTIR aplicada ao quitosano.	44
6.9	Resultados da técnica XRD aplicada ao quitosano.	45
6.10	Suporte de esponjina pós imobilização com devida agitação (ESP_A.)	46
6.11	Suportes de esponjina pré (esquerda) e pós (direita) imobilização (ESP_B).	46
6.12	Figuras referentes à produção de fotocatalisadores à base de esponjina (ESP_C).	47
6.13	Resultados referentes à técnica SEM aplicada em esponjina (ESP_A), com ampliação 50x.	47
6.14	Resultados referentes à técnica SEM aplicada em esponjina (ESP_A), com ampliação 500x.	48
6.15	Resultados da técnica FTIR aplicada à esponjina (ESP_A).	48
6.16	Resultados da técnica XRD aplicada à esponjina (ESP_A).	49
6.17	Resultados relativos à fotólise do E1 (a) e do E2 (b).	50
6.18	Resultados relativos à fotólise do E3 (Ensaio C1)	51
6.19	Resultados referentes aos Ensaios A2 e C2	52
6.20	Resultados relativos à reutilização dos suportes de quitosano (B2_A).	52
6.21	Resultados relativos à segunda reutilização dos suportes de quitosano (B2_B).	53
6.22	Resultados relativos ao teste de adsorção com suportes de quitosano devidamente neutralizados (B2_C).	54

6.23	Resultados relativos ao Ensaio A3, utilizando fotocatalisadores à base de sílica.	55
6.24	Resultados relativos ao ensaio B3, utilizando fotocatalisadores à base de sílica.	55
6.25	Resultados relativos ao ensaio C3, utilizando fotocatalisadores à base de sílica.	56
6.26	Demonstração dos leitos pré (A) e pós reação (B).	57
6.27	Resultados relativos ao ensaio B4, utilizando fotocatalisadores à base de quitosano.	58
6.28	Resultados relativos ao ensaio C4, utilizando fotocatalisadores à base de quitosano.	59
6.29	Resultados relativos ao ensaio D4, utilizando fotocatalisadores à base de quitosano.	59
6.30	Resultados relativos aos ensaios realizados em 11/09, com fotocatalisadores à base de quitosano.	60
6.31	Fotocatalisadores posteriormente aos ensaios de 11/09 com pH inalterado (esquerda) e alcalino (direita).	61
6.32	Resultados relativos aos ensaios realizados em 18/09, com fotocatalisadores à base de quitosano.	62
6.33	Fotografia do reator durante o ensaio D4.	62
6.34	Resultados relativos aos ensaios A5 e B5	63
6.35	Amostras do efluente antes (esquerda) e depois (direita) do ensaio B5. . . .	64
6.36	Fotografia do reator durante o ensaio A5.	64

Capítulo 1

Contextualização da Dissertação

A presente dissertação foi realizada no âmbito do Projeto SAFE - Recuperação de água em adegaS usando oxidação Fotossensitizada (POCI-01-0247-FEDER-039708), financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e o Programa Operacional Competitividade e Internacionalização.

O objetivo deste projeto é desenvolver e otimizar a oxidação fotossensitizada de forma a que seja possível fechar o ciclo de águas das adegas produtoras de vinho portuguesas, utilizando luz solar, que é tão abundante na região contemplada.

A investigação envolvida nesta dissertação foi desempenhada ao longo de um estágio curricular na Adventech[®], em Co-promoção com a Universidade de Coimbra.

1.1 Adventech[®]- *Advanced Environmental Technologies, LDA*

A Adventech[®], LDA, é uma empresa sediada no Centro Empresarial e Tecnológico de S. João da Madeira, Sanjotec[©]. Fundada em 2008, especializou-se no tratamento de efluentes complexos, frequentemente utilizando técnicas como processos avançados de oxidação, processo de fenton, entre outros [1]. É hoje responsável pela projeção, instalação e manutenção de diversas ETARI (Estações de Tratamento de Águas Residuais Industriais) no contexto nacional e fora deste. A empresa aborda todo o tipo de indústrias, mas incide especialmente sobre o setor vinícola.

O corpo fundador da Adventech mantém a ligação entre esta e o meio académico, permitindo o desenvolvimento de projetos que contemplam ambas as partes. Assim, a investigação e desenvolvimento é um setor onde existe um grande investimento por parte da empresa, permitindo a posterior implementação de novas tecnologias que levam à otimização das suas ETARI.

Estagiar em ambiente empresarial é uma oportunidade de adquirir competências técnicas e experiência industrial, algo que em ambiente académico seria muito difícil de atingir. Para além disso, a participação num projeto de investigação permite desenvolver aptidões e conhecer um lado da indústria que, novamente, seria muito difícil de conhecer num contexto académico. Por estas razões, e muitas outras, um estágio empresarial é muito vantajoso para o enriquecimento profissional do estudante.

1.2 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se dividida em 7 capítulos. Os 2 primeiros capítulos, intitulados respectivamente de "Contextualização da Dissertação" e "Introdução", servem

para dar a conhecer as motivações e objetivos do trabalho a ser apresentado. O capítulo seguinte, denominado de "Revisão Bibliográfica", é a secção que servirá de base científica para a presente dissertação. Neste serão apresentados artigos e outros trabalhos já realizados no âmbito da oxidação fotossensibilizada e de outras técnicas também pertinentes para efeitos de comparação. Posteriormente, o 4º Capítulo, "Parâmetros e Métodos Analíticos", contém os parâmetros utilizados para descrever os efluentes tratados ao longo deste trabalho, bem como as metodologias analíticas associadas a estes. No 5º Capítulo é feita a descrição do plano de trabalhos, da instalação piloto, e das metodologias utilizadas para a produção dos fotocatalisadores. No Capítulo 6 será feita a análise dos resultados dos ensaios feitos no âmbito do estudo da oxidação fotossensibilizada em meio heterogéneo. Finalmente, no último capítulo, são apresentadas as conclusões da presente dissertação e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Introdução

Sustentabilidade, ou desenvolvimento sustentável, foi definida pelas Nações Unidas (NU), em 1987, como o ato de providenciar as gerações presentes, sem comprometer as gerações futuras [2].

No sentido de propagar o conceito mencionado têm vindo a ser desenvolvidas diversas técnicas e tecnologias que visam o reaproveitamento de certos recursos, aumentando a sua eficiência e tempo de vida. Estas práticas têm, como objectivo fulcral, o afastamento do modelo económico linear adotado desde a revolução industrial, que se foca no consumo desmedido e desregulado de recursos finitos, levando idealmente à implementação de um novo modelo, denominado de economia circular [3].

A economia circular foi proposta na China em 1998, tendo sido aí adotada em 2002. Na Europa, contudo, o conceito começou a ser adotado apenas em 2014, ano em que foi introduzido pela Comissão Europeia, que o definiu como o sistema que faz com que os produtos mantenham o seu valor adicionado durante o maior tempo possível, eliminando os seus resíduos [3–5].

Geng & Doberstein deram, em 2008, uma definição mais simples a este conceito, afirmando que este se trata de um modelo económico onde a geração de resíduos é minimizada, sendo que os recursos seguem um ciclo fechado, sendo continuamente reutilizados de forma a maximizar o proveito retirado destes, seguindo portanto uma ideologia completamente oposta à do modelo linear apresentado anteriormente. Dos recursos em causa distingue-se a água [6, 7].

2.1 Água

A água, solvente universal, é um objeto de estudo interessante. Serve, em diversas indústrias, como reagente, utilidade térmica e agente de limpeza [8]. É também utilizada no setor agrícola, para irrigação de campos e manutenção de gado. Para além disso é utilizada para produção de energia eléctrica em barragens e, por último, é uma parte vital do metabolismo animal e vegetal, sendo então um recurso essencial e insubstituível [9]. É necessário, portanto, de forma a satisfazer as necessidades humanas, um fornecimento seguro e constante de água [10].

As NU desenvolveram um relatório, em 2019, onde é estudado o crescimento da população mundial [11]. As projecções defendidas neste trabalho referem que atualmente existem cerca de 8 mil milhões de habitantes no planeta Terra, um máximo histórico. Projecções das NU prevêm que este crescimento se mantenha, sendo a população prevista para 2050 cerca de 10 mil milhões de habitantes [11]. A este aumento de população está associado, naturalmente, um aumento do consumo de água.

Nos últimos 100 anos a procura de água potável cresceu mais de 600%, sendo que a

sua disponibilidade tem vindo a diminuir devido às alterações climáticas e à poluição, ambas consequências da atividade antropogénica [9, 10].

Cui et al. lançaram um trabalho, em **2018**, onde estudam a escassez de água. Neste trabalho afirmam que mais de 40% da população global já é afetada por falta de água [12]. Outros trabalhos indicam que foi reportada escassez de água em grande parte das bacias hidrográficas na área mediterrânea [13]. Este fenómeno pode ser definido de várias formas [9, 14] mas, de uma forma simples, é definido como a situação onde a água fresca é insuficiente para satisfazer a sua procura [15]. A escassez de água foi considerada, no Fórum Económico Mundial de 2015 [16], o risco de maior impacto da atualidade, e é um problema que se tem vindo a desenvolver desde a década de 1980.

As consequências deste fenómeno já se fazem sentir em certas partes do globo. No trabalho desenvolvido por **Hejazi et al.**, em **2013**, são mencionados eventos como a depleção de rios e aquíferos, produção agrícola reduzida e restrições no fornecimento de água para atividades industriais e domésticas [17]. Prevê-se que, caso não sejam tomadas medidas, haja uma limitação na produção alimentar, e no fornecimento de água industrial e municipal [18]. A escassez de água é, portanto, um problema que ameaça o desenvolvimento sustentável mundial e, como tal, é algo que deve ser abordado com urgência [12, 19, 20].

Uma estratégia que poderá mitigar os efeitos da falta de água é a reutilização da mesma, seguindo a ideologia da anteriormente referida economia circular.

A reutilização de água é uma estratégia que traz diversos benefícios. Estes incluem a redução de stress nos recursos hídricos já explorados, o aumento da produção agrícola, a criação de postos de trabalho, entre outros [13]. Contudo, para que isto seja possível, é necessário que a água preencha certos pré-requisitos de forma a que este processo seja seguro. Isto significa que terá de haver um tratamento dos efluentes.

2.2 Tratamento de Efluentes

Efluente é a denominação dada ao sistema que inclui a água e os poluentes inerentes à sua utilização. A carga, e o tipo de contaminação, são dependentes da aplicação que lhe foi dada. O conhecimento deste sistema, e dos métodos de tratamento deste, representa uma área de estudo ampla e imprescindível do ramo ecológico, cujo objetivo é salvaguardar os recursos aquáticos e quem depende deles.

A recolha de efluentes, e o seu tratamento, data ao início do século XX, altura em que a relação entre a poluição e a doença começou a ser entendida [21]. Desde então desenvolveram-se diversas técnicas, tecnologias e legislações que visam uma abordagem segura e sustentável do efluente. Desta forma, respeitando a legislação mencionada, usufruindo das referidas tecnologias e técnicas, tornou-se possível manter a atividade industrial de uma forma ecológica, fazendo descargas apenas quando as águas se encontravam nos limites legislados, minimizando a poluição. Os limites legislados são frequentemente referidos como valores limites de emissão, ou VLE, e foram estabelecidos pelo Ministério do Ambiente em 1998. Estes VLE encontram-se descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Valores Limites de Emissão, VLE, na descarga hídrica de águas residuais, presentes no anexo XVIII do Decreto-Lei 236/98.

Parâmetro	Unidades	VLE
pH	Escala de Sorensen	6,0 - 9,0
CBO ₅	mgO ₂ /L	40
CQO	mgO ₂ /L	150
SST	mg/L	60
Fenóis	mgC ₆ H ₅ OH/L	0,5 10
Fósforo Total	mgP/L	3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras) 0,5 (em lagoas ou albufeiras)
Azoto Total	mgN/L	15

Atualmente, contudo, estas práticas não são suficientes.

Face ao crescimento da população mencionado anteriormente, e o aumento do consumo de água que age como consequência, é necessária uma reavaliação da ação antropogénica para com os recursos hídricos.

A reutilização de água foi apresentada como uma alternativa para a mitigação deste problema, sendo portanto o fecho do ciclo de águas industrial o cenário ideal. Por fecho do ciclo de águas entenda-se o seguinte: aquando da utilização e tratamento de água, esta reúne condições para que seja reutilizada, sendo feito um ciclo fechado onde a água retém o seu valor. Desta forma é reduzido o stress nos recursos hídricos, aumentando a sua longevidade e contribuindo para a sustentabilidade. Contudo, de forma a que a reutilização de água seja segura, é necessário que esta respeite normas de qualidade. Todavia, como a estratégia de reutilização de água é algo recente, a legislação portuguesa é, atualmente, algo pobre. Esta encontra-se anexada ao Decreto-Lei n.º 119/2019, estando as suas normas dispostas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Normas de qualidade das águas para reutilização em irrigação, anexadas ao Decreto-Lei 119/2019.

Parâmetro	Unidades	Normas
pH	Escala de Sorensen	6,0 - 9,0
CBO ₅	mgO ₂ /L	10
CQO	mgO ₂ /L	-
SST	mg/L	10
Fenóis	mgC ₆ H ₅ OH/L	-
Fósforo Total	mgP/L	5
Azoto Total	mgN/L	15

(-) Usado quando não é explicitado

Algo a ter em conta na interpretação dos dados apresentados na Tabela 2.2 é que estas são as normas para que seja possível proceder à irrigação com as águas em questão. Foram usados estes dados pois a legislação não contempla normas completas para reutilização industrial.

O tratamento de efluentes compreende um conjunto de processos complexos que, dependendo do contaminante a que se destinam, podem ser divididos em 4 categorias [21]:

- **Tratamento Preliminar** - Responsável pela remoção de sólidos grosseiros ou outros contaminantes de largas dimensões. O processo geralmente utilizado para este fim consiste na gradagem.
- **Tratamento Primário** - Responsável pela remoção dos sólidos suspensos no efluente. O processo utilizado nesta etapa é, tipicamente, a sedimentação.

- **Tratamento Secundário** - Responsável pelo tratamento do conteúdo orgânico biodegradável presente no efluente. Recorre a procesos biológicos, que envolvem a utilização de microorganismos. Estes processos são, por exemplo, lamas ativadas ou *sequential batch reactor*, SBR.
- **Tratamento Terciário** - Responsável pela desinfecção e pela remoção de matéria orgânica não degradada pelos restantes métodos convencionais aplicados anteriormente. Esta matéria é formada por substâncias denominadas de biorefratárias, sendo resistentes à degradação biológica. Os processos utilizados nesta fase são de base química, e têm recebido muita atenção ultimamente, sendo frequentemente investigados. Alguns exemplos destes processos são a fotocatalise oxidativa, processos que envolvam o reagente de Fenton, Ozonólise, entre outros.

Cada efluente é um caso de estudo próprio, pelo que o processo de tratamento de efluentes é variável, sendo adaptado às necessidades circunstanciais.

Existem, contudo, setores industriais, especialmente em Portugal, que merecem uma atenção especial. Um exemplo destes é o setor vinícola, devido ao volume de efluentes produzido, e ao tipo de contaminantes presentes nestes.

2.3 Indústria Vinícola

Portugal foi considerado, em 2020, o 11^o maior produtor de vinho a nível mundial pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) [22]. Estima-se que, em 2019, Portugal efetuou a exportação de aproximadamente 296 milhões de litros de vinho, o que corresponde a um valor de 820 milhões de euros [23].

A esta elevada produção de vinho está associada, naturalmente, a produção de um volume significativo de efluentes. Estima-se que, em adegas portuguesas, sejam utilizados 1,45-2,58 litros de água por garrafa de vinho produzida [24]. Contudo, o que torna este setor de atividade tão especial não é só o volume de produção de efluentes, mas também o tipo de contaminantes presentes nestes.

No trabalho desenvolvido por **Vlyssides et al.**, em **2005**, é descrito em detalhe o processo de produção de vinho, bem como a produção de efluentes a ele associado. Para além disso fizeram a caracterização desses mesmos efluentes, de onde é possível concluir que os efluentes provenientes da indústria vinícola possuem uma carga poluente alta, de onde se distingue a matéria orgânica e os compostos fenólicos. É relevante mencionar que este último parâmetro é maior na produção de vinho tinto [25].

Os compostos fenólicos encaixam na descrição anteriormente dada de substâncias refratárias, ou seja, são compostos que não são degradados pelas tecnologias geralmente empregues durante o tratamento convencional de efluentes. Para além disso são compostos altamente tóxicos, inserindo-se na categoria de compostos desreguladores endócrinos, ou CDE.

CDE foram definidos, pela *Endocrine Society*, como um composto ou uma mistura de compostos químicos capaz de interferir com a atividade hormonal [26] e os seus efeitos na saúde humana foram já alvo de investigação exaustiva. Num trabalho desenvolvido por **Sweeney et al.**, em **2015**, é feita uma recapitulação histórica da investigação mencionada. São referidos diversos trabalhos onde se procurou encontrar uma correlação entre a incidência da proliferação de células cancerígenas, especificamente no sistema reprodutivo e na glândula mamária, e a exposição a CDE. O artigo em questão tenta, com sucesso, realçar as propriedades cancerígenas dos CDE, o que cria necessidade de eliminação desses compostos, para evitar qualquer contacto entre eles e a vida humana [27].

A presença de compostos fenólicos, em certa quantidade, impede a reutilização das águas, o que torna necessária a sua remoção. Contudo, como mencionado anteriormente, estes não são degradados pelos métodos convencionais já utilizados para o tratamento de efluentes. Tendo isto em conta, têm vindo a ser desenvolvidas diversas tecnologias, e técnicas, cujo objectivo fulcral é a degradação de substâncias biorefratárias e a eliminação de qualquer matéria orgânica presente no efluente posteriormente ao tratamento biológico. Destas técnicas distinguem-se os processos avançados de oxidação, ou PAO, que serão abordados na secção seguinte [28, 29].

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Neste Capítulo será feita a apresentação e discussão de diversos artigos inseridos no tema abordado. Desta forma será feita a adequada descrição das tecnologias mencionadas e a sua comparação, servindo portanto como a descrição do estado da arte.

Para além disso servirá também como a base científica para o trabalho realizado durante a presente dissertação.

Os artigos pertinentes serão descritos por extenso. No final de cada secção esses e outros artigos não tão relevantes encontrar-se-ão resumidos em tabelas para facilitar a sua leitura e comparação. Na interpretação destas tabelas é importante ter em conta que foram apenas apresentados os ensaios que onde se verificou a maior eficiência.

3.1 Processos avançados de oxidação

Bolton et al. definiram, em **1996**, os PAO como processos que envolvem a produção *in situ* de espécies químicas oxidantes (radicais livres¹), que permitirão a posterior oxidação de contaminantes orgânicos presentes em efluentes líquidos ou gasosos [31]. Esta definição foi aceite pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), que em **2001** publicou um trabalho da mesma autoria onde é feita uma comparação de vários PAO em termos económicos, sendo-lhes atribuídas "*figures of merit*" [32].

O que difere entre os diferentes PAO é o radical livre produzido e a metodologia utilizada para essa produção sendo que a maioria dos processos em questão se baseiam no radical hidroxilo HO•, já que este é o radical com maior poder oxidante [29,33,34]. O objetivo final destes processos é a mineralização total dos contaminantes orgânicos, sendo convertidos a moléculas de dióxido de carbono e água, ou então a sua oxidação parcial em substâncias menos tóxicas que podem ser degradadas pelos métodos convencionais já aplicados no tratamento de efluentes [29,34]. É, contudo, importante referir que, por vezes, os produtos resultantes da degradação de substâncias biorefratárias por PAO são simultaneamente mais tóxicos e mais difíceis de degradar do que os compostos originais [34].

Os PAO clássicos incluem o processo de Fenton e a Ozonização [35].

O processo de Fenton é o PAO que usa de peróxido de hidrogénio, H₂O₂, na presença do ião Fe²⁺ para a produção do radical hidroxilo, responsável pela posterior degradação dos contaminantes em questão. Este processo tem vindo a ser otimizado, para que a sua eficiência seja maximizada. Essas otimizações deram origem a técnicas adjacentes como

¹Radicais livres são espécies químicas com um ou mais eletrões desemparelhados, capazes de existência independente. Esta característica confere-lhes a capacidade de oxidar diversos compostos químicos [30].

²*Figures of merit*, ou figuras de mérito, é uma medida utilizada para medir o desempenho de algo, neste caso um PAO, relativamente às suas alternativas.

o Foto-Fenton, o Fenton em fase heterogénea e o Eletro-Fenton [36, 37]. Estas técnicas acarretam algumas desvantagens, como por exemplo a gama operacional de pH, que se encontra entre 2 e 4. Ajustar o efluente para esta gama de pH traduz-se em custos altos. Para além disso o H_2O_2 é um composto químico perigoso quando concentrado, sendo explosivo e tóxico, e gera um resíduo de lamas-férricas perigoso [36].

A ozonização é o PAO que utiliza o ozono, O_3 , para a oxidação dos contaminantes. Contudo, esta espécie química é incapaz de oxidar algumas substâncias biorefratárias, sendo portanto combinada com H_2O_2 , radiação ultra-violeta (UV), catalisadores ou ultrassons para esse fim. Estas combinações, analogamente ao que acontece com o processo de Fenton, deram origem a técnicas adjacentes [38]. O O_3 , contudo, é um composto químico que, em altas concentrações, pode ter efeitos letais em humanos [39].

Foram desenvolvidos diversos trabalhos de forma a perceber as diferenças entre estes processos em termos de eficiência e custos. Um exemplo destes é o trabalho desenvolvido por **Wang & Xu**, em **2012**, onde foram apresentados e comparados vários PAO. Os autores, para além disso, discutiram a aplicabilidade destes processos para a remoção de alguns poluentes específicos, como por exemplo os compostos fenólicos. Concluíram, após o trabalho desenvolvido, que estas técnicas ainda necessitam de alguma otimização de forma a poderem ser amplamente aplicadas em ambiente industrial [30].

É possível analisar, na Tabela 3.1, algumas aplicações destes sistemas de tratamento para a oxidação de compostos fenólicos.

Tabela 3.1: Resumo de artigos científicos referentes a PAO tradicionais e às suas técnicas adjacentes no tratamento de compostos fenólicos.

Artigo científico	Técnica	Contaminante	Remoção (%)
<i>Martins & Ferreira</i> (2011) [40]	Fenton	Mistura de compostos fenólicos	100
	Fenton Heterogéneo		100
	Ozonização		91
	Ozonização catalítica com Mn-Ce-O		100
	Ozonização catalítica com Fe_2O_3 - MnOx		100
<i>Babuponnusami & Muthukumar</i> (2012) [41]	Fenton	Fenol	35
	Eletro-Fenton		90
	Sono-Eletro-Fenton		100%
	Foto-Eletro-Fenton		100
<i>Oputu et al.</i> (2015) [42]	Ozonização catalítica com β -FeOOH	4-Clorofenol	99
	Ozonização		67
<i>Zeng et al.</i> (2013) [43]	Ozonização	Fenol	78,3
	Ozonização/Fenton		98,3

Mais recentemente, em **2016**, **Araújo et al.** fizeram uma revisão dos fundamentos e das aplicações de vários PAO. Concluíram que os processos avançados de oxidação fotoquímicos são mais eficazes que os restantes e que a sua aplicação a larga escala está altamente dependente da otimização de fatores como o custo das fontes de energia [34].

Processos avançados de oxidação fotoquímicos, ou PAOF, são PAO onde é utilizada radiação como fonte de energia para a produção de radicais livres. Destes métodos distinguem-se o foto-fenton, que utiliza H_2O_2 e radiação UV, ozonização fotocatalítica, que utiliza ozono, um catalisador e radiação UV, e a oxidação fotocatalítica, que tipicamente une também radiação UV com um fotocatalisador, sendo que o dióxido de titânio é o mais pesquisado [44].

Al-Mamun et al. estudaram, em **2019**, o desempenho da oxidação fotocatalítica com dióxido de titânio e diversas fontes de radiação na depuração de efluentes provenientes da indústria têxtil, tendo por base diversos artigos científicos. Entre os poluentes existen-

tes nestes efluentes destacam-se os compostos fenólicos, como clorofenol, 2,4-diclorofenol, entre outros. Verificaram que a eficiência de remoção destes compostos é altamente dependente do tempo de operação, da potência da fonte de radiação, e da carga do catalisador. Em condições ótimas observaram eficiências de remoção de até aproximadamente 99%, o que torna esta técnica muito atrativa. Contudo, os custos associados à fonte de radiação são muito elevados [34, 45].

De forma a otimizar o processo de remoção de substâncias biorefratárias, como os compostos fenólicos, é necessária uma técnica capaz de atingir eficiências de remoção como as que são encontradas na fotocatalise, mas sem os custos associados à fonte de radiação. Uma técnica com potencial para atingir estes parâmetros é a OF.

Gmurek et al. estudaram, em **2016**, a decomposição fotoquímica de CDE utilizando diversos métodos incluídos no domínio de PAOF. Conseguiram concluir que os PAOF são eficazes na remoção deste tipo de poluentes, mas o seu custo é elevado devido ao alto consumo energético. A oxidação fotossensitizada, por outro lado, é apresentada como uma técnica com maior eficácia do que a fotocatalise na remoção destes contaminantes, e que utiliza luz solar, descartando os custos energéticos como desvantagem, sendo uma alternativa muito atrativa para o caso em estudo, uma vez que pode usar a luz solar como fonte de radiação [46].

3.2 Oxidação Fotossensitizada

Oxidação fotossensitizada, ou OF, inserida no domínio dos PAOF, é definida pela IUPAC como o processo onde uma alteração fotoquímica ou fotofísica ocorre numa molécula como resultado de uma absorção inicial de radiação por outra molécula denominada de fotossensibilizador [47]. Este será o processo abordado na presente dissertação.

Uma reação de fotossensitização possui 3 componentes: o fotossensibilizador (FS), a luz visível e o oxigénio. Existem 2 mecanismos de reação associados a esta técnica, sendo que ambos têm como finalidade a oxidação de poluentes presentes na mistura: o mecanismo do tipo I, onde existe uma cadeia de reações redox, proveniente da transferência de um eletrão, e o mecanismo do tipo II, onde existe formação do singlete de oxigénio, uma espécie reativa de oxigénio (ERO).

As ERO são moléculas químicas que têm diversas características desejáveis no tratamento de efluentes como por exemplo a citotoxicidade e a habilidade de converter poluentes orgânicos em moléculas inorgânicas [48].

Os mecanismos de reação possíveis na OF podem ser explicados pelo diagrama de Jablonski, sendo que uma adaptação deste se encontra na Figura 3.1.

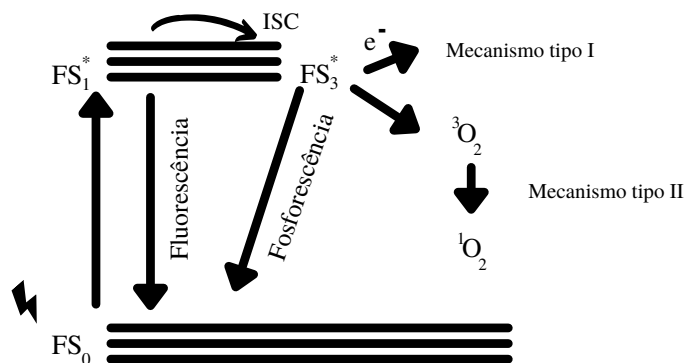
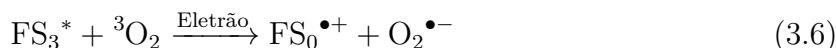
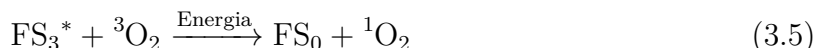


Figura 3.1: Diagrama de Jablonski, adaptado de [48]

De uma forma resumida, o FS no estado fundamental (FS_0) absorve fótons, ficando excitado (FS_1^*). Neste estado pode haver um fenómeno denominado de fluorescência, onde a energia absorvida previamente pelo FS é libertada, voltando ao estado fundamental, ou *inter system crossing*, denominado de ISC. Este último processo leva a que o FS passe para o estado excitado tripleto (FS_3^*), que apresenta um maior tempo de vida do que o estado excitado singlete. Neste estado pode haver a perda de energia via fosforescência, fazendo com que o FS volte ao estado fundamental, ou pode dar-se início ao processo de OF, que acontece por 2 vias. A primeira via, ou mecanismo do tipo I, envolve a troca direta de eletrões, causando uma cadeia de reações redox que levará, idealmente, à mineralização do substrato. O mecanismo do tipo II envolve a troca de energia entre o FS em estado tripleto e o oxigénio molecular dissolvido no meio aquoso, levando à geração do singlete de oxigénio, responsável pela posterior degradação do substrato [48].

As reações envolvidas nestes processos encontram-se dispostas de seguida, tendo sido adaptadas de [48]:



A capacidade de formação de singlete de oxigénio por uma dada espécie de fotossensibilizador é quantificada por um parâmetro denominado de rendimento quântico [48, 49].

McCaughan Jr fez uma revisão histórica desta técnica em **1999**. É afirmado, neste trabalho, que a primeira vez que a reação de fotossensibilização foi observada foi em 1900. Este fenómeno foi detetado por Raab³ que observou que um composto, agora denominado de fotossensibilizador, quando exposto à luz solar causava a morte de paramécias. Desde então este fenómeno tem vindo a ser trabalhado e estudado, sendo agora utilizado como tratamento oncológico, aprovado pela FDA, denominado terapia fotodinâmica [51].

Gerdes et al. estudaram, em **1997**, a aplicação de OF na degradação de compostos fenólicos. Conseguiram concluir que a mineralização destes compostos, algo que até à altura era apenas atingido com fotocatalise, é possível através da irradiação com luz solar na presença de um fotossensibilizador [52].

Peñuela & Barceló concluíram, em **1998**, que a utilização de fotossensibilizadores, na presença de luz solar, permitiu a degradação completa ou quase completa dos poluentes orgânicos presentes no efluente estudado, o que torna a OF uma técnica viável para o tratamento de efluentes [53].

A OF pode ser feita em meio homogéneo ou heterogéneo, dependendo do contacto feito entre o fotossensibilizador e o efluente. Ambos os métodos são apresentados nas secções seguintes.

³Oscar Raab, na altura estudante de medicina em Munique, foi o primeiro a observar o fenómeno da fotossensibilização, enquanto estudava o efeito de luz solar e corantes em protozoários. [50]

3.2.1 Oxidação Fotossensitizada em meio homogêneo

Na oxidação fotossensitizada em meio homogêneo o fotossensitizador é misturado diretamente no efluente, onde é levada a cabo a reação, *in situ*.

Esta metodologia foi a primeira a ser estudada e apresenta algumas desvantagens. Caso o fotossensitizador utilizado seja solúvel no meio estudado, será muito difícil recuperá-lo, pelo que a hipótese de reutilização é descartada, o que se traduz em custos muito elevados, tornando esta técnica inviável em termos económicos. Em alternativa é possível utilizar fotossensitizadores insolúveis em água, mas estes são pouco ativos e estão sujeitos à agregação, que levará a um maior decréscimo de atividade [46, 54].

No âmbito de melhor entender esta técnica foram desenvolvidos diversos trabalhos onde é estudado o impacto de diferentes fotossensitizadores em poluentes persistentes encontrados com frequência em efluentes. Apresentam-se, nesta secção, alguns exemplos de trabalhos de investigação desenvolvidos nesse âmbito.

Ozoemena et al. estudaram, em **2001**, a degradação do 4-clorofenol através da OF com ftalocianinas metálicas, como a ftalocianina tetrasulfonada de alumínio, AlPcS_4 , a ftalocianina tetrasulfonada de zinco, ZnPcS_4 , as suas ftalocianinas de mistura, AlPcS_{4mix} e ZnPcS_{4mix} , e as ftalocianinas octacarboxiladas, também de alumínio e zinco, AlOPc e ZnOPc . As ftalocianinas de mistura foram as que tiveram melhores resultados na degradação do composto em estudo, conseguindo uma degradação de cerca de 100% em 3 minutos. Os autores também verificaram que a reação é favorecida em ambientes alcalinos [55].

Miller estudou, em **2005**, a degradação do 2-clorofenol através da OF com rosa bengala, RB. Estudou também o impacto de várias condições, como o pH, o grau de oxigenação e a concentração de fotossensitizador na eficiência da degradação. O autor observou que a degradação do composto em estudo aumentou com o aumento da oxigenação e do pH. Em condições ótimas a degradação do 2-clorofenol atingiu os 70% em 1 hora. Miller concluiu também que o mecanismo do tipo II, aquele responsável pela produção do singlete de oxigénio, foi o que mais contribuiu para o processo [56].

Gmurek et al. estudaram, em **2011**, a degradação do butilparabeno através de OF com AlPcS_4 e com tetra-sulfanatoporfirina, TPPS_4 . Os autores estudaram o impacto do pH, da concentração inicial de fotossensitizador e da oxigenação, na degradação do contaminante em questão. Em condições ótimas, isto é, pH alcalino, concentrações altas de fotossensitizador, e oxigenação, observaram uma degradação completa do composto em questão quando utilizaram AlPcS_4 , e quase completa (91%) quando utilizaram TPPS_4 [57].

Gryglik & Gmurek estudaram, em **2015**, a OF, em meio homogêneo, de uma mistura de 5 parabenos⁴, usando como fotossensitizador a AlPcS_4 . Neste trabalho foi também avaliado o impacto que cada mecanismo de reação tem na degradação destes compostos. Concluíram que a OF, utilizando luz solar, é um processo eficiente na remoção de parabenos da água e que o mecanismo do tipo II é aquele que mais contribui para o processo. Assim, é preferível a utilização de fotossensitizadores que proporcionem o mecanismo do tipo II [58].

Gryglik et al. estudaram, em **2016**, a degradação do 2,4-diclorofenol, utilizando OF em meio homogêneo. Neste trabalho foram utilizados 4 fotossensitizadores diferentes, sendo estes o RB, a AlPcS_4 , a ZnPcS_4 e a TPPS_4 . Foram levados a cabo vários ensaios, onde foram feitas variações em diversas condições da reação de forma a melhor entender o processo de OF. Algo a notar nestes ensaios é a velocidade de degradação dos compostos em questão em função da quantidade e da qualidade de oxigénio presente na mistura. Esta velocidade aumenta com o aumento da quantidade e pureza de oxigénio. Foi também

⁴Parabenos são compostos químicos muito comuns em cosméticos. São considerados CDE [58, 59].

observado que, quando não existe oxigenação da mistura, a reação de fotossensitização é completamente inibida. Para além do impacto do oxigénio foi também estudado o efeito do pH. É possível concluir, a partir do trabalho em questão, que a degradação do 2,4-diclorofenol é favorecida por pH's na gama alcalina, atingindo um máximo quando este é de 10,8, sendo este o valor mais alto testado. Finalmente, é possível avaliar qual o fotossensitizer com maior capacidade de degradação. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou AlPcS₄ e TPPS₄, e os piores foram obtidos quando se utilizou a ZnPcS₄.

É, portanto, possível concluir que, em condições de oxigenação e na presença de radiação solar, é possível a degradação completa do 2,4-diclorofenol utilizando OF [60].

Ye et al. estudaram, em **2017**, a degradação de compostos farmacêuticos presentes em efluentes através de OF, utilizando azul de metileno (AM). Foram estudados os efeitos de várias condições de reação nomeadamente o pH e a oxigenação. Em condições anaeróbias verificaram apenas a degradação de um dos 4 compostos estudados, concluindo-se que a OF necessita de oxigenação para que se dê a devida degradação dos compostos enunciados. O estudo do impacto do pH indica que a OF é favorecida em meios alcalinos, apesar de se verificarem grandes taxas de degradação em alguns dos compostos em estudo quando se encontram em ambientes ácidos. Isto é justificado pela alta reatividade que o composto tem perante o singlete de oxigénio e o AM, sendo, portanto, uma exceção. Finalmente, os autores concluem que o mecanismo do tipo II é aquele que mais impacto tem na degradação dos compostos em estudo, verificando-se um decréscimo de atividade ao expôr a mistura a um inibidor do singlete de oxigénio [61]. As conclusões são, portanto, análogas aos trabalhos apresentados anteriormente.

É possível retirar, dos vários trabalhos apresentados nesta secção, diversas conclusões sobre o processo em estudo, especificamente sobre as condições ótimas de operação, que são um pH operacional na gama alcalina e boas condições de oxigenação.

A Tabela 3.2 resume os artigos mencionados acima, referentes à OF em meio homogéneo.

Tabela 3.2: Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensitizada em meio homogéneo.

Artigo científico	FS	C_{FS} (M)	Contaminante	V_E (L)	pH (-)	Remoção (%)	Radiação
<i>Ozoemena et al.</i> (2001) [55]	AlPcS ₄	6×10^{-6}	4-Clorofenol	$2,5 * 10^{-6}$	10	70	Lâmpada de Quartzo 220 W
	ZnPcS ₄					5%	
	AlPcS _{4mix}					95	
	ZnPcS _{4mix}					100	
	ZnOCPc					60	
<i>Miller</i> (2005) [56]	RB	$1 \cdot 10^{-5}$	2-Clorofenol	1,2	10,3	70	2x Lâmpadas de Xenon 100 W
	AlPcS ₄	2×10^{-5}	butilparabeno	1,2	10,8	100	Lâmpada de Xenon 100 W
TPPS ₄	91						
<i>Gryglik & Gmurek</i> (2015) [58]	AlPcS ₄	2×10^{-5}	Mistura de 5 Parabenos	-	10,6	100	Lâmpada de Xenon 100 W
<i>Gryglik et al.</i> (2016) [60]	RB	2×10^{-5}	2,4-Diclorofenol	0,01	10,8	100	Lâmpada de Xenon 100 W
	AlPcS ₄					100	
	ZnPcS ₄					50	
	TPPS ₄					100	
<i>Ye et al.</i> (2017) [61]	AM	5×10^{-6}	Diclofenac	0,5	9	100	LED
			Sulfametoxazol			35	
			Metoprolol			0	
			Propanolol			80	

FS - Fotossensitizador

 C_{FS} - Concentração de fotossensitizador (M) V_E - Volume de efluente (l)

(-) -Não é explicitado no artigo.

3.2.2 Oxidação Fotossensitizada em meio heterogéneo

Na oxidação fotossensitizada em meio heterogéneo, de forma a contrariar a desvantagem principal encontrada no processo em meio homogéneo, é feita uma imobilização do fotossensitizador em partículas denominadas suportes.

A primeira vez que o fenómeno de ancoragem, ou imobilização, foi feito com sucesso foi em **1963**, por **Robert Merrifield**⁵, que conseguiu ligar o primeiro aminoácido de uma cadeia polipeptídica a um polímero sólido insolúvel por ligação covalente. Este complexo facilita a posterior separação ou purificação do péptido, processo que geralmente fica mais difícil quanto maior for a sua cadeia. O polímero utilizado para este fim foi poliestireno reticulado com divinilbenzeno, agora chamado de Resina de Merrifield, que é atualmente uma das resinas mais utilizadas [62–64].

Atualmente esta ideia tem vindo a ser adotada para outros fins, como por exemplo a aplicação de OF em meio heterogéneo. A imobilização de um fotossensitizador num suporte cria um fotocatalisador, que pode ser facilmente separado do efluente posteriormente ao seu tratamento, o que permite a sua reutilização, tornando o processo mais económico. Em contrapartida, devido às limitações difusionais inerentes à utilização de um suporte, existe um decréscimo de atividade [46, 63].

Tem vindo a ser demonstrado crescente interesse em suportes que tenham origem natural e que sejam renováveis [65]. Um suporte que reúna estas condições e que consiga, simultaneamente, formar um fotocatalisador capaz de degradar substâncias biorefratárias irá possibilitar a prática económica e sustentável da OF, o que permitirá o posterior fecho

⁵Robert Bruce Merrifield, bioquímico americano, foi laureado com o Prémio Nobel da Química em 1984 pelo trabalho referido na secção presente, tendo desenvolvido o ramo da síntese de péptidos em fase sólida. [62]

do ciclo de águas em indústrias onde o seu consumo é alto, como por exemplo a indústria vinícola.

Neste âmbito vários estudos têm sido levados a cabo de forma a encontrar um fotocatalisador com capacidade de degradar poluentes persistentes e que suporte várias reutilizações, preenchendo os requisitos de sustentabilidade anteriormente referidos. Apresentam-se, nas secções seguintes, os suportes que têm atraído mais atenção recentemente, bem como alguns trabalhos dedicados a eles.

Quitosano

Quitosano é um derivado da quitina, proveniente da sua desacetilação, rico em grupos funcionais amino ($R-NH_2$) e hidroxilo. É um material muito atrativo para o fim estudado pois é abundante, biodegradável e biocompatível, indo de encontro à prática sustentável.

Uma das características mais importantes do quitosano é a sua alta capacidade de adsorver corantes, devido à alta concentração de grupos amino, que gera pressão eletrostática. Esta capacidade em tempos tornou o quitosano uma possível alternativa ao carvão ativado para a remoção de corantes de efluentes. Atualmente esta característica torna-o um composto de interesse para a imobilização de ftalocianinas, para posterior OF de efluentes, dado que os processos de imobilização são facilitados e existe uma menor probabilidade de lixiviação no caso de múltiplas utilizações [66–68].

Moczek & Nowakowska sintetizaram e estudaram, em **2006**, pela primeira vez, suportes de quitosano, onde foi imobilizado o RB. Os testes levados a cabo neste trabalho indicam o quitosano como um material viável e atrativo para a sintetização de suportes a serem futuramente aplicados na OF de efluentes [69].

Zainal et al. desenvolveram, em **2009**, fotocatalisadores heterogéneos, utilizando quitosano e dióxido de titânio. Estes foram posteriormente caracterizados e utilizados para a remoção de laranja de metilo através de uma combinação de adsorção e fotocatalise. Os autores conseguiram concluir que o complexo desenvolvido é capaz de remover o poluente em questão, e aparenta ser uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes [66].

Gmurek et al. estudaram, num trabalho desenvolvido em **2016**, a OF em meio heterogéneo, para a degradação de benzilparabeno e de 2,4-diclorofenol, utilizando suportes de quitosano, onde se encontram imobilizados 2 fotossensibilizadores: $ZnPcS_4$ e $AlPcS_4$. Este trabalho teve como objetivo o estudo da viabilidade do quitosano como suporte de compostos fotossensibilizadores e, para tal, foi testado o número de reutilizações a que se podem submeter as mesmas partículas de quitosano, sem que haja uma perda da eficiência do processo. Foram atingidas taxas de degradação superiores a 60% quando se verificam condições ótimas, para ambos os compostos estudados. Os autores concluíram também que o fotossensibilizador se mantém retido nas partículas de quitosano, mesmo após vários ciclos de utilização e posterior lavagem, o que significa que o quitosano é um material promissor para o fim estudado [70].

Foszpańczyk et al. fizeram, em **2018**, uma comparação entre a oxidação fotocatalítica e a OF. Ambas as técnicas foram aplicadas para a degradação de parabenos e desinfecção da água. Para a oxidação fotossensibilizada usaram $AlPcS_4$ imobilizada em suportes de quitosano, e para a oxidação fotocatalítica usaram fotocatalisadores dopados com metais nobres. A desinfecção total foi apenas atingida pela OF, devido à alta toxicidade do singlete de oxigénio, mas o mesmo não se verificou na degradação dos parabenos. Esta foi comparável entre os 2 métodos, apesar de ser algo superior na oxidação fotocatalítica [59].

Mais tarde, em **2019**, **Foszpańczyk et al.** estudaram novamente o processo de OF, em meio heterogéneo, utilizando suportes de quitosano. Contudo, neste trabalho é utili-

zada apenas a AlPcS₄, e os compostos a degradar são 10 compostos fenólicos. No final do processo observaram, entre os 10 compostos estudados, uma degradação de aproximadamente 50%. Para além da eficiência do processo, foi também estudada a longevidade dos suportes, traduzida no número de utilizações possíveis dos mesmos antes da taxa de degradação começar a decrescer. Neste âmbito os suportes foram reutilizados durante 12 ciclos de reação, sendo que a taxa de degradação mostrou uma ligeira diminuição entre o 5º e o 12º ciclo [71].

Atendendo à capacidade de degradação e ao elevado número de reutilizações possíveis, é possível concluir que os suportes de quitosano são promissores para a OF em meio heterogéneo, sendo portanto 1 dos 3 materiais trabalhados durante a presente dissertação.

Na Tabela 3.3 encontra-se um resumo dos trabalhos discutidos, referentes à OF em meio heterogéneo, utilizando suportes de quitosano.

Tabela 3.3: Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensitizada com suportes de quitosano.

Artigo científico	FS	m _S (g)	Contaminante	V _E (L)	pH (-)	Remoção (%)	Reutilizações	Radiação
<i>Gmurek et al.</i> (2016) [70]	AlPcS ₄	22	2,4-diclorofenol	0,5	10,8	100	8	Lâmpada de sódio 250W
	ZnPcS ₄	55	Benzilparabeno			70	10	
<i>Foszpańczyk et al.</i> (2018) [59]	AlPcS ₄	55	Metilparabeno	0,5	9	91	10	Lâmpada de sódio 400W
			Etilparabeno			92		
			Propilparabeno			93		
			Butilparabeno			92		
			Benzilparabeno			95		
			Metilparabeno			75		Luz solar
			Etilparabeno			78		
			Propilparabeno			79		
			Butilparabeno			85		
			Benzilparabeno			95		
<i>Foszpańczyk et al.</i> (2019) [71]	AlPcS ₄	27	Fenol	0,5	9	40	12	Lâmpada de sódio 600W
			2-Clorofenol			100		
			2,4-Diclorofenol			100		
			2,4,6-Triclorofenol			100		
			ácido 4-hidroxi-benzoico			65		
			ácido 3,4-dihidroxi-benzoico			100		
			metilparabeno			70		
			benzilparabeno			75		
			2-fenilfenol			75		
			3-fenilfenol			75		

FS - Fotossensitizador

m_S - Massa de suporte (g)

V_E - Volume de efluente (l)

(-) - Não é explicitado no artigo.

Espongina

A espongina é uma proteína que serve como base dos esqueletos fibrosos das esponjas da classe *Demospongiae*. Este tipo de suportes, ao contrário dos restantes mencionados nesta secção, não necessitam de ser sintetizados. Para além disso o processo de imobilização de fotossensitizador nestes é feito em condições fáceis de reproduzir em laboratório, fazendo da espongina o material mais simples de operar para este tipo de fim. É também um material considerado renovável, o que torna a sua utilização ambientalmente sustentável [72].

Norman et al. estudaram, em **2016**, a imobilização de uma antocianina⁶ em suportes de esponjina. Em condições ótimas atingiram eficiências de adsorção de 74,5%, o que significa que os suportes de esponjina são alternativas económicas e viáveis para a futura imobilização de outros tipos de pigmentos [75].

Mais tarde, num trabalho da mesma autoria, também publicado em **2016**, [72], é estudada a degradação de Rodamina B⁷ através de OF, com ftalocianina de cobre, CuPc, assistida por H₂O₂ e radiação UV. Ao fim de 1 hora verificaram uma degradação de 70% da Rodamina B, com utilização exclusiva de radiação UV e OF. Ao juntar a esta técnica um oxidante externo, H₂O₂, verifica-se uma degradação de cerca de 90% [72].

Ainda na mesma autoria, em **2018**, **Norman et al.** estudaram, pela primeira vez, a imobilização de ftalocianina de ferro (III), FePc, em suportes de esponjina. As partículas resultantes foram posteriormente utilizadas para a degradação de compostos fenólicos.

Para além da capacidade de degradação dos poluentes em questão, testaram também a capacidade de reutilização destas partículas. Assim, a partir dos resultados finais, é possível concluir que, na presença de H₂O₂ e radiação UV, é atingida a degradação total dos poluentes em questão num período de 1 hora. Na ausência de H₂O₂, as conversões são baixas. Concluiu-se também que as partículas têm a capacidade de serem utilizadas durante pelo menos 3 ciclos sem perderem a sua capacidade de degradação [65].

Zdarta et al. conseguiram pela primeira vez, em **2017**, imobilizar lipase B⁸ em suportes de esponjina. Os complexos resultantes, posteriormente utilizados para a transesterificação de óleo de colza, foram estudados em detalhe. Testes feitos neste estudo confirmam que a estabilidade da estrutura enzimática é mantida e que os complexos retêm mais de 70% da sua atividade inicial mesmo após 25 ciclos de utilização [77].

Mais tarde, em **2018**, **Zdarta et al.** testaram novamente a esponjina como suporte. Contudo, neste trabalho o composto imobilizado é a lacase⁹ e o complexo é utilizado para posterior degradação de 3 compostos fenólicos: bisfenol A (BFA), bisfenol F (BFF) e bisfenol S (BFS). Os autores estudaram o impacto de vários parâmetros e concluíram que, em condições ótimas, é possível atingir uma degradação de aproximadamente 100% para os poluentes BFA e BFF. Para o BFS, que é mais resistente à degradação biológica, observou-se uma degradação superior a 40%. Foi também levado a cabo o estudo da reutilização dos complexos, que indica um decréscimo significativo na capacidade de degradação a partir do 3º ciclo, inclusive, indicando instabilidade nestes complexos [79].

Szatkowski et al. estudaram, em **2017**, a imobilização de dióxido de titânio em suportes de esponjina, de forma a criar fotocatalisadores heterogéneos para tratamento de águas. Os complexos resultantes desta imobilização são posteriormente testados na degradação de um corante orgânico e, para comparação, é feita uma degradação do mesmo composto mas utilizando o dióxido de titânio disperso na solução. Verificaram, para qualquer um dos casos, degradação quase completa do composto em questão após uma hora de reação, mas o processo foi mais eficiente quando se utilizaram os fotocatalisadores, isto é, quando se deu a reação em meio heterogéneo [80].

As Tabelas 3.4 e 3.5 mostram um resumo dos artigos mencionados em cima, referentes à oxidação de poluentes a partir de compostos imobilizados em suportes de esponjina.

⁶Antocianinas são pigmentos vegetais que possuem diversas aplicações, desde corantes alimentares até células solares [73,74].

⁷Rodaminas são corantes orgânicos com uma vasta gama de aplicações no ramo da biotecnologia [76].

⁸Lipases são enzimas responsáveis pela catálise da hidrólise ou da síntese de lípidos.

⁹Lacase é uma oxidase, isto é, uma enzima que potencia equações redox [78].

Tabela 3.4: Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensitizada com suportes de esponjina.

Artigo científico	FS	m_S (g)	Contaminante	V_E (L)	pH (-)	Remoção (%)	Reutilizações	Radiação
<i>Norman et al.</i> (2016) [72]	CuPc	0,02	Rodamina B	0,03	-	75	-	Lâmpada de Mercúrio 150W
<i>Norman et al.</i> (2018) [65]	FePc	0,04	Fenol	0,03	-	10	3	Lâmpada de Mercúrio -
			Clorofenol			20	3	
			Bisfenol A			8	1	
			Fluorofenol			20	3	

FS - Fotossensitizador

 m_S - Massa de suporte (g) V_E - Volume de efluente (l)

(-) - Não é explicitado no artigo.

Tabela 3.5: Resumo de artigos científicos referentes à degradação de poluentes com compostos imobilizados em suportes de esponjina.

Artigo científico	CI	m_S (g)	Contaminante	V_E (L)	pH (-)	Remoção (%)	Reutilizações	Radiação
<i>Zdarta et al.</i> (2018) [79]	Lacase	0,1	Bisfenol A	0,03	5	100	5	-
			Bisfenol F		5	100		
			Bisfenol S		4	40		
			AM		-	-		

CI - Composto imobilizado

 m_S - Massa de suporte (g) V_E - Volume de efluente (l)

(-) - Não é explicitado no artigo.

Os fotocatalisadores à base de esponjina apresentam resultados interessantes aquando da sua utilização para depuração de efluentes. Assim, a esponjina será, como o quitosano, um dos materiais trabalhados durante a presente dissertação.

Sílica

A sílica, bem como os seus derivados, tem sido alvo de estudo e testes para a sua utilização como suporte de fotossensitizadores. Uma particularidade que distingue estes suportes dos anteriormente referidos é a metodologia utilizada para a imobilização. Em todos os artigos mencionados até agora, inseridos no domínio da OF em meio heterogéneo, a imobilização é feita por adsorção física, causada por pressões eletrostáticas. Esta metodologia foi a primeira a ser utilizada, e é simples e económica. Apresenta, contudo, a grande desvantagem de criar partículas suscetíveis de sofrer lixiviação, processo onde o fotossensitizador é separado do suporte [54].

No sentido de contornar esta contrapartida foram desenvolvidas outras técnicas que possibilitam a ligação covalente entre o fotossensitizador e o suporte, criando fotocatalisadores mais fiáveis e, em teoria, mais duradouros. A sílica é um dos materiais aos quais este tipo de técnica, denominada de funcionalização, pode ser aplicada [54].

Apresentam-se, nesta secção, trabalhos que ilustram o desenvolvimento de suportes de sílica, onde a imobilização é feita utilizando ambos os métodos apresentados.

Ayadim & Soumillion estudaram, em **1996**, suportes de sílica e o seu impacto na decloração¹⁰. Para o sistema estudado, ao contrário daquilo que geralmente se verifica, a reação em meio heterogéneo, onde o fotossensitizador se encontra ligado covalentemente à sílica, foi mais eficiente do que a reação em meio homogéneo. A taxa de decloração máxima

¹⁰Degradação de compostos à base de cloro.

observada foi de 34%, o que é um valor baixo em relação aos valores apresentados nos restantes trabalhos presentes nesta secção [81].

Ribeiro et al. desenvolveram, em **2010**, 5 fotocatalisadores através da ligação covalente de uma porfirina a suportes de sílica. Estes foram posteriormente testados na degradação de α -terpineno, citronelol e linalol. Conseguiram atingir conversões altas em todos os casos, mas estas foram superiores em condições homogéneas. A justificação desta diferença é o *quenching* do singlete de oxigénio [82].

Benabbou et al. estudaram, em **2011**, a imobilização de fotossensibilizadores em 2 suportes de sílica para o tratamento de efluentes contaminados com *E. coli.*. O primeiro suporte trata-se de partículas de sílica comercial e o segundo de sílica amino-funcional. É de notar que os fotossensibilizadores utilizados neste estudo não possuem gamas de absorção na gama visível e como tal foi utilizada radiação UV. Foi atingida, em ambos os casos, inativação bacteriana total [83].

Ronzani et al. estudaram, em **2013**, 3 fotocatalisadores de sílica, baseados em 3 fotossensibilizadores diferentes: RB, um derivado de cianoantraceno (DBTP-COOH), e ácido carboxílico-2-antraquinona (ANT-COOH). Posteriormente foi estudada a eficiência destes fotocatalisadores na remoção de α -terpineno. Concluíram que a melhor eficiência de remoção foi verificada quando se utilizou o DBTP-COOH como fotossensibilizador, sendo este uma alternativa atraente para o tratamento de efluentes [84].

Neves et al. desenvolveram, em **2019**, fotocatalisadores de sílica, onde é feito o passo de funcionalização, atingindo-se ligação covalente entre o fotossensibilizador 5,10,15,20-tetraquis(pentafluorofenil)porfirina, H_2TF_5PP , e o suporte. Posteriormente estudaram a degradação de metoprolol¹¹ através da OF em meio homogéneo e heterogéneo. Os resultados indicam, em condições homogéneas, uma degradação de cerca de 90% do composto estudado após 12 horas de reação. Em condições heterogéneas, com agitação de forma a promover o contacto dos fotocatalisadores com a solução, é observada uma degradação de cerca de 60% ao fim de 12 horas. Esta remoção verifica-se na experiência com radiação simulada e na experiência com luz solar. Para além desta agitação é feita uma adição gradual de base, para evitar a acidificação da solução, que promove a desativação do fotocatalisador. Na ausência de agitação e de adição de base, contudo, este valor desce para os 40% [85].

A Tabela 3.6 congrega um conjunto de estudos referentes à OF em meio heterogéneo, utilizando suportes de sílica.

¹¹Metoprolol é um produto farmacêutico, inserido no domínio dos β -bloqueadores [85].

Tabela 3.6: Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensitizada com suportes de sílica.

Artigo científico	FS	m_S (g)	Contaminante	V_E (L)	pH (-)	Remoção (%)	Reutilizações	Radiação
<i>Ribeiro et al.</i> (2010) [82]	Porfirina 1	0,025	α -Terpineno	0,065		94		3 Lâmpadas de Halogênio 50W
		0,058	Citronelol	0,154		99		
		0,058	Linalol	0,154		-		
	Porfirina 2	0,007	α -Terpineno	0,065		76		
		0,016	Citronelol	0,154		99		
		0,016	Linalol	0,154		-		
	Porfirina 3	0,009	α -Terpineno	0,065		97		
		0,02	Citronelol	0,154	-	99	-	
		0,02	Linalol	0,154		-		
	Porfirina 4	0,006	α -Terpineno	0,065		77		
		0,015	Citronelol	0,154		99		
		0,015	Linalol	0,154		-		
	Porfirina 5	0,006	α -Terpineno	0,065		76		
		0,015	Citronelol	0,154		99		
		0,015	Linalol	0,154		-		
<i>Ronzani et al.</i> (2013) [84]	RB	0,8				100	4	16x Lâmpadas - 8 W
	DBTP-COOH	0,057	α -Terpineno	0,05	-	100		
	ANT-COOH	0,12				100		
<i>Neves et al.</i> (2019) [85]	H ₂ TF ₅ PP	0,05	Metoprolol	0,02	7,5	60	-	Lâmpada de Xénon 1500W
								Luz Solar

FS - Fotossensitizer

 m_S - Massa de suporte (g) V_E - Volume de efluente (l)

(-) - Não é explicitado no artigo.

A sílica, tal como a esponjina e o quitosano, é um material promissor para a imobilização de FS e posterior utilização como fotocatalisador. Assim, será também trabalhada durante a presente dissertação, sendo o 3^o material de 3.

Outros materiais

Nesta secção apresentam-se alguns trabalhos envolvendo suportes que não possuem tanta documentação como os anteriormente apresentados.

Grylik et al. estudaram, em **2004**, a OF do 2-clorofenol utilizando 3 fotossensibilizadores imobilizados em suportes de **gel de silano**. Os fotossensibilizadores utilizados foram o RB, o AM e a clorina e6. Verificou-se, neste trabalho, uma melhor degradação do composto em estudo em condições heterogêneas do que em homogêneas. Para além disso verificou-se que a taxa de degradação aumentou com o aumento da concentração de oxigénio, da intensidade da luz, e da concentração de fotossensibilizador. Em condições ótimas verificou-se uma degradação de cerca de 90% do 2-clorofenol. Testaram também a capacidade de reutilizar estes fotocatalisadores. Verificaram um decréscimo significativo de atividade na primeira reutilização, o que indica a sua baixa estabilidade [86].

Xiong et al. desenvolveram, em **2005**, suportes de **bentonite**¹², onde é imobilizada a ftalocianina de alumínio (AlPc). Os fotocatalisadores resultantes foram posteriormente utilizados para a degradação de compostos fenólicos. A OF deu-se com eficiência com todos os fotocatalisadores testados. Em 4 dos 5 compostos fenólicos testados verificaram degradação completa após reação durante 5 horas [87].

Nesse mesmo ano, **Rogers et al.** desenvolveram um suporte polimérico, onde foi posteriormente imobilizada uma porfirina, com o objetivo de gerar singlete de oxigénio para

¹²Bentonite é uma argila que pode ser alterada para ter grande capacidade sorvente [87].

tratamento de efluentes. O suporte utilizado foi o **hidrogel de poliamida**, que apresenta a vantagem em relação ao poliestireno de ser mais fácil de preparar. Os fotocatalisadores resultantes foram utilizados para degradação de antraceno, onde foi observada uma conversão de 66%, e os resultados sugerem que os complexos podem ser reutilizados [88].

Também em **2005, Pepe et al.** desenvolveram vários fotocatalisadores, provenientes da imobilização de vários fotossensibilizadores em suportes de **sílica e resinas**. Os complexos resultantes do processo referido foram posteriormente utilizados para a degradação de fenol. Para a comparação da capacidade de degradação dos fotocatalisadores desenvolvidos os autores estudaram o tempo que cada um leva até degradar 50% do poluente inicialmente presente na mistura. Os tempos mais baixos verificaram-se quando se utilizaram porfirinas e ftalocianinas. Para além disso os resultados indicam que para uma maior eficiência na fotossensibilização devem-se evitar imobilizações excessivas de fotossensibilizadores, de forma a que não sejam criadas ainda mais limitações difusionais [89].

Mosinger et al. estudaram, em **2006**, a incorporação de uma porfirina, TPP, em **nanofibras poliméricas**. A capacidade bactericida do singlete de oxigénio gerado pelos fotocatalisadores resultantes foi testada, sendo utilizadas, para teste, bactérias *E. Coli*. A partir dos testes é possível concluir que a utilização dos fotocatalisadores na presença de luz artificial leva à completa inibição da proliferação da bactéria em estudo, o que confirma a citotoxicidade do singlete de oxigénio. Os autores observaram o mesmo fenómeno com luz solar [90].

Gmurek et al. estudaram, em **2012**, pela primeira vez, a imobilização de uma porfirina, TPP, em suportes de **poliuretano**. Os fotocatalisadores resultantes foram utilizados para a degradação de 2-clorofenol. Como em outros trabalhos, os autores testaram também vários parâmetros de reação de forma a encontrar as condições ótimas para a degradação do composto em estudo. Verificaram que a degradação é maior em ambientes alcalinos, sendo a maior taxa de degradação do 2-clorofenol verificada para um pH=9. Foi também estudado o impacto do oxigénio, e concluíram que este é imprescindível para a reação, sendo que os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou oxigénio puro, e os piores quando não se utilizou oxigénio de todo. Neste último caso não se verificou inibição total da reação, supondo-se que haja oxigénio residual em solução. Para além destes parâmetros foi também estudada a capacidade de reutilização destes fotocatalisadores. Através dos estudos apresentados verificaram que há uma perda de atividade considerável na primeira reutilização, o que significa que o complexo ainda é instável [63].

Drozd et al. estudaram, em **2014**, a imobilização de uma porfirina, p-THPP, em suportes de **polietilenoglicol**. Os fotocatalisadores resultantes foram utilizados para a degradação de um composto fenólico. Os resultados indicam este complexo como capaz de uma degradação eficiente do composto em questão, caso esta seja levada a cabo em ambientes alcalinos. Os fotocatalisadores podem ser reutilizados [91].

Encontra-se um resumo dos artigos referentes à OF em meio heterogéneo, mencionados em cima, na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Resumo de artigos científicos referentes à oxidação fotossensitizada com suportes de diversos materiais.

Artigo científico	FS	m_S (g)	Contaminante	V_E (L)	pH (-)	Remoção (%)	Reutilizações	Radiação
<i>Gryglík et al.</i> (2004) [86]	RB	-	2-Clorofenol	0,01	7	80	1	Lâmpada de Xénon 100 W
	AM					90		
	Clorina e6					90		
<i>Xiong et al.</i> (2005) [87]	AlPc	0,05	Fenol	0,05	12	100	4	Lâmpada de Halogéneo 500W
			4-Clorofenol			100		
			4-nitrofenol			65		
			2,4-Diclorofenol			100		
			2,4,6-Triclorofenol			100		
<i>Gmurek et al.</i> (2012) [63]	TPP	-	2-Clorofenol	-	9	81%	6	Lâmpada de Xénon 300W
<i>Drozd et al.</i> (2014) [91]	p-THPP	0,04	Fenol	-	10	100	4	Lâmpada de Xénon 75W

FS - Fotossensitizer

 m_S - Massa de suporte (g) V_E - Volume de efluente (l)

(-) - Não é explicitado no artigo.

Capítulo 4

Parâmetros e Métodos Analíticos

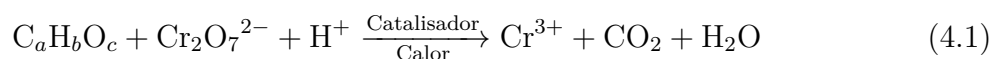
De forma a que o estudo do comportamento dos efluentes durante os processos abordados na presente dissertação seja possível, torna-se necessária a aplicação de técnicas e a utilização de dispositivos que permitam a sua caracterização.

A monitorização dos efluentes será feita com base em parâmetros selecionados. Estes parâmetros, bem como os métodos analíticos associados ao seu estudo, serão apresentados no presente Capítulo.

4.1 Carência Química de Oxigénio

A Carência Química de Oxigénio, CQO, tipicamente referida como *COD*, do inglês *Chemical Oxygen Demand*, é o parâmetro que quantifica a matéria orgânica presente num dado efluente, através do oxigénio necessário para que esta seja totalmente oxidada pela via química. [21] Nesta reação a matéria orgânica reage com o dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, agente oxidante forte, num meio ácido, na presença de um catalisador e calor.

Esta reação encontra-se descrita em baixo:



Em ambiente laboratorial o teste de CQO é feito utilizando kits de reagente da marca *HANNA Instruments*, método aprovado pela USEPA [92]. Os kits referidos contêm todos os reagentes necessários pré-doseados. Estes incluem o agente oxidante ($K_2Cr_2O_7$) o catalisador, que é o sulfato de prata (Ag_2SO_4), o sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) cujo objetivo é evitar interferências por parte de contaminantes de cloro [92] e o ácido sulfúrico (H_2SO_4).

O teste consiste na adição de um volume, dependente da gama de CQO em questão, nos kits mencionados. As gamas de CQO dos kits em questão, e o volume de mistura a adicionar nestes, encontram-se descritas na Tabela 4.1

Tabela 4.1: Resumo das características dos kits de CQO *HANNA Instruments*.

Kit	Referência	Gama de Valores mgO ₂ /L	Volume de Amostra (mL)
Gama Baixa	HI93754A-25	0 - 150	2
Gama Média	HI93754B-25	0 - 1500	2
Gama Alta	HI93754C-25	0 - 15000	0,2

Informação retirada de [92].

Posteriormente é feita a mistura entre a amostra e os reagentes pré-doseados através de agitação. O kit, já com a mistura reacional devidamente agitada, é inserido no termo reator, que se deverá encontrar a 150°C, de forma a dar início ao processo de digestão,

que tem uma duração de 2 horas. Neste processo há a redução de crómio hexavalente, Cr^{6+} , para a sua forma trivalente, Cr^{3+} , o que vai alterar a cor da mistura reacional. No final da digestão e do arrefecimento dos kits é feita a testagem dos mesmos no fotómetro, sendo a sua absorvância comparada com um "branco". Quanto maior for a quantidade de matéria orgânica na amostra maior será a quantidade de crómio convertida, e mais escuro ficará o kit, resultando numa absorvância maior.

Os equipamentos utilizados para estes testes encontram-se dispostos na Figura 4.1.



(a) Termo reator HI 839800, HANNA Instruments.



(b) Fotómetro HI 83224, HANNA Instruments.

Figura 4.1: Equipamento utilizado durante os testes de CQO.

4.2 Carência Bioquímica de Oxigénio

A Carência Bioquímica de Oxigénio, CBO, tipicamente referida como BOD, do inglês *Biochemical Oxygen Demand*, é um parâmetro que quantifica a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente num dado efluente. Esta quantificação é feita em função do oxigénio necessário para que microorganismos consigam degradar a matéria orgânica em questão.

O teste utilizado, em ambiente laboratorial, para a obtenção da CBO de um efluente é denominado de CBO_5 , devido à duração que este leva. A metodologia utilizada para este teste foi adaptada de [93], estando de acordo com o método apresentado pela Associação Americana da Saúde Pública em 1995, em [94].

O teste foi dividido em 6 partes, e encontram-se descritas de seguida:

- **1ª Fase - Preparação da água de diluição** - A água de diluição é, em grande parte dos casos, o componente em maior volume nos erlenmeyers preparados. Esta contém nutrientes que são imprescindíveis para a sobrevivência dos microorganismos.

Para a preparação da mesma é necessário fosfato de potássio, KH_2PO_4 , sulfato de magnésio, MgSO_4 , cloreto de cálcio, CaCl_2 , cloreto de ferro (III), FeCl_3 e água desionizada. Por cada litro de água desionizada é adicionado 1 mL de cada nutriente mencionado. A mistura resultante é deixada em processo de aeração durante 24 horas para garantir que se encontra saturada de oxigénio.

- **2ª Fase - Preparação do Inóculo** - Para a preparação do inóculo é feita a mistura de 0,1 g de terra de jardim em 100 mL de água desionizada, num balão de diluição. Esta mistura é deixada em agitação, com um agitador magnético, durante 30 minutos a 300 rpm. No final deste processo a agitação é interrompida e a mistura é deixada em repouso, de forma a que haja a sua decantação. No final desta é retirado 1 mL para um balão de diluição limpo com uma capacidade de 100mL, que é posteriormente preenchido com água desionizada, completando uma diluição 1:100. Este último balão de diluição forma o inóculo.
- **3ª Fase - Preparação das amostras** - A preparação das amostras é feita com base nos parâmetros ótimos para a atividade microbiana. Para isto, são apenas feitos acertos de pH e temperatura, onde estes sejam necessários. No final, qualquer amostra deverá estar a um pH neutro, e a uma temperatura de 20°C.
- **4ª Fase - Preparação dos Erlenmeyers** - A preparação dos Erlenmeyers marca o início do teste CBO₅. Em cada um destes, com uma capacidade de 300 ml, são inseridos 0,3 mL de inóculo, de forma a que a sua distribuição seja homogénea. Posteriormente misturam-se poucos mL de água de diluição, para que a adição de amostra, que deve ser feita de seguida, não seja feita diretamente no inóculo. Estando o inóculo e a amostra misturados no mesmo recipiente, é adicionada água de diluição até que este esteja quase cheio. Nesta altura é possível medir o oxigénio dissolvido na mistura, processo feito utilizando uma sonda ótica da *HANNA Instruments* HI98198.
- **5ª Fase - Incubação** - No fim da testagem das amostras iniciais em relação ao oxigénio dissolvido, é feita a selagem dos erlenmeyers usando um selo de água, bloqueando qualquer movimento de ar entre o recipiente e o meio ambiente. Após isto, os recipientes são guardados numa incubadora, que se encontra a 22°C, durante 5 dias.
- **6ª Fase - Leitura Final** - No final do período de incubação retiram-se os erlenmeyers da incubadora e é feita uma leitura do oxigénio dissolvido nestes usando uma sonda ótica.

O CBO₅ é dado pela seguinte equação:

$$\frac{(O_{2inicial} - O_{2final})_{amostra} - (O_{2inicial} - O_{2final})_{branco}}{\frac{V_{amostra}}{300}} \quad (4.2)$$

O quociente entre a CBO e a CQO resulta na biodegradabilidade da amostra em questão.

$$Biodegradabilidade(\%) = \frac{CBO}{CQO} \quad (4.3)$$

4.3 Conteúdo Fenólico

O conteúdo fenólico, futuramente referido com TPh, é o parâmetro que mede a concentração de compostos fenólicos presentes no efluente. O método utilizado para este é baseado no protocolo de Folin-Ciocalteu, descrito em [95].

Numa cuvete de 2 mL são misturados 20 µL de amostra, 1,58 mL de água e 100 µL de reagente de Folin-Ciocalteu. A cuvete é posteriormente inserida num banho

de ultrassons, para que a sua mistura fosse proporcionada. Assim que fosse observada uma cor homogénea em toda a mistura reacional esta foi retirada do banho e deixada a reagir durante 3-6 minutos. Posteriormente é feita uma adição de 300 μL de uma solução saturada de carbonato de cálcio, para que se dê a neutralização da mistura. A cuvete é levada novamente ao banho de ultrassons, sendo depois deixada no escuro durante 2 horas para que se dê a devida reação.

No final destas 2 horas é feito o estudo destas cuvetes num espectrofotómetro, SP2100-UV, face a um branco, preparado com 20 μL de água desionizada alternativamente à amostra. É utilizado um comprimento de ondase de 765 nm. Os valores resultantes deste teste são depois comparados na reta de calibração, construída com base em soluções de concentrações variadas de ácido gálico. Devido a este facto, a concentração de TPh será dada em mg equivalentes de ácido gálico por litro, ou mg_{EAG}/L .

O espectrofotómetro utilizado, e a reta de calibração mencionada, encontram-se dispostos na Figura 4.2.

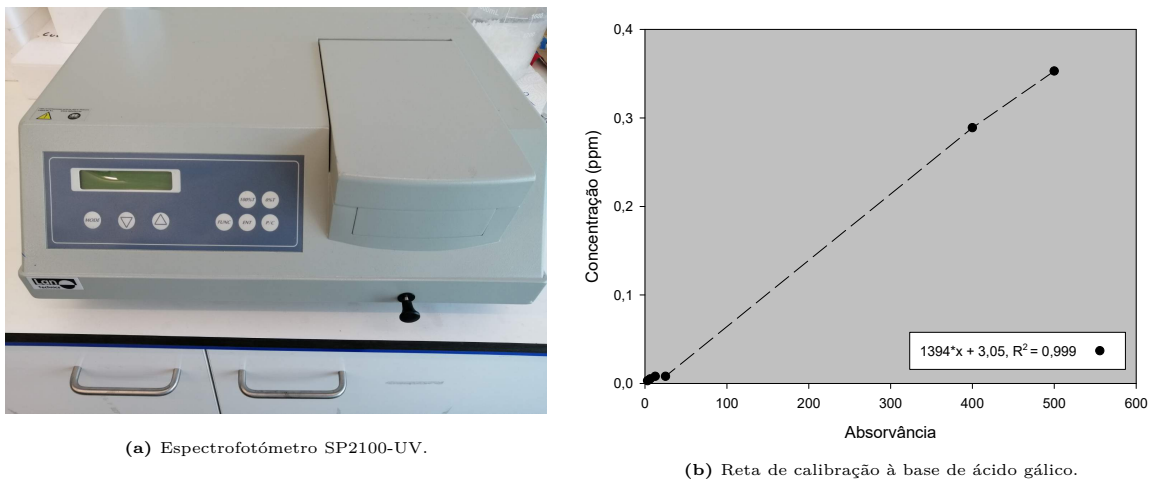


Figura 4.2: Imagens relativas ao estudo do conteúdo fenólico.

4.4 Conteúdo Sólido

Para além da caracterização química de um efluente, ou de uma amostra, é necessária também a caracterização física, que envolve a análise do conteúdo sólido. O conteúdo sólido de um efluente é definido por um parâmetro denominado de sólidos totais, ST, que inclui toda a matéria sólida num dado efluente, ou amostra, que se mantém no resíduo posteriormente à sua evaporação a 105°C [21].

A remoção do conteúdo sólido é de grande importância, visto que a sua acumulação pode trazer consequências para a vida local. Um exemplo destas consequências é o desenvolvimento de condições anaeróbias em depósitos presentes em corpos de água [21].

A caracterização e a ramificação do conteúdo total de sólidos encontra-se demonstrado na Figura 4.3.

O método utilizado para a caracterização deste parâmetro foi adaptado da secção 2540 de [96]. O material necessário consiste num kitasato, funil de Buchner, filtros de fibra de vidro, bomba, exsiccador, estufa, mufla e cadinhos de porcelana. Por cada amostra estudada são necessário 2 cadinhos.

O método inicia-se com as pesagens dos cadinhos, devidamente secos. Num dos cadinhos é inserido um filtro de fibra de vidro, devidamente limpo e seco e, o segundo cadinho,

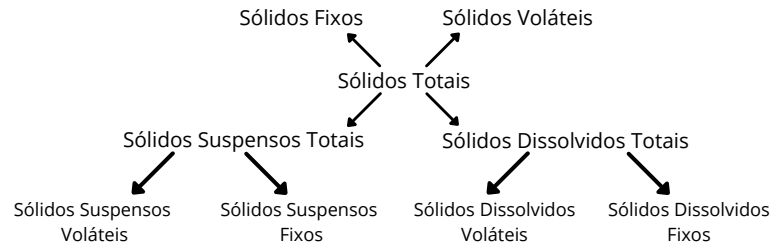


Figura 4.3: Diferentes categorias de sólidos, adaptado de [21].

é pesado sem qualquer conteúdo. O valor da massa do primeiro cadinho, onde se encontra o filtro de fibra de vidro, é denominado de m_1 , e a do segundo m_2 .

No fim das pesagens é efetuada uma filtração a vácuo. Para isto é ligada a bomba ao kitasato, estando neste o funil de buchner, onde se encontra também o filtro de fibra de vidro. Estando o aparato montado, faz-se passar um volume pré-determinado de amostra pelo filtro, estando a bomba ligada. Neste processo haverá uma divisão de sólidos, ficando os sólidos suspensos retidos no filtro, e os dissolvidos no líquido que passa através do mesmo. Estando o passo terminado, é devolvido o filtro ao seu respetivo cadinho, e insere-se, no segundo cadinho, o líquido que contém os sólidos dissolvidos. Ambos os cadinhos são inseridos na estufa, a 105°C , durante 24 horas. A estufa utilizada para este fim, *BINDER E 28*, encontra-se demonstrada na Figura 4.4.



Figura 4.4: Estufa *Binder E 28*.

No final do período mencionado, tendo-se evaporado todo o líquido presente nos cadinhos, são retirados da estufa e inseridos no exsiccador, para que se dê o seu arrefecimento. No final deste processo são repetidas as pesagens. Ao valor da massa do cadinho onde se encontra inserido o filtro de vidro é atribuída a denominação m_3 , e ao segundo cadinho m_4 . Utilizando estes dados é possível retirar os sólidos suspensos totais, SST, e os sólidos dissolvidos totais, SDT, utilizando as equações em baixo:

$$SST = \frac{m_3 - m_1}{V_{amostra}} \quad (4.4)$$

$$SDT = \frac{m_4 - m_2}{V_{amostra}} \quad (4.5)$$

No final das pesagens, os cadinhos são inseridos na mufra, que se encontra a 550°C , durante 24 horas. Nesta fase do processo é feita a diferenciação entre a porção orgânica

e inorgânica dos sólidos. À temperatura mencionada, a fração orgânica de sólidos irá evaporar, e a inorgânica irá transformar-se em cinzas, permanecendo como resíduo no cadinho [21].

A mufla, *P-SELECTA SELECT-HORN*, encontra-se demonstrada na Figura 4.5.



Figura 4.5: Mufla *P-SELECTA SELECT-HORN*.

No final das 24 horas é repetido o processo anteriormente descrito, ou seja, os cadinhos são retirados da mufla e postos no exsiccador, para que se dê o seu arrefecimento. No fim deste são feitas as últimas pesagens, sendo m_5 a denominação dada ao cadinho com o filtro, e m_6 a do cadinho sem filtro. Com estes dados é possível calcular os restantes parâmetros, que incluem os Sólidos Dissolvidos Fixos, SDF, voláteis, SDV, os Sólidos Suspensos Fixos, SSF, e voláteis, SSV. Para isto são utilizadas as equações demonstradas em baixo:

$$SSF = \frac{m_3 - m_5}{V_{amostra}} \quad (4.6)$$

$$SDF = \frac{m_4 - m_6}{V_{amostra}} \quad (4.7)$$

$$SSV = SST - SSF \quad (4.8)$$

$$SDV = SDT - SDF \quad (4.9)$$

$$SV = SDV + SSV \quad (4.10)$$

$$SF = SDF + SSF \quad (4.11)$$

4.5 pH

O pH é um parâmetro fundamental na química, e está relacionado com a ação do ião hidrogénio [97]. De uma forma geral, o pH representa uma escala adimensional, e caracteriza a acidez ou basicidade de uma qualquer solução aquosa.

Este parâmetro é importante pois o domínio de pH onde a vida é possível é muito pequeno. Assim, torna-se necessário o conhecimento do pH quando se está a lidar com

efluentes, pois é um parâmetro que vai afetar o tratamento biológico e, caso não seja cuidado, poderá trazer consequências para a vida aquática local aquando de descargas indevidas.

A medição de pH é feita através de uma sonda, *HANNA HI 4522*. Esta sonda encontra-se demonstrada na Figura 4.6.

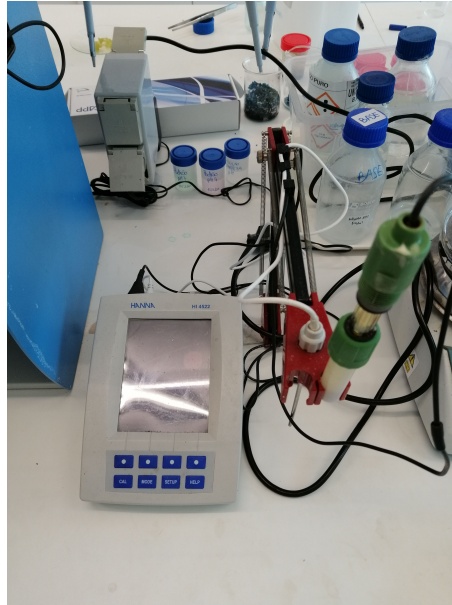


Figura 4.6: Sonda de pH *HANNA HI 4522*.

4.6 Concentração de Fotossensitizador

É da maior importância desenvolver um método capaz de calcular a concentração de fotossensitizador numa solução pois, sem este, torna-se impossível o cálculo das eficiências de imobilização por parte dos suportes. Neste âmbito seguiu-se uma metodologia semelhante à verificada com o conteúdo fenólico, ou seja, foi construída uma reta de calibração com base em pontos de concentrações conhecidas de fotossensitizador, e nas suas absorvâncias quando testadas no espectrofotómetro, utilizando um feixe de luz com comprimento de onda de 765 nm, demonstrado na Figura 4.2a.

A reta de calibração resultante deste método encontra-se disposta na Figura 4.7.

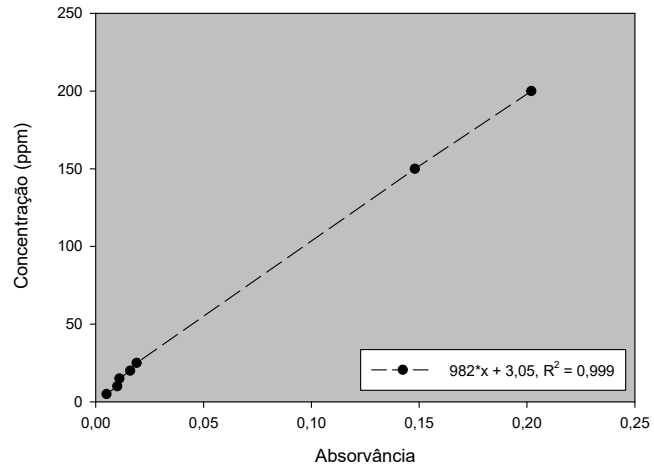


Figura 4.7: Reta de calibração para o fotossensibilizador ZnPcS₄ no espectrofotômetro SP2100-UV.

Capítulo 5

Estudo da oxidação fotossensibilizada em meio heterogéneo

No Capítulo presente será feita uma descrição detalhada de todos os passos envolvidos no estudo dos fotossensibilizadores heterogéneos. De uma forma breve, este Capítulo será dividido em 5 partes: Primeiramente, a planificação experimental, secção dedicada ao raciocínio por trás dos ensaios realizados. Posteriormente, o procedimento experimental, onde são apresentados os aspetos técnicos de todos os processos utilizados ao longo da presente dissertação. A secção seguinte é dedicada aos efluentes utilizados, e contém a sua caracterização bem como a sua origem e a razão pela qual foram escolhidos para estudo. De seguida apresentam-se os fotossensibilizadores utilizados. Finalmente, o Capítulo termina com a explicação detalhada da metodologia envolvida na preparação dos suportes e na imobilização de fotossensibilizador nestes.

5.1 Planificação experimental

Durante a realização da presente dissertação, para que os dados obtidos sejam válidos e documentáveis, é necessário efetuar um conjunto de processos e técnicas. Inicialmente é necessária a devida caracterização do material trabalhado, neste caso o efluente. Tendo isso em conta, todos os efluentes utilizados passaram por um processo de caracterização, o que permitiu quantificar e qualificar a sua contaminação. Esta caracterização foi feita através dos métodos analíticos apresentados na secção anterior, e os seus resultados encontram-se na secção 5.3.

Posteriormente à caracterização dos efluentes é necessário submetê-los a 2 processos, cuja função é validar os resultados obtidos nos ensaios de OF. Estes 2 processos são a fotólise e o teste de adsorção.

A fotólise é o processo pelo qual se dá a quebra de ligações químicas devido à absorção energética, neste caso através de fotões [98]. Contudo, como a luz solar é um dos 3 componentes imprescindíveis para que se dê, com sucesso, a OF, há a probabilidade de ocorrer fotólise durante o processo. Assim, de forma a validar qualquer resultado proveniente da OF, é necessário passar o efluente pela fotólise, de forma a averiguar o comportamento dos contaminantes face à luz solar. Pode-se interpretar este processo como um "branco". O segundo e último processo que se deve realizar de forma a validar os resultados de OF é o teste de adsorção.

Este teste é feito com o intuito de verificar se os suportes estudados são capazes de adsorver os contaminantes orgânicos presentes nos efluentes. Em termos práticos é muito semelhante a um ensaio de OF típico, diferindo apenas em 2 aspetos: é feito ao escuro, de forma a evitar fotólise, ao contrário da OF que deve ser praticada num ambiente muito

ensolarado, e são utilizados suportes pré-imobilização. Este teste, tal como a fotólise, serve para validar os resultados da OF, servindo como um "branco".

A descrição dos procedimentos experimentais utilizados durante a presente dissertação encontra-se descrita na secção seguinte.

5.2 Procedimento experimental

5.2.1 Oxidação Fotosensibilizada

Os ensaios realizados durante a presente dissertação, não só de OF mas também de fotólise e de adsorção foram levados a cabo no mesmo reator. Este consistiu numa proveta volumétrica de vidro, com uma capacidade de 250 mL. A escolha deste reator prende-se com o facto de permitir uma aeração e irradiação do efluente mais homogénea, devido à sua geometria e dimensões.

Nestes reatores, antes de qualquer ensaio à excepção dos ensaios de fotólise, onde não há necessidade de aeração, é inserido um tubo plástico, com 4mm de diâmetro interno e 6mm de diâmetro externo. Este tubo, por sua vez, é ligado a uma bomba de ar, *sera precision air 275r plus* (Ver Fig. 5.1a), capaz de debitar um caudal de ar até 4,5 l/min. Posteriormente a esta montagem são inseridos, quando caso disso, os fotocatalisadores e, apenas depois, o efluente. Deste efluente, antes da sua mistura com os fotocatalisadores, é retirada a amostra inicial, de 5mL, associada ao tempo 0. Esta recolha, tal como as subsequentes, é feita com uma pipeta VWR (1-10mL).

Depois de ser estabelecido contacto entre o efluente e os fotocatalisadores é iniciada a aeração da mistura e, ao mesmo tempo, é iniciado o cronómetro, que define o início da reacção. Posteriormente é repetido o processo de recolha, explicado em cima, em incrementos de tempo pré-definidos. A configuração final pode ser observada na Figura 5.1b.

Os testes de OF começaram por ter um duração de 3 horas mas, assim que se começaram a utilizar fotocatalisadores à base de quitosano, reduziu-se este tempo para 2 horas. Isto permitiu aumentar o número de ensaios, e faz sentido de um ponto de vista industrial, pois 3 horas é uma duração demasiado longa para um processo de oxidação.



(a) Bomba de ar



(b) Configuração final

Figura 5.1: Imagens relativas à descrição do procedimento experimental.

5.2.2 Fotólise

O processo de fotólise é, dos 3 processos praticados durante a presente dissertação, o mais simples.

Para cada ensaio em que o processo em estudo seja a fotólise, basta inserir um volume pré-determinado de efluente na proveta, geralmente 150 mL, e colocá-la num ambiente de grande irradiação. Nestes ensaios, tal como nos restantes, as amostras são retiradas com uma pipeta VWR (1-10mL), em incrementos de tempo pré-definidos. As amostras recolhidas têm um volume de 5 mL.

5.2.3 Teste de adsorção

Como foi mencionado na introdução do presente capítulo, a configuração utilizada para os testes de adsorção é muito semelhante àquela utilizada para a OF, havendo diferenças apenas no conteúdo do reator e nas condições de irradiação do mesmo. Assim, a preparação das provetas é igual à descrita em cima. No final da preparação destas, em vez de serem colocadas num ambiente ensolarado, é necessário colocá-las num sítio onde se dê ausência total de luz. De forma a atingir o escuro necessário as provetas são cobertas em papel de alumínio e inseridas numa incubadora, *VELP FOC 225E*. Esta configuração pode ser observada na Figura 5.2.



Figura 5.2: Configuração utilizada para os ensaios de adsorção realizados durante a presente dissertação

5.3 Efluentes utilizados

De forma a que os dados obtidos durante a realização da presente dissertação representem, da melhor forma, o impacto que a técnica em estudo pode ter na indústria, foram usados 3 efluentes reais. Todos os efluentes foram obtidos a partir das ETARI's de empresas cujo tratamento de efluentes se encontra ao abrigo da ADVENTECH®, LDA, e estes encontram-se descritos de seguida:

- Efluente 1, ou E1 - Efluente proveniente do tanque de saída de uma adega de vinhos localizada na zona do Ribatejo.
- Efluente 2, ou E2 - Efluente proveniente do tanque de homogeneização de uma empresa automóvel, localizado após uma unidade de condensação. Utilizado apenas

para efeitos de comparação, dado que não se encontra no domínio do tema abordado durante a presente dissertação.

- Efluente 3, ou E3 - Efluente proveniente do tanque de saída de uma adega de vinhos localizada na região norte portuguesa.

O armazenamento dos efluentes foi feito em garrações de 5 L, a 4°C, no escuro, para que não se dessem alterações físico-químicas dos mesmos durante o período de testagem. A caracterização destes efluentes foi feita aquando da sua chegada ao laboratório da ADVENTECH®, LDA, e encontra-se disposta na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Caracterização dos efluentes utilizados ao longo da presente dissertação.

Efluente	CQO (mgO ₂ /L)	CBO ₅ (mgO ₂ /L)	Fenóis (mgEAG/L)	SST (mg/L)	pH (-)
E1	14	-	8,63	-	-
E2	4441	-	76,9	-	-
E3	36	14,8	0	100	8

5.4 Fotossensitizadores utilizados

Durante a realização da presente dissertação foi utilizado apenas 1 fotossensitizador, sendo este a ZnPcS₄. Esta escolha advém das conclusões retiradas em trabalhos anteriores, realizados no âmbito do projeto SAFE, que ainda não se encontram publicados. Nestes é feita a comparação entre diferentes fotossensitizadores, e conclui-se que a ZnPcS₄ é a melhor alternativa. A estrutura deste composto encontra-se na Figura 5.3.

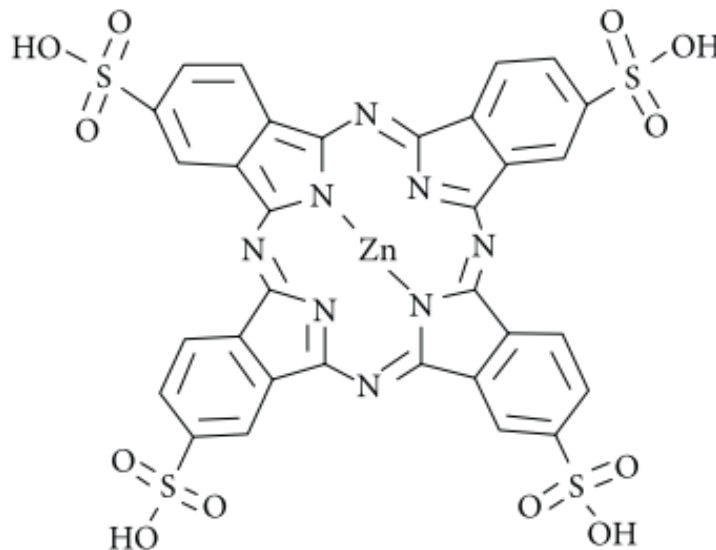


Figura 5.3: Estrutura química da ZnPcS₄, retirada de [60]

5.5 Preparação de fotocatalisadores

De seguida será apresentada a metodologia utilizada para a produção dos fotocatalisadores, que são as partículas resultantes da imobilização de FS nos suportes em estudo. A caracterização destes, feita na secção 6.1, compreende vários passos. Inicialmente será

comentada a capacidade de adsorção de FS dos produtos em estudo. Posteriormente serão apresentados os resultados dos vários testes realizados com os fotocatalisadores produzidos.

5.5.1 Sílica

Os suportes de sílica são, dos 3 materiais em estudo, os mais simples de preparar, sendo apenas necessário que passem por um processo de secagem, para eliminar qualquer água residual presente nestes. O referido processo de secagem é feito a 105°C, numa estufa, durante 24 horas ou até os suportes demonstrarem uma cor alaranjada, sinal de que já se encontram devidamente secos. Estando terminado este processo é possível passar à imobilização de fotossensibilizador nos suportes em questão.

Como não foi encontrado um procedimento na bibliografia que fosse aplicável para o material em estudo optaram-se por alguns dos parâmetros de imobilização utilizados para o quitosano, que se encontram mencionados na secção seguinte, sendo feitas alterações onde estas fossem necessárias.

Algo a ter em conta quanto à imobilização nos suportes de sílica é que apesar do fotossensibilizador utilizado ser o mesmo para os 3 suportes estudados, no caso da sílica foi utilizada uma variante insolúvel em água. Isto significa que a imobilização no caso presente foi feita em ácido acético, contrariamente ao observado para os restantes materiais, onde a imobilização foi feita em água desionizada.

Tendo isto em conta, a imobilização de fotossensibilizador nos suportes de sílica começa com a preparação de um banho de ácido acético, onde é dissolvido o fotossensibilizador até ser atingida uma concentração de 0,09 g/L. Finalmente, estando o banho de imobilização devidamente pronto, são-lhe depositadas as partículas de sílica, dando início ao processo de imobilização.

A duração deste processo é variável, dependendo da razão entre o volume de banho e a massa de suportes. Como não foi encontrada informação sobre esta relação na bibliografia, foram feitos alguns testes na tentativa de encontrar a correlação entre estes 2 parâmetros, contudo, o tempo disponível para a elaboração completa da dissertação impossibilitou um estudo completo deste fenómeno. Assim, este estudo será o primeiro tópico e ser proposto para trabalhos futuros.

Atendendo a este facto considerou-se que a imobilização estava completa quando as partículas de sílica mudassem de cor, atingindo um tom entre o azul e o verde, significando que já existia fotossensibilizador adsorvido. Quando isto se verificasse era necessário passar à lavagem das mesmas, de forma a retirar a porção de fotossensibilizador que não se encontrava devidamente adsorvida. A lavagem das partículas, agora fotocatalisadores, de sílica foi feita em banhos sequenciais de água desionizada, sendo a troca de água feita diariamente.

O processo de quantificação de fotossensibilizador imobilizado nos suportes estudados é feito através da medida da absorvância do solvente de imobilização no espectrofotómetro. O valor retirado destes testes é depois comparado numa reta de calibração. A diferença de massa de fotossensibilizador presente no banho aquando da imobilização representa a porção de fotossensibilizador que fica retida nos suportes. Este processo é repetido durante o processo de lavagem, de forma a que haja uma compreensão da massa de fotossensibilizador que se perde até que os fotocatalisadores se encontrem devidamente prontos. Este processo é análogo aos restantes suportes estudados, contudo, exclusivamente no caso da sílica, em que o fotossensibilizador utilizado é insolúvel em água, surge um problema. Como existe uma troca de solvente entre o processo de imobilização e de lavagem, é difícil ter uma estimativa correta da quantidade de fotossensibilizador devidamente adsorvida nos

fotocatalisadores em estudo. Isto acontece porque os solventes, apesar de serem ambos transparentes, apresentam absorvâncias diferentes.

Uma alternativa que permitiria contornar este problema seria utilizar o ácido acético para a lavagem das partículas. Contudo, dado o volume necessário, isto iria acarretar custos inoportáveis.

5.5.2 Quitosano

Quitosano, proveniente da casca de camarão, com um grau de desacetilação superior a 75 %, foi obtido a partir da Sigma-Aldrich, assim como o ácido acético, também necessário para a produção de suportes do material em questão. Numa primeira tentativa foi utilizado quitosano de alto peso molecular, o que causava uma mistura demasiado densa para ser trabalhada, sendo portanto necessário optar por uma alternativa menos viscosa.

O método utilizado para a produção de suportes de quitosano é denominado de inversão de fases. O procedimento para este método e para a imobilização de fotossensibilizador nos suportes resultantes foi adaptado de [99].

Foram preparados 2 gobelés: no primeiro, onde se encontram 100 mL de água desionizada, é feita uma suspensão de 6 g de quitosano; no segundo são preparados 100mL de uma solução 8% (v/v) de ácido acético. O conteúdo no segundo gobelé é despejado no primeiro, lentamente, aplicando agitação. A mistura resultante é, posteriormente, deixada no escuro durante 24 horas para que se dê a sua desgaseificação. No final deste processo é possível passar à preparação, propriamente dita, dos suportes de quitosano, através de um processo denominado de reticulação.

Numa solução 10% (m/m) de NaOH são depositados "beads" da mistura de quitosano e ácido acético utilizando uma seringa. Assim que as partículas, ou "beads", estejam no banho durante 1h irão depositar-se no fundo do gobelé, o que significa que estão devidamente reticuladas e prontas para serem retiradas do banho. Caso tal não se verifique é possível que as partículas em questão possuam bolhas de ar, sendo portanto inutilizáveis.

Finalmente, o último passo do procedimento envolve a neutralização das partículas resultantes. Isto é conseguido através da lavagem sucessiva do material em estudo com água desionizada, cujo pH se encontra na gama ácida. Assim que a água de lavagem apresente um pH neutro pode-se passar ao armazenamento dos suportes de quitosano, que deve ser feito em água desionizada, em temperaturas de 3-4°C.

A imobilização é feita através de adsorção física. Para isto é feita uma solução de imobilização, que consiste em água desionizada e fotossensibilizador, na concentração de 90 ppm. O volume desta solução e a massa de quitosano no qual a imobilização deverá ser feita fazem uma relação 1:1, isto é, 1g de suportes para 1mL de solução. No final da preparação do volume devido desta solução é feita uma mistura desta e dos suportes de quitosano. A mistura reacional é deixada no escuro durante 24h e, no final deste período, é possível retirar os suportes, agora fotocatalisadores, de quitosano.

A lavagem dos fotocatalisadores de quitosano é feita com banhos sequenciais de água desionizada, de forma a retirar a fração de fotossensibilizador que não se encontra devidamente imobilizada. Cada banho tem uma duração de cerca de 12h. No fim deste período, assim como no final do período de imobilização, é retirada uma amostra do banho, que é depois testada no espectrofotómetro. A absorvância resultante deste teste é depois comparada com a reta de calibração presente na Figura 4.7 da secção 4.6. Quando a absorvância for nula, isto é, quando não se verificar lixiviação de fotossensibilizador, os fotocatalisadores de quitosano estão prontos a serem utilizados.

5.5.3 Espongina

Os suportes de espongina, proveniente dos esqueletos da esponja marinha *Hippospongia Communis*, capturada na costa da Tunísia, foi obtida a partir do Instituto Internacional de Biomineralogia GmbH (INTIB GmbH).

Antes de iniciar qualquer processo de imobilização este material precisa de passar por um processo de limpeza, de forma a retirar qualquer resíduo mineral presente neste. O procedimento foi retirado de **Zdarta et al. (2017)**. Este consiste em lavar os suportes de espongina com água destilada, de forma a remover quaisquer sais lá presentes. Posteriormente estes suportes são imergidos numa solução de ácido clorídrico, 3 M, durante 72 horas, de forma a dissolver vestígios de carbonato de cálcio que possam existir. Findadas as 72 horas, os suportes de espongina são neutralizados e secos, a 50°C durante 24 horas. No fim de todo este processo estão prontos para a imobilização de fotossensibilizador.

O processo de imobilização de fotossensibilizador foi adaptado de **Norman et al. (2018)**. A um banho de 200 mL de água desionizada, a pH 2, com fotossensibilizador (100 ppm) foram adicionadas 2,5 g de suportes de espongina, cortados em cubos com uma aresta de aproximadamente 2 cm. A mistura foi mantida em agitação durante 6 horas. Posteriormente os suportes de espongina foram retirados, e uma amostra do banho é testada no espectrofotómetro, sendo a sua absorvância verificada na reta de calibração presente na Figura 4.7, de forma a retirar a concentração final do banho.

Finalmente, os fotocatalisadores resultantes de espongina são submetidos a um banho de água e ultrassons de forma a que se dê a lixiviação do fotossensibilizador que não se encontrava devidamente adsorvido.

Capítulo 6

Análise de resultados

No presente capítulo irão ser demonstrados e abordados os resultados dos ensaios levados a cabo durante a presente dissertação. Este capítulo será dividido em 4 partes, seguindo a ordem lógica descrita em secções anteriores, que poderá ser verificada em baixo.

1. Resultados referentes à produção dos fotocatalisadores
2. Resultados referentes à fotólise praticada nos 3 efluentes trabalhados
3. Resultados referentes à absorção dos 3 suportes estudados
4. Resultados referentes à aplicação dos fotocatalisadores

6.1 Produção de Fotocatalisadores

Nesta secção serão apresentados os resultados referentes ao processo de imobilização aplicado aos 3 suportes trabalhados durante a presente dissertação. Foi, em todos os casos, utilizada a ftalocianina tetrasulfonada de zinco, $ZnPcS_4$, como FS. Contudo, para os fotocatalisadores à base de sílica, foi utilizada uma variante insolúvel em água, pelo que foi necessária a utilização de um solvente alternativo, optando-se pelo ácido acético.

Os resultados referentes à produção de fotocatalisadores dividem-se em 2 partes:

- **Primeira parte** - Referente à eficiência de adsorção, ou imobilização, de FS nos suportes. Esta é dada pelo quociente entre a massa de FS retida nos suportes, agora fotocatalisadores, e a massa de FS inicialmente presente no banho de imobilização.

O quociente em questão encontra-se demonstrado na equação 6.1.

$$Adsorção(\%) = \frac{m_{FS_{retido}}}{m_{FS_{inicial}}} \times 100 \quad (6.1)$$

- **Segunda parte** - Referente aos testes ou técnicas de caracterização aplicados aos fotocatalisadores.

6.1.1 Fotocatalisadores à base de Sílica

A produção de fotocatalisadores à base de sílica foi um processo difícil de documentar, visto que o solvente utilizado foi o ácido acético. Isto representa dificuldades analíticas, dado que a lavagem das partículas é feita com água desionizada. Ambos os solventes são

transparentes, contudo, quando testados no espectrofotômetro apresentam absorvâncias diferentes. Esta discrepância dificulta uma estimativa correta da massa de FS que se perde na lavagem, o que torna o cálculo da eficiência de adsorção impossível. Apesar disso, os fotocatalisadores à base de sílica foram produzidos e estudados para a reação de OF.

Ao analisar a Figura 6.1, é possível observar que se dá, efetivamente, a imobilização de FS nos suportes à base de sílica, ainda que esta seja impossível de quantificar.



(a) Suportes à base de sílica pré-imobilização.



(b) Suportes à base de sílica pós-imobilização (Fotocatalisadores de sílica).

Figura 6.1: Figuras referentes à produção de fotocatalisadores de sílica.

Para os testes SEM, XRD, BET e FTIR foi desenvolvida uma imobilização em água, utilizando o FS que foi utilizado nos 2 outros suportes. Contudo, de acordo com os testes de absorvância, não se deu a imobilização de FS nos suportes, algo que vem a ser comprovado pelos resultados do FTIR.

Algo a ter em conta é que o processo de imobilização danifica muito os suportes de sílica. A sua inserção em ambientes aquosos leva a uma transferência de massa de taxas elevadas, o que compromete a estrutura dos suportes. Este processo é distinguível pelo barulho.

Resultados SEM

Durante a testagem SEM das amostras de sílica foram utilizadas diversas ampliações. Encontram-se, na Figura 6.2, os resultados referentes à ampliação 50x.

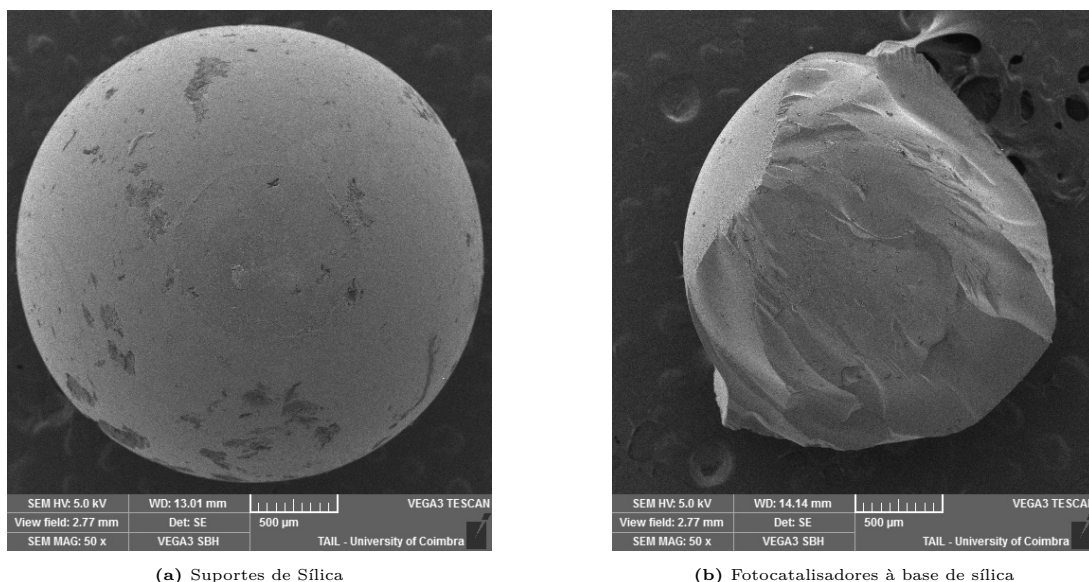


Figura 6.2: Resultados referentes à técnica SEM aplicada em sílica, com ampliação 50x.

É possível verificar, na Figura 6.2, uma grande diferença estrutural entre os suportes de sílica e os fotocatalisadores à base destes. Esta diferença deve-se à quebra da sílica aquando da imobilização, algo justificado na subsecção 6.1.1.

Na Figura 6.3 é possível verificar, novamente, os suportes de sílica e os fotocatalisadores à base destes, com uma ampliação de 5000x.

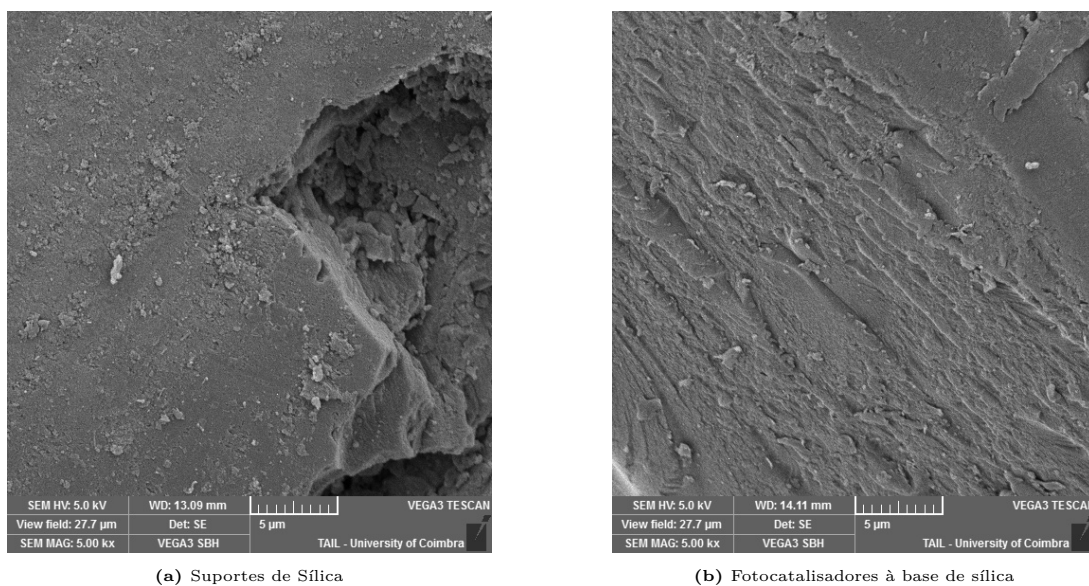


Figura 6.3: Resultados referentes à técnica SEM aplicada em sílica, com ampliação 5000x.

A ampliação da Figura 6.3 permite ver, com detalhe, o efeito do solvente na superfície do material em questão. O que antes era uma superfície suave, com algumas fraturas, é agora uma superfície rugosa.

Esta modificação da superfície pode ser observada com ainda mais detalhe na Figura 6.4, onde a ampliação é 10000x.

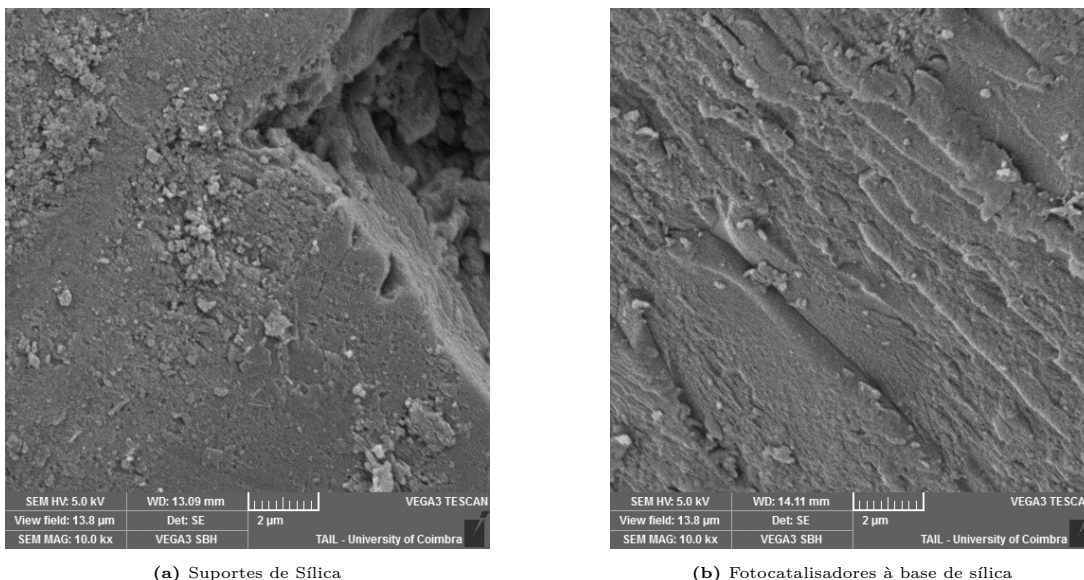


Figura 6.4: Resultados referentes à técnica SEM aplicada em sílica, com ampliação 1000x.

Resultados FTIR

Os resultados referentes à técnica FTIR aplicada aos suportes de sílica, e aos fotocatalisadores à base destes, encontram-se descritos na Figura 6.5.

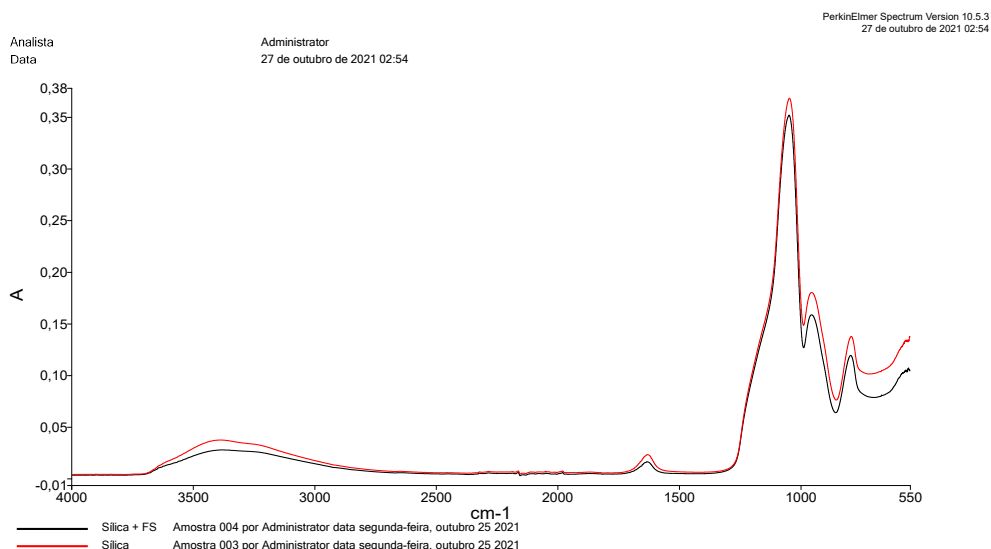
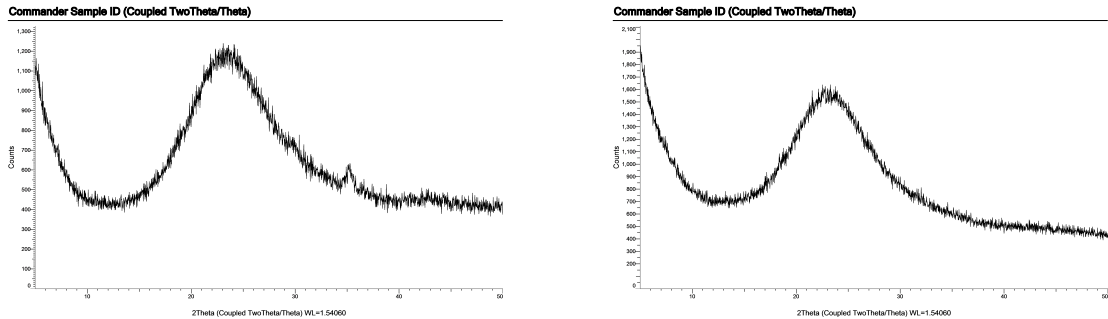


Figura 6.5: Resultados da técnica FTIR aplicada à sílica.

Como foi mencionado anteriormente, os fotocatalisadores à base de sílica utilizados para a testagem em questão foram provenientes de uma imobilização sem sucesso e, como tal, o gráfico demonstrado na Figura 6.5 mostra que não existem diferenças significativas entre os suportes de sílica e os fotocatalisadores à base destes.

Resultados XRD

Os resultados referentes à técnica XRD aplicada aos suportes de sílica e aos fotocatalisadores à base destes, encontram-se descritos na Figura 6.6.



(a) Técnica XRD aplicada aos suportes

(b) Técnica XRD aplicada aos fotocatalisadores

Figura 6.6: Resultados da técnica XRD aplicada à sílica.

Verifica-se, nos difractogramas representados na Figura 6.6, que o comportamento da sílica perante a técnica XRD é semelhante em ambos os suportes e os fotocatalisadores, contudo, o difractograma dos fotocatalisadores indica uma intensidade de raio-X superior, significando que existe uma ligeira alteração estrutural do material em causa aquando da imobilização. Para além disso, como não existem picos distintos nos difractogramas em questão, é possível concluir, a partir da bibliografia [100] que o material em estudo é amorfo, isento de estrutura cristalina.

Resultados BET

Os resultados referentes à análise BET dos suportes de sílica, e dos fotocatalisadores à base destes, encontram-se na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Resumo da análise BET dos suportes e fotocatalisadores de sílica.

Amostra	Área de superfície (m^2/g)
Suportes de sílica	542,47
Fotocatalisadores à base de sílica	457,11

É possível verificar, a partir da interpretação dos dados representados na Tabela 6.1, que os fotocatalisadores apresentam uma área superficial menor do que os suportes. Isto deve-se ao facto da sílica sofrer danos estruturais aquando da imobilização, como é justificado anteriormente em 6.1.1.

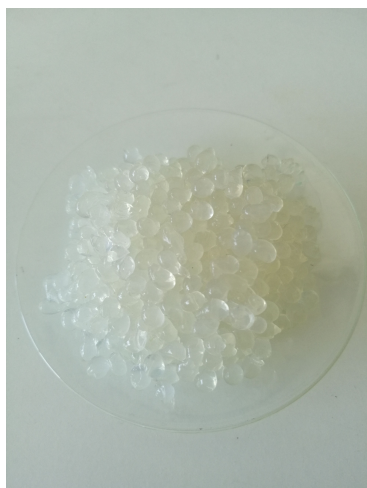
6.1.2 Fotocatalisadores à base de Quitosano

Foram desenvolvidos 3 lotes de fotocatalisadores à base de quitosano, de massas variadas. As características de cada lote, bem como as suas eficiências de adsorção, encontram-se descritas na Tabela 6.2, onde é possível verificar que as eficiências de adsorção são semelhantes entre si.

Os suportes de quitosano pré e pós imobilização (fotocatalisadores), encontram-se demonstrados na Figura 6.7.

Tabela 6.2: Resumo dos parâmetros das imobilizações nos suportes à base de quitosano.

Código Imobilização	Data de início	Duração	Massa (g)	Volume de Banho (mL)	Eficiência de adsorção (%)
QUIT_A	09/08	24h	53,5	53,5	7,14
QUIT_B	26/08	24h	30	30	8,98
QUIT_C	07/09	24h	110	110	7,53



(a) Suportes à base de quitosano pré-imobilização.



(b) Suportes à base de quitosano pós-imobilização (Fotocatalisadores de quitosano).

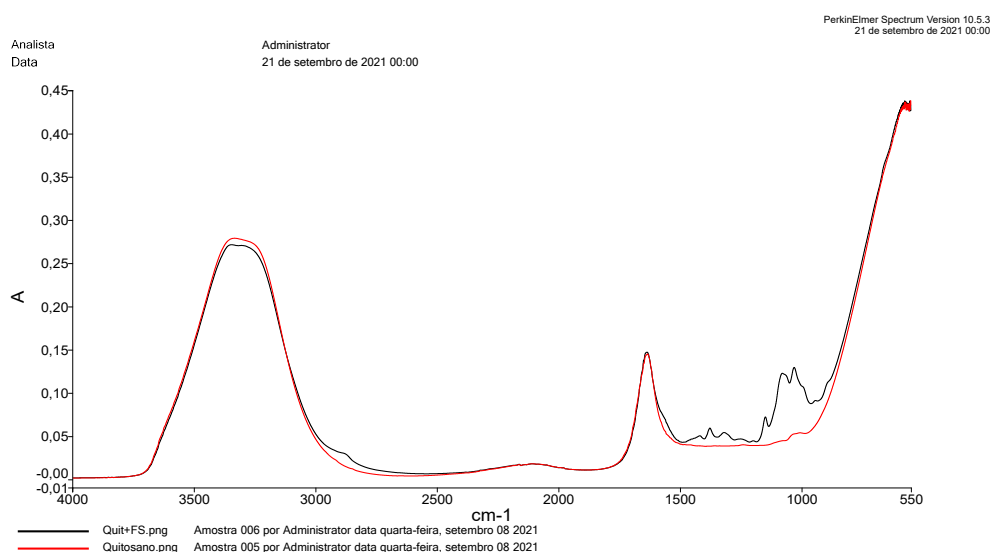
Figura 6.7: Figuras referentes à produção de fotocatalisadores de quitosano.

Resultados SEM

Devido à natureza húmida dos fotocatalisadores à base de quitosano não foi possível fazer a testagem SEM, pois havia o risco de danificar o aparelho em questão.

Resultados FTIR

Os resultados referentes à técnica FTIR aplicada aos suportes de quitosano, e aos fotocatalisadores à base destes, encontram-se descritos na Figura 6.8.



Página 1

Figura 6.8: Resultados da técnica FTIR aplicada ao quitosano.

É possível verificar, na Figura 6.8, algumas diferenças nos espectros obtidos, nomeadamente na gama de 3000-3500 cm⁻¹. Nesta gama, a amostra de fotocatalisador apresenta um pico ligeiramente superior ao dos suportes, o que indica uma maior abundância de ligações O-H e N-H, sendo atribuídas à presença de FS [71]. Para além desta zona existem também algumas diferenças na gama de 1000-1500 cm⁻¹, zona que, da bibliografia [101], remete para a existência de anéis aromáticos, algo que é comum na estrutura do FS utilizado.

Resultados XRD

Os resultados referentes à técnica XRD aplicada aos suportes de quitosano e aos fotocatalisadores à base destes, encontram-se descritos na Figura 6.9.

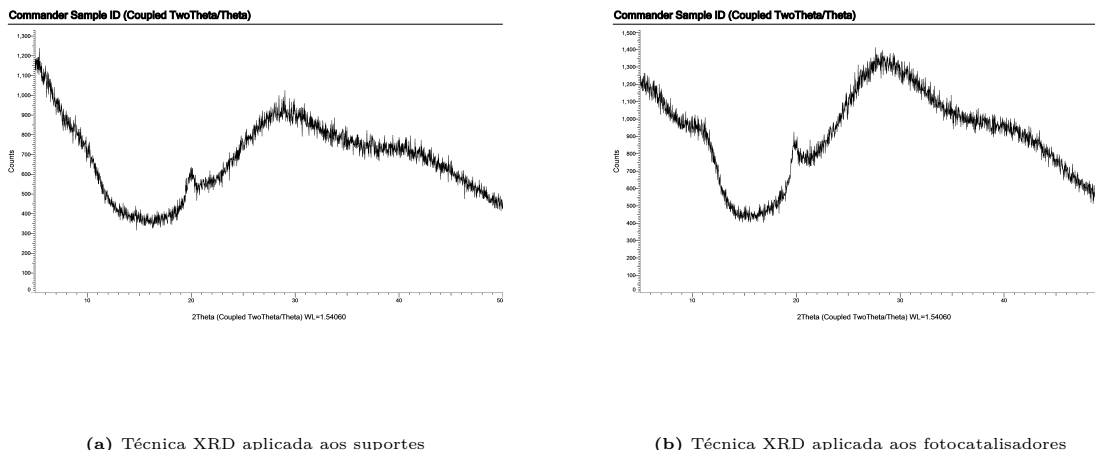


Figura 6.9: Resultados da técnica XRD aplicada ao quitosano.

É possível verificar, nos difractogramas representados na Figura 6.9, que não existem diferenças significativas entre as 2 amostras, significando que não existem alterações estruturais do material em questão aquando da imobilização, informação que vai de encontro ao que é verificado na bibliografia [71].

Ambos os difractogramas demonstram um comportamento contínuo, isento de picos bem definidos, o que, de acordo com a bibliografia [100], significa que ambas as amostras são amorfas.

Resultados BET

Os resultados referentes à análise BET dos suportes de quitosano, e dos fotocatalisadores à base destes, encontram-se na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Resumo da análise BET dos suportes e fotocatalisadores de quitosano.

Amostra	Área de superfície (m^2/g)
Suportes de quitosano	75,25
Fotocatalisadores à base de quitosano	54,06

Na Tabela 6.3 é possível verificar que os fotocatalisadores à base de quitosano apresentam uma área superficial menor do que os suportes. Isto significa que o FS imobilizado ocupa os poros do material em questão, reduzindo a área superficial.

6.1.3 Fotocatalisadores à base de Espongina

Foram preparados 3 lotes de fotocatalisadores à base de espongina, de massas variadas, analogamente ao praticado com os 2 materiais anteriormente estudados. Surgiram, contudo, problemas aquando da imobilização de FS.

Segundo o procedimento experimental, a lavagem dos fotocatalisadores de espongina é feita utilizando banhos de ultrassons. Esta lavagem tem como objectivo a remoção de FS que não se encontra devidamente adsorvido nos suportes, contudo, durante as imobilizações realizadas, observava-se uma lixiviação constante. Verificou-se que, quando a lavagem é feita durante tempo suficiente, todo o conteúdo de FS presente nos fotocatalisadores é lixiviado, algo que foi devidamente averiguado no lote ESP_C.

Tendo isto em conta, as eficiências de adsorção aqui documentadas, para estes fotocatalisadores, não representam realisticamente as suas características, dado que a sua

lavagem apenas se encontra concluída quando não se observa neles qualquer FS retido. Isto significa que suportes à base de esponjina não são, atualmente, apropriados para este fim. Em trabalhos futuros seria interessante explorar ou tentar desenvolver novas técnicas de imobilização, que possam originar melhores resultados.

Ainda assim, foram produzidos 3 lotes de fotocatalisadores à base de esponjina, cujas características se encontram descritas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Resumo dos parâmetros das imobilizações nos suportes à base de esponjina.

Código Imobilização	Data de início	Duração	Massa (g)	Volume de Banho (mL)	Eficiência de adsorção
ESP_A	31/08	5h	0,1	25	53,8
ESP_B	14/09	6h	2,5	200	0,2
ESP_C	16/09	6h	2,5	200	0

As eficiências de adsorção demonstradas na Tabela 6.4 referem-se ao instante anterior à sua utilização.

É importante referir que, para todos os lotes de fotocatalisadores de esponjina à exceção do ESP_A, foi impraticável manter a agitação necessária na mistura de imobilização devido à massa e geometria dos suportes nela presente.

Os fotocatalisadores à base de esponjina, provenientes do lote ESP_A, encontram-se dispostos na Figura 6.10, e distinguem-se dos restantes pela intensidade da sua tonalidade azul.

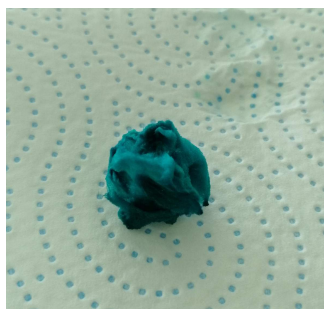


Figura 6.10: Suporte de esponjina pós imobilização com devida agitação (ESP_A.)

Os fotocatalisadores à base de esponjina, provenientes do lote ESP_B, encontram-se dispostos na Figura 6.11.



Figura 6.11: Suportes de esponjina pré (esquerda) e pós (direita) imobilização (ESP_B).

É possível verificar uma grande diferença na tonalidade dos fotocatalisadores à base de esponjina provenientes dos lotes ESP_A e ESP_B, justificada pela discrepância nas eficiências de adsorção.

O 3º e último lote de fotocatalisadores à base de esponjina, denominado de ESP_C, prova que, quando a agitação durante o período de imobilização não é a devida, e quando os fotocatalisadores são mantidos tempo suficiente no banho de ultrassons, dá-se a lixiviação completa do conteúdo de FS neles presentes.

Estes fotocatalisadores podem ser observados a Figura 6.12.

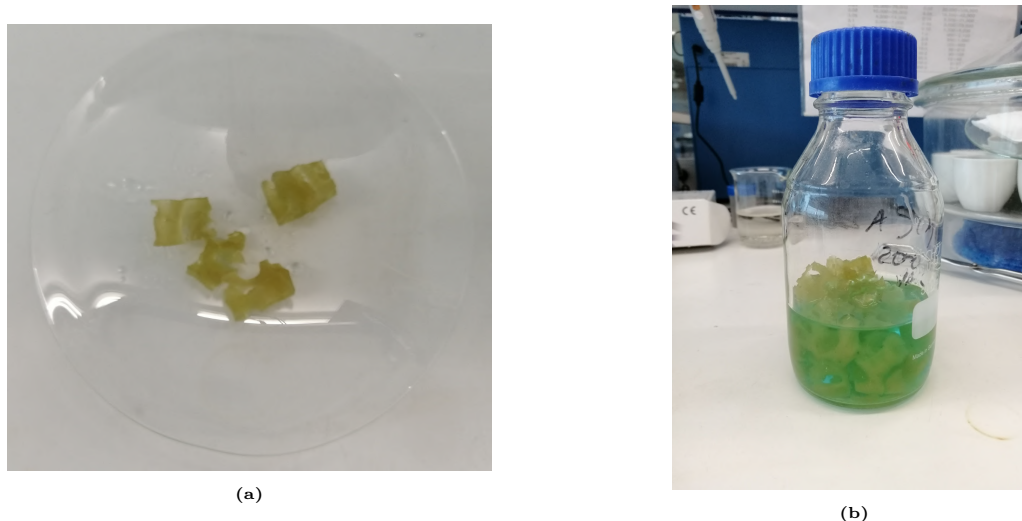
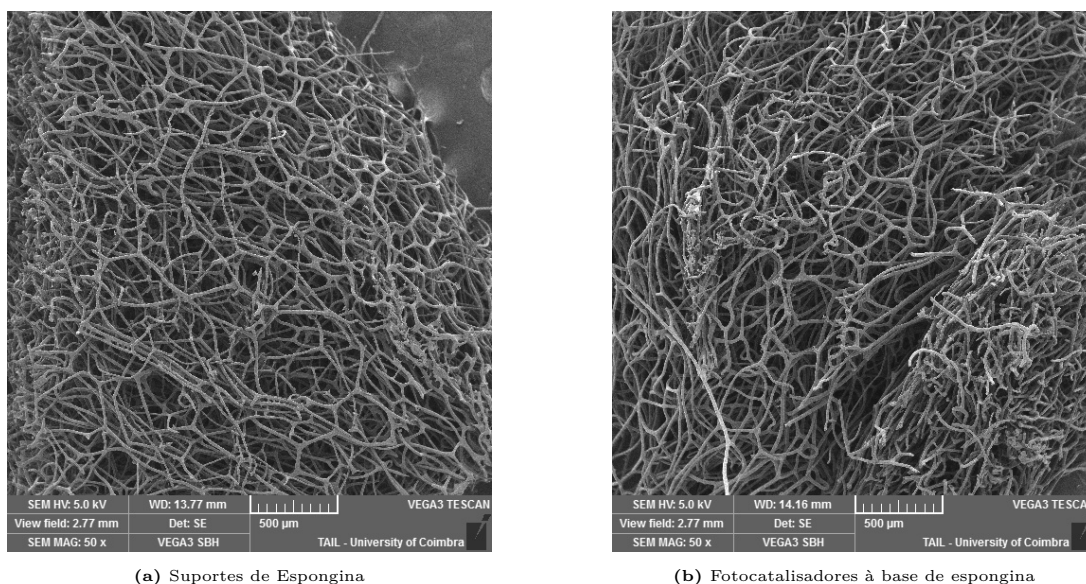


Figura 6.12: Figuras referentes à produção de fotocatalisadores à base de esponjina (ESP_C).

Resultados SEM

Durante a testagem SEM das amostras de esponjina foram utilizadas diversas ampliações. Encontram-se, na Figura 6.13, os resultados referentes à ampliação 50x.



(a) Suportes de Esponjina

(b) Fotocatalisadores à base de esponjina

Figura 6.13: Resultados referentes à técnica SEM aplicada em esponjina (ESP_A), com ampliação 50x.

É possível verificar, na Figura 6.13, que a estrutura da esponjina é fibrosa, como descrito anteriormente. Par além disso, na ampliação demonstrada, não se verificam diferenças significativas entre os suportes de esponjina e os fotocatalisadores de esponjina.

Na Figura 6.14, onde está apresentada uma ampliação maior, é possível verificar uma ligeira diferença entre os suportes de esponjina e os fotocatalisadores de esponjina. Esta diferença são as pequenas partículas depositadas sobre as fibras, que são o FS imobilizado nelas.

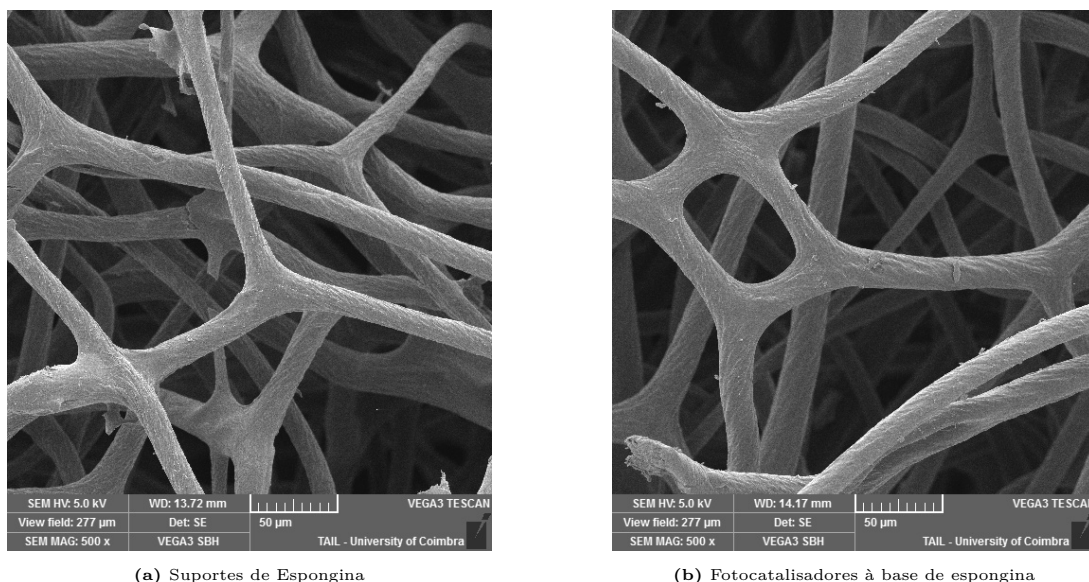


Figura 6.14: Resultados referentes à técnica SEM aplicada em espongina (ESP_A), com ampliação 500x.

Resultados FTIR

Os resultados referentes à técnica FTIR aplicada aos suportes de espongina, e aos fotocatalisadores à base desta, encontram-se descritos na Figura 6.15.

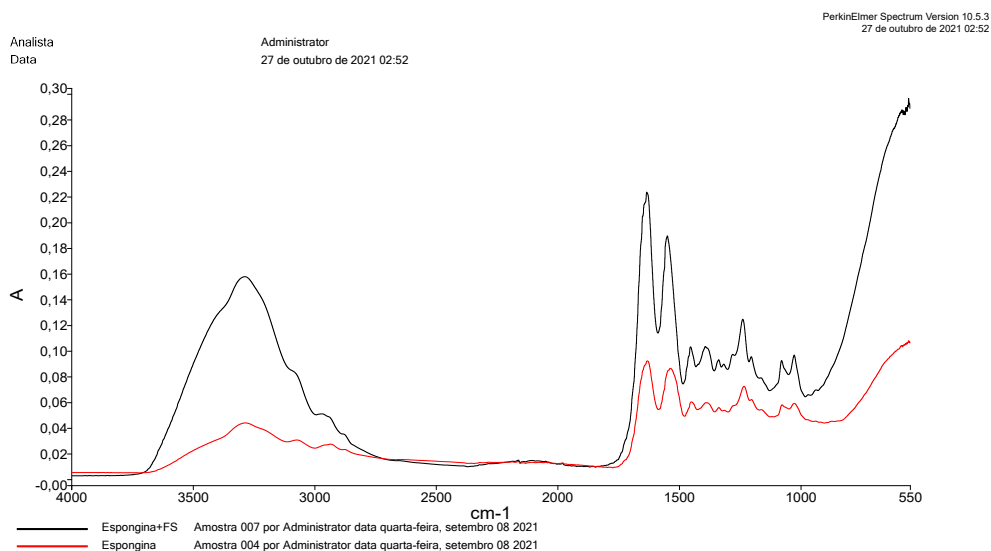


Figura 6.15: Resultados da técnica FTIR aplicada à espongina (ESP_A).

A partir da análise da Figura 6.15, verifica-se um comportamento semelhante aos suportes de fotocatalisadores de quitosano. Os fotocatalisadores à base de espongina exibem um pico na gama $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, referente à existência de ligações O-H e N-H, o que indica a existência de ligações com o FS. Para além deste existem também outros

picos na gama $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ que, como anteriormente, representam uma abundância de compostos aromáticos, algo comum na estrutura química do FS.

Resultados XRD

Os resultados referentes à técnica XRD aplicada aos suportes de esponjina e aos fotocatalisadores à base desta, encontram-se descritos na Figura 6.16.

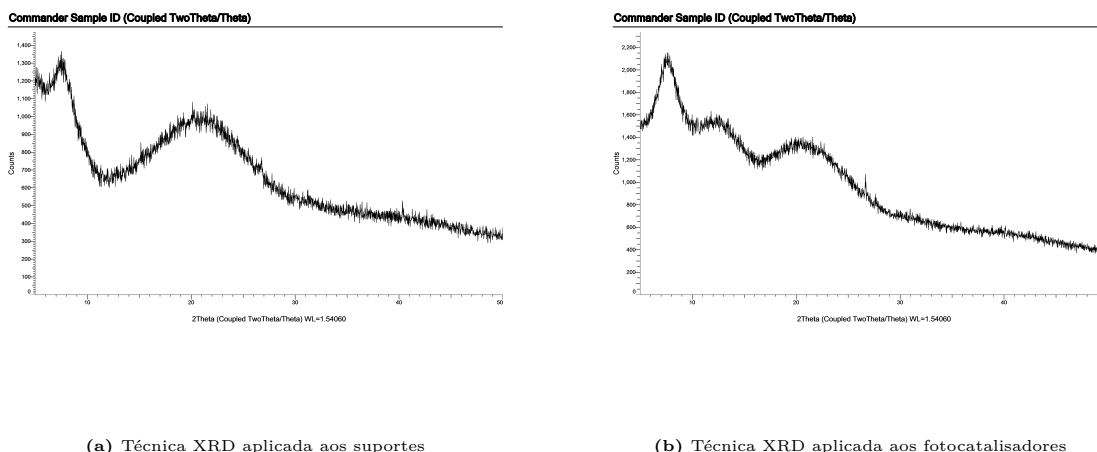


Figura 6.16: Resultados da técnica XRD aplicada à esponjina (ESP_A).

É possível verificar, nos difractogramas representados na Figura 6.16, um comportamento semelhante em ambas as amostras, apesar dos fotocatalisadores apresentarem intensidade de raio-X superior, o que é indicador de uma alteração estrutural do material em questão aquando da imobilização. Para além disso a ausência de picos bem definidos remete, em ambos os casos, para uma estrutura amorfa [100].

Resultados BET

Os resultados referentes à análise BET dos suportes de esponjina, e dos fotocatalisadores à base destes, encontram-se na Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Resumo da análise BET dos suportes e fotocatalisadores de esponjina (ESP_A).

Amostra	Área de superfície (m^2/g)
Suportes de esponjina	55,24
Fotocatalisadores à base de esponjina	37,72

Analogamente ao verificado com os suportes de fotocatalisadores de quitosano, dá-se uma diminuição de área superficial aquando da imobilização de FS, algo que é confirmado pelos dados apresentados na Tabela 6.5.

6.2 Fotólise

A luz solar é, como mencionado na Revisão Bibliográfica, um de 3 componentes imprescindíveis para que se dê, com sucesso, a OF dos contaminantes orgânicos presentes no efluente. Contudo, quando o efluente se encontra exposto à luz solar, há a probabilidade de ocorrer fotólise, sendo esta o processo em que se dá a quebra de ligações químicas

devido à absorção energética, neste caso através de fótons [98]. Assim, de forma a validar os resultados obtidos após aplicação da OF, torna-se necessário estudar o comportamento dos efluentes durante a fotólise, servindo estes ensaios como um "branco".

As condições destas reações encontram-se dispostas na Tabela 6.6

Tabela 6.6: Resumo dos parâmetros das reações de fotólise.

Ensaio	Reação	Data	Efluente	Volume (mL)	Irradiação média (W/m^2)
A1	Fotólise	01/07	E1	150	771,3
B1	Fotólise	30/07	E2	150	744,4
C1	Fotólise	26/08	E3	150	659,8

Os resultados referentes às reações descritas na Tabela 6.6 encontram-se na Figura 6.17.

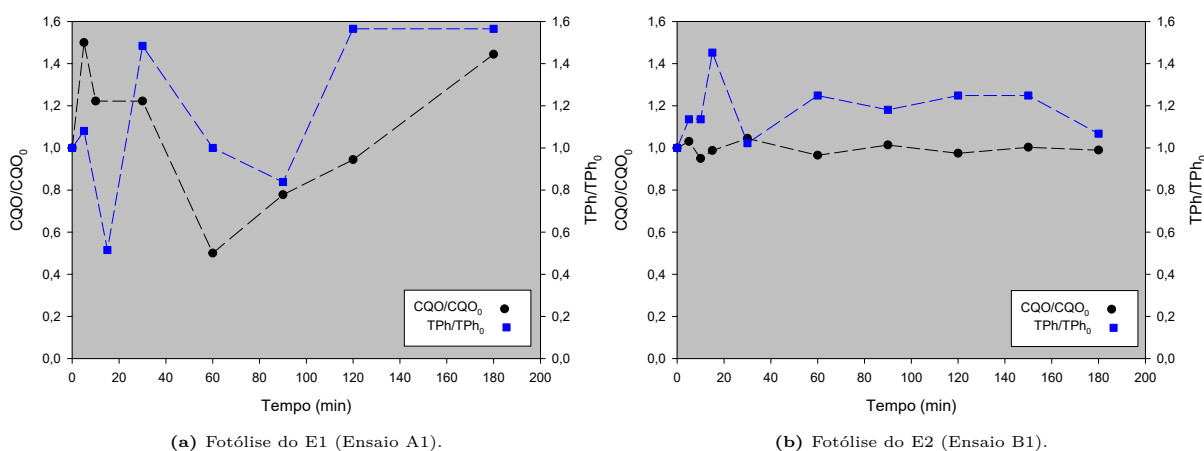


Figura 6.17: Resultados relativos à fotólise do E1 (a) e do E2 (b).

É possível verificar, na Figura 6.17, que para os E1 e E2 não existe uma variação considerável de CQO apesar das flutuações observadas durante o processo, que podem estar associadas à incerteza do método em conjunto com a do operador.

Para além disso foi também estudado o comportamento do conteúdo fenólico. Na Figura 6.17a verificam-se flutuações que, como anteriormente, podem ser justificadas pela incerteza do método e do operador. Contudo, é de notar que o valor final do conteúdo fenólico aparenta ser significativamente maior que o inicial.

Na Figura 6.17b tal não se verifica. Em vez disso, o conteúdo fenólico demonstra flutuações, mas termina num valor muito semelhante ao inicial, podendo-se concluir que não se deu uma variação significativa deste durante a fotólise.

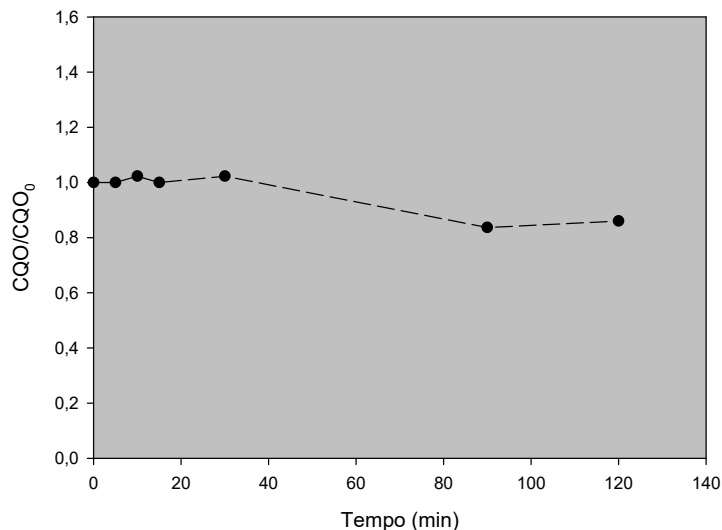


Figura 6.18: Resultados relativos à fotólise do E3 (Ensaio C1)

Na Figura 6.18 encontra-se descrito o comportamento da CQO do E3 durante o processo de fotólise. Neste é possível observar que, ao contrário dos E1 e E2, existe um decréscimo considerável do parâmetro em estudo, sendo o valor final de CQO cerca de 15% inferior ao inicial. Isto significa que os contaminantes presentes no E3 podem ser formados por moléculas mais fáceis de degradar do que os verificados anteriormente.

6.3 Adsorção dos Suportes

O estudo da capacidade de adsorção de matéria orgânica por parte dos suportes é feita com o mesmo intuito da fotólise, isto é, servirá como um "branco" de forma a validar qualquer resultado obtido daqui em diante. Na ausência deste tipo de testes seria sempre possível alegar que qualquer decréscimo da CQO poder-se-ia dever à adsorção.

Neste âmbito levaram-se a cabo os ensaios descritos na Tabela 6.7

Tabela 6.7: Resumo dos parâmetros das reações de absorção.

Ensaio	Reação	Suporte	Data	Efluente	Volume (mL)	Massa (g)	Caudal de ar (L/min)
A2	Adsorção ao escuro	Sílica	24/09	E3	150	30	4,5
B2	Adsorção ao escuro	Quitosano	22/09	E3	150	20	4,5
C2	Adsorção ao escuro	Espongina	01/10	E3	150	1	4,5
B2_A	Adsorção ao escuro	Quitosano	24/09	E3	150	20	4,5
B2_B	Adsorção ao escuro	Quitosano	27/09	E3	150	20	4,5
B2_C	Adsorção ao escuro	Quitosano	01/10	E3	150	20	4,5

Os resultados referentes aos ensaios A e B encontram-se dispostos na Figura 6.19.

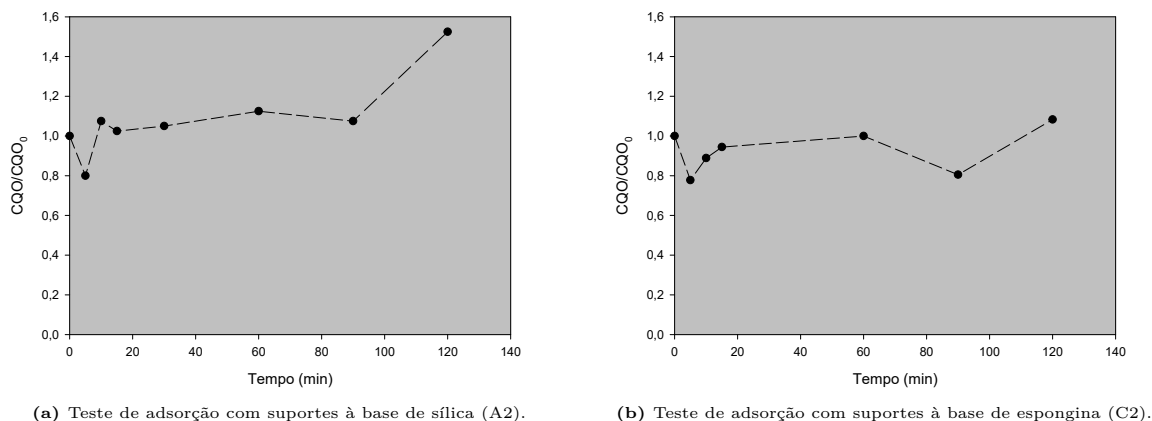


Figura 6.19: Resultados referentes aos Ensaio A2 e C2

É possível observar, na Figura 6.19, que durante ensaio A2, correspondente à sílica, não há uma variação considerável de CQO, apesar de ser visível um ligeiro aumento deste parâmetro no último incremento de tempo estudado. Dada a tendência do ensaio, este valor poderá ser justificado pela incerteza do método ou ainda pela utilização de um equipamento que não se encontrava devidamente limpo.

Durante o Ensaio C2, representado na Figura 6.19b, correspondente à esponjina, verifica-se que, apesar de algumas flutuações durante o processo, não existe uma variação considerável da CQO.

Os resultados do ensaio B2, correspondente ao quitosano, não se encontram na Figura 6.19 porque os valores em causa saíram da gama testada ($>150 \text{ mgO}_2/\text{L}$). Atendendo a este facto submetem-se os mesmos suportes do ensaio B2 a um novo ensaio, denominado B2_A, cujos resultados se encontram na Figura 6.20.

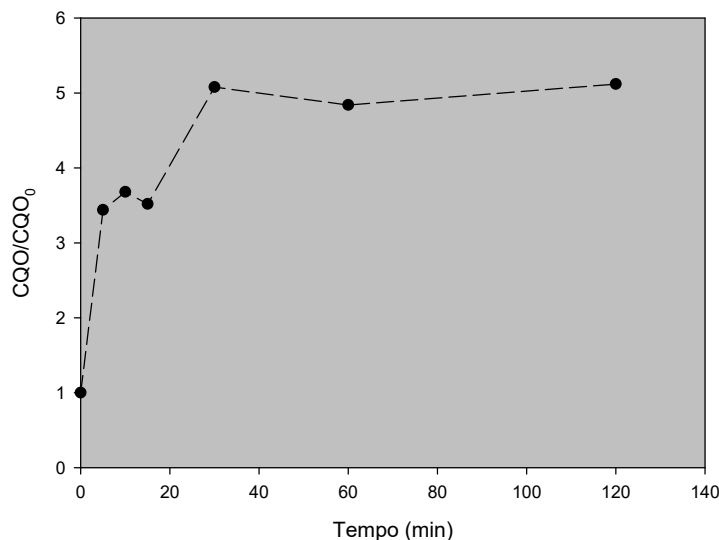


Figura 6.20: Resultados relativos à reutilização dos suportes de quitosano (B2_A).

Na Figura 6.20 é possível verificar que a CQO regista uma tendência crescente, sendo o valor final cerca de 5 vezes superior ao inicial, o que corresponde a um grande aumento de CQO, apesar de ter sido menor do que aquele observado no ensaio B2.

De forma a verificar se esta tendência se mantém levou-se a cabo um terceiro e último ensaio, denominado B2_B, submetendo-se o mesmo lote de suportes de quitosano já

utilizados nos ensaios B2 e B2_A. Os resultados referentes a este novo ensaio encontram-se na Figura 6.21.

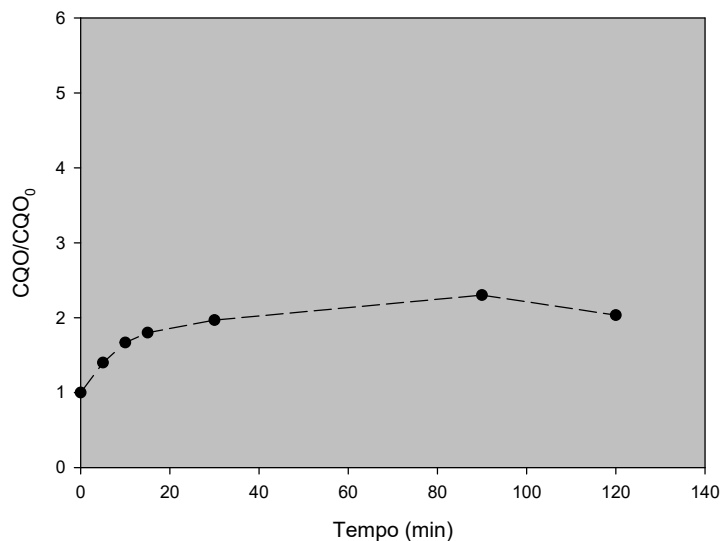


Figura 6.21: Resultados relativos à segunda reutilização dos suportes de quitosano (B2_B).

Verifica-se, na Figura 6.21 o mesmo que na Figura anterior, isto é, uma tendência crescente da variável em estudo. Contudo, no final da reação a CQO duplicou, o que representa uma subida consideravelmente inferior à verificada anteriormente.

Após algum estudo, e revisão das técnicas utilizadas, averiguou-se que o parâmetro que causa estas subidas é o pH de armazenamento dos suportes.

Posteriormente à fase de reticulação das partículas de quitosano, descrito na secção 5.5.2, é necessária a lavagem das mesmas recorrendo a água desionizada. Este processo considera-se terminado assim que a água de lavagem apresente um pH neutro. Contudo, a erro próprio, este passo não foi praticado, o que significa que as partículas foram armazenadas a um pH na gama alcalina. Este pH gera instabilidade na superfície do material em questão, causando uma desintegração do mesmo. O quitosano, sendo um polissacárido, quando dissolvido na água causa uma subida da CQO, como pode ser observado nas Figuras acima representadas. A magnitude da desintegração do quitosano reduz-se entre reações porque o contacto prolongado com o efluente leva à ligeira neutralização das partículas, o que reduz a dissolução de quitosano.

Posteriormente ao conhecimento do problema em causa, foi feito um novo lote de suportes de quitosano mas, desta vez, foi feita a devida neutralização das mesmas antes do seu armazenamento. Com estes suportes levou-se a cabo uma nova reação ao escuro, com os parâmetros replicados dos ensaios anteriores. Os resultados desta reação encontram-se dispostos na Figura 6.22.

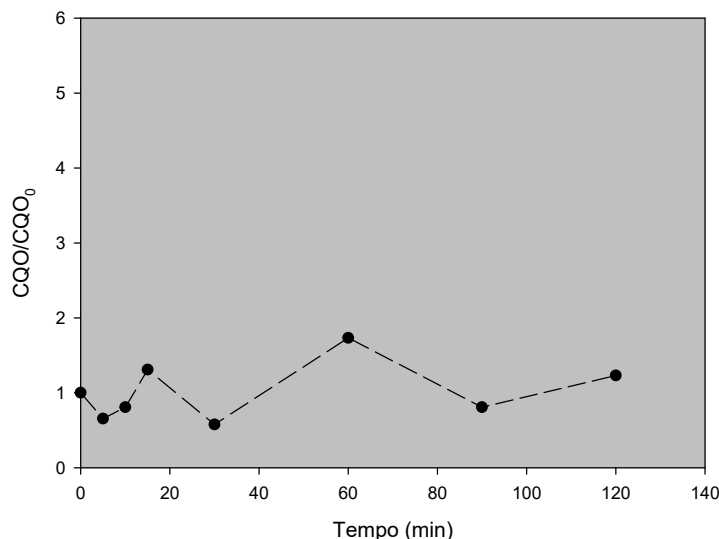


Figura 6.22: Resultados relativos ao teste de adsorção com suportes de quitosano devidamente neutralizados (B2_C).

Estudando o gráfico presente na Figura 6.22 é possível averiguar que a tendência crescente de CQO já não se verifica, validando a hipótese que o pH de armazenamento causa instabilidade na superfície dos suportes de quitosano, levando a uma desintegração do mesmo, o que tem como consequência a sua solubilização na mistura reacional, levando a um aumento de CQO.

6.4 Oxidação Fotossensitizada aplicando os fotocatalisadores produzidos

Na secção que se segue serão apresentados os resultados obtidos aquando da aplicação dos vários fotocatalisadores produzidos. Nestes resultados será possível observar algumas flutuações, ocasionalmente bruscas, nos parâmetros em estudo. Existem, e serão mencionadas, várias justificações para este tipo de comportamento. Contudo, de forma a obter a estimativa que melhor descreva os ensaios realizados serão tidos em conta os 5 últimos pontos de cada conjunto de dados. Desta forma, utilizando a média, será documentado um valor que melhor representa a eficiência dos fotocatalisadores utilizados.

6.4.1 Fotocatalisadores à base de sílica

Os fotocatalisadores à base de sílica foram os primeiros a serem utilizados, tendo sido aplicados nos efluentes E1 e E2. As reações levadas a cabo com estes, bem como os seus parâmetros, encontram-se descritas na Tabela 6.8.

Tabela 6.8: Resumo dos parâmetros das reações de oxidação fotossensitizada com fotocatalisadores à base de sílica.

Ensaio	Data	Efluente	Volume (mL)	Massa (g)	pH	Irradiação média (W/m ²)
A3	01/07	E1	150	30	–	771,3
B3	08/07	E1	150	30	–	705,8
C3	29/07	E2	150	30	–	744,4

Os resultados referentes à reação A3 encontram-se dispostos na Figura 6.23 .

A partir do gráfico representado na Figura 6.23 é possível concluir que, tendo em conta os últimos 5 pontos, verifica-se um decréscimo de 14% do conteúdo orgânico do efluente.

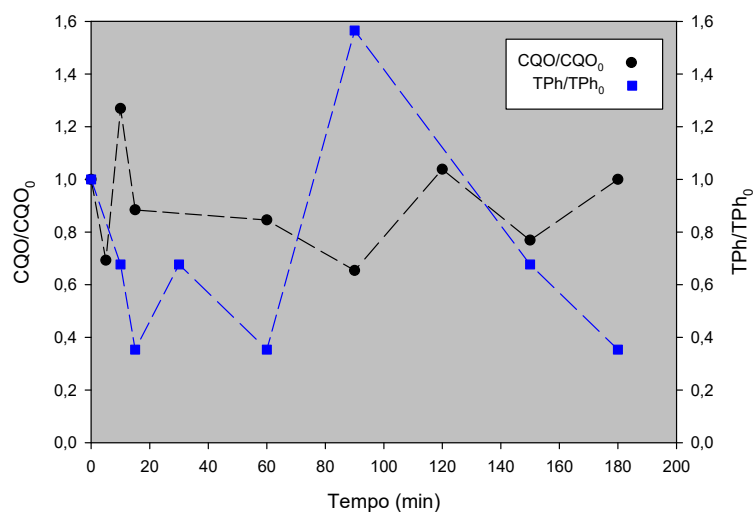


Figura 6.23: Resultados relativos ao Ensaio A3, utilizando fotocatalisadores à base de sílica.

O conteúdo fenólico, que apresenta também uma tendência decrescente, diminui em cerca de 30%.

Os resultados referentes ao ensaio B3, que consiste numa réplica do ensaio A3, encontram-se dispostos na Figura 6.24.

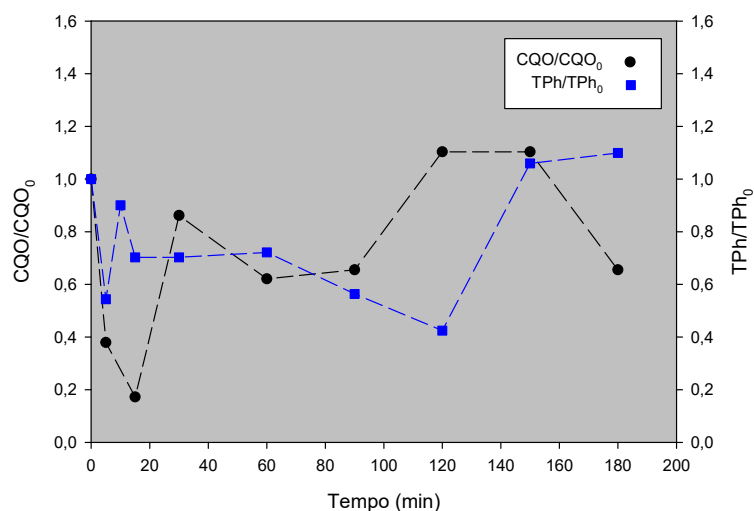


Figura 6.24: Resultados relativos ao ensaio B3, utilizando fotocatalisadores à base de sílica.

Durante este ensaio, apesar do comportamento dos parâmetros em estudo divergir em certas alturas, verificam-se tendências semelhantes às aquelas observadas no ensaio A3. A CQO mantém as flutuações já observadas anteriormente, mas acaba por se reduzir em cerca de 24%. Contudo, caso o processo tivesse durado apenas 15 minutos, ter-se-ia observado uma redução significativamente maior do conteúdo orgânico do efluente. A partir deste incremento observa-se um aumento deste parâmetro, que pode ser justificado pela potencial lixiviação de FS.

O conteúdo fenólico mostra também uma tendência decrescente durante as primeiras 2 horas de processo, subindo para valores superiores aos iniciais nos 2 últimos intervalos de tempo estudados. A justificação considerada para este tipo de comportamento foi o difusor de ar, que se confirmou que contaminava os efluentes com que contactava. Ainda

assim, tendo em conta os últimos 5 pontos, verifica-se uma degradação de cerca de 24% do conteúdo fenólico.

Para efeitos de comparação recorreu-se a um outro efluente, não proveniente da indústria vinícola, mas possuinte de conteúdo fenólico, e de carga orgânica alta. Este efluente é denominado de E2 e, como os restantes efluentes, encontra-se caracterizado na secção 5.3.

O ensaio onde foi trabalhado o efluente acima referido foi denominado de C3, e os seus resultados encontram-se dispostos na Figura 6.25.

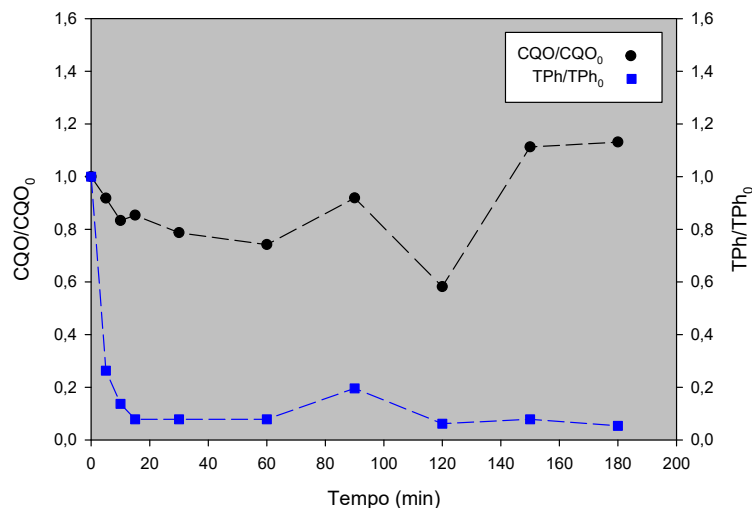


Figura 6.25: Resultados relativos ao ensaio C3, utilizando fotocatalisadores à base de sílica.

É possível verificar, na Figura 6.25, um comportamento algo semelhante ao verificado anteriormente. Durante as primeiras 2 horas de reação é visível uma descida, ainda que não tão acentuada, do conteúdo orgânico contido no efluente, contudo, existe uma subida durante a última hora, que faz com que o valor de CQO final seja igual ao inicial. Este comportamento foi já observado no ensaio A3, podendo ser justificado da mesma forma, ou seja, a partir das 2 horas de processo, deu-se a lixiviação do FS contido nos fotocatalisadores de sílica, que provocou um aumento da CQO. Atendendo a este facto, caso o processo tivesse sido interrompido mais cedo, ter-se-ia verificado uma eficiência ligeiramente superior. Ainda assim, atendendo à média dos últimos 5 pontos, verifica-se uma degradação de aproximadamente 10% do conteúdo orgânico do efluente.

O conteúdo fenólico, por outro lado, demonstra uma descida acentuada durante os primeiros 15 minutos do processo, estabilizando nesse valor. Atendendo aos últimos 5 pontos estudados, é possível documentar uma degradação de aproximadamente 90 % do conteúdo fenólico presente neste efluente, o que vem a confirmar que o processo em estudo é muito eficiente na remoção de conteúdo fenólico, mas tal não se verifica para a CQO.

Finalmente, em termos de comportamento hidrodinâmico, os suportes de sílica não são ideais. São partículas pesadas e, como tal, não fluidizam convenientemente, o que com certeza faz com que o rendimento da reação seja reduzido porque a radiação solar não incide em todas as partículas. Para além disso, dado que as partículas criam algo muito semelhante a um leito fixo, que assenta por cima do tubo responsável pelo fornecimento de ar à mistura reacional, a dispersão do ar é afetada, criando-se trajetórias preferenciais tornando, de novo, o processo menos eficiente.

De forma a contornar este último problema mencionado foi utilizada uma base de enchimento inerte, formado por anéis de Raschig de vidro, com o intuito de dispersar melhor o caudal de ar, e fazer com que o seu contacto com o leito fixo de sílica fosse

mais homogêneo. O resultado disto é um fluido turbulento, que acaba por potenciar uma mistura entre o enchimento e o leito, algo que pode ser observado na Figura 6.26.

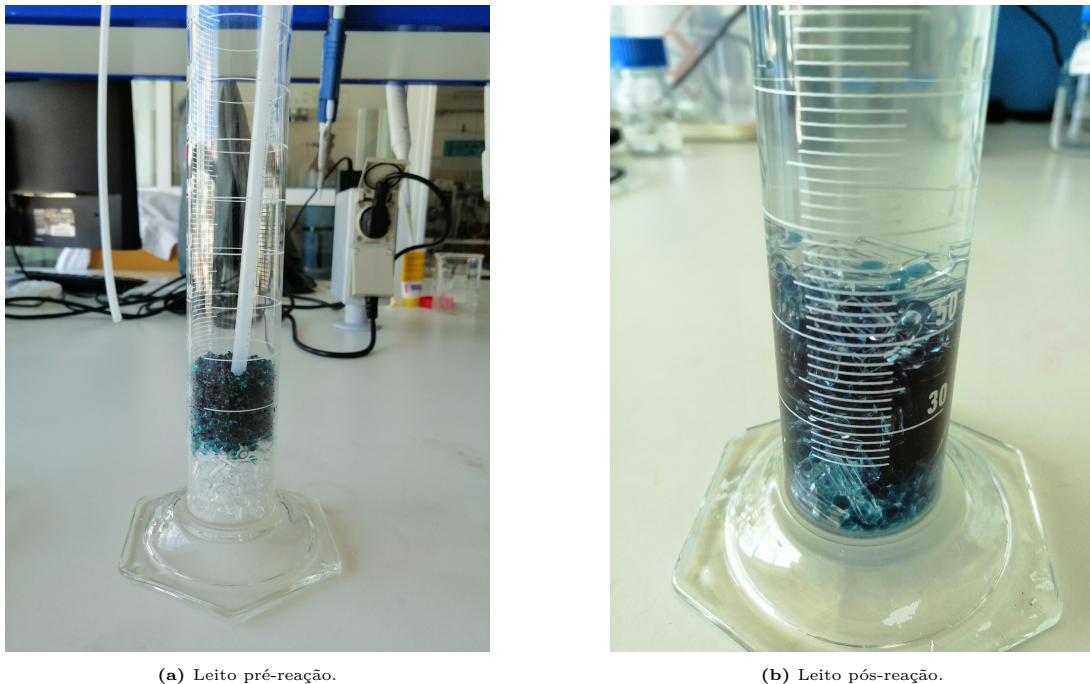


Figura 6.26: Demonstração dos leitos pré (A) e pós reação (B).

Assim é possível concluir que, para a configuração utilizada, os fotocatalisadores à base de sílica são os menos apropriados em termos hidrodinâmicos devido ao seu peso e à sua constituição débil, o que as torna vulneráveis a fraturas quando chocam entre si e com o efluente. São partículas de manuseamento difícil pois quando se encontram húmidas agregam-se. Apresentam, contudo, excelentes remoções de conteúdo fenólico.

6.4.2 Fotocatalisadores à base de quitosano

Os fotocatalisadores à base de quitosano foram os mais utilizados, dado que, como mencionado anteriormente, o quitosano é, dos materiais estudados, aquele que demonstra maior potencial para o fim estudado.

Algo a ter em conta na interpretação dos resultados demonstrados nesta secção é o facto de os suportes de quitosano terem sido preparados incorrectamente, como explicado na secção 6.3.

Os fotocatalisadores à base de quitosano foram aplicados no efluente E3, e os parâmetros destas reações encontram-se demonstrados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9: Resumo dos parâmetros das reações de oxidação fotossensitizada com fotocatalisadores à base de quitosano.

Ensaio	Data	Efluente	Volume (mL)	Massa (g)	Imobilização	pH	Irradiação média (W/m ²)
A4	13/08	E2		20	QUIT_A	8	613,4
B4	01/09	E3				8	613,4
C4	02/09	E3		20	QUIT_B	12	735,7
D4	06/09	E3				12	770,0
E4	11/09	E3	150	25		12	503,6
F4	11/09	E3		20		12	503,6
G4	11/09	E3		25		8	691,0
H4	11/09	E3		20	QUIT_C	8	691,0
I4	18/09	E3	25	12		603,8	
J4	18/09	E3	20	12		603,8	
K4	18/09	E3	25	8		593,8	
L4	18/09	E3		20		8	593,8

O primeiro ensaio realizado com fotocatalisadores de quitosano, A4, provou ser inconclusivo. Como nesta altura do projeto passou a ser utilizado exclusivamente o E3, optou-se por não se documentar este ensaio.

Numa primeira experiência com o E3 foi realizado o ensaio B4, não havendo uma alteração do pH da mistura reacional. Os resultados referentes ao ensaio em questão encontram-se demonstrados na Figura 6.27.

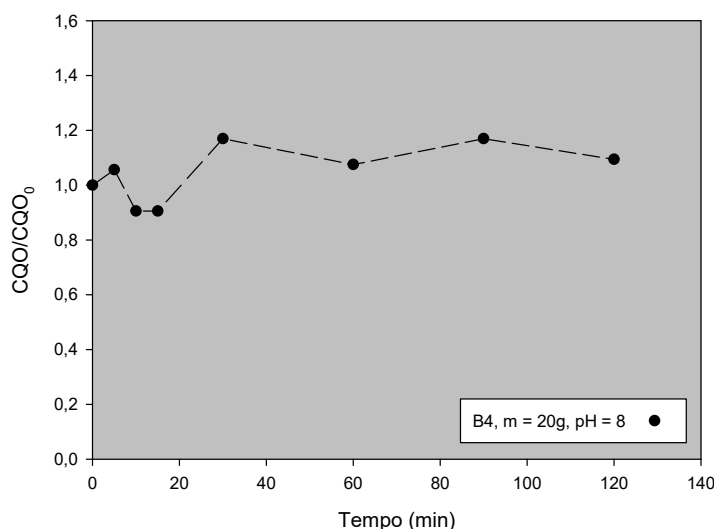


Figura 6.27: Resultados relativos ao ensaio B4, utilizando fotocatalisadores à base de quitosano.

No gráfico demonstrado na Figura 6.27 verifica-se uma ligeira descida, seguida de uma subida do conteúdo orgânico da amostra estudada. Atendendo aos últimos 5 pontos averigua-se uma subida de CQO de aproximadamente 10%, o que poderá ter sido causado por lixiviação ou por solubilização de quitosano. Para além disso deu-se a falta de irradiação direta, dado que o dia em que foi realizado o ensaio em questão o céu estava nublado, apesar da irradiação média ser elevada.

Atendendo a estes resultados foi levado a cabo um segundo ensaio, C4, reutilizando as partículas utilizadas no ensaio anterior, tendo-se acertado o pH da mistura reacional para a gama alcalina, de forma a aumentar o tempo de vida do FS no estado triplete, aumentando a probabilidade deste contactar com o oxigénio e gerar a ERO.

Os resultados referentes a este ensaio encontram-se dispostos na Figura 6.28.

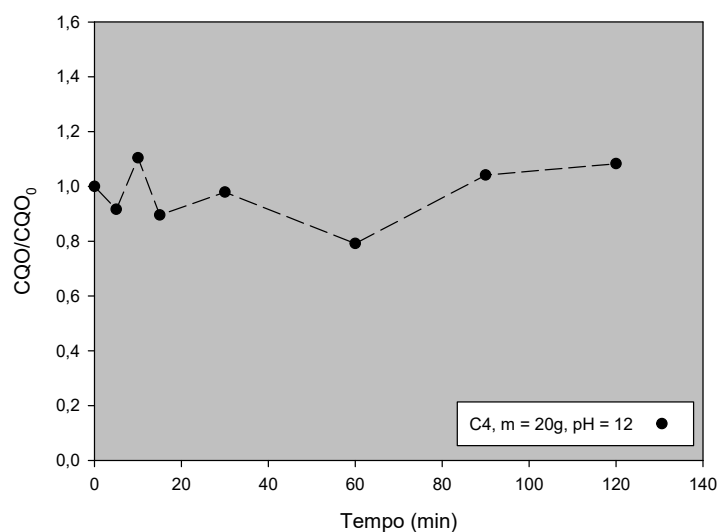


Figura 6.28: Resultados relativos ao ensaio C4, utilizando fotocatalisadores à base de quitosano.

Verifica-se, na Figura 6.28, que mesmo variando este parâmetro não foi observada uma variação significativa da CQO. A justificação para este comportamento é análoga à justificação anteriormente dada, isto é, apesar da irradiação ser elevada, o céu encontrava-se nublado. Ainda assim, atendendo aos últimos 5 pontos, averigua-se uma degradação de aproximadamente 5% do conteúdo orgânico do efluente.

Este lote de fotocatalisadores foi reutilizado uma segunda vez, no ensaio D4, dado que não mostraram, em qualquer um dos ensaios anteriores, lixiviação visível, já que o tom do efluente pré e pós reação aparentava ser igual e não se observou a característica subida de CQO associada à mistura de FS na mistura reacional.

Os resultados referentes ao ensaio D4 encontram-se na Figura 6.29.

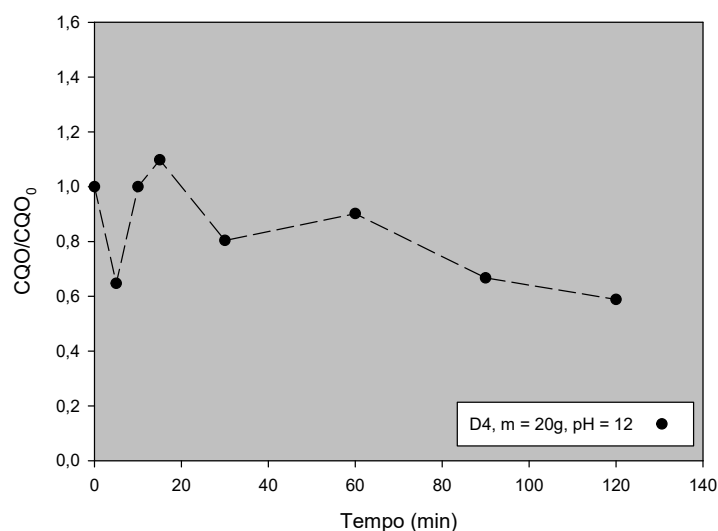


Figura 6.29: Resultados relativos ao ensaio D4, utilizando fotocatalisadores à base de quitosano.

No ensaio em estudo, cujos parâmetros foram replicados do ensaio C4, verifica-se uma descida de CQO, havendo uma redução de cerca de 20% do mesmo, atendendo aos 5 últimos pontos. O que difere entre este ensaio, onde é verificada uma redução do parâmetro em estudo, e os 2 ensaios anteriores são as condições meteorológicas. Estando

o céu aberto foi possível reunir os componentes principais da oxidação em estudo, que são o oxigénio, a luz solar e o fotossensibilizador, levando aos resultados desejados.

É de notar que, previamente aos ensaios realizados em 11/09, a água de lavagem dos fotocatalisadores do lote QUIT_C apresentava uma quantidade, ainda que reduzida, de fotossensibilizador. Quando esta foi testada no espectrofotómetro apontou uma absorvância muito reduzida, e igual à das 3 lavagens prévias. Este facto, aliado à falta de condições meteorológicas sentidas na altura, levou a que os ensaios fossem realizados, ainda que os fotocatalisadores não estivessem prontos. É, contudo, pertinente estudar os resultados destes ensaios, pois demonstram uma correlação relevante entre o pH reacional e a lixiviação de fotossensibilizador. Assim, os resultados referentes aos ensaios realizados a 11/09, dispostos na Tabela 6.9 encontram-se descritos na Figura 6.30.

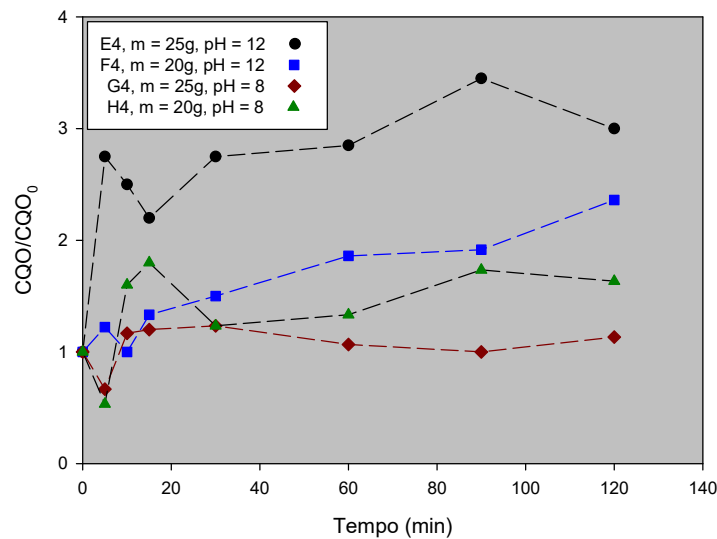


Figura 6.30: Resultados relativos aos ensaios realizados em 11/09, com fotocatalisadores à base de quitosano.

É possível verificar, no gráfico disposto na Figura 6.30, que para qualquer um dos ensaios em estudo deu-se uma subida de CQO. Esta subida é maior nos ensaios E4 e F4, que foram realizados com pH alcalino, o que vem provar que o pH, quando alto, afeta a capacidade de retenção de fotossensibilizador, o que agrava a sua lixiviação, apesar de ser um parâmetro desejável, dado que aumenta a produção de singleto de oxigénio.

O efeito do pH nos fotocatalisadores à base de quitosano pode ser averiguado na Figura 6.31.



Figura 6.31: Fotocatalisadores posteriormente aos ensaios de 11/09 com pH inalterado (esquerda) e alcalino (direita).

Verifica-se, na Figura 6.31, que a tonalidade azul encontra-se mais desvanecida nos fotocatalisadores da direita, provando que, efetivamente, existiu uma maior lixiviação quando as partículas foram sujeitas a pH alcalino.

De forma a tentar quantificar a lixiviação observada durante estas reações submeteram-se as amostras do ensaio F4 a testes de absorvância, contudo, os resultados destes foram inconclusivos. Os valores destes testes encontram-se na Tabela 6.10.

Tabela 6.10: Resultados dos testes de absorvância aplicados às amostras do ensaio F4.

Tempo (min)	Absorvância	CQO/CQO ₀
0	0,024	1
5	0,032	1,22
10	0,030	1
15	0,023	1,33
30	0,022	1,5
60	0,025	1,86
90	0,021	1,92
120	0,022	2,36

Estes fotocatalisadores foram submetidos a uma nova ronda de ensaios, repetindo os parâmetros verificados em 11/09. É de notar que na Figura 6.32 encontram-se apenas 3 séries de dados pois um dos reatores partiu durante a reação, sendo impossível documentar esse ensaio.

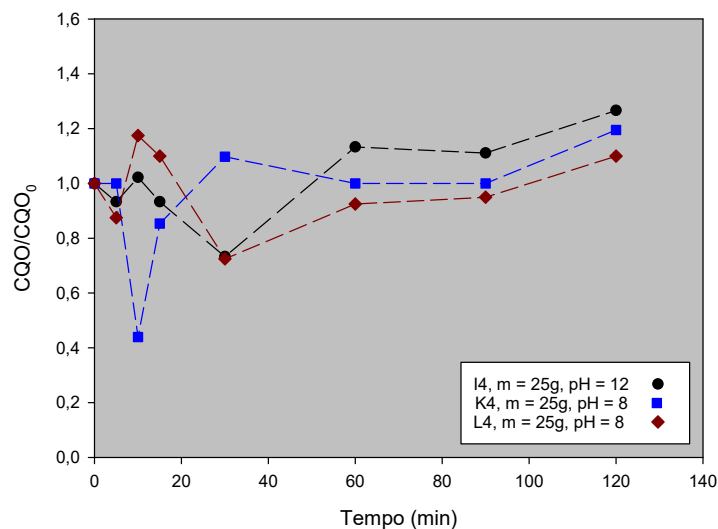


Figura 6.32: Resultados relativos aos ensaios realizados em 18/09, com fotocatalisadores à base de quitosano.

A partir da Figura 6.32 é possível verificar que se mantém uma subida da CQO, apesar de esta ser mais reduzida quando equiparada com os dados demonstrados na Figura 6.30. De novo, esta subida é maior quando a reação é feita a pH alcalino.

Os fotocatalisadores à base de quitosano, ao contrário dos fotocatalisadores à base de sílica, são fáceis de manusear mesmo quando se encontram húmidos. Em termos de comportamento hidrodinâmico, o quitosano é o melhor dos 3 suportes estudados, pois é capaz de atingir fluidização. A fluidização dos fotocatalisadores à base de quitosano permite um maior contacto entre eles, o caudal de ar e o efluente, permitindo uma maior produção de singlete de oxigénio e, em teoria, uma maior degradação da matéria orgânica presente no efluente. Este fenómeno pode ser observado na Figura 6.33.



Figura 6.33: Fotografia do reator durante o ensaio D4.

Algo a ter em conta na interpretação dos resultados demonstrados em cima é o facto de o quitosano ter sido mal preparado. Seria de esperar, atendendo ao que foi confirmado na secção 6.3, que todos os ensaios onde o quitosano fosse utilizado tivessem uma grande

subida de CQO. Contudo, a imobilização e posterior lavagem dos fotocatalisadores de quitosano envolve vários banhos de água desionizada, cujo pH é ácido, o que leva à neutralização das partículas, impedindo a desintegração das mesmas, evitando a esperada subida do CQO.

6.4.3 Fotocatalisadores à base de esponjina

Os fotocatalisadores à base de esponjina, devido ao seu elevado preço e à dificuldade de imobilização, foram os menos trabalhados dos 3 materiais em estudo. Ainda assim, para efeitos de comparação, foram realizados ensaios com este material. Os parâmetros destes encontram-se descritos na Tabela 6.11.

Tabela 6.11: Resumo dos parâmetros das reações de oxidação fotossensitizada com fotocatalisadores à base de esponjina.

Ensaio	Data	Efluente	Volume (mL)	Massa (g)	Imobilização	pH	Irradiação média (W/m ²)
A5	17/09	E3	150	1	ESP_B	8	685,0
B5	22/09	E3	150	1	ESP_B	12	582,6

Os resultados de ambos os ensaios encontram-se na Figura 6.34.

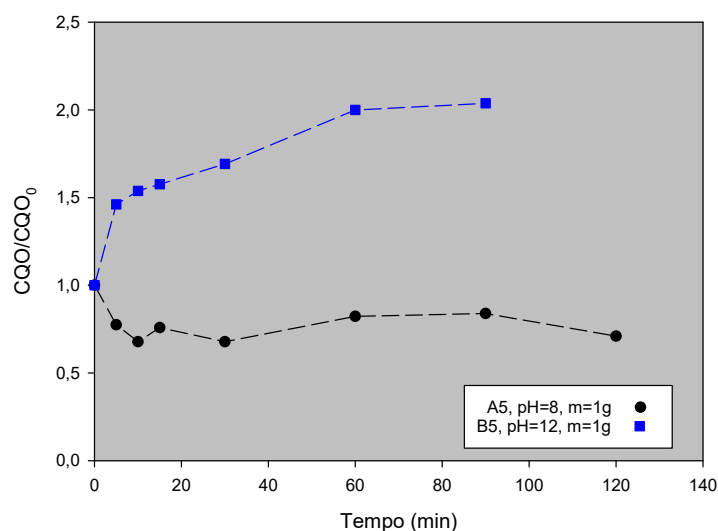


Figura 6.34: Resultados relativos aos ensaios A5 e B5

É possível verificar, na Figura 6.34, 2 comportamentos opostos. No ensaio A5, onde a reação se dá com o pH do efluente, próximo da zona neutra, é possível verificar um decréscimo de CQO na ordem dos 20%. Por outro lado, utilizando um pH alcalino, verifica-se o oposto, isto é, uma subida de CQO, sendo o seu valor final cerca do dobro do inicial. Este fenómeno deve-se à lixiviação de fotossensitizador, algo que pode ser verificado visualmente devido à coloração presente no efluente. É possível verificar esta discrepância de tonalidade na Figura 6.35.



Figura 6.35: Amostras do efluente antes (esquerda) e depois (direita) do ensaio B5.

Conclui-se, novamente, que o pH na gama alcalina agrava a lixiviação de FS.

Já foi, anteriormente, feita uma tentativa de quantificar a lixiviação através do espectrofotómetro, contudo, esta via não funcionou. Idealmente, em trabalhos futuros, poder-se-ia utilizar outra técnica, como HPLC, para caracterizar este fenómeno.

Os fotocatalisadores à base de esponjina são, dos 3 materiais estudados, os mais caros. Em termos de manuseamento são os melhores dos 3 materiais estudados, devido à sua dimensão e geometria. Em termos de desempenho hidrodinâmico a esponjina situa-se entre a sílica e o quitosano. Devido à sua geometria, e à sua capacidade de absorção líquida, é incapaz de fluidizar. Contudo, devido à sua porosidade, e estrutura fibrosa, mantém-se próxima da superfície, estando constantemente em contacto com o caudal de ar. Isto pode ser observado na Figura 6.36.



Figura 6.36: Fotografia do reator durante o ensaio A5.

Capítulo 7

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

No presente trabalho estudou-se a eficiência da oxidação fotossensibilizada, em meio heterogêneo, na depuração de efluentes, principalmente provenientes da indústria vinícola. A técnica provou ser muito eficiente na remoção de conteúdo fenólico, apresentando eficiências de remoção até 90%. Em relação à CQO, verificaram-se eficiências de remoção na ordem dos 30%.

É possível observar, em diversos ensaios, que o conteúdo orgânico do efluente começa por diminuir até um certo ponto, onde começa a subir, voltando aos valores iniciais. Isto indica que no início do processo em estudo existe, efetivamente, degradação da matéria orgânica presente no efluente. Contudo, após algum tempo de reação, os fotocatalisadores começam a lixiviar ou a degradar-se, aumentando a CQO. Assim, é possível distinguir 2 fases: a primeira, onde existe OF, levando a uma diminuição da CQO e do conteúdo fenólico, e a segunda, onde a degradação de conteúdo fenólico se mantém, mas a CQO aumenta, devido à lixiviação e/ou degradação dos fotocatalisadores. Atendendo às fases mencionadas é possível otimizar o processo através da mitigação da lixiviação e da degradação dos fotocatalisadores. Neste âmbito seria interessante explorar ensaios mais curtos e utilizar oxigênio puro, de forma a maximizar a rentabilidade dos fotocatalisadores num período de tempo mais curto. Desta forma, dado que os fotocatalisadores não são submetidos a um stress hídrico tão longo, talvez seja possível observar menor lixiviação e degradação dos fotocatalisadores. O ideal, contudo, seria abordar a raiz do problema, e melhorar o processo de imobilização. Alternativamente podem ser explorados outros materiais que sejam capazes de formar ligações covalentes com o FS, como é o caso da sílica aminofuncionalizada.

Observaram-se resultados interessantes em qualquer um dos suportes estudados, contudo, fazendo um balanço a fatores como o custo, tempo de preparação, comportamento hidrodinâmico, eficiência, capacidade de adsorção e resistência, o quitosano é aquele que apresenta ser o melhor dos 3, contudo, ainda é necessário estudar o seu impacto em conteúdo fenólico. Para além disso, em outros trabalhos futuros, seria também interessante estudar o processo de imobilização nos suportes de quitosano tendo feito a devida neutralização destes previamente ao seu armazenamento.

Em futuros ensaios, de forma a otimizar o processo sem que os parâmetros do efluente saiam das normas legisladas, seria benéfico experimentar o processo de OF a $\text{pH} = 9$. Assim seria possível aumentar o tempo de vida do FS no estado tripleto sem causar tanto dano nos fotocatalisadores, e descartando a necessidade do posterior acerto do pH do efluente para que este volte a respeitar as normas.

Como técnica, a OF não se encontra pronta para ser amplamente aplicada em ambiente

industrial. No caso presente, em que se usou a ftalocianina tetrasulfonada de zinco como FS, a OF acarreta custos que não são de todo sustentáveis. Para além disso a metodologia documentada em literatura para a preparação de fotocatalisadores ainda contempla apenas a escala laboratorial, não havendo *scale up* disponível.

Ainda assim, tendo em conta os resultados apresentados na presente dissertação, a OF, especificamente em meio heterogéneo, é um tópico que indubitavelmente merece estudos futuros e aprofundamento.

Bibliografia

- [1] Adventech, “Adventech, LDA.” [Online]. Available: <https://www.adventech.pt/company>
- [2] World Commission on Environment, “The Brundtland Report: ‘Our Common Future’,” *Medicine and War*, vol. 4, no. 1, pp. 17–25, 1988.
- [3] European Commission, “Communication from the Commission - Towards a circular economy: A zero waste programme for Europe,” *European Commission*, vol. 398, pp. 1–14, 2014. [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/circular-economy-communication.pdf>
- [4] M. Smol, C. Adam, and M. Preisner, “Circular economy model framework in the European water and wastewater sector,” *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 22, no. 3, pp. 682–697, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00960-z>
- [5] Y. Geng, Q. Zhu, B. Doberstein, and T. Fujita, “Implementing China’s circular economy concept at the regional level: A review of progress in Dalian, China,” *Waste Management*, vol. 29, no. 2, pp. 996–1002, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.036>
- [6] Y. Geng and B. Doberstein, “Developing the circular economy in China: Challenges and opportunities for achieving ‘leapfrog development’,” *International Journal of Sustainable Development World Ecology*, vol. 15, no. Abril, 2010, pp. 231–239, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.3843/SusDev.15.3:10>
- [7] B. Suárez-Eiroa, E. Fernández, G. Méndez-Martínez, and D. Soto-Oñate, “Operational principles of circular economy for sustainable development: Linking theory and practice,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 214, pp. 952–961, 2019.
- [8] A. Cassano, N. K. Rastogi, and A. Basile, *Membrane technologies for water treatment and reuse in the food and beverage industries*. Elsevier Ltd, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-121-4.00018-6>
- [9] S. S. Ray, A. O. C. Iroegbu, and J. C. Bordado, “Polymer-Based Membranes and Composites for Safe, Potable, and Usable Water: A Survey of Recent Advances,” *Chemistry Africa*, vol. 3, no. 3, pp. 593–608, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s42250-020-00166-z>
- [10] N. Hanasaki, S. Fujimori, T. Yamamoto, S. Yoshikawa, Y. Masaki, Y. Hijioka, M. Kainuma, Y. Kanamori, T. Masui, K. Takahashi, and S. Kanae, “A global water scarcity assessment under Shared Socio-economic Pathways - Part 2: Water availability and scarcity,” *Hydrology and Earth System Sciences*, vol. 17, no. 7, pp. 2393–2413, 2013.

- [11] United Nations Department of Economic and Social Affairs Population Divisions, *World population prospects 2019*, 2019.
- [12] R. Y. Cui, K. Calvin, L. Clarke, M. Hejazi, S. Kim, P. Kyle, P. Patel, S. Turner, and M. Wise, “Regional responses to future, demand-driven water scarcity,” *Environmental Research Letters*, vol. 13, no. 9, 2018.
- [13] L. Alcalde Sanza and B. M. Gawlik, “Water Reuse in Europe: Relevant guidelines, needs for and barriers to innovation,” Tech. Rep., 2014.
- [14] S. Damkjaer and R. Taylor, “The measurement of water scarcity: Defining a meaningful indicator,” *Ambio*, vol. 46, no. 5, pp. 513–531, 2017.
- [15] R. Taylor, “Rethinking water scarcity: The role of storage,” *Eos*, vol. 90, no. 28, pp. 237–238, 2009.
- [16] T. O. Junguo Liu, Hong Yang, Simon N. Gosling, Matti Kummu, Martina Flörke, Stephan Pfister, Naota Hanasaki, Yoshihide Wada, Xinxin Zhang, Chunmiao Zheng, Joseph Alcamo, “Water scarcity assessments in the past, present and future,” *Earth’s Future*, vol. 5, no. 6, pp. 545–559, 2017.
- [17] M. Hejazi, J. Edmonds, L. Clarke, P. Kyle, E. Davies, V. Chaturvedi, M. Wise, P. Patel, J. Eom, K. Calvin, R. Moss, and S. Kim, “Long-term global water projections using six socioeconomic scenarios in an integrated assessment modeling framework,” *Technological Forecasting and Social Change*, vol. 81, no. 1, pp. 205–226, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.techfore.2013.05.006>
- [18] W. A. Jury and H. J. Vaux, “The Emerging Global Water Crisis: Managing Scarcity and Conflict Between Water Users,” *Advances in Agronomy*, vol. 95, no. 07, pp. 1–76, 2007.
- [19] Z. Huang, X. Yuan, and X. Liu, “The key drivers for the changes in global water scarcity: Water withdrawal versus water availability,” *Journal of Hydrology*, vol. 601, no. July, p. 126658, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126658>
- [20] M. Kummu, J. H. Guillaume, H. De Moel, S. Eisner, M. Flörke, M. Porkka, S. Siebert, T. I. Veldkamp, and P. J. Ward, “The world’s road to water scarcity: Shortage and stress in the 20th century and pathways towards sustainability,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. May, pp. 1–16, 2016.
- [21] Metcalf & Eddy, Inc, *Wastewater Engineering - Treatment, Disposal, Reuse*, 3rd ed. McGraw Hill, 1991.
- [22] International Organisation of Vine and Wine, “State of the world vitivinicultural sector in 2020,” Tech. Rep. April, 2020. [Online]. Available: <http://www.oiv.int/public/medias/7298/oiv-state-of-the-vitivinicultural-sector-in-2019.pdf>
- [23] Jornal Público - Lusa, “Exportações de vinho português valem 820 milhões,” Fevereiro 2020.
- [24] C. Matos and A. Pirra, “Water to wine in wineries in Portugal Douro Region: Comparative study between wineries with different sizes,” *Science of the Total Environment*, vol. 732, p. 139332, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139332>

- [25] A. G. Vlyssides, E. M. Barampouti, and S. Mai, “Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries,” *Water Science and Technology*, vol. 51, no. 1, pp. 53–60, 2005.
- [26] R. Thomas Zoeller, T. R. Brown, L. L. Doan, A. C. Gore, N. E. Skakkebaek, A. M. Soto, T. J. Woodruff, and F. S. Vom Saal, “Endocrine-disrupting chemicals and public health protection: A statement of principles from the Endocrine Society,” *Endocrinology*, vol. 153, no. 9, pp. 4097–4110, 2012.
- [27] M. F. Sweeney, N. Hasan, A. M. Soto, and C. Sonnenschein, “Environmental endocrine disruptors: Effects on the human male reproductive system,” *Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders*, vol. 16, no. 4, pp. 341–357, 2015.
- [28] G. Lesage and M. Cretin, “Biorefractory Pollutants,” *Encyclopedia of Membranes*, 2015.
- [29] V. K. Saharan, D. V. Pinjari, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, *Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview*. Elsevier Ltd., 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00003-9>
- [30] J. L. Wang and L. J. Xu, “Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application,” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 42, no. 3, pp. 251–325, 2012.
- [31] J. R. Bolton, W. Tumas, and C. A. Tolman, “Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes,” *Journal Advanced Oxidation Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 13–17, 1996.
- [32] J. R. Bolton, K. G. Bircher, W. Tumas, and C. A. Tolman, “Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 73, no. 4, pp. 627–637, 2001.
- [33] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review,” *Water Research*, vol. 139, pp. 118–131, 2018.
- [34] K. S. de Araújo, R. Antonelli, B. Gaydeczka, A. C. Granato, and G. R. P. Malpass, “A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais,” *Revista Ambiente e Agua*, vol. 9, no. 3, pp. 445–458, 2014.
- [35] S. J. Mazivila, I. A. Ricardo, J. M. Leitão, and J. C. Esteves da Silva, “A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples,” *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 24, pp. 1–10, 2019.
- [36] M. hui Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. xi Wang, and D. Meng, “A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective,” *Science of the Total Environment*, vol. 670, pp. 110–121, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

- [37] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, and P. Wang, "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 762–787, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- [38] C. V. Rekhate and J. Srivastava, "Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 3, p. 100031, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100031>
- [39] L. Varga and J. Szigeti, "Use of ozone in the dairy industry: A review," *International Journal of Dairy Technology*, vol. 69, no. 2, pp. 157–168, 2016.
- [40] R. C. Martins and R. M. Quinta-Ferreira, "Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 14, pp. 3243–3250, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.02.023>
- [41] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 1–9, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.010>
- [42] O. Oputu, M. Chowdhury, K. Nyamayaro, O. Fatoki, and V. Fester, "Catalytic activities of ultra-small β -FeOOH nanorods in ozonation of 4-chlorophenol," *Journal of Environmental Sciences (China)*, vol. 35, pp. 83–90, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.02.013>
- [43] Z. Zeng, H. Zou, X. Li, M. Arowo, B. Sun, J. Chen, G. Chu, and L. Shao, "Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed," *Chemical Engineering Journal*, vol. 229, pp. 404–411, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.018>
- [44] M. Sillanpää, *Advanced Water Treatment: Advanced oxidation processes*. Susan Dennis, 2020.
- [45] M. R. Al-Mamun, S. Kader, M. S. Islam, and M. Z. Khan, "Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 5, 2019.
- [46] M. Gmurek, M. Olak-Kucharczyk, and S. Ledakowicz, "Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, pp. 437–456, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.014>
- [47] C. Michelin and N. Hoffmann, "Photosensitization and Photocatalysis - Perspectives in Organic Synthesis," *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 12, pp. 12 046–12 055, 2018.
- [48] M. Thandu, C. Comuzzi, and D. Goi, "Phototreatment of water by organic photosensitizers and comparison with inorganic semiconductors," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, pp. 10–12, 2015.

- [49] S. Lacombe and T. Pigot, "Materials for selective photo-oxygenation vs. photocatalysis: Preparation, properties and applications in environmental and health fields," *Catalysis Science and Technology*, vol. 6, no. 6, pp. 1571–1592, 2016.
- [50] M. C. A. Issa and M. Manela-Azulay, "Photodynamic therapy: A review of the literature and image documentation," *Anais Brasileiros de Dermatologia*, vol. 85, no. 4, pp. 501–511, 2010.
- [51] J. S. McCaughan, "Photodynamic therapy. A review," *Drugs and Aging*, vol. 15, no. 1, pp. 49–68, 1999.
- [52] R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, and G. Schulz-Ekloff, "Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 111, no. 1-3, pp. 65–74, 1997.
- [53] G. A. Peñuela and D. Barceló, "Photosensitized degradation of organic pollutants in water: Processes and analytical applications," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 17, no. 10, pp. 605–612, 1998.
- [54] S. M. R., "Catalisadores Heterogéneos para Reações de fotooxidação e condensações carbono-carbono," Ph.D. dissertation, Universidade de Coimbra, 2013.
- [55] K. Ozoemena, N. Kuznetsova, and T. Nyokong, "Photosensitized transformation of 4-chlorophenol in the presence of aggregated and non-aggregated metallophthalocyanines," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 139, no. 2-3, pp. 217–224, 2001.
- [56] J. S. Miller, "Rose bengal-sensitized photooxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light," *Water Research*, vol. 39, no. 2-3, pp. 412–422, 2005.
- [57] M. Gmurek, P. Kubat, J. Mosinger, and J. S. Miller, "Comparison of two photosensitizers Al(III) phthalocyanine chloride tetrasulfonic acid and meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin in the photooxidation of n-butylparaben," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 223, no. 1, pp. 50–56, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.07.015>
- [58] D. Gryglik and M. Gmurek, "The photosensitized oxidation of mixture of parabens in aqueous solution," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 4, pp. 3009–3019, 2018.
- [59] M. Foszpańczyk, K. Bednarczyk, E. Drozdek, R. C. Martins, S. Ledakowicz, and M. Gmurek, "Comparison of Photocatalytic and Photosensitized Oxidation of Paraben Aqueous Solutions Under Sunlight," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 229, no. 11, 2018.
- [60] D. Gryglik, M. Gmurek, M. Foszpańczyk, and S. Ledakowicz, "Photodegradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Systems under Simulated and Natural Sunlight," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2016, 2016.
- [61] Y. Ye, H. Bruning, D. Yntema, M. Mayer, and H. Rijnaarts, "Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer," *Chemical Engineering Journal*, vol. 316, pp. 872–881, 2017.

- [62] A. R. Vaino and K. D. Janda, "Solid-phase organic synthesis: a critical understanding of the resin." *Journal of combinatorial chemistry*, vol. 2, no. 6, pp. 579–596, 2000.
- [63] M. Gmurek, J. Mosinger, and J. S. Miller, "2-Chlorophenol photooxidation using immobilized meso-tetraphenylporphyrin in polyurethane nanofabrics," *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 11, no. 9, pp. 1422–1427, 2012.
- [64] R. B. Merrifield, "Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, no. 14, pp. 2149–2154, 1963.
- [65] M. Norman, S. Żółtowska-Aksamitowska, A. Zgoła-Grześkowiak, H. Ehrlich, and T. Jesionowski, "Iron(III) phthalocyanine supported on a spongin scaffold as an advanced photocatalyst in a highly efficient removal process of halophenols and bisphenol A," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 347, no. Iii, pp. 78–88, 2018. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.055>
- [66] Z. Zainal, L. K. Hui, M. Z. Hussein, A. H. Abdullah, and I. M. d. R. Hamadneh, "Characterization of TiO₂-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a mono-azo dye via photodegradation-adsorption process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, no. 1, pp. 138–145, 2009.
- [67] F. C. Wu, R. L. Tseng, and R. S. Juang, "Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 73, no. 1, pp. 63–75, 2000.
- [68] M. S. Chiou and G. S. Chuang, "Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads," *Chemosphere*, vol. 62, no. 5, pp. 731–740, 2006.
- [69] Ł. Moczek and M. Nowakowska, "Novel water-soluble photosensitizers from chitosan," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 2, pp. 433–438, 2007.
- [70] M. Gmurek, M. Foszpańczyk, M. Olak-Kucharczyk, D. Gryglik, and S. Ledakowicz, "Photosensitive chitosan for visible-light water pollutant degradation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 318, pp. 240–246, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.125>
- [71] M. Foszpańczyk, L. Bilińska, M. Gmurek, and S. Ledakowicz, "Heterogeneous oxidation of phenolic compounds with photosensitizing catalysts incorporated into chitosan," *Catalysts*, vol. 9, no. 11, pp. 1–19, 2019.
- [72] M. Norman, J. Zdarta, P. Bartzczak, A. Piasecki, I. Petrenko, H. Ehrlich, and T. Jesionowski, "Marine sponge skeleton photosensitized by copper phthalocyanine: A catalyst for Rhodamine B degradation," *Open Chemistry*, vol. 14, no. 1, pp. 243–254, 2016.
- [73] European Food Safety Authority, "Scientific Opinion on the re-evaluation of Amaranth (E 123) as a food additive," *EFSA Journal*, vol. 8, no. 7, pp. 1–51, 2010.
- [74] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Gratzel, and J. Z. Zhang, "J. Phys. Chem B 1997, 101 Ultrafast Electron Injection," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 5647, no. 97, pp. 9342–9351, 1997.

- [75] M. Norman, P. Bartczak, J. Zdarta, H. Ehrlich, and T. Jesionowski, "Anthocyanin dye conjugated with *Hippospongia communis* marine demosponge skeleton and its antiradical activity," *Dyes and Pigments*, vol. 134, pp. 541–552, 2016.
- [76] M. R. Mohebbifar, "Investigation of thermal lens performance of rhodamine 6G and rhodamine B at different concentration using pump/probe laser thermal lens spectroscopy," *Optik*, vol. 242, no. February, p. 166902, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166902>
- [77] J. Zdarta, M. Norman, W. Smulek, D. Moszyński, E. Kaczorek, A. L. Stelling, H. Ehrlich, and T. Jesionowski, "Spongin-based scaffolds from *Hippospongia communis* demosponge as an effective support for lipase immobilization," *Catalysts*, vol. 7, no. 5, pp. 1–20, 2017.
- [78] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, and T. E. Machonkin, "Multicopper oxidases and oxygenases," *Chemical Reviews*, vol. 96, no. 7, pp. 2563–2605, 1996.
- [79] J. Zdarta, K. Anteck, R. Frankowski, A. Zgoła-Grześkowiak, H. Ehrlich, and T. Jesionowski, "The effect of operational parameters on the biodegradation of bisphenols by *Trametes versicolor* laccase immobilized on *Hippospongia communis* spongin scaffolds," *Science of the Total Environment*, vol. 615, pp. 784–795, 2018.
- [80] T. Szatkowski, K. Siwińska-Stefńska, M. Wysokowski, A. L. Stelling, Y. Joseph, H. Ehrlich, and T. Jesionowski, "Immobilization of titanium(IV) oxide onto 3D spongin scaffolds of marine sponge origin according to extreme biomimetics principles for removal of C.I. basic blue 9," *Biomimetics*, vol. 2, no. 2, 2017.
- [81] M. Ayadim and J. P. Soumilion, "Photosensitizers covalently anchored to the silica surface: enhanced efficiency of heterogeneous photodechlorination of chlorinated aromatics." vol. 37, no. 3, pp. 381–384, 1996.
- [82] S. M. Ribeiro, A. C. Serra, and A. M. Rocha Gonsalves, "Covalently immobilized porphyrins on silica modified structures as photooxidation catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 326, no. 1-2, pp. 121–127, 2010.
- [83] A. K. Benabbou, C. Guillard, S. Pigeot-Rémy, C. Cantau, T. Pigot, P. Lejeune, Z. Derriche, and S. Lacombe, "Water disinfection using photosensitizers supported on silica," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 219, no. 1, pp. 101–108, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.01.023>
- [84] F. Ronzani, N. Costarramone, S. Blanc, A. K. Benabbou, M. L. Behec, T. Pigot, M. Oelgemöller, and S. Lacombe, "Visible-light photosensitized oxidation of α -terpinene using novel silica-supported sensitizers: Photooxygenation vs. photodehydrogenation," *Journal of Catalysis*, vol. 303, pp. 164–174, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.04.001>
- [85] C. M. Neves, O. M. Filipe, N. Mota, S. A. Santos, A. J. Silvestre, E. B. Santos, M. G. P. Neves, and M. M. Simões, "Photodegradation of metoprolol using a porphyrin as photosensitizer under homogeneous and heterogeneous conditions," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 370, pp. 13–23, 2019.
- [86] D. Gryglik, J. S. Miller, and S. Ledakowicz, "Solar energy utilization in degradation of 2-chlorophenol by immobilized photosensitizers," *Solar Energy*, vol. 77, no. 5, pp. 615–623, 2004.

- [87] Z. Xiong, Y. Xu, L. Zhu, and J. Zhao, "Photosensitized oxidation of substituted phenols on aluminum phthalocyanine-intercalated organoclay," *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 2, pp. 651–657, 2005.
- [88] C. J. Rogers, T. J. Dickerson, P. Wentworth, and K. D. Janda, "A high-swelling reagent scaffold suitable for use in aqueous and organic solvents," *Tetrahedron*, vol. 61, no. 51, pp. 12 140–12 144, 2005.
- [89] E. Pepe, O. Abbas, C. Rebufa, M. Simon, S. Lacombe, and M. Julliard, "Supported photosensitizers for the visible light activation of phenols towards oxygen," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 170, no. 2, pp. 143–149, 2005.
- [90] J. Mosinger, O. Jirsák, P. Kubát, K. Lang, and B. Mosinger, "Bactericidal nanofabrics based on photoproduction of singlet oxygen," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 164–166, 2007.
- [91] D. Drozd, K. Szczubiałka, M. Kumorek, M. Kepczynski, and M. Nowakowska, "Photoactive polymer-nanoclay hybrid photosensitizer for oxidation of phenol in aqueous media with the visible light," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 288, pp. 39–45, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.04.025>
- [92] HANNA Instruments, "HANNA Instruments - Loja." [Online]. Available: <https://hannaservice.eu/products/>
- [93] S. Mckenzie and G. Delzer, "Five-Day Biochemical Oxygen Demand," vol. 7, pp. 1–21, 2003.
- [94] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. New York: American Public Health Association Inc, 1995.
- [95] A. M. Silva, E. Nouli, N. P. Xekoukoulotakis, and D. Mantzavinos, "Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂-assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 73, no. 1-2, pp. 11–22, 2007.
- [96] Water Environment Federation, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation*, no. 1, pp. 1–6, 1999.
- [97] A. Hulanicki and S. Głąb, "pH," *Encyclopedia of Analytical Science*, pp. 72–78, 2005.
- [98] J. G. Speight, *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, 2017, no. 1.
- [99] M. Gmurek, M. Foszpańczyk, M. Olak-Ucharczyk, Z. Modrzejewska, and S. Ledakowicz, "Um método de produção de suportes de quitosano com fotossensibilizadores imobilizados," 2018, Patente no. 230175.
- [100] A. Chauhan, "Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology," *Journal of Analytical Bioanalytical Techniques*, vol. 5, no. 6, 2014.
- [101] A. B. D. Nandiyanto, R. Oktiani, and R. Ragadhita, "How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material," *Indonesian Journal of Science and Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 97–118, 2019.