

Desenvolvimento de materiais para otimização de processos de oxidação avanzados de águas residuais por ultravioleta

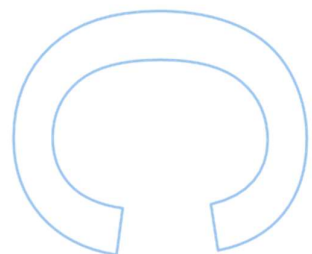
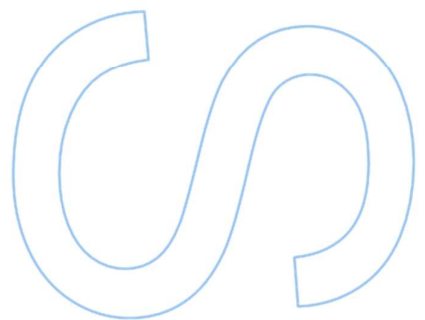
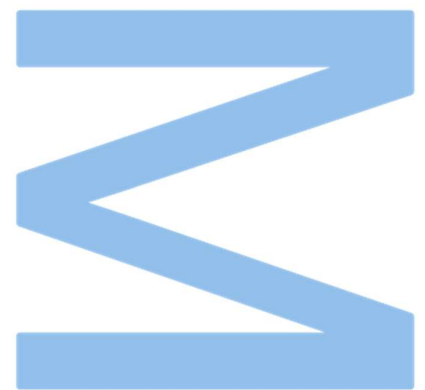
Inês Mesquita Fonseca Cardoso

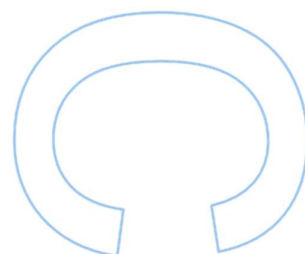
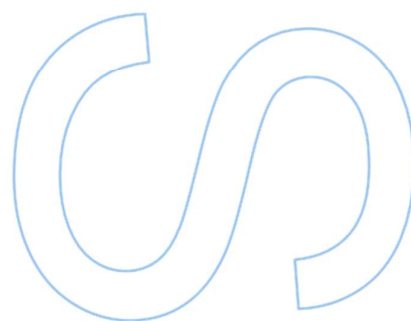
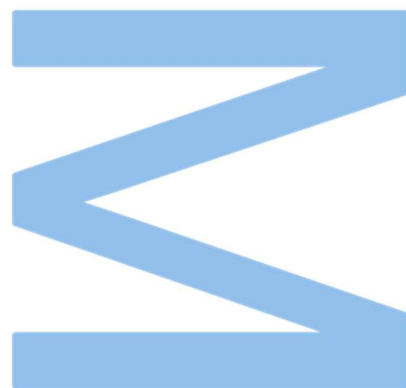
Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2021/2022

Orientador

Joaquim Esteves da Silva, Professor Catedrático, Faculdade de
Ciências da Universidade do Porto





Declaração de Honra

Eu, Inês Mesquita Fonseca Cardoso, inscrito(a) no Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto declaro, nos termos do disposto na alínea a) do artigo 14.º do Código Ético de Conduta Académica da U.Porto, que o conteúdo da presente dissertação/relatório de estágio/projeto Desenvolvimento de materiais para otimização de processos de oxidação avançados de águas residuais por ultravioleta reflete as perspectivas, o trabalho de investigação e as minhas interpretações no momento da sua entrega.

Ao entregar esta dissertação/relatório de estágio/projeto Desenvolvimento de materiais para otimização de processos de oxidação avançados de águas residuais por ultravioleta, declaro, ainda, que a mesma é resultado do meu próprio trabalho de investigação e contém contributos que não foram utilizados previamente noutros trabalhos apresentados a esta ou outra instituição.

Mais declaro que todas as referências a outros autores respeitam escrupulosamente as regras da atribuição, encontrando-se devidamente citadas no corpo do texto e identificadas na secção de referências bibliográficas. Não são divulgados na presente dissertação/relatório de estágio/projeto Desenvolvimento de materiais para otimização de processos de oxidação avançados de águas residuais por ultravioleta quaisquer conteúdos cuja reprodução esteja vedada por direitos de autor.

Tenho consciência de que a prática de plágio e auto-plágio constitui um ilícito académico.

Inês Mesquita Fonseca Cardoso

Porto, 20 de setembro de 2022

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Joaquim Esteves da Silva, pela oportunidade, por toda a orientação e conhecimentos transmitidos e também por todo o apoio prestado ao longo deste percurso.

A todos os docentes que ao longo destes anos contribuíram para a minha formação académica.

A todos os colegas que contribuíram para a realização deste trabalho, nomeadamente à Yuliya por toda a disponibilidade, apoio e dedicação prestada durante este período.

À minha família por todo o apoio e incentivo ao longo deste percurso. Aos meus amigos pela amizade durante tantos anos e por toda a ajuda incondicional em todos os momentos deste trabalho.

Resumo

A escassez de água é uma das crises mais problemáticas que o mundo enfrenta atualmente. Um objetivo obrigatório para alcançar o desenvolvimento sustentável é garantir a qualidade ambiental da água. Para tal, é fundamental adotar tecnologias de tratamento de água alternativas. Nestas circunstâncias, os processos de oxidação avançados (POAs) acoplados a nanomateriais, têm atraído especial atenção como uma das tecnologias mais eficientes e ecologicamente corretas no tratamento de água.

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese de um nanomaterial dopado com titânio(IV), TiP-CD, que atuasse como catalisador nos POAs baseados em radiação ultravioleta (UV/H₂O₂ e UV/S₂O₈²⁻) para a descoloração do corante antraquinona, *Remazol Brilliant Blue R* (RBB-R). O Ti-CD foi sintetizado através de um procedimento hidrotérmico *one-pot*, utilizando L-cisteína como precursora de carbono, etilenodiamina como fonte de azoto, polietilenoglicol como agente de revestimento e isopropóxido de titânio(IV) como precursor de TiO₂.

Para os POAs desenvolvidos neste trabalho (UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ e UV/TiO₂), ao contrário dos corantes azo (*Methyl Orange*, *Orange II sodium salt*, *Reactive Black 5*), que atingiram a degradação completa num intervalo de tempo inferior a 30 minutos, o RBB-R apresentou taxas de degradação relativamente baixas. Na presença do catalisador, a taxa de reação aumentou significativamente, e as constantes aparentes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ap}^c) para a descoloração do RBB-R foram, $k_{ap}^c = 0,0330 \text{ min}^{-1}$ (UV/3,0 mM H₂O₂/TIP-CD) e $k_{ap}^c = 0,0345 \text{ min}^{-1}$ (UV/1,02 mM S₂O₈²⁻/TIP-CD).

Relativamente ao segundo objetivo deste trabalho, que teve por base o estudo da degradação do Diesel, após este ser exposto aos tratamentos por radiação UV e por ozono, recorreu-se à técnica da cromatografia gasosa com deteção FID, a fim de avaliar a eficácia destes tratamentos na sua degradação. Observou-se uma diminuição geral da intensidade dos picos cromatográficos após os 30 minutos de ozonização, o que sugere que este tratamento pode ter contribuído eficazmente para a degradação do Diesel. Relativamente à radiação UV, verificou-se que ao fim dos 30 minutos de exposição, o Diesel não foi degradado de forma eficaz.

Palavras-chave: corantes têxteis, Remazol Brilliant Blue R, POA, radiação UV, nanomateriais, diesel, cromatografia gasosa

Abstract

Water scarcity is one of the most problematic crises facing the world today. The main goal for achieving sustainable development is to ensure the environmental quality of water. For this, it's essential to adopt alternative water treatment technologies. Under these circumstances, Advanced Oxidation Processes (AOPs) coupled with nanomaterials, have been a particular focus of attention as one of the most efficient and environmentally friendly technologies in water treatment.

This work had as main objective the synthesis of a titanium(IV)-doped nanomaterial, TiP-CD, that would act as a catalyst in ultraviolet radiation-based AOPs (UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻) for the decomposition of anthraquinone textile dye, Remazol Brilliant Blue R (RBB-R). Ti-CD was synthesized by the one-pot hydrothermal procedure using L-cysteine as carbon precursor, ethylenediamine as nitrogen source, polyethylene glycol as a capping agent, and titanium(IV) isopropoxide as TiO₂ precursor.

For the AOPs developed in this work (UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ and UV/TiO₂), contrary to azo dyes (Methyl Orange, Orange II sodium salt, Reactive Black 5), which achieved complete degradation in a time interval less than 30 minutes, the RBB-R showed relatively low degradation rates. In the presence of the catalyzer, the reaction rate significantly increased, and the pseudo-first-order rate constants (k_{ap}^c) for the RBB-R discoloration were, $k_{ap}^c = 0.0330 \text{ min}^{-1}$ (UV/3.0 mM H₂O₂/TiP-CD) and $k_{ap}^c = 0.0345 \text{ min}^{-1}$ (UV/1.02 mM S₂O₈²⁻/TiP-CD).

Regarding the second objective of this work, which was based on the study of Diesel degradation, after being exposed to UV and ozone treatments, the gas chromatography technique with FID detection was used to evaluate the effectiveness of these treatments in its degradation. A general decrease in the intensity of the chromatographic peaks was observed after 30 minutes of ozonation, which suggests that this treatment may have effectively contributed to the degradation of Diesel. Regarding UV radiation, it was found that after the 30 minutes of exposure, Diesel was not effectively degraded.

Keywords: textile dyes, Remazol Brilliant Blue R, AOP, UV radiation, nanomaterials, diesel, gas chromatography

Índice

Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Abreviaturas	ix
Enquadramento teórico.....	1
Objetivos do trabalho	6
Estrutura do trabalho	7
1. Introdução.....	9
1.1 POAs acoplados a nanomateriais para o tratamento de água	9
1.2 POA e os seus mecanismos.....	13
1.2.1 Processos UV/H ₂ O ₂	13
1.2.2 Processos baseados em Persulfato	13
1.2.3 Processos baseados em Cloro e NH ₂ Cl.....	14
1.2.4 Processos Fenton	15
1.2.5 Processos baseados em Ozono	16
1.2.6 Processos Fotocatalíticos Heterogéneos	17
1.3 POAs baseados em nanomateriais	19
1.3.1 Processos UV/H ₂ O ₂	20
1.3.2 Processos baseados em Persulfato	20
1.3.3 Processos Fenton	21
1.3.4 Processos baseados em Ozono	22
1.3.5 Processos Fotocatalíticos Heterógenos	23
1.4 Nanomateriais como adsorventes no tratamento da água	25
1.5 Perspetivas	27
1.6 Referências	28
2. POAs baseados em UV para a degradação do corante <i>Remazol Brilliant Blue R</i> catalisados por <i>Carbon Dots</i>	35
2.1. Introdução	35
2.2. Materiais e Métodos	39
2.2.1. Reagentes	39
2.2.2. Síntese de CDs dopados com titânio(IV) (Ti-CD).....	39
2.2.3. POA baseado em UV	40
2.2.4. Equipamento	40
2.2.5. Análise de dados	41

2.3.	Resultados	42
2.3.1.	POA UV	42
2.3.2.	POA UV/H ₂ O ₂	44
2.3.3.	POA UV/S ₂ O ₈ ²⁻	46
2.3.4.	POA UV/TiO ₂	48
2.3.5.	Análise Preliminar do Desempenho Catalítico do CD Sintetizado	49
2.3.6.	Caracterização dos Nanomateriais	49
2.3.7.	POA baseado em UV na presença do TiP-CD	53
2.4.	Conclusões	55
2.5	Referências	56
3.	Análise da degradação do Diesel por Cromatografia Gasosa	62
3.1.	Introdução	62
3.1.1	Cromatografia	62
3.1.1	Cromatografia Gasosa	63
3.2	Materiais e Métodos	65
3.2.1	Reagentes e Equipamentos	65
3.2.2	Método Cromatográfico de análise	65
3.2.3	Procedimento Experimental	66
3.3	Resultados	68
3.3.1	Tratamento por Ozono	68
3.3.2	Tratamento por radiação UV	71
3.4	Conclusão	73
3.5	Referências	74
4.	Conclusão	76
Anexo: Carbon Dot dopado com Cobre(II) como catalisador para a degradação de corantes têxteis por ozono		78

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Alguns exemplos de POAs à base de nanomateriais para o tratamento de águas residuais contendo corantes.....	19
Tabela 2 - Constante aparente de velocidade e percentagem de remoção do corante (em 30 min) pelo POA baseado em UV (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$	44
Tabela 3 - Constante aparente de velocidade de primeira ordem, percentagem de aumento do k_{ap}^c em relação à reação não catalisada e percentagem de descoloração do corante pelo POA UV + H_2O_2 (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). Entre parênteses, o tempo de reação necessário para atingir a percentagem de remoção do corante é mostrado. O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$	46
Tabela 4 - Constante aparente de velocidade de primeira ordem, percentagem de aumento do k_{ap}^c em relação à reação não catalisada e percentagem de descoloração do corante pelo POA UV + $S_2O_8^{2-}$ (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). Entre parênteses, o tempo de reação necessário para atingir a percentagem de remoção do corante é mostrado. O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$	47
Tabela 5 - Constante aparente de velocidade, percentagem de aumento do k_{ap}^c quando o catalisador está presente e percentagem de remoção dos corantes pelo POA do UV + TiO_2 (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). Entre parênteses, é mostrado o tempo de reação necessário para atingir a percentagem de remoção do corante. O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$	48
Tabela 6 - Constante aparente de velocidade, percentagem de aumento do k_{ap}^N quando o Ti-CD está presente e percentagem de remoção do corante RBB-R (em 30 min) pelo POA UV + Ti-CD (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$	54
Tabela 7 - Condições cromatográficas do método desenvolvido para análise da degradação do Diesel.	65
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos da degradação da solução de Diesel para os picos cromatográficos selecionados.....	70

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura química do <i>Remazol Brilliant Blue R</i> (<i>Reactive Blue 19</i>) (RBB-R).	39
Figura 2 - Espectro UV-Vis dos corantes em função do tempo de exposição UV (pH = 10 e tempo de reação = 30 min). (a) <i>Methyl Orange</i> ; (b) <i>Orange-II</i> ; (c) <i>Reactive Black 5</i> ; e (d) <i>Remazol Brilliant Blue R</i>	43
Figura 3 - Espectro UV-Vis dos corantes em função do tempo de exposição UV/H ₂ O ₂ (pH = 7 e tempo de reação = 30 min). (a) <i>Methyl Orange</i> ; (b) <i>Orange-II</i> ; (c) <i>Reactive Black 5</i> ; e (d) <i>Remazol Brilliant Blue R</i>	45
Figura 4 - (a) espectros DLS e (b) potencial Zeta do Ti-CD e do TiP-CD.	50
Figura 5 - Imagem AFM do TiP-CD.	50
Figura 6 - Imagens SEM das amostras Ti-CD (a) e TiP-CD (b, c) e os correspondentes EDS (Ti-CD (d) e TiP-CD (e)).	51
Figura 7 – espectros (a) UV-Vis, (b) FTIR, (c) de emissão de fluorescência (ex. 350 nm) do Ti-CD e TiP-CD e (d) decaimento do tempo de vida da fluorescência.	52
Figura 8 - Espectro UV-Vis do corante RBB-R em função do tempo de exposição (a) UV/H ₂ O ₂ /TiP-CD e (b) UV/S ₂ O ₈ ²⁻ /TiP-CD (pH = 7, e tempo de reação = 30 min).	53
Figura 9 - Exemplo de um cromatograma (resposta do detetor em função do tempo de retenção) (adaptado de [4]).	64
Figura 10 - Cromatogramas das amostras head-space do Diesel puro e da solução de Diesel inicial.	68
Figura 11 - Cromatogramas do 1º ensaio das amostras da solução de Diesel ao longo do tratamento por ozono.	69
Figura 12 - Cromatogramas do 2º ensaio das amostras da solução de Diesel ao longo do tratamento por ozono.	69
Figura 13 - Cromatograma da solução de Diesel inicial destacando os 2 picos cromatográficos selecionados para o estudo.	70
Figura 14 - Cromatogramas do 1º ensaio das amostras da solução de Diesel ao longo do tratamento por radiação UV.	71
Figura 15 - Cromatogramas do 2º ensaio das amostras da solução de Diesel ao longo do tratamento por radiação UV.	71

Lista de Abreviaturas

AFM – Microscopia de Força Atómica

ATR – Refletância Total Atenuada

CD – Carbon Dot

DLS – Dispersão Dinâmica De Luz

EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia

FID – Detetor de ionização de chama

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GC – Cromatografia Gasosa

GC-FID – Cromatografia Gasosa com detetor de ionização de chama

LC – Cromatografia Líquida

MO – *Methyl Orange*

NPs – Nanopartículas

NZVI – Ferro nano-zero valente

O-II – *Orange II Sodium Salt*

PEG – Polietilenoglicol

POA – Processo de Oxidação Avançado

RB-5 – *Reactive Black 5*

RBB-R – *Remazol Brilliant Blue R*

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

Ti-CD – Carbon Dot dopado com Titânio(IV) sem PEG

TiP-CD – Carbon Dot dopado com Titânio(IV) com PEG

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

Enquadramento teórico

A água é o mais crítico e importante elemento para a vida humana, e o desequilíbrio presente entre a procura de água e a sua disponibilidade evidencia-se cada vez mais preocupante. Este desequilíbrio surge face aos efeitos das alterações climáticas e à crescente industrialização que se tem verificado para dar resposta ao rápido crescimento demográfico. Uma exploração intensiva e insustentável dos recursos hídricos, resulta não só na escassez de água, como também na deterioração da sua qualidade, e estes são dois graves problemas ambientais a nível mundial. Assim, um objetivo obrigatório é garantir água de boa qualidade para atender às demandas humanas, ambientais, sociais e económicas, a fim de alcançar o desenvolvimento sustentável [1].

À medida que o aumento do consumo de água e a produção de efluentes industriais se tornaram um problema ambiental significativo, ações necessárias como, minimizar o uso e a poluição da água, bem como melhorar os processos industriais para permitir a reutilização de efluentes, são fundamentais para a proteção dos recursos hídricos. No que se refere à sustentabilidade, a indústria têxtil é uma das atividades com maior impacto negativo para o meio ambiente, além de ser um dos ramos industriais que mais consome água, é também uma das principais fontes de contaminação, devido à grande produção de efluentes contaminados, nomeadamente com corantes. Se estes efluentes não forem tratados de forma adequada, podem representar uma séria ameaça à saúde humana e ao ecossistema [2].

A grande maioria dos métodos convencionais de tratamento de efluentes não consegue reduzir ou remover substâncias orgânicas tóxicas e/ou recalcitrantes eficazmente. Surge assim, uma necessidade urgente em adotar tecnologias de tratamento de efluentes alternativas e mais eficazes, para tal, é necessária a continuidade na investigação e inovação nas tecnologias de tratamento de efluentes. Nestas circunstâncias, os processos de oxidação avançados (POAs) têm atraído especial atenção uma vez que são, atualmente, considerados uma das tecnologias mais poderosas e ecológicas [3].

Os POAs baseiam-se na produção de espécies reativas de oxigénio (ROS), demonstrando um elevado potencial na decomposição e mineralização eficiente de poluentes tóxicos e/ou refratários, convertendo-os em substâncias relativamente benignas. Estas tecnologias de tratamento possuem inúmeras vantagens como,

elevada eficiência, baixo consumo de energia, custo reduzido, tratamento simultâneo de vários contaminantes, e são ainda consideradas tecnologias “amigas do ambiente”, em comparação com outros métodos convencionais de tratamento de água [4].

Os POAs envolvem a formação de radicais livres altamente reativos, nomeadamente os radicais hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$), estes são oxidantes extremamente reativos e não seletivos, capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. [5,6]. Entre os vários POAs, aqueles que se baseiam na radiação ultravioleta (UV), têm-se vindo a destacar devido à elevada eficiência que têm demonstrado no que se refere à degradação de compostos orgânicos [7,8].

A radiação UV tornou-se num método de desinfecção importante e amplamente utilizado nos últimos anos, face às notáveis vantagens que este método tem vindo a demonstrar, além de ser bastante eficiente na inativação de uma ampla gama de microrganismos, garantindo o fornecimento de água potável consistentemente segura aos consumidores, este método não altera quimicamente a água e minimiza a formação de subprodutos da desinfecção. Contudo, a eficácia da radiação UV no tratamento de águas residuais é fortemente afetada pela turvação e pela concentração de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos na água. Assim, a combinação da radiação UV com oxidantes químicos e/ou catalisadores, promove uma melhoria substancial na sua capacidade em degradar compostos orgânicos presentes nas águas residuais [9].

Entre vários oxidantes químicos utilizados no tratamento de águas, destaca-se o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), que além de ser um oxidante com grande versatilidade, é também um dos oxidantes mais fortes. A combinação do H_2O_2 com a radiação UV, tem sido um dos métodos de tratamento mais utilizados na degradação de diversos contaminantes presentes nas águas residuais. Quando o H_2O_2 absorve a radiação UV, dá-se a fotólise das moléculas de H_2O_2 , na qual se formam dois radicais $\text{OH}^\bullet$, que contribuem para o aumento significativo da taxa de degradação dos contaminantes [8,10]. Assim, o sistema UV/ H_2O_2 é considerado um POA promissor, cada vez mais utilizado para eliminar contaminantes recalcitrantes dos recursos hídricos, face à sua elevada capacidade de produção de espécies oxidantes fortes [11].

Nos últimos anos, os POAs baseados em radicais sulfato atraíram especial atenção como uma alternativa bastante eficaz na remoção de uma ampla gama de contaminantes presentes nos efluentes. Quando comparado com o radical $\text{OH}^\bullet$, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tem maior capacidade de oxidação, mineralização e seletividade na degradação de compostos orgânicos. Atualmente, uma das formas mais comuns de gerar o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, é através da ativação do persulfato. Diversas estratégias foram desenvolvidas

para a sua ativação, sendo a radiação UV uma das principais responsáveis pela ativação do persulfato, devido à sua elevada energia [12,13]. Após a produção do radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, este poderá reagir com outras espécies em solução e formar ainda outras espécies reativas, como o radical $\text{OH}^{\cdot}$, que vão melhorar ainda mais a eficiência do processo de degradação. Deste modo, a acoplação da radiação UV ao persulfato é uma abordagem promissora como um POA para o tratamento de efluentes [13].

Diversos catalisadores têm sido acoplados à radiação UV para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, como é o caso do dióxido de titânio (TiO_2), um fotocatalisador e semiconductor heterogêneo. De um modo geral, o processo de fotocatalise é baseado na absorção da radiação UV pelo semiconductor TiO_2 , para produzir pares de eletrões/lacuna (e^-/h^+). Estes vão sofrer reações de oxidação com o OH^- ou H_2O produzindo radicais $\text{OH}^{\cdot}$. A reação de redução dá-se na banda de condução pela libertação de eletrões, que vão reagir com o oxigénio molecular presente na atmosfera, resultando na formação de radicais superóxidos [14,15].

As nanopartículas de TiO_2 têm vindo a ganhar destaque nos últimos anos como fotocatalisadores nos POAs. Estas nanopartículas apresentam alta estabilidade química, baixo custo, aplicáveis a uma ampla faixa de pH, biodegradáveis e possuem uma natureza insolúvel, altamente reativa e não tóxica. São estas propriedades únicas, que tornam o sistema UV/ TiO_2 adequado para uma variedade de aplicações no tratamento de águas residuais, eficaz na remoção de contaminantes orgânicos [16].

Os POAs baseados em radiação UV são considerados uma das tecnologias alternativas, ecologicamente mais corretas para o tratamento de efluentes, devido à ausência de subprodutos tóxicos que normalmente são gerados e identificados durante a desinfecção química. Face às suas inúmeras vantagens, estes POAs têm sido amplamente utilizados no tratamento de águas residuais para a degradação de compostos orgânicos não biodegradáveis ou dificilmente biodegradáveis com alta toxicidade [9,17].

Referências

1. Baccour S, Albiac J, Kahil T, Esteban E, Crespo D, Dinar A. Hydroeconomic modeling for assessing water scarcity and agricultural pollution abatement policies in the Ebro River Basin, Spain. *J Clean Prod.* 2021;327:129459. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2021.129459
2. Partal R, Basturk I, Murat Hocaoglu S, Baban A, Yilmaz E. Recovery of water and reusable salt solution from reverse osmosis brine in textile industry: A case study. *Water Resour Ind.* 2022;27:100174. doi:10.1016/J.WRI.2022.100174
3. Dong G, Chen B, Liu B, et al. Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities. *Water Res.* 2022;211:118047. doi:10.1016/J.WATRES.2022.118047
4. Li Y, Dong H, Li L, et al. Recent advances in waste water treatment through transition metal sulfides-based advanced oxidation processes. *Water Res.* 2021;192:116850. doi:10.1016/J.WATRES.2021.116850
5. Palit S, Hussain CM. Advanced oxidation processes as nonconventional environmental engineering techniques for water treatment and groundwater remediation. *Handb Adv Approaches Toward Pollut Prev Control.* Published online January 1, 2021:33-44. doi:10.1016/B978-0-12-822121-1.00002-3
6. Vaiano V, Sannino D, Sacco O. The use of nanocatalysts (and nanoparticles) for water and wastewater treatment by means of advanced oxidation processes. *Nanotechnol Beverage Ind Fundam Appl.* Published online January 1, 2020:241-264. doi:10.1016/B978-0-12-819941-1.00009-2
7. Rekhate C V., Srivastava JK. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chem Eng J Adv.* 2020;3:100031. doi:10.1016/J.CEJA.2020.100031
8. Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* 2018;139:118-131. doi:10.1016/J.WATRES.2018.03.042
9. Sadeghpour P, Jalilnejad E, Ghasemzadeh K. Achievements in ultraviolet irradiation and in advanced oxidation technologies for wastewater and water treatment. *Curr Trends Futur Dev Membr Recent Achiev Wastewater Water Treat.* Published online January 1, 2020:1-39. doi:10.1016/B978-0-12-817378-7.00001-X
10. Mierzwa JC, Rodrigues R, Teixeira ACSC. UV-Hydrogen Peroxide Processes. *Adv Oxid Process Wastewater Treat Emerg Green Chem Technol.* Published online January 1, 2018:13-48. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00002-4
11. Ghanbari F, Yaghoot-Nezhad A, Wacławek S, Lin KYA, Rodríguez-Chueca J, Mehdipour F. Comparative investigation of acetaminophen degradation in aqueous solution by UV/Chlorine and UV/H₂O₂ processes: Kinetics and toxicity assessment, process feasibility and products identification. *Chemosphere.* 2021;285:131455. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131455

12. Wu S, Shen L, Lin Y, Yin K, Yang C. Sulfite-based advanced oxidation and reduction processes for water treatment. *Chem Eng J.* 2021;414:128872. doi:10.1016/J.CEJ.2021.128872
13. Yang Q, Ma Y, Chen F, et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chem Eng J.* 2019;378:122149. doi:10.1016/J.CEJ.2019.122149
14. Al-Mamun MR, Kader S, Islam MS, Khan MZH. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *J Environ Chem Eng.* 2019;7(5):103248. doi:10.1016/J.JECE.2019.103248
15. Zeshan M, Bhatti IA, Mohsin M, et al. Remediation of pesticides using TiO₂ based photocatalytic strategies: A review. *Chemosphere.* 2022;300:134525. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134525
16. Akter S, Islam MS, Kabir MH, Shaikh MAA, Gafur MA. UV/TiO₂ photodegradation of metronidazole, ciprofloxacin and sulfamethoxazole in aqueous solution: An optimization and kinetic study. *Arab J Chem.* 2022;15(7):103900. doi:10.1016/J.ARABJC.2022.103900
17. Hassen A, Mahrouk M, Ouzari H, Cherif M, Boudabous A, Damelincourt JJ. UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device. *Bioresour Technol.* 2000;74(2):141-150. doi:10.1016/S0960-8524(99)00179-0

Objetivos do trabalho

O trabalho descrito nesta dissertação de mestrado teve como objetivo principal o desenvolvimento de materiais para a otimização de processos de oxidação avançados baseados em radiação ultravioleta, no tratamento de águas residuais. Para tal, este trabalho teve como finalidade a síntese de um *Carbon Dot*, que atuasse como catalisador na descoloração do corante de antraquinona, *Remazol Brilliant Blue R* (RBB-R), através de processos de oxidação avançados baseados em radiação ultravioleta acoplada ao peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ao persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), de modo a aumentar a concentração de espécies radicais, principalmente o radical hidroxilo, e consequentemente, melhorar a descoloração do corante RBB-R.

A segunda parte deste trabalho teve como objetivo estudar a degradação do Diesel presente na água. Com esse propósito, recorreu-se à técnica da cromatografia gasosa com deteção FID, para avaliar a degradação do Diesel quando exposto à radiação ultravioleta e ainda à ozonização.

Estrutura do trabalho

Esta dissertação de mestrado encontra-se estruturada nos quatro capítulos seguintes:

No capítulo 1 é apresentada uma introdução sobre os principais conceitos abordados e estudados ao longo deste trabalho, nomeadamente no que diz respeito aos processos de oxidação avançados mais significativos para o tratamento de água. É ainda relatado o papel ativo dos nanomateriais na degradação de contaminantes presentes na água, quando acoplados aos processos de oxidação avançados.

No capítulo 2 são apresentados e discutidos alguns processos de oxidação avançados baseados em radiação UV ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), acoplados a um nanomaterial dopado com titânio(IV) desenvolvido para a catálise da decomposição do corante têxtil antraquinona, *Remazol Brilliant Blue R* (*Reactive Blue 19*).

No capítulo 3 é estudada e analisada a degradação do Diesel, recorrendo-se à técnica de cromatografia gasosa com deteção FID, após exposição do Diesel à radiação UV e à ozonização.

No capítulo 4 é realizada uma conclusão geral do trabalho desenvolvido nesta dissertação e as respetivas perspetivas futuras.

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1 POAs acoplados a nanomateriais para o tratamento de água

A escassez de água potável é uma das crises mais problemáticas que o mundo enfrenta atualmente, apesar da água ser um dos recursos mais abundantes do mundo, menos de 1% é considerada água potável disponível para o consumo humano [1]. Com a crescente industrialização, a contaminação da água torna-se cada vez mais evidente, essencialmente devido a poluentes emergentes, como produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e compostos desreguladores endócrinos [2]. A maioria dos métodos convencionais de tratamento de água não degradam ou removem efetivamente contaminantes recalcitrantes ou não são capazes de remover o suficiente para atender aos padrões de qualidade da água, cada vez mais rigorosos, indicando assim a necessidade de alternativas. Além disso, devido às alterações climáticas cada vez mais presentes, haverá uma procura crescente por estratégias de gestão da qualidade da água. Nas últimas décadas, vários trabalhos na área da investigação têm dado especial atenção aos processos de oxidação avançados (POAs) [3].

Os POAs, são processos de tratamento de água, promissores na degradação de poluentes orgânicos persistentes ou tóxicos, bem como compostos refratários a outros tratamentos de remediação/descontaminação ambiental. Os POAs têm vindo a ganhar grande importância como processos de tratamento alternativos que atingem a degradação de espécies orgânicas pela ação do radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$), oxidando os poluentes presentes em águas residuais e efluentes industriais [4].

Os POAs são realizados à temperatura ambiente e a uma pressão próxima da normal, que envolvem a formação de espécies radicais muito reativas e com elevada capacidade oxidante, principalmente radicais $\text{OH}^\bullet$. Estes radicais $\text{OH}^\bullet$ são oxidantes extremamente reativos (potencial de oxidação do radical $\text{OH}^\bullet$ é aproximadamente 2,8 V) e não seletivos, face aos poluentes orgânicos das águas residuais [5].

Os POAs podem ser considerados tecnologias versáteis, pelo facto de proporcionarem diferentes alternativas possíveis de produzir radicais $\text{OH}^\bullet$ [6]. Em comparação com as técnicas de tratamento de água convencionais, os POAs possuem uma maior eficiência e capacidade de degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, podendo gerar produtos intermediários menos tóxicos durante a sua degradação [7].

Ao longo das últimas décadas, diferentes processos de oxidação avançados homogêneos e heterogêneos, têm sido investigados na área de tratamento de águas

residuais. Diferentes mecanismos podem ser utilizados para a ativação dos POAs: radiação ultravioleta (UV) ou luz visível, diferentes oxidantes (O_2 , H_2O_2 , O_3) ou materiais catalíticos (TiO_2) [8].

As diferentes técnicas de POAs, que atualmente têm sido utilizadas para o tratamento de águas residuais, podem ser divididas, essencialmente, em dois grandes grupos, os métodos fotoquímicos e os métodos não fotoquímicos. Os métodos não fotoquímicos não necessitam de energia luminosa para formar os radicais $OH^\bullet$, estes métodos incluem a ozonização (O_3), a ozonização combinada com o peróxido de hidrogénio (O_3/H_2O_2), a ozonização catalítica (O_3 /catalisadores), sistema Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), ultrassons, entre outros. Relativamente aos métodos fotoquímicos, a destruição completa dos compostos orgânicos pode ser conseguida pela combinação da radiação UV com os POAs não fotoquímicos. A radiação UV, proveniente da maioria das lâmpadas UV, dispõe de um comprimento de onda compreendido entre os 200 a 300 nanómetros. Os métodos fotoquímicos compreendem a ozonização combinada com a radiação ultravioleta (O_3 /UV), a ozonização com o peróxido hidrogénio e radiação ultravioleta (O_3/H_2O_2 /UV), o sistema Foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2 /UV), a fotocatalise, entre outros [8,9].

Atualmente, existem vários impactes ambientais associados às diferentes tecnologias convencionais no tratamento de água, por vezes estas tecnologias são consideradas ineficientes na remoção de contaminantes emergentes e compostos desreguladores endócrinos. Embora existam atualmente algumas tecnologias eficazes para o tratamento da água, na maior parte das vezes, são tecnologias que nem sempre oferecem a solução mais económica para a remoção de vários poluentes, em particular, para poluentes presentes em baixas concentrações, necessitando de uma grande quantidade de energia e produzindo uma quantidade considerável de resíduos perigosos [10].

A utilização de nanomateriais, como nanopartículas, nanomenbranas e nanotubos, tem-se relevado bastante eficaz para a deteção e remoção de vários produtos químicos e substâncias biológicas que incluem metais, algas, substâncias orgânicas, bactérias, vírus, nutrientes e antibióticos [9]. A nanotecnologia descreve a caracterização, fabricação e manipulação de estruturas, dispositivos ou materiais que têm uma ou mais dimensões menores do que 100 nanómetros [11].

A nanotecnologia tem-se demonstrado uma alternativa promissora no tratamento de água e na remediação ambiental. Várias pesquisas têm sido realizadas no âmbito de desenvolver POAs combinados com a nanotecnologia para o tratamento de água. Uma

das grandes vantagens do uso da nanotecnologia no tratamento de águas residuais é o facto de se formarem poucos subprodutos tóxicos para o ambiente. As técnicas baseadas em nanotecnologia, têm-se revelado extremamente importantes para atender aos padrões da qualidade da água, cada vez mais exigentes, nomeadamente na remoção de poluentes emergentes e para níveis mais baixos de contaminantes [7].

Embora os custos associados à nanotecnologia sejam, de uma forma geral, considerados elevados, em alguns casos podem oferecer alternativas mais eficazes, a custos mais reduzidos do que as técnicas convencionais. Além do mais, os custos das tecnologias baseadas em nanotecnologia podem vir a ser reduzidos pela produção em escala industrial e a partir do desenvolvimento de novos métodos que utilizem matéria-prima mais barata e que consumam uma menor quantidade de energia. As tecnologias baseadas em nanotecnologia permitem ainda a reutilização de muitas nanopartículas, diminuindo o consumo de energia, aumentando a eficácia do tratamento e reduzindo também a produção de resíduos associados [3,10].

Atualmente, os nanomateriais que se têm revelado importantes para a degradação da matéria orgânica em águas residuais, são classificadas como polímeros dendríticos, nanopartículas de metal/óxido de metal, zeólitos e nanomateriais à base de carbono [12].

Os polímeros dendríticos são nanoestruturas constituídas pela presença de cadeias de múltipla ramificação. As diferentes estruturas de dendrímeros podem ser produzidas através da reação entre os polímeros dendríticos que consistem em propriedades multifuncionais. Estes polímeros dendríticos podem ser utilizados no processo de remoção de poluentes orgânicos e metais pesados, agindo como adsorventes. As características destes polímeros dendríticos são assim importantes para o tratamento de água [9].

As nanopartículas de metal/óxido de metal são uma classe diversa de nanomateriais compostos por um, dois ou três metais e/ou óxidos de metal. Nanopartículas de prata, ouro e paládio são amplamente estudadas para o tratamento de águas residuais. As nanopartículas de óxido metálico, como o TiO_2 , ZnO e CeO_2 , possuem destaque na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, devido à elevada área de contacto superficial e às propriedades fotolíticas melhoradas, sendo assim consideradas excelentes fotocatalisadores para o tratamento de água [10].

Os zeólitos possuem uma estrutura porosa tornando-os eficazes na troca iónica, sendo por isso bastante utilizados como meio de troca iónica para o tratamento de água e ainda eficientes na remoção de iões metálicos presentes nas águas residuais [13].

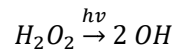
O nanomateriais à base de carbono são compostos essencialmente por átomos de carbono, possuem uma área de superfície excepcionalmente elevada, tornando-os assim ideais para a adsorção de poluentes e por isso bastante úteis no tratamento de contaminantes emergentes, considerados uma opção económica na remoção de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e compostos desreguladores endócrinos. Estes nanomateriais possuem uma capacidade de remoção relativamente alta em compostos orgânicos, tornando-os assim uma opção bastante promissora, sendo que o custo não é muito superior aos restantes métodos de tratamento de água [12].

As propriedades únicas dos nanomateriais quando combinados com os POAs, apresentam oportunidades únicas para revolucionar o tratamento de água. Estes métodos combinados de nanomateriais envolvendo POAs são uma das técnicas mais avançadas para remover os contaminantes das águas residuais ou converter os poluentes em compostos mais degradáveis, sendo considerados uma alternativa promissora aos métodos tradicionais de tratamento de água e remediação ambiental [14]. Contudo a maioria dos métodos de POAs combinados com nanomateriais ainda estão em fase de estudo, sendo necessário investigar e desenvolver melhor estes métodos, de forma a aumentar o potencial destes. A utilização de nanomateriais no tratamento de águas residuais, deve ser feita de forma cuidadosa tendo em consideração todos os índices de sustentabilidade, e particularmente tendo em conta que não devem resultar em danos ao meio ambiente [9,10].

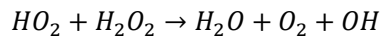
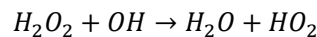
1.2 POA e os seus mecanismos

1.2.1 Processos UV/H₂O₂

O POA baseado no sistema UV/H₂O₂ consiste na combinação da radiação UV com o peróxido de hidrogénio (H₂O₂), levando à sua fotólise, de forma a gerar 2 radicais hidroxilo (OH[•]) [15], conforme ilustrado na seguinte equação [16]:



Além da fotólise direta, o processo UV/H₂O₂ pode compreender também a fotólise indireta, onde os compostos reagem com o radical OH[•], produzido pela fotólise do H₂O₂, de forma a gerar radicais menos reativos como HO₂, que podem reagir com o H₂O₂, gerando novamente o radical OH[•] [15,17], tal como mostra as seguintes equações:



A eficiência da produção do radical OH[•] depende da capacidade do H₂O₂ em absorver a radiação UV, bem como das características físicas e químicas do fluído que será submetido ao processo de oxidação. A absorção UV por H₂O₂ vai depender do comprimento de onda da radiação UV, ou seja, quanto menor o comprimento de onda da radiação UV, maior será a absorção de energia pelo H₂O₂, aumentando o potencial de produção do radical OH[•] [16].

Uma vantagem do sistema UV/H₂O₂ deve-se ao facto da radiação UV atuar como desinfetante, inativando fisicamente os microrganismos e simultaneamente auxiliar a fotólise do H₂O₂, gerando espécies radicais OH[•] altamente reativas. Deste modo, o sistema UV/H₂O₂ é atualmente, uma das tecnologias mais promissoras para o tratamento de água residuais [16,18].

1.2.2 Processos baseados em Persulfato

Desenvolvida recentemente, a tecnologia de oxidação de persulfato (S₂O₈²⁻) é um novo POA, que se tem vindo a revelar uma alternativa com elevado potencial para o tratamento de águas e efluentes [19].

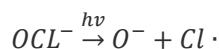
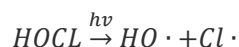
Devido ao seu elevado poder oxidante ($E^0 = 2,01 \text{ V}$), o persulfato é considerado um oxidante emergente na degradação de poluentes presentes na água, além do mais, o persulfato é relativamente estável à temperatura ambiente e apresenta um comportamento não seletivo em relação à degradação dos poluentes [20,21]. O persulfato pode ainda ser ativado para produzir o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), um oxidante ainda mais forte ($E^0 = 2,6 \text{ V}$) do que o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [22].

Existem vários métodos de ativação do persulfato, de um modo geral, o radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ pode ser gerado através de calor, radiação ultravioleta, álcali, ultrassons, iões metálicos de transição e ativação de óxidos metálicos [23,24].

Comparativamente ao radical $\text{OH}^{\cdot}$, o radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ possui uma vida útil mais longa, apresenta uma faixa de ação de pH mais ampla, demonstra ser mais estável e eficaz na oxidação para a descontaminação da água [20,25]. Além do mais, alguns estudos sugerem que após a geração do radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, este poderá reagir com várias espécies em solução, de modo a formar outras espécies ativas, como o radical $\text{OH}^{\cdot}$, que desempenhará um papel fundamental no processo de degradação de poluentes [22,26].

1.2.3 Processos baseados em Cloro e NH_2Cl

O cloro é um dos oxidantes químicos mais utilizados a nível mundial para a desinfecção de água potável [27]. Atualmente, o processo UV/cloro é considerado um POA emergente, surgindo como uma alternativa ao processo UV/ H_2O_2 no tratamento de água, eficaz na degradação de uma variedade de contaminantes persistentes, tais como desetilatrizona, sulfametoxazol, carbamazepina, diclofenaco, benzotriazol, toliltriazol, iopamidol, 17α -etinilestradiol [28,29]. Em comparação com o processo de UV/ H_2O_2 , o processo de UV/cloro demonstrou maior eficiência na degradação de alguns micropoluentes, como o tricloroetileno, sob condições ligeiramente ácidas [30]. No processo UV/cloro, espécies reativas, como o radical $\text{OH}^{\cdot}$ e o radical $\text{Cl}^{\cdot}$ são formadas a partir da fotólise do cloro livre (HOCl/OCl^-), tal como mostra as seguintes equações [28]:



O $\text{Cl}^{\cdot}$ formado reage com o cloreto, dando origem ao $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, e tanto o $\text{Cl}^{\cdot}$ como o $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ são oxidantes fortes, com potenciais redox de 2,4 e 2,0 V, respetivamente. As

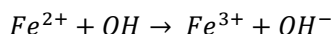
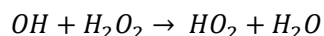
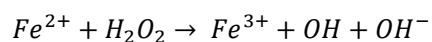
diversas espécies reativas, incluindo o radical $\text{OH}^\bullet$, formadas durante este processo, fazem do processo UV/cloro um POA promissor para o controlo de uma variedade de contaminantes presentes na água [29]. Além do mais, o cloro que não reage após o processo UV/cloro, pode proporcionar proteção residual em sistemas de distribuição de água [31].

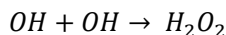
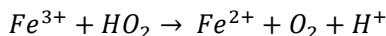
Recentemente, a fotólise da monocloramina (NH_2Cl) tem atraído também um interesse significativo, como um novo POA, para a degradação de contaminantes emergentes presentes nas águas, como a carbamazepina, e ainda no controlo da formação de subprodutos da desinfecção [27]. Além do mais, a NH_2Cl é considerada adequada para fornecer desinfecção residual ao longo do sistema de distribuição de água, devido à sua elevada estabilidade [32].

A fotólise da NH_2Cl gera os radicais $\text{NH}_2^\bullet$ e $\text{Cl}^\bullet$, e devido à sua forte interação com a água, quantidades significativas do radical $\text{Cl}^\bullet$ são convertidas em radicais $\text{OH}^\bullet$. Como discutido anteriormente, o radical $\text{OH}^\bullet$ é um forte oxidante, não seletivo face aos diferentes poluentes presentes na água. Em contraste, o radical $\text{Cl}^\bullet$ é um oxidante relativamente seletivo que reage com a maioria dos micropoluentes orgânicos. Já em relação ao radical $\text{NH}_2^\bullet$, ainda não existe muita informação sobre a sua reatividade face aos poluentes presentes na água [33]. Os radicais primários podem ainda reagir com os co-solutos da água para formar radicais secundários (como $\text{CO}_3^{\bullet-}$ e $\bullet\text{Cl}_2^-$). Apesar do conhecimento ainda ser bastante limitado, o processo UV/ NH_2Cl demonstra um potencial considerável como um novo POA para o tratamento de água [27,33].

1.2.4 Processos Fenton

O processo Fenton consiste na formação de radicais $\text{OH}^\bullet$ em meio ácido, a partir da decomposição do H_2O_2 , pela ação de um catalisador de ferro [7]. O processo Fenton é um POA muito promissor, devido à alta mineralização promovida em condições normais tanto de temperatura como de pressão, bastante eficaz na destruição de poluentes orgânicos refratários e tóxicos presentes nas águas residuais [34,35]. As principais reações envolvidas nos processos Fenton são [36]:





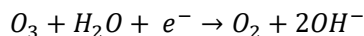
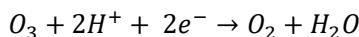
A vantagem dos processos Fenton deve-se ao facto de estes não requererem equipamentos sofisticados ou reagentes dispendiosos, são considerados processos ecologicamente viáveis, dado ao seu elevado desempenho e à sua abordagem relativamente simples, que utiliza produtos químicos menos nocivos e de natureza cíclica, sendo necessária uma concentração menor desses produtos químicos [36].

Uma condicionante deste POA é a faixa restrita de pH, onde a geração de radicais $OH^\bullet$, durante a reação de Fenton, apenas é eficiente sob condições de pH ácido (com um valor de pH próximo de 3) [34,35].

Existem diferentes tipos de processos Fenton, entre eles Fenton, foto-Fenton, eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton, Fenton homogéneo e heterogéneo, entre outros. Entre os vários POAs, foram os processos Fenton e foto-Fenton que provaram ser os métodos mais eficazes, energeticamente eficientes e menos dispendiosos para o tratamento de compostos recalcitrantes, quando usados exclusivamente ou em conjunto com outros métodos convencionais e biológicos [36].

1.2.5 Processos baseados em Ozono

O ozono (O_3) é um oxidante forte, que tem sido amplamente utilizado no tratamento de águas residuais e na desinfecção de água potável. Uma vez dissolvido na água, o O_3 atua como um oxidante devido ao seu elevado potencial redox (2,07 V), levando à destruição ou à degradação de poluentes orgânicos, por diferentes vias, nomeadamente através do ozono molecular (direta) ou através do radical hidroxilo (indireta) [37]. As principais semi-reações do O_3 na água são [38]:



No entanto, a oxidação direta do O_3 , além de ser uma reação relativamente lenta, é também mais seletiva do que as reações indiretas [39]. Na água, o O_3 sofre uma série de reações, decompondo-se em várias espécies oxidativas, incluindo o radical $OH^\bullet$, que é um oxidante mais forte que o ozono molecular original, que reage com compostos

orgânicos e inorgânicos de forma não seletiva, com taxas de reação muito elevadas. Assim, o elevado poder oxidativo da ozonização é parcialmente devido à geração de radicais $\text{OH}^\bullet$ [38].

Na presença de outros oxidantes ou irradiação, o rendimento do radical $\text{OH}^\bullet$, pode ser significativamente melhorado, nomeadamente através da adição de peróxido de hidrogénio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), utilização de radiação UV (O_3/UV), ou adição de catalisadores metálicos, aumentando assim a eficiência do tratamento. Deste modo, a ozonização e os POAs baseados em ozono, são responsáveis pela destruição de muitos compostos orgânicos recalcitrantes presentes nas águas residuais, incluindo produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, solventes, surfactantes e pesticidas [37,38].

1.2.6 Processos Fotocatalíticos Heterogéneos

A fotocatalise heterogénea é um POA que tem sido amplamente estudado nestas últimas duas décadas. O princípio da fotocatalise heterogénea está associado à ativação de um semicondutor por ação da luz, quando o semicondutor e o reagente se encontram em fases diferentes, as reações fotocatalíticas são classificadas como fotocatalise heterogénea [40].

O substrato que absorve a luz e atua como um catalisador de reações químicas é conhecido como fotocatalisador, sendo que todos os fotocatalisadores são, por norma, semicondutores. Quando um fotocatalisador é exposto à luz do comprimento de onda desejado (energia suficiente), ocorre a fotoexcitação de um eletrão, que é promovido da banda de valência para a banda de condução. A absorção de um fóton com energia igual ou superior à separação das bandas (*band gap*) do catalisador, cria assim uma lacuna na banda de valência. O eletrão e a lacuna migram para a superfície do semicondutor fotocatalítico onde atuam, respetivamente, como agente redutor e agente oxidante. À superfície do catalisador, as moléculas de água adsorvidas são oxidadas pelas lacunas, a radicais $\text{OH}^\bullet$, os quais podem subsequentemente oxidar a matéria orgânica em solução, transformando-a em produtos não tóxicos ou menos nocivos, como CO_2 e água [41].

Entre os vários fotocatalisadores existentes, o dióxido de titânio (TiO_2) é atualmente, o mais estudado em processos de fotocatalise heterogénea, essencialmente devido às suas características físicas e químicas. O TiO_2 apresenta

uma elevada estabilidade química e térmica, não é tóxico, é pouco dispendioso e possui uma eficiência relativamente alta [40].

Por ser uma tecnologia verde, altamente eficiente e ecológica, a fotocatalise heterogénea, para o tratamento de poluentes orgânicos presentes nas águas residuais, tem-se mostrado uma tecnologia promissora para enfrentar futuros desafios ambientais [42].

1.3 POAs baseados em nanomateriais

Nesta secção, é apresentado e discutido brevemente o acoplamento bem-sucedido de nanomateriais com alguns POAs no tratamento de água. A Tabela 1 evidencia alguns exemplos de nanomateriais baseados em POAs, para o tratamento de corantes presentes na água. A análise desta tabela mostra que os POAs baseados em nanomateriais permitem a degradação quase completa dos corantes em investigação, e processos de decomposição mais rápidos são alcançados quando comparados com os processos sem nanomateriais. De facto, processos inovadores estão a ser propostos para o tratamento de efluentes contaminados por corantes, com custos relativamente reduzidos e com elevada eficiência [43].

Tabela 1 - Alguns exemplos de POAs à base de nanomateriais para o tratamento de águas residuais contendo corantes.

POA	Corante	Sistema	Parâmetros da Cinética	Ref.
UV/H ₂ O ₂	Efluentes têxteis reais	TiO ₂	100% degradação; k = 0,017 min ⁻¹	[44]
		Fe ²⁺ , Fenton	91% degradação; k = 0,0033 min ⁻¹	
		Controlo	57% degradação	
Fenton e Ozono	Vermelho reativo 24	Escória de ferro (IS)/O ₃	k = 0,0327 min ⁻¹ (pH = 11)	[45]
		Ozono	k = 0,0271 min ⁻¹ (pH = 11)	
		Ozono/H ₂ O ₂ /IS	k = 0,0434 min ⁻¹ (pH = 11)	
UV/Ozono Fotocatalíticos Heterogéneos	4-nitroanilina Preto reativo 5	Nanopartículas de ZnO	96% degradação; k = 0,03 min ⁻¹	[46]
		TiO ₂ – Zeólito	k = 0,0419 min ⁻¹	[47]
		Controlo (Partículas comerciais de TiO ₂)	k = 0,0297 min ⁻¹	
Fotocatalíticos Heterogéneos	Azul de metileno	Nano - TiO ₂ (luz ultravioleta – 4 horas)	93% degradação	[48]
	Verde malaquita		88% degradação	
	Azul direto – 15		95% degradação	
	Amaranto		85% degradação	
Fotocatalíticos Heterogéneos (luz visível)	Alaranjado de metilo	Nano - TiO ₂	16,3% degradação; k = 0,00075 min ⁻¹	[49]
		Nano – 1% Co - TiO ₂	33,3% degradação; k = 0,00164 min ⁻¹	
Fotocatalíticos Heterogéneos	Azul de metileno	Nanopartículas de TiO ₂ / Nanofibras de PES	95% degradação; k = 0,0147 min ⁻¹	[50]
Fotocatalíticos Heterogéneos	Azul de metileno	Nanotubos de titanato/ Óxido de grafite	97,5% degradação; k = 0,02845 min ⁻¹ (t = 25 °C)	[51]

1.3.1 Processos UV/H₂O₂

O processo UV/H₂O₂ é uma tecnologia bastante promissora para a degradação de um amplo espectro de contaminantes orgânicos presentes nas águas. O acoplamento de nanomateriais a este processo apresenta um grande potencial para o tratamento de água, dado que o tamanho extremamente pequeno destas partículas maximiza a área da superfície exposta ao reagente, permitindo que mais reações ocorram, aumentando assim, a taxa de degradação desses contaminantes [3].

Como por vezes, o processo UV/H₂O₂, por si só, não consegue degradar de forma eficiente os poluentes alvo, uma vez que o coeficiente de absorção molar do H₂O₂ é relativamente fraco na região do UV [3], pode então ser benéfico o uso deste processo acoplado com nanomateriais, entre os quais o TiO₂ é o mais comum. O TiO₂ é um semicondutor que exhibe um largo intervalo de banda (3,2 eV) correspondente à radiação na faixa próxima do UV. Quando a radiação UV é irradiada na superfície do TiO₂, gera-se um par eletrão-lacuna reativo, que por sua vez reage com o H₂O, formando um radical hidroxilo [9,52].

Deste modo, a combinação do TiO₂ ao processo UV/H₂O₂, aumenta a taxa de degradação, formando mais radicais ativos. O processo UV/H₂O₂/TiO₂ demonstra assim, ser bastante eficiente na remoção de contaminantes orgânicos persistentes nas águas [44,53,54].

Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), quando combinadas com o processo UV/H₂O₂, provaram também aumentar a eficácia deste processo, verificando-se uma maior produção de radicais OH[•], o que por sua vez tem um impacto positivo na remoção de poluentes alvo [55].

1.3.2 Processos baseados em Persulfato

Recentemente, como alternativa aos radicais OH[•], os radicais sulfato têm-se revelado bastante eficazes na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas. Para a geração destes radicais sulfatos, vários nanomateriais têm sido estudados no sentido de tornar este processo mais eficiente [3,25].

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (MNPs) apresentam-se como uma tecnologia promissora para a degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes, como a p-nitroanilina (PNA), em águas residuais, dado que estas

nanopartículas conseguem ativar efetivamente o persulfato, gerando radicais sulfato livres, devido à sua disponibilidade relativamente ampla e às suas propriedades estruturais, magnéticas e catalíticas específicas [56]. Além do mais, o excelente comportamento ferromagnético do Fe_3O_4 , torna-o num material bifuncional que pode ser facilmente separado da solução. Assim, o uso destas nanopartículas como catalisadores na ativação do persulfato, demonstra um elevado potencial no tratamento de águas residuais [25].

Além das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (MNPs), outros nanomateriais foram também propostos como catalisadores heterogêneos promissores na ativação do persulfato, devido à alta eficiência e boa dispersão destes. Nomeadamente, nanomateriais como aerogel de ferrite-carbono, cobalto, ferro, Co_3O_4 /óxido de grafeno, CoFe_2O_4 /nanotubos de titanato, $\text{Co} - \text{MnO}_4$, $\alpha\text{-MnO}_2$, têm sido utilizados para a geração de radicais de sulfato, com resultados muito interessantes. [3].

1.3.3 Processos Fenton

O processo Fenton é um dos processos mais eficientes para remover poluentes orgânicos tóxicos presentes nas águas residuais. Os catalisadores sólidos heterogêneos têm sido amplamente estudados para reações do tipo Fenton, visto que são mais benéficos quando comparados aos análogos homogêneos, devido à sua ampla faixa de pH e fácil separação e recuperação destes catalisadores [3,57].

As reações do tipo Fenton utilizando o ferro nano-zero valente (NZVI), surgiram recentemente como um tipo de reação de Fenton heterogênea, bastante promissora no tratamento de águas residuais e na remediação de águas subterrâneas. O NZVI é capaz de transformar, degradar e remover eficazmente contaminantes perigosos das águas [58,59].

Devido à sua estrutura, o NZVI apresenta vários benefícios, como a alta atividade, não toxicidade e custo reduzido. Sendo que a principal vantagem do NZVI é a sua elevada reatividade e eficiência atribuída ao seu tamanho de partícula em escala nanométrica e à sua elevada área de superfície específica, que lhe providencia excelentes propriedades para a remoção de contaminantes em soluções aquosas [59]. As nanopartículas de NZVI podem ainda ser combinadas com metais, como Cu e Pd ou óxidos de metal, como por exemplo a cérria, agindo como catalisadores eficientes na degradação dos poluentes alvo [3].

Recentemente, uma ampla gama de nanomateriais tem sido estudada, agindo como catalisadores nos processos do tipo Fenton, como por exemplo, nanopartículas de ferro, nanocompósitos de carbono, óxido de ferro sólido, carvão ativado e nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . Estes nanomateriais evidenciaram resultados significativos, devido às suas elevadas áreas de superfície e porosidade, o que resulta numa maior produção de radicais $\text{OH}^\bullet$, aumentando a eficiência dos processos Fenton no tratamento de águas [3,57].

1.3.4 Processos baseados em Ozono

O ozono é considerado um dos oxidantes mais poderosos e favoráveis na eliminação de compostos orgânicos tóxicos, no entanto, por si só, o ozono apresenta uma taxa de reação lenta para com alguns compostos orgânicos persistentes, como os aromáticos inativados. Assim, atualmente, alguns catalisadores têm sido utilizados para aumentar a oxidação de compostos orgânicos persistentes de águas residuais, com base nos processos de ozonização catalítica [45,60].

Recentemente, foram aplicados alguns nanomateriais como catalisadores heterogêneos, para aumentar a rentabilidade do processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, entre eles destacam-se as escórias metálicas. As escórias de ferro surgem como um excelente catalisador devido à sua disponibilidade e custo reduzido [60]. A utilização destes nanomateriais e do ferro nano-zero valente no tratamento de águas residuais reduzirá notavelmente o custo geral do tratamento de águas residuais [3,45].

As nanopartículas de ZnO e TiO_2 foram estudadas como catalisadores heterogêneos para o processo O_3/UV , onde se obtiveram resultados promissores. Estas nanopartículas foram consideradas excelentes catalisadores na geração de espécies oxidantes na presença de fotões [3].

O ZnO têm atraído especial atenção devido à sua elevada sensibilidade à radiação UV, à sua natureza não química, elevada estabilidade, alta relação superfície-volume, longa vida útil, e elevada eficiência na produção de eletrões. Deste modo, o processo $\text{UV}/\text{ZnO}/\text{O}_3$ é considerado, atualmente, um método ecologicamente correto para tratar grandes volumes de águas residuais, contendo poluentes tóxicos e resistentes [46].

Existe ainda uma ampla gama de nanomateriais, que foram estudados como catalisadores heterogêneos na ozonização, de forma a melhorar a sua reatividade com

diferentes tipos de poluentes orgânicos. Como por exemplo, o NiFe_2O_4 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , MgO , $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 /nanotubos de carbono, que obtiveram resultados bastante interessantes [3].

1.3.5 Processos Fotocatalíticos Heterógenos

A fotocatalise heterogénea é um ramo emergente nos POAs para tratamento de águas. Os fotocatalisadores de tamanho nanométrico são preferencialmente utilizados na fotocatalise heterogénea devido a apresentarem uma elevada área de superfície específica, o que lhes confere uma maior rentabilidade na degradação de poluentes persistentes nas águas [47].

Atualmente, nanopartículas de TiO_2 têm sido amplamente aplicadas como fotocatalisadores para reações orgânicas e degradação de poluentes orgânicos, devido às suas propriedades específicas, tais como o seu forte poder oxidativo, elevada estabilidade química e térmica, baixa toxicidade, custo reduzido e disponibilidade em grandes quantidades [61]. Além do mais, a capacidade das partículas de TiO_2 em degradar compostos orgânicos, depende também do tamanho das partículas, visto que estas partículas possuem um tamanho nanométrico, o que lhes confere áreas de superfície específicas maiores. O TiO_2 é assim, o fotocatalisador mais promissor para a degradação fotocatalítica de contaminantes presentes na água [48].

Recentemente, investigou-se também a combinação de algumas nanopartículas de titânio com outros compostos, nomeadamente, com esferas de carbono e nanotubos, zeólitos, óxido de grafeno, nanopontos $\text{mp-MXene}/\text{TiO}_2$ - x e $\text{Au} - \text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, com o objetivo de aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos heterogéneos na degradação de contaminantes alvo [3,62].

Além do TiO_2 , existem ainda outros semicondutores que também foram utilizados com sucesso na degradação fotocatalítica de poluentes, como por exemplo, o óxido de zinco (ZnO), este é o segundo fotocatalisador mais estudado para a degradação fotocatalítica de poluentes alvo. A principal vantagem do ZnO é o facto de este absorver uma fração do espectro solar maior do que o TiO_2 , por este motivo, o fotocatalisador ZnO é considerado por vezes, mais adequado para degradação fotocatalítica de orgânicos refratários, na presença de luz solar [3,63].

O uso de nanopartículas de anatase TiO_2 como catalisador heterogéneo, no tratamento de água, tem uma desvantagem relacionada à sua ampla *band gap* de 3,2

eV, que limita a sua funcionalidade sob a radiação UV - anatase TiO_2 absorve apenas comprimentos de onda inferiores a cerca de 387 nanómetros [64]. Para ultrapassar esta limitação e tornar os nanomateriais baseados em TiO_2 fotossensíveis sob luz visível, está a ser investigado a dopagem do TiO_2 com iões metálicos e/ou não metálicos [49,65,66]. Esta estratégia resulta num aprimoramento fotocatalítico geral (UV e luz visível) em consequência da supressão da recombinação eletrão/lacuna na anatase [67–69].

1.4 Nanomateriais como adsorventes no tratamento da água

Nesta secção é apresentada uma breve descrição geral dos nanomateriais concebidos para serem adsorventes seletivos de contaminantes que existem na água doce e nas águas residuais. Para que os POAs baseados nos nanomateriais, acima mencionados, sejam eficazes na eliminação de substâncias degradáveis, pode existir uma etapa elementar de adsorção/absorção da substância à nanopartícula, o que facilita o processo catalítico, devido à proximidade com o catalisador ou devido a um efeito mecanístico sinérgico entre os nanomateriais adsorventes e catalíticos. Isto pode ser conseguido utilizando materiais nanocompósitos constituídos por um adsorvente e um catalisador, que podem ser particularmente úteis para a degradação de substâncias orgânicas, tais como os corantes [70]. De facto, a remoção de corantes da água pode ser alcançada por adsorção e/ou degradação das moléculas orgânicas.

O acoplamento do TiO_2 com um material intrinsecamente adsorvente, nanofibras de polietersulfona (PES NF), resultou num eficiente nanossistema adsorção-fotocatalítica de degradação para o corante azul de metileno (MB) [50]. O óxido de grafeno (GO), um nanomaterial adsorvente comum com propriedades semelhantes ao grafeno, foi colocado em nanotubos de titanato (TNT@GO), que foram produzidos a partir do tratamento alcalino e térmico do TiO_2 e apresentaram maior desempenho na atividade fotocatalítica para degradar o corante MB [51]. O GO é caracterizado por uma elevada capacidade de adsorção e estabilidade e é um nanomaterial particularmente interessante para ser acoplado a nanomateriais fotocatalíticos, como por exemplo o TiO_2 e derivados, porque mostra algumas propriedades semicondutoras que podem servir como fotossensibilizadores através da supressão da taxa de recombinação de carga de pares eletrões-lacuna [18].

A remoção de iões metálicos solúveis em água pode ser alcançada por adsorção à fase sólida do nanomaterial [71–74]. Adicionalmente, alguma remediação da água pode ser prevista pela transformação, oxidação ou redução, de um ião metálico numa espécie menos tóxica. Um grande número de nanomateriais foi desenvolvido como adsorvente de iões metálicos e as classes mais importantes são [71–74]:

- i. Nanomateriais de carbono: nanotubos de carbono, materiais à base de grafeno, nitreto de carbono grafitico, carbono nanoporoso, nanofibras de carbono, fulereno, nanodiamantes;
- ii. Metal e óxidos metálicos: NZVI , Al_2O_3 , sílica, Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , MgO , CdO , ZnO ;

- iii. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas com; biomoléculas (por exemplo, alginato e celulose), moléculas orgânicas, materiais carbonáceos, moléculas inorgânicas (por exemplo, EDTA);
- iv. Nanomateriais à base de polímeros: quitosano, dendrímeros, celulose, zeólito.

1.5 Perspetivas

A atual crise mundial da água ficará cada vez pior nas próximas décadas. Uma parte crítica da atual e futura gestão da água será o tratamento de águas residuais, com particular relevância para os efluentes industriais, e para a água potável. Os quadros regulamentares das águas residuais serão cada vez mais rigorosos, de forma a reduzir os impactes ambientais e permitir que a água seja reutilizada. As normas da qualidade da água potável devem ser melhoradas para ter em conta os poluentes emergentes que estão a ser detetados na água da torneira. Estas tarefas só podem ser alcançadas se forem desenvolvidas novas tecnologias de tratamento de água melhoradas e sustentáveis.

Os nanomateriais certamente farão parte da solução para futuras estratégias de gestão da água. De facto, os nanomateriais irão melhorar o desempenho das tecnologias atuais de forma sustentável, porque são utilizados menos recursos na sua produção e processos catalíticos mais ecológicos são implementados. Além do mais, quando comparados com materiais a granel, os nanomateriais possuem propriedades únicas, que permitem o desenvolvimento de novos e inovadores POAs. Consequentemente, o potencial para a incorporação de nanomateriais em POAs de alto desempenho ambiental é enorme e continuará a ocorrer num futuro próximo.

O desenvolvimento de novos nanomateriais é necessário para a indústria de tratamento de água. Os nanomateriais com um papel multifuncional são mais desejáveis, por exemplo, com adsorção, propriedades ativas de radiação (UV e luz visível) e geração de espécies reativas de oxigénio, etc. No entanto, os processos inovadores avançados multifuncionais, também podem ser desenvolvidos através do acoplamento de nanomateriais com materiais a granel, resultando em sistemas ajustados que podem ser utilizados no tratamento da água.

1.6 Referências

1. Grey D, Garrick D, Blackmore D, Kelman J, Muller M, Sadoff C. Water security in one blue planet: Twenty-first century policy challenges for science. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci.* 2013;371(2012):2012.0406. doi:10.1098/rsta.2012.0406
2. Houtman CJ. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *J Integr Environ Sci.* 2010;7(4):271-295. doi:10.1080/1943815X.2010.511648
3. Kurian M. Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review. *Clean Eng Technol.* 2021;2(March):100090. doi:10.1016/j.clet.2021.100090
4. Oturan MA, Aaron JJ. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2014;44(23):2577-2641. doi:10.1080/10643389.2013.829765
5. Krystynik P. Advanced Oxidation Processes (POAs) – Utilization of Hydroxyl Radical and Singlet Oxygen. *Intech.* 2021;i(tourism):13.
6. Ma D, Yi H, Lai C, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere.* 2021;275:130104. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130104
7. Domingues E, Fernandes E, Gomes J, Martins RC. Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment. *Sci Total Environ.* 2021;776:145958. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145958
8. Ameta SC. Introduction. *Adv Oxid Process Wastewater Treat Emerg Green Chem Technol.* Published online January 1, 2018:1-12. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00001-2
9. Bethi B, Sonawane SH, Bhanvase BA, Gumfekar SP. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chem Eng Process Process Intensif.* 2016;109:178-189. doi:10.1016/j.cep.2016.08.016
10. Adeleye AS, Conway JR, Garner K, Huang Y, Su Y, Keller AA. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chem Eng J.* 2016;286:640-662. doi:10.1016/j.cej.2015.10.105
11. Baig N, Kammakakam I, Falath W, Kammakakam I. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater Adv.* 2021;2(6):1821-1871. doi:10.1039/d0ma00807a
12. Gupta VK, Saleh TA. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene- An overview. *Environ Sci Pollut Res.* 2013;20(5):2828-2843. doi:10.1007/s11356-013-1524-1
13. Margeta K, Zabukovec N, Siljeg M, Farkas A. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *Water Treat.* 2013;(January). doi:10.5772/50738
14. Soni R, Pal AK, Tripathi P, Lal JA, Kesari K, Tripathi V. An overview of nanoscale materials on the removal of wastewater contaminants. *Appl Water Sci.* 2020;10(8):1-9. doi:10.1007/s13201-020-01275-3
15. Boczkaj G, Fernandes A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chem Eng J.* 2017;320:608-633. doi:10.1016/j.cej.2017.03.084

16. Mierzwa JC, Rodrigues R, Teixeira ACSC. UV-Hydrogen Peroxide Processes. *Adv Oxid Process Wastewater Treat Emerg Green Chem Technol*. Published online January 1, 2018;13-48. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00002-4
17. Wu C, Linden KG. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment. *Water Res*. 2008;42(19):4780-4790. doi:10.1016/j.watres.2008.08.023
18. Zeng P, Zhang Q, Zhang X, Peng T. Graphite oxide-TiO₂ nanocomposite and its efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *J Alloys Compd*. 2012;516:85-90. doi:10.1016/j.jallcom.2011.11.140
19. Zhou Y, Shi J, Li Y, et al. Degradation kinetics and mechanism of bis(2-chloroethyl) ether by electromagnetic induction electrodeless lamp activated persulfate. *Chemosphere*. 2020;261:127709. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127709
20. Zhang M, Chen X, Zhou H, Murugananthan M, Zhang Y. Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate. *Chem Eng J*. 2015;264:39-47. doi:10.1016/j.cej.2014.11.060
21. Li J, Ji Q, Lai B, Yuan D. Degradation of p-nitrophenol by Fe⁰/H₂O₂/persulfate system: Optimization, performance and mechanisms. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2017;80:686-694. doi:10.1016/j.jtice.2017.09.002
22. Liu S, Lai C, Li B, et al. Role of radical and non-radical pathway in activating persulfate for degradation of p-nitrophenol by sulfur-doped ordered mesoporous carbon. *Chem Eng J*. 2020;384(June 2019):123304. doi:10.1016/j.cej.2019.123304
23. He L, Chen H, Wu L, et al. Synergistic heat/UV activated persulfate for the treatment of nanofiltration concentrated leachate. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2021;208(September 2020). doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111522
24. Yang L, Bai X, Shi J, Du X, Xu L, Jin P. Quasi-full-visible-light absorption by D35-TiO₂/g-C₃N₄ for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of micropollutants. *Appl Catal B Environ*. 2019;256(May). doi:10.1016/j.apcatb.2019.117759
25. Hu L, Wang P, Liu G, Zheng Q, Zhang G. Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe₃O₄ as a persulfate activator under microwave irradiation. *Chemosphere*. 2020;240:124977. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124977
26. Castilla-Acevedo SF, Betancourt-Buitrago LA, Dionysiou DD, Machuca-Martínez F. Ultraviolet light-mediated activation of persulfate for the degradation of cobalt cyanocomplexes. *J Hazard Mater*. 2020;392(November 2019):122389. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122389
27. Bu L, Zhou S, Zhu S, et al. Insight into carbamazepine degradation by UV/monochloramine: Reaction mechanism, oxidation products, and DBPs formation. *Water Res*. 2018;146:288-297. doi:10.1016/j.watres.2018.09.036
28. Kong X, Jiang J, Ma J, Yang Y, Liu W, Liu Y. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products. *Water Res*. 2016;90:15-23. doi:10.1016/j.watres.2015.11.068
29. Fang J, Fu Y, Shang C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environ Sci Technol*. 2014;48(3):1859-1868.

doi:10.1021/es4036094

30. Guo K, Wu Z, Shang C, et al. Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water. *Environ Sci Technol.* 2017;51(18):10431-10439. doi:10.1021/acs.est.7b02059
31. Wu Z, Fang J, Xiang Y, et al. Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways. *Water Res.* 2016;104:272-282. doi:10.1016/j.watres.2016.08.011
32. He G, Li C, Dong F, et al. Chloramines in a pilot-scale water distribution system: Transformation of 17 β -estradiol and formation of disinfection byproducts. *Water Res.* 2016;106:41-50. doi:10.1016/j.watres.2016.09.047
33. Sun P, Meng T, Wang Z, et al. Degradation of Organic Micropollutants in UV/NH₂Cl Advanced Oxidation Process. *Environ Sci Technol.* 2019;53(15):9024-9033. doi:10.1021/acs.est.9b00749
34. Min Xu CW and YZ. Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment. *Intech.* 2020;(tourism):13. <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
35. Deng Y, Zhao R. Advanced Oxidation Processes (POAs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollut Reports.* 2015;1(3):167-176. doi:10.1007/s40726-015-0015-z
36. Ameta R, Chohadia AK, Jain A, Punjabi PB. Fenton and Photo-Fenton Processes. In: *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology.* Elsevier Inc.; 2018:49-87. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6
37. Rekhate C V., Srivastava JK. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chem Eng J Adv.* 2020;3:100031. doi:10.1016/J.CEJA.2020.100031
38. Ikehata K, Li Y. Ozone-Based Processes. *Adv Oxid Process Wastewater Treat Emerg Green Chem Technol.* Published online January 1, 2018:115-134. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00005-X
39. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B Environ.* 2010;99(1-2):27-42. doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.033
40. Khan S, Sayed M, Sohail M, Shah LA, Raja MA. *Chapter 6 - Advanced Oxidation and Reduction Processes.* Elsevier Inc.; 2018. doi:10.1016/B978-0-12-814790-0.00006-5
41. Ameta R, Solanki MS, Benjamin S, Ameta SC. Photocatalysis. In: *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology.* Elsevier Inc.; 2018:135-175. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1
42. Sonawane GH, Patil SP, Sonawane SH. *Nanocomposites and Its Applications.* Elsevier Ltd.; 2018. doi:10.1016/b978-0-08-101971-9.00001-6
43. Cai Z, Sun Y, Liu W, Pan F, Sun P, Fu J. An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. *Environ Sci Pollut Res.* 2017;24(19):15882-15904. doi:10.1007/s11356-017-9003-8

44. Garcia JC, Oliveira JL, Silva AEC, Oliveira CC, Nozaki J, de Souza NE. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *J Hazard Mater.* 2007;147(1-2):105-110. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.053
45. Van HT, Nguyen LH, Hoang TK, et al. Using FeO-constituted iron slag wastes as heterogeneous catalyst for Fenton and ozonation processes to degrade Reactive Red 24 from aqueous solution. *Sep Purif Technol.* 2019;224(May):431-442. doi:10.1016/j.seppur.2019.05.048
46. Malakootian M, Gharaghani MA, Dehdarirad A, et al. ZnO nanoparticles immobilized on the surface of stones to study the removal efficiency of 4-nitroaniline by the hybrid advanced oxidation process (UV/ZnO/O₃). *J Mol Struct.* 2019;1176:766-776. doi:10.1016/j.molstruc.2018.09.033
47. Chong MN, Tneu ZY, Poh PE, Jin B, Aryal R. Synthesis, characterisation and application of TiO₂-zeolite nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2015;50:288-296. doi:10.1016/j.jtice.2014.12.013
48. Jo WK, Tayade RJ. Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO₂ immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment. *J Environ Chem Eng.* 2016;4(1):319-327. doi:10.1016/j.jece.2015.11.024
49. El Mragui A, Zegaoui O, Daou I, Esteves da Silva JCG. Preparation, characterization, and photocatalytic activity under UV and visible light of Co, Mn, and Ni mono-doped and (P,Mo) and (P,W) co-doped TiO₂ nanoparticles: a comparative study. *Environ Sci Pollut Res.* 2021;28(20):25130-25145. doi:10.1007/s11356-019-04754-6
50. Homaeigohar S, Botcha NK, Zarie ES, Elbahri M. Ups and downs of water photodecolorization by nanocomposite polymer nanofibers. *Nanomaterials.* 2019;9(2):1-16. doi:10.3390/nano9020250
51. Lei X, Li X, Ruan Z, et al. Adsorption-photocatalytic degradation of dye pollutant in water by graphite oxide grafted titanate nanotubes. *J Mol Liq.* 2018;266:122-131. doi:10.1016/j.molliq.2018.06.053
52. Janson O, Unosson E, Strømme M, Engqvist H, Welch K. Organic degradation potential of a TiO₂/H₂O₂/UV-vis system for dental applications. *J Dent.* 2017;67(August):53-57. doi:10.1016/j.jdent.2017.09.001
53. Nogueira V, Lopes I, Freitas AC, et al. Biological treatment with fungi of olive mill wastewater pre-treated by photocatalytic oxidation with nanomaterials. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015;115:234-242. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.02.028
54. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination.* 2010;252(1-3):46-52. doi:10.1016/j.desal.2009.11.003
55. Massoudinejad M, Keramati H, Ghaderpoori M. Investigation of photo-catalytic removal of arsenic from aqueous solutions using UV/H₂O₂ in the presence of ZnO nanoparticles. *Chem Eng Commun.* 2020;207(11):1605-1615. doi:10.1080/00986445.2019.1674813
56. Zhao YS, Sun C, Sun JQ, Zhou R. Kinetic modeling and efficiency of sulfate radical-based oxidation to remove p-nitroaniline from wastewater by

- persulfate/Fe₃O₄ nanoparticles process. *Sep Purif Technol.* 2015;142:182-188. doi:10.1016/j.seppur.2014.12.035
57. Sable SS, Shah KJ, Chiang PC, Lo SL. Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO₂ by Advanced Oxidation Processes (POAs). *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2018;91:434-440. doi:10.1016/j.jtice.2018.06.030
58. Bae S, Gim S, Kim H, Hanna K. Effect of NaBH₄ on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p-nitrophenol. *Appl Catal B Environ.* 2016;182:541-549. doi:10.1016/j.apcatb.2015.10.006
59. Ezzatahmedi N, Ayoko GA, Millar GJ, et al. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. *Chem Eng J.* 2017;312:336-350. doi:10.1016/j.cej.2016.11.154
60. Hien NT, Nguyen LH, Van HT, et al. Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes. *Sep Purif Technol.* 2020;233(August 2019):115961. doi:10.1016/j.seppur.2019.115961
61. Lu F, Astruc D. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. *Coord Chem Rev.* 2020;408:213180. doi:10.1016/j.ccr.2020.213180
62. Kanjana N, Maiaugree W, Poolcharuansin P, Laokul P. Size controllable synthesis and photocatalytic performance of mesoporous TiO₂ hollow spheres. *J Mater Sci Technol.* 2020;48:105-113. doi:10.1016/J.JMST.2020.03.013
63. Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J Hazard Mater.* 2004;112(3):269-278. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.05.013
64. Dvoranová D, Brezová V, Mazúr M, Malati MA. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl Catal B Environ.* 2002;37(2):91-105. doi:10.1016/S0926-3373(01)00335-6
65. El Mragui A, Zegaoui O, Esteves da Silva JCG. Elucidation of the photocatalytic degradation mechanism of an azo dye under visible light in the presence of cobalt doped TiO₂ nanomaterials. *Chemosphere.* 2021;266:128931. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128931
66. Mragui A El, Logvina Y, Pinto da Silva L, Zegaoui O, da Silva JCGE. Synthesis of Fe- and Co-Doped TiO₂ with Improved Photocatalytic Activity Under Visible Irradiation Toward Carbamazepine Degradation. *Mater* 2019, Vol 12, Page 3874. 2019;12(23):3874. doi:10.3390/MA12233874
67. Li Z, Shen W, He W, Zu X. Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue. *J Hazard Mater.* 2008;155(3):590-594. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.095
68. Zhang Y, Shen Y, Gu F, Wu M, Xie Y, Zhang J. Influence of Fe ions in characteristics and optical properties of mesoporous titanium oxide thin films. *Appl Surf Sci.* 2009;256(1):85-89. doi:10.1016/j.apsusc.2009.07.074
69. Han G, Kim JY, Kim KJ, Lee H, Kim YM. Controlling surface oxygen vacancies in Fe-doped TiO₂ anatase nanoparticles for superior photocatalytic activities. *Appl Surf Sci.* 2020;507(September 2019):144916. doi:10.1016/j.apsusc.2019.144916

70. Homaeigohar S. The nanosized dye adsorbents for water treatment. *Nanomaterials*. 2020;10(2). doi:10.3390/nano10020295
71. Gusain R, Kumar N, Ray SS. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. *Coord Chem Rev*. 2020;405:213111. doi:10.1016/j.ccr.2019.213111
72. Sadegh H, Ali GAM, Gupta VK, et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *J Nanostructure Chem*. 2017;7(1):1-14. doi:10.1007/s40097-017-0219-4
73. Wadhawan S, Jain A, Nayyar J, Mehta SK. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *J Water Process Eng*. 2020;33(June 2019):101038. doi:10.1016/j.jwpe.2019.101038
74. Luo J, Fu K, Yu D, Hristovski KD, Westerhoff P, Crittenden JC. Review of Advances in Engineering Nanomaterial Adsorbents for Metal Removal and Recovery from Water: Synthesis and Microstructure Impacts. *ACS ES&T Eng*. 2021;1(4):623-661. doi:10.1021/ACSESTENGG.0C00174

Capítulo 2

POAs baseados em UV para a degradação do
corante *Remazol Brilliant Blue R* catalisados
por *Carbon Dots*

2. POAs baseados em UV para a degradação do corante *Remazol Brilliant Blue R* catalisados por *Carbon Dots*

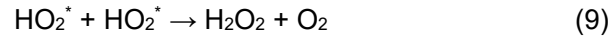
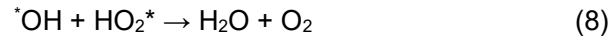
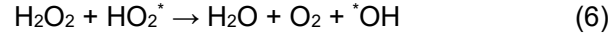
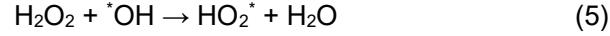
2.1. Introdução

A indústria têxtil é uma das indústrias mais poluentes do mundo, consumindo cerca de 93 mil milhões de metros cúbicos de água. De facto, 20% das águas residuais a nível mundial, provêm do tingimento e do tratamento dos têxteis [1,2]. O aumento das tendências de *fast fashion* acentua o impacte ambiental do negócio têxtil, e a falta de um design ecológico nas peças de vestuário, inibe estratégias eficientes de economia circular [3]. Cerca de 80% das emissões globais emitidas pelas indústrias têxteis são descartadas nas águas e, embora os efluentes têxteis sejam constituídos por um grande número de substâncias químicas, fibras naturais e microplásticos, o fator mais preocupante destes efluentes é a existência de grandes quantidades de compostos orgânicos não biodegradáveis, especialmente os corantes têxteis [4,5]. O tratamento destas substâncias, presentes nas águas residuais, requer a utilização de processos de oxidação avançados (POAs) [6]. Um dos tipos de POAs que pode ser utilizado para a degradação dos poluentes presentes nestes efluentes, baseia-se na radiação ultravioleta (UV). Esta é uma tecnologia padrão para desinfecção de água, que pode também ser acoplada a outros sistemas químicos, tais como, por exemplo, o peróxido de hidrogénio e o anião persulfato, potencializando assim o desempenho do POA [7,8].

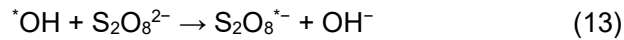
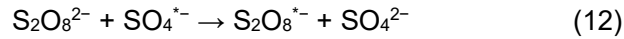
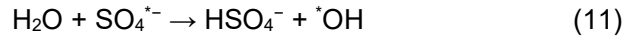
A exposição direta de um corante (Dy) à radiação UV de alta energia, cria uma molécula de estado excitado ($^{\#}\text{Dy}$) ou provoca a fotólise de uma ligação química, resultando na sua fragmentação e na formação de radicais ($\text{Dy1}^{\bullet} + \text{Dy2}^{\bullet}$). Na presença do oxigénio molecular, podem formar-se espécies reativas de oxigénio, tais como o anião superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) [9]:



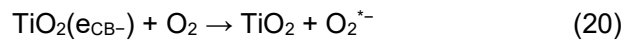
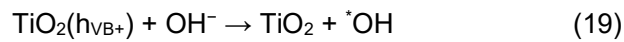
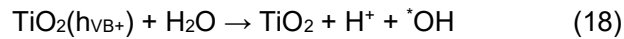
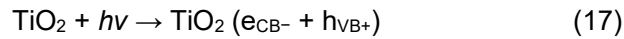
Ao acoplar a radiação UV com o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), obtém-se o seguinte mecanismo em cadeia [10,11]:



Ao acoplar a radiação UV como o anião persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), obtém-se o seguinte mecanismo em cadeia [11–13]:



O acoplamento da radiação UV com o H_2O_2 e o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, irá gerar o radical hidroxilo e, no caso do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, irá também gerar o radical sulfato, estas espécies radicais são oxidantes ativos nos processos de degradação dos corantes [11]. Para além destes dois catalisadores homogéneos, o fotocatalisador heterogéneo e semiconductor TiO_2 , é também comumente utilizado como POA, onde o radical hidroxilo é produzido de acordo com o seguinte mecanismo [14–18]:



Após a absorção do TiO_2 , um eletrão (e_{CB^-}) na banda de valência é transferido para a banda de condução, deixando uma lacuna na banda de valência (h_{VB^+}). O $\text{TiO}_2(h_{\text{VB}^+})$ oxidará a água, e o $\text{TiO}_2(e_{\text{CB}^-})$ reduzirá as espécies reativas de oxigénio, tais como os radicais hidróxido e superóxido.

Os nanomateriais têm vindo a ser acoplados aos POAs baseados em UV, de modo a tornar os processos de tratamento mais sustentáveis, ou seja, eliminando ou reduzindo a quantidade de substâncias químicas envolvidas nestes processos, e ainda aumentando os rendimentos da degradação dos poluentes [6]. Tendo em consideração os recursos naturais, a sustentabilidade ambiental e questões de toxicidade, os nanomateriais à base de carbono estão a ser preferidos aos materiais metálicos/semi-metálicos nas aplicações do mundo real [19]. Entre os nanomateriais à base de carbono, a versatilidade sintética dos *Carbon Dots* (CDs) [20–29] torna-os na escolha ideal a serem acoplados a um POA para o tratamento de águas residuais têxteis.

Os CDs são sintetizados para se obter uma reatividade desejável. Neste trabalho, descreve-se a síntese de um CD, que atuará como catalisador na decomposição de um corante, através de POAs baseados em radiação UV acoplada com H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Desenvolveu-se um POA com base catalítica, uma vez que o objetivo era aumentar a concentração do radical hidroxilo e melhorar a decomposição do corante ou a descoloração das águas residuais. Neste caso, a fundamentação para o desenho da síntese teve em consideração os seguintes critérios:

1. Para promover a decomposição de uma molécula oxidante como o H_2O_2 e o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, é necessário um antioxidante. Para tal utilizou-se a L-cisteína como precursor de carbono na síntese do CD [5]. Além disso, devido à existência de grupos funcionais SH, a L-cisteína possui propriedades antioxidantes [30];
2. Para aumentar a reatividade superficial do CD, dopou-se o CD com um semicondutor, como o TiO_2 , este é excitado quando exposto à radiação UV. De facto, esta estratégia já tem vindo a ser utilizada para a produção de nanopartículas fotocatalíticas à base de carbono [31–33].
3. O Polietilenoglicol (PEG) tem sido utilizado na síntese do CD, para aumentar a solubilidade da água e revestir o CD com uma superfície macia [5]. De facto, o PEG sofre caramelização, levando à produção de nanopartículas PEGligadas [8,34–37].

Neste trabalho, descrevemos a síntese de dois nanomateriais à base de carbono (*Carbon Dot*), dopados com titânio(IV), um com PEG (TiP-CD) e outro sem PEG (Ti-CD), que foram utilizados como catalisadores no POA baseado em radiação UV, para a descoloração do corante antraquinona, *Remazol Brilliant Blue R* (também conhecido como *Reactive Blue 19*) (RBB-R). Além do mais, o desempenho do POA baseado em radiação UV (UV, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ e UV/TiO₂) foi também avaliado na descoloração de soluções aquosas de corantes azo, sendo eles, o *Methyl Orange* (MO), o *Orange II sodium salt* (O-II), e o *Reactive Black 5* (RB-5), para além do RBB-R.

2.2. Materiais e Métodos

2.2.1. Reagentes

Polietilenoglicol com peso molecular médio de 200 (PEG) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA, P3015), L-cisteína (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA, W326305), isopropóxido de titânio(IV) (Aldrich, St. Louis, MO, EUA, 87560), etilenodiamina (Aldrich, St. Louis, MO, EUA, E2.626-6), dióxido de titânio (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA, nanopartículas <25 nm, 637254), peróxido de hidrogénio (Chem-Lab, Zedelgem, Bélgica, CL00.2308) e persulfato de sódio (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA, 216232) foram usados. Os corantes utilizados neste trabalho foram semelhantes aos descritos na referência [5]. A estrutura química do corante de antraquinona RBB-R é mostrada na Figura 1.

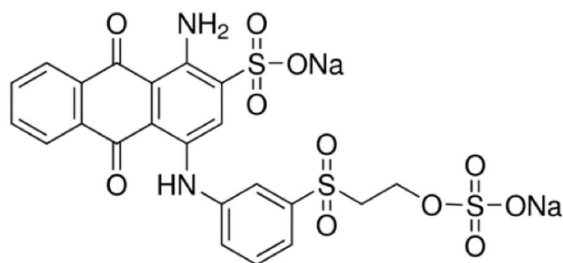


Figura 1 - Estrutura química do *Remazol Brilliant Blue R* (*Reactive Blue 19*) (RBB-R).

2.2.2. Síntese de CDs dopados com titânio(IV) (Ti-CD)

Um processo hidrotérmico do tipo *one-pot bottom-up* foi utilizado para a síntese do Tip-CD e do Ti-CD. Para o processo hidrotérmico foi preparada a seguinte solução: 0,400 g de L-cisteína foram dissolvidos em 30 mL de água; de seguida, apenas para a amostra Tip-CD, foram utilizados 6,00 mL de PEG, e posteriormente 0,60 mL de etilenodiamina foram adicionados à solução e esta foi homogeneizada; por último, 1,00 mL de isopropóxido de titânio(IV) foi adicionado à solução anterior. A mistura resultante foi colocada num reator de pressão Parr Series 4700 e tratada hidrotermicamente durante 5 horas a uma temperatura de 200°C. O procedimento de purificação foi semelhante ao descrito na Referência [5].

2.2.3. POA baseado em UV

Foi utilizado um sistema com uma lâmpada UV de 254 nm para desinfecção da água (lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 25 W S463RL, modelo UV S5Q-PA/2, VIQUA, Guelph, ON, Canadá). As experiências foram realizadas a pH = 3,00, 7,00 e 10,00, utilizando a mesma metodologia descrita na Referência [5]. No final das experiências, mediu-se o pH das soluções tratadas, e este manteve-se constante nas experiências em que pH inicial era igual a 3, já para as experiências com pH = 7 e 10, o pH final diminuiu cerca de 1 unidade de pH.

As concentrações iniciais das soluções aquosas dos corantes foram semelhantes às descritas na Referência [5]. Para a análise do efeito da catálise do Tip-CD e do Ti-CD na degradação das soluções aquosas dos corantes, foram utilizados 0,500 mL do Tip-CD ou do Ti-CD em cada solução.

2.2.4. Equipamento

Os CDs sintetizados foram caracterizados utilizando o seguinte equipamento. A análise de fluorescência foi medida numa célula de quartzo de fluorescência de 10 mm, com um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon FluoroMax (New Jersey, NJ, EUA), utilizando fendas de 5 nm de largura. O Potencial Zeta foi medido com um analisador de partículas Anton Paar LitesizerTM 500 (Graz, Áustria) e uma cuvette de polycarbonato ómega (Ref. 155765). Os espectros de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) foram medidos com um Perkin-Elmer (Waltham, MA, EUA, EUA) Spectrum Two, utilizando um acessório de amostragem ATR. Os espectros UV-Vis foram adquiridos com um espectrofotómetro VWR UV3100-PC (Avantor, Radnor, PA, EUA). A análise de AFM foi realizada utilizando um multimodo/nanoscópio IVA de metrologia Veeco (Plainview, NY, EUA) em modo *tapping* com uma sonda de silício Bruker (Billerica, MD, EUA) (modelo TESP-SS; frequência ressonante, 320 kHz; constante de força nominal, 42 N/m; raio estimado da ponta, 2 nm). A microscopia eletrónica de varrimento, SEM, foi realizada utilizando um Quanta 200 da FEI Company (Hillsboro, OR, EUA) acoplado à espectroscopia de dispersão de energia (SEM-EDS).

2.2.5. Análise de dados

O registo da absorvância das soluções aquosas dos corantes, em função do tempo de exposição à radiação UV, foi efetuado na absorvância máxima dos corantes [5]. A percentagem de remoção dos corantes (%DR), a constante aparente de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ap} sem catalisador, k_{ap}^c com H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$ ou catalisador de TiO_2 e k_{ap}^N com nanomaterial), o aumento percentual da constante de velocidade quando o catalisador está presente (%Inc) e o aumento percentual da constante de velocidade quando o nanomaterial está presente (%Inc^N) foram calculados utilizando as Equações (21) - (24), respetivamente (observou-se uma relação linear entre a absorvância e a concentração aquosa dos corantes):

$$\%DR = 100 \times (Abs_0 - Abs_t)/Abs_0 \quad (21)$$

$$\ln(Abs_t / Abs_0) = - k_{ap} t \quad (22)$$

$$\%Inc = 100 \times (k_{ap}^c - k_{ap})/ k_{ap} \quad (23)$$

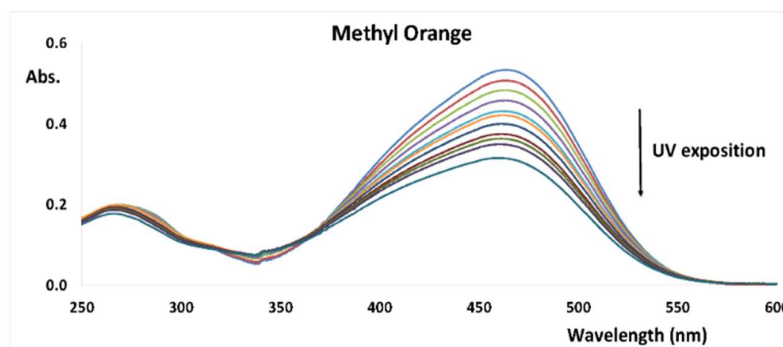
$$\%Inc^N = 100 \times (k_{ap}^N - k_{ap}^c)/ k_{ap}^c \quad (24)$$

onde Abs_0 e Abs_t são as absorvâncias da solução aquosa do corante no tempo inicial e t de exposição à radiação UV.

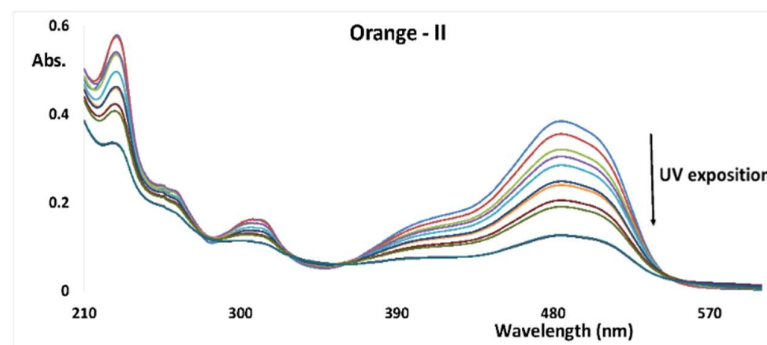
2.3. Resultados

2.3.1. POA UV

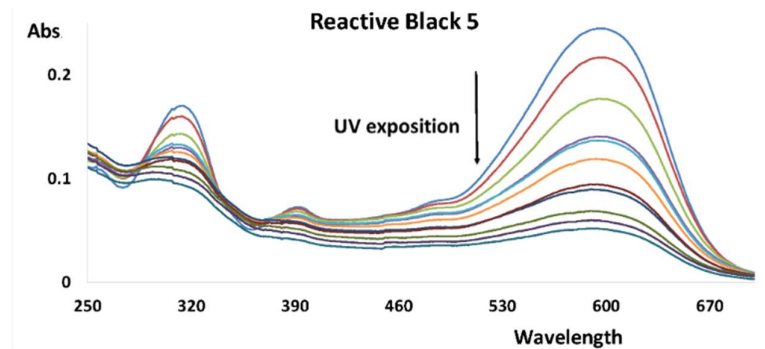
A exposição das soluções aquosas dos corantes à radiação UV, resultou de forma diferente tanto para os quatro corantes, como também para os diferentes valores de pH em análise (a Figura 2 mostra um exemplo dos ensaios a pH = 10). A análise dos espectros em função do tempo de exposição à radiação UV, evidencia que na região visível dos espectros a absorbância diminui (descoloração), contudo, na região UV dos espectros, as bandas de absorção apresentam tendências diferentes, o que sugere a formação, seguida da degradação de outros fragmentos moleculares intermediários. A Tabela 2 apresenta os parâmetros da cinética de descoloração, resultantes do POA baseado em UV, das soluções aquosas dos corantes, a três valores de pH: 3, 7 e 10.



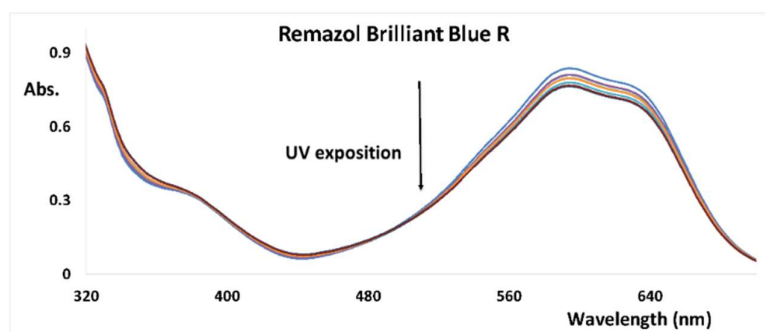
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2 - Espectro UV-Vis dos corantes em função do tempo de exposição UV (pH = 10 e tempo de reação = 30 min).

(a) Methyl Orange; (b) Orange-II; (c) Reactive Black 5; e (d) Remazol Brilliant Blue R.

A análise da Tabela 2 evidencia que as constantes aparentes de velocidade da descoloração dos corantes azo são cerca de dez vezes superiores à do corante antraquinona RBB-R. Além disso, para os dois corantes azo, o corante O-II e o corante RB-5, a taxa de descoloração é superior a pH = 10, com um valor constante de velocidade de cerca de $0,04 \text{ min}^{-1}$ e com uma percentagem de remoção do corante de cerca de 70% após 30 min. O corante MO apresenta um tempo de decomposição mais baixo e uma constante de velocidade maior a pH = 3, com um $K_{ap} = 0,03 \text{ min}^{-1}$, e com uma %DR de cerca de 60% após 30 min. O corante antraquinona RBB-R apresenta uma constante de velocidade relativamente mais baixa, como pode ser claramente observado na Figura 2, atingindo uma %DR máxima de aproximadamente 20%, após 30 min, a pH = 3.

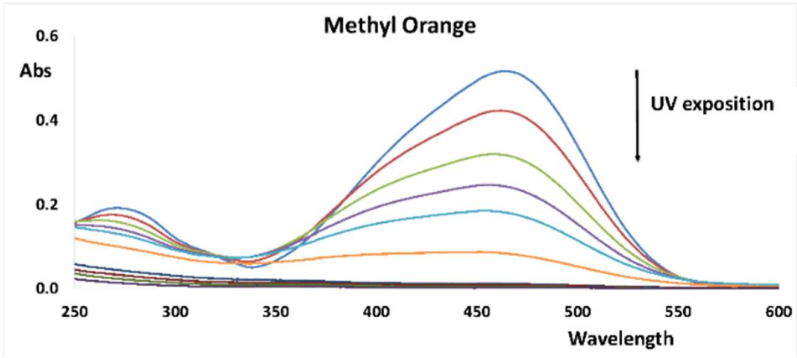
A fim de tentar melhorar as taxas de decomposição dos corantes, o UV foi acoplado ao H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e TiO_2 . Uma vez que o pH das águas residuais se encontra próximo do neutro [5], o trabalho seguinte centrou-se em soluções aquosas a pH = 7.

Tabela 2 - Constante aparente de velocidade e percentagem de remoção do corante (em 30 min) pelo POA baseado em UV (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$.

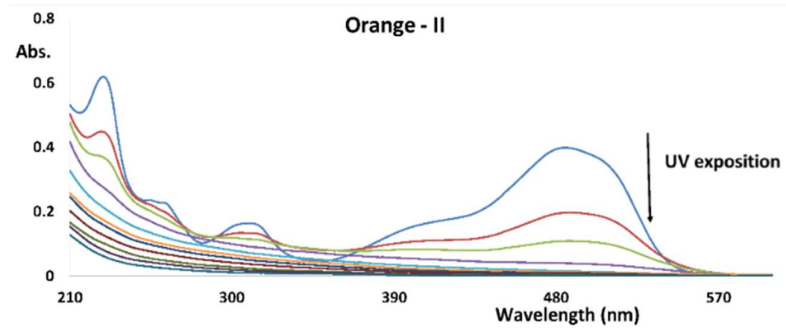
Corante	pH	$K_{ap} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	%DR
MO	3	$0,0294 \pm 0,0108$	$63,53 \pm 3,56$
	7	$0,0051 \pm 0,0006$	$15,23 \pm 1,94$
	10	$0,0169 \pm 0,0012$	$40,58 \pm 0,27$
O-II	3	$0,0129 \pm 0,0003$	$33,73 \pm 0,83$
	7	$0,0133 \pm 0,0016$	$32,53 \pm 3,16$
	10	$0,0337 \pm 0,0006$	$64,50 \pm 2,57$
RB-5	3	$0,0227 \pm 0,0006$	$47,37 \pm 3,42$
	7	$0,0235 \pm 0,0007$	$48,39 \pm 1,94$
	10	$0,0474 \pm 0,0046$	$78,07 \pm 1,03$
RBB-R	3	$0,0078 \pm 0,0009$	$22,20 \pm 3,10$
	7	$0,0034 \pm 0,0003$	$9,16 \pm 0,32$
	10	$0,0025 \pm 0,0009$	$7,78 \pm 2,82$

2.3.2. POA UV/H₂O₂

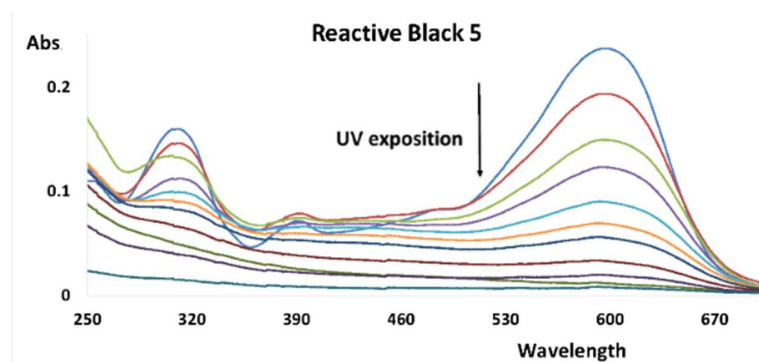
A Tabela 3 e a Figura 3 mostram os resultados obtidos para os quatro corantes sob o POA UV + H₂O₂. O acoplamento da radiação UV com uma concentração relativamente baixa de H₂O₂ de 0,3 mM, permitiu que o POA atingisse a descoloração quase completa dos corantes azo, em tempos de exposição diferentes: MO, 30 min; O-II, 10 min; e RB-5, 4 min. No entanto, para esta concentração de H₂O₂, a decomposição do RBB-R atingiu apenas cerca de 14% ao fim dos 30 min de exposição. Para a decomposição do RBB-R atingir cerca de 96%, foi necessário utilizar uma concentração de H₂O₂ 100 vezes superior.



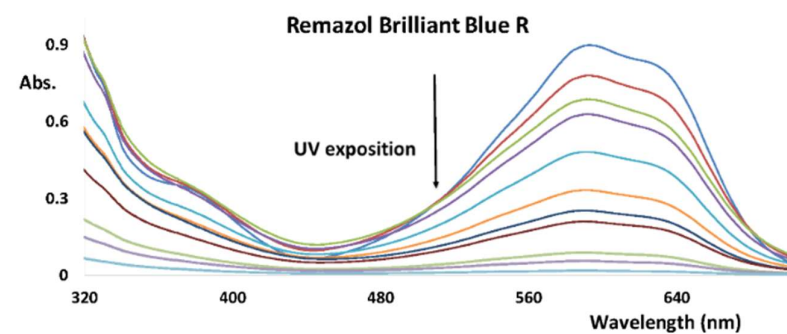
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3 - Espectro UV-Vis dos corantes em função do tempo de exposição UV/H₂O₂ (pH = 7 e tempo de reação = 30 min). (a) *Methyl Orange*; (b) *Orange-II*; (c) *Reactive Black 5*; e (d) *Remazol Brilliant Blue R*.

Tabela 3 - Constante aparente de velocidade de primeira ordem, percentagem de aumento do k_{ap}^c em relação à reação não catalisada e percentagem de descoloração do corante pelo POA UV + H₂O₂ (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). Entre parênteses, o tempo de reação necessário para atingir a percentagem de remoção do corante é mostrado. O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em R² > 0,98.

Corante	K_{ap}^c (min ⁻¹)	%INC	%DR
MO + 0,30 mM H ₂ O ₂	0,2294 ± 0,0179	4398	99,95 ± 0,03 (30 min)
O-II + 0,30 mM H ₂ O ₂	0,5921 ± 0,1465	4352	98,64 ± 0,46 (10 min)
RB-5 + 0,30 mM H ₂ O ₂	0,9017 ± 0,0773	3737	96,19 ± 1,93 (4 min)
RBB-R + 0,30 mM H ₂ O ₂	0,0046 ± 0,0007	35	13,87 ± 1,84 (30 min)
RBB-R + 3,0 mM H ₂ O ₂	0,0091 ± 0,0016	168	23,72 ± 1,76 (30 min)
RBB-R + 30 mM H ₂ O ₂	0,1169 ± 0,0121	3338	96,22 ± 1,43 (30 min)

Os valores da taxa de descoloração dos corantes estudados neste trabalho, são superiores à maioria dos resultados relatados na literatura, para os mesmos corantes, quando o POA UV/H₂O₂ é utilizado. Um estudo avaliou a eficácia da descoloração do RB-5, através do sistema UV/H₂O₂, na qual foi obtido um valor de k_{ap} de 0,105 min⁻¹ (pH = 7) [38]. A degradação do MO foi estudada através de um processo UV/H₂O₂, e foi alcançada a degradação quase completa do MO em apenas 3 minutos, quando 0,1 mL de H₂O₂ foi adicionado a 20 mL da solução de MO [39]. Quatro materiais contendo Fe foram utilizados como catalisadores fotoquímicos heterogêneos para a descoloração do O-II, na presença de H₂O₂ e UV-C (valores de pH de 3 e 6), e o k_{ap} aumentou de 0,050 para 0,193 min⁻¹ [40]. Foi investigada a descoloração do RB-5 através do processo UV/H₂O₂, na qual resultaram valores de k_{ap} que variaram de 0,01 a 0,042 min⁻¹ [41]. A capacidade de descoloração do RB-5 foi avaliada através do processo fotoquímico avançado ferrioxalato/H₂O₂/UV-C, na qual foi obtido um valor de k_{ap} de 0,0922 min⁻¹ [42].

2.3.3. POA UV/S₂O₈²⁻

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para os quatro corantes sob o POA UV + Persulfato. O acoplamento da radiação UV com uma concentração de persulfato superior a 0,1 mM, permitiu que os corantes azo atingissem uma percentagem de descoloração superior a 90% (em 30 min). No entanto, para que a decomposição do RBB-R atingisse cerca de 90%, foi necessária uma concentração de persulfato 80 vezes mais elevada. Este resultado mostra que a eficiência da degradação do RBB-R é relativamente baixa e semelhante tanto para o POA UV/persulfato como para o POA UV/H₂O₂, quando comparados aos corantes azo.

Tabela 4 - Constante aparente de velocidade de primeira ordem, percentagem de aumento do k_{ap} em relação à reação não catalisada e percentagem de descoloração do corante pelo POA UV + $S_2O_8^{2-}$ (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). Entre parênteses, o tempo de reação necessário para atingir a percentagem de remoção do corante é mostrado. O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$.

Corante	K_{ap}^c (min ⁻¹)	%INC	%DR
MO + 0,10 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,0677 ± 0,0010	1227	87,05 ± 0,78 (30 min)
MO + 1,02 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,9365 ± 0,0810	18263	98,56 ± 0,60 (5 min)
O-II + 0,010 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,0255 ± 0,0205	400	54,08 ± 0,42 (30 min)
O-II + 0,10 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,4498 ± 0,0280	8720	94,99 ± 3,39 (30 min)
O-II + 1,02 mM Na ₂ S ₂ O ₈	1,1187 ± 0,1949	21835	98,86 ± 0,31 (5 min)
RB-5 + 0,010 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,0601 ± 0,0042	1078	80,74 ± 4,24 (30 min)
RB-5 + 0,10 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,5608 ± 0,0606	10896	91,03 ± 4,68 (5 min)
RBB-R + 0,010 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,0017 ± 0,0049	-50	5,31 ± 1,21 (30 min)
RBB-R + 1,02 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,0277 ± 0,0049	715	58,70 ± 7,36 (30 min)
RBB-R + 2,04 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,0531 ± 0,0108	1462	80,39 ± 5,93 (30 min)
RBB-R + 4,07 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,0712 ± 0,0024	1994	81,59 ± 4,87 (30 min)
RBB-R + 8,15 mM Na ₂ S ₂ O ₈	0,0960 ± 0,0056	2724	95,25 ± 1,21 (30 min)

Os valores da taxa de descoloração dos corantes, conforme mostrado na Tabela 4, são superiores à maioria dos resultados relatados na literatura para os mesmos corantes, quando são utilizados POAs baseados no radical sulfato: nomeadamente, um processo UV/persulfato foi usado para a degradação do MO, com um k_{ap} de 0,7 min⁻¹ (25 °C) após 15 min [43]; a degradação do O-II pelo POA baseado no radical sulfato mediado por partículas de Fe⁰@Fe_xO_y foi investigada, e foi obtido um k_{ap} de 0,057 min⁻¹ [44]; nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ foram utilizadas para ativar o peroximonossulfato (PMS) na degradação do RB-5, quando a dosagem de PMS aumentou de 0,25 para 2 mM, a constante de velocidade cinética mostrou a mesma tendência, com um aumento de 0,0085 min⁻¹ para 0,0387 min⁻¹ [45]; para a degradação do O-II, foi utilizado fosfeto de cobre (Cu₃P) como catalisador heterogéneo para a ativação do peroxidissulfato (PDS), e o k_{ap} obtido foi de 0,1306 min⁻¹ (pH = 7) [46]; e um sistema de persulfato, ativado por um nanocomposto (α-FeOOH@GCA + K₂S₂O₈), foi aplicado para a descoloração do O-II, onde foi obtido um k_{ap} de 0,0502 min⁻¹ [47].

2.3.4. POA UV/TiO₂

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para os quatro corantes sob o POA UV + TiO₂, quando foi utilizada uma concentração de 0,050 g de TiO₂ /L. Comparando estes resultados com os resultados obtidos no POA UV simples, são observados grandes aumentos (entre 151 e 331%) na descoloração dos corantes azo. Pelo contrário, a presença de TiO₂ na solução, praticamente não afeta a descoloração do corante RBB-R.

Tabela 5 - Constante aparente de velocidade, percentagem de aumento do k_{ap} quando o catalisador está presente e percentagem de remoção dos corantes pelo POA do UV + TiO₂ (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). Entre parênteses, é mostrado o tempo de reação necessário para atingir a percentagem de remoção do corante. O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$.

Corante	K_{ap}^c (min ⁻¹)	%INC	%DR
MO + 0,050 g/L TiO ₂	0,0220 ± 0,0032	331	48,92 ± 5,28 (30 min)
O-II + 0,050 g/L TiO ₂	0,0409 ± 0,0022	208	68,69 ± 1,96 (30 min)
RB-5 + 0,050 g/L TiO ₂	0,0591 ± 0,0085	151	66,12 ± 2,22 (30 min)
RBB-R + 0,050 g/L TiO ₂	0,0035 ± 0,0009	3	8,87 ± 1,29 (30 min)

Como mostra a Tabela 5, a presença de TiO₂ aumentou a taxa de descoloração dos corantes. O efeito catalítico do POA UV/TiO₂ é bem conhecido e, para os corantes em estudo, podem ser encontrados os seguintes resultados na literatura: a eficácia da descoloração do RB-5 através do sistema UV/TiO₂, obteve um valor de $k_{ap} = 0,033$ min⁻¹ (pH = 7) [38]; Nanopartículas (NPs) de TiO₂ foram usadas na degradação do MO sob radiação UV, e o k_{ap} variou de 0,005 a 0,0063 min⁻¹ [48]; um estudo demonstrou uma degradação eficiente dos corantes O-II e RB-5 através do sistema fotocatalítico UV/TiO₂, com valores de k_{ap} de 0,025 e 0,005 min⁻¹, respetivamente [49]; a descoloração fotocatalítica do RB-5 na presença de nanopartículas de TiO₂ sob radiação UV foi estudada, e os valores de k_{ap} variaram de 0,01 a 0,125 min⁻¹ [50]; um reator fotocatalítico com uma lâmpada de vapor de mercúrio geradora de ozono e TiO₂ foi utilizado para a degradação do MO, e o k_{ap} obtido foi de 0,0473 min⁻¹ [51]; e a degradação fotocatalítica do RBB-R foi estudada, através da utilização de filmes finos de catalisadores de TiO₂ dopados com azoto sob radiação UV-A, e os valores foram $k_{ap} = 5,1 \times 10^{-5}$ (não dopado), $k_{ap} = 1,8 \times 10^{-4}$ (dopado com 0,72% de N), e $k_{ap} = 2,0 \times 10^{-4}$ (dopado com 0,84% de N) [52].

Os POAs baseados em UV acima referidos, não são muito eficazes para a decomposição do corante antraquinona RBB-R, a menos que sejam utilizadas concentrações relativamente elevadas de peróxido de hidrogénio e persulfato, no entanto, isto levanta problemas de sustentabilidade. Como alternativa, foi desenvolvido um nanocatalisador à base de carbono para ser acoplado à radiação UV e ao peróxido de hidrogénio ou persulfato, de forma a aumentar a eficiência da descoloração do corante RBB-R.

2.3.5. Análise Preliminar do Desempenho Catalítico do CD Sintetizado

Os precursores básicos do CD desenvolvido neste trabalho foram a L-cisteína e a etilenodiamina, que serviram como fontes de carbono e azoto, respetivamente. Os outros dois componentes, o PEG e o composto de titânio, foram analisados de modo a verificar se estes tinham um papel essencial no fotocatalisador final. Tendo em consideração o papel crítico do PEG, anteriormente observado no catalisador da ozonização [5], foram sintetizados dois CDs, um com PEG (TiP-CD) e um sem PEG (Ti-CD). A análise comparativa preliminar dos dois fotocatalisadores confirmou que o PEG é essencial para a fotocatalise observada, e esta observação é corroborada abaixo. No caso do estudo da necessidade da dopagem de titânio (nomeadamente TiO_2), um CD foi sintetizado utilizando a composição descrita para o TiP-CD (secção 2.2.2), mas sem o composto de titânio. As propriedades da descoloração catalítica deste CD não dopado foram marcadamente piores do que as do TiP-CD. Por esta razão, o trabalho centrou-se principalmente na investigação do TiP-CD.

2.3.6. Caracterização dos Nanomateriais

Em solução aquosa, os nanomateriais tornam-se aglomerados e hidratados, como se pode observar nos os resultados da análise DLS mostrados na Figura 4a, com um tamanho hidrodinâmico médio de cerca de 310 e 297 nm para o Ti-CD e para o TiP-CD, respetivamente. A Figura 4b mostra que o potencial Zeta médio é de -0,3 e -3,5 mV para o Ti-CD e para o TiP-CD, respetivamente, com uma distribuição de carga que varia desde nanopartículas levemente carregadas positivamente até nanopartículas com carga ligeiramente negativa. A Figura 5 mostra as imagens AFM do TiP-CD. A análise dos resultados da análise AFM revela que o Ti-CD e o TiP-CD possuem um formato esférico, com um tamanho médio de 22 ± 3 nm.

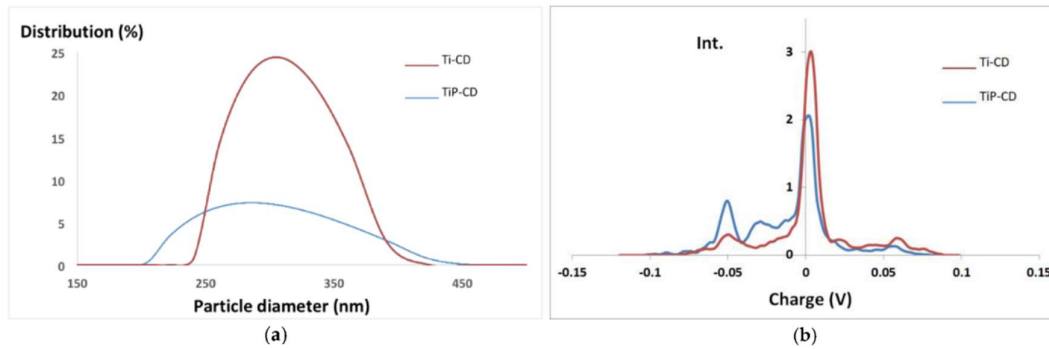


Figura 4 - (a) espectros DLS e (b) potencial Zeta do Ti-CD e do TiP-CD.

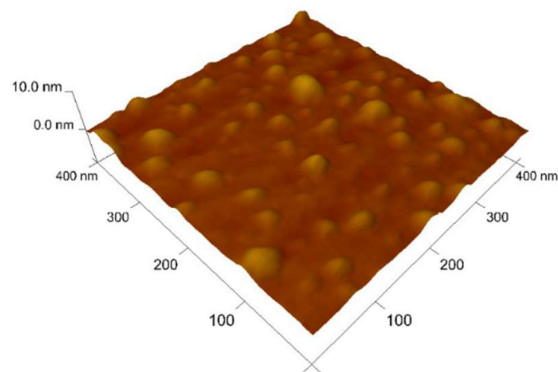


Figura 5 - Imagem AFM do TiP-CD

A Figura 6 mostra os resultados das análises SEM e EDS das amostras Ti-CD (Figura 6a,d) e TiP-CD (Figura 6b,c,e). A morfologia das duas amostras, conforme revelado na análise SEM, é bastante diferente. Enquanto os Ti-CDs (Figura 6a) apresentam um formato de nanotubos, com um diâmetro de cerca de 35 nm, e encontram-se altamente aglomerados, os TiP-CDs (Figura 6b,c) encontram-se dispersos e revestidos pelo PEG (particularmente claro na Figura 6b) que confirma o tamanho determinado pela análise AFM; A Figura 6c mostra, como exemplo, uma nanopartícula com um tamanho de 21 nm. Este resultado evidencia o papel do PEG no revestimento, na dispersão e na forma das nanopartículas. A análise EDS das duas amostras confirma a dopagem do titânio, particularmente na amostra do Ti-CD (Figura 6d). No caso dos TiP-CDs, por serem altamente dispersos e revestidos com PEG, o titânio dificilmente é detetado, mas, como esperado, observa-se claramente a presença de carbono, oxigénio e enxofre.

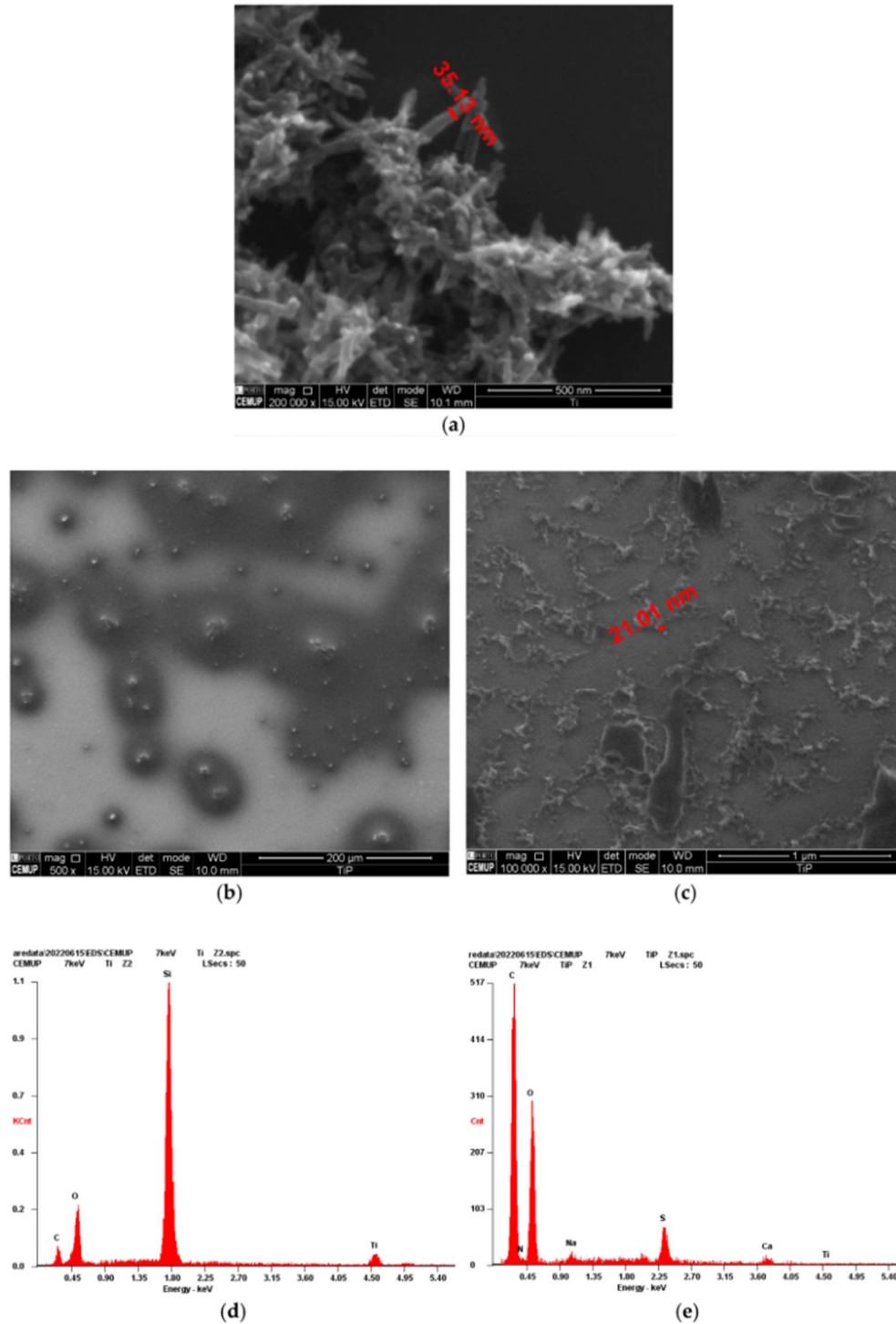


Figura 6 - Imagens SEM das amostras Ti-CD (a) e TiP-CD (b, c) e os correspondentes EDS (Ti-CD (d) e TiP-CD (e)).

Na Figura 7 encontram-se representados os espectros UV-Vis (Figura 7a), FTIR (Figura 7b) e a emissão da fluorescência no máximo da excitação (325 nm) (Figura 7c), espectros do CD e do decaimento da vida útil do TiP- CD (Figura 7d). Os espectros UV-

Vis de ambas as amostras (Figura 7a) são caracterizados por uma banda principal aos 317 nm e uma banda aos 286 nm. Estes espectros são semelhantes aos espectros de outros CDs, com uma forte absorção na região UV, que segue para a região do visível devido à transição $n-\pi^*$ da ligação múltipla C=O [53,54].

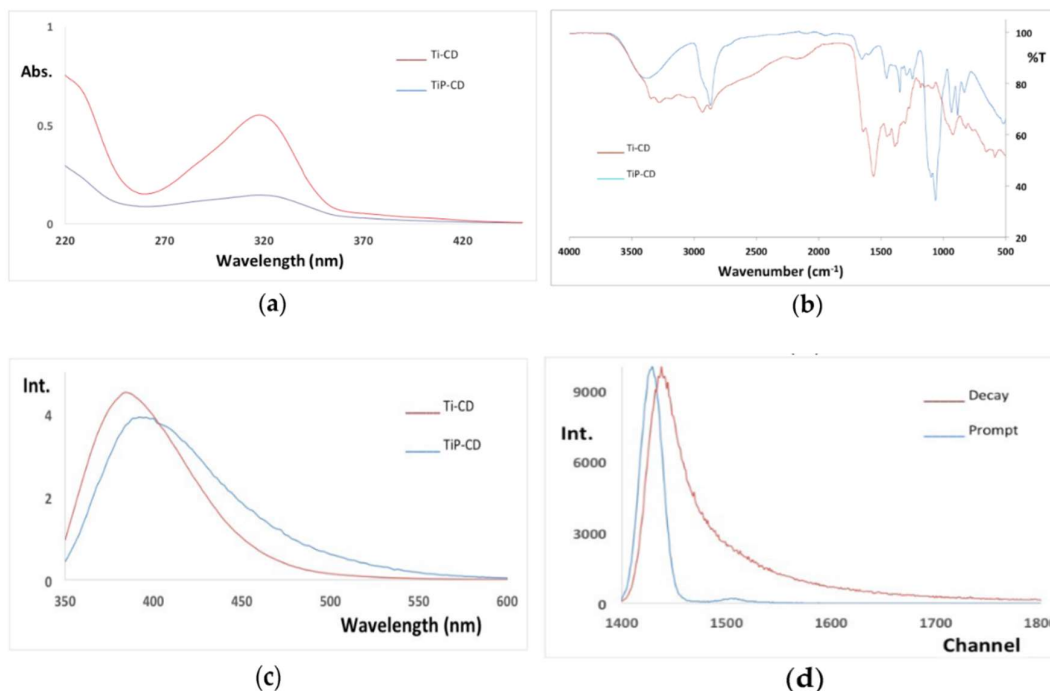


Figura 7 – espectros (a) UV-Vis, (b) FTIR, (c) de emissão de fluorescência (ex. 350 nm) do Ti-CD e TiP-CD e (d) decaimento do tempo de vida da fluorescência.

Os espectros FTIR do Ti-CD e do TiP-CD (Figura 7b) são bastante diferentes devido ao revestimento de PEG na amostra TiP-CD. O espectro do Ti-CD é caracterizado pelas seguintes bandas principais [53–55]: estiramento C=O pode ser observado a 1652 cm^{-1} ; As bandas de estiramento C–C estão localizadas a 1568 e a 1461 cm^{-1} ; as bandas a 3205 , 3300 e 3362 cm^{-1} estão relacionadas à vibração de estiramento das ligações N-H e O-H; as bandas a 1397 e a 1386 cm^{-1} são atribuídas aos modos de flexão de O–H e/ou C–H; e a vibração de estiramento das ligações C-H apareceu a 2947 e 2884 cm^{-1} . O espectro FTIR do TiP-CD é dominado pelas bandas devidas ao PEG [56,57]: estiramento C–O e C–C e CH_2 *rocking* a 841 cm^{-1} ; CH_2 *rocking* e CH_2 *twisting* a 939 cm^{-1} ; estiramento C–O e CC e *rocking* CH_2 a 1066 cm^{-1} ; C–O e C–C estiramento a 1105 cm^{-1} ; C–O estiramento e CH_2 *rocking* a 1105 cm^{-1} ; CH_2 *twisting* a 1226 cm^{-1} ; CH_2 *wagging* a 1353 cm^{-1} ; CH_2 *scissoring* a 1461 cm^{-1} ; CH estiramento a 2896 cm^{-1} ; e OH estiramento a 3418 cm^{-1} .

Os espectros de emissão da fluorescência caracterizam-se por uma banda larga com um máximo a 384 e a 394 nm para o Ti-CD e para o TiP-CD, respetivamente, que é responsável por uma emissão azul típica dos CDs [58–60]. O decaimento do tempo de vida do TiP-CD é adequado (com um $\chi^2 = 1,25$) a um modelo de três fluoróforos com os seguintes tempos de vida (fatores pré-exponenciais entre parênteses): $0,69 \pm 0,02$ ns ($0,0508 \pm 0,0003$), $2,67 \pm 0,08$ ns ($0,0241 \pm 0,0001$) e $2,67 \pm 0,08$ ns ($0,00583 \pm 0,00003$).

2.3.7. POA baseado em UV na presença do TiP-CD

O efeito da adição do TiP-CD na cinética de degradação do corante RBB-R, nos sistemas UV/H₂O₂ e UV/persulfato, é mostrado na Figura 8 e na Tabela 6. A presença do Ti-CD ou do TiP-CD no POA UV simples inibe a taxa de descoloração do corante RBB-R. Contudo, nos POAs UV/H₂O₂ e UV/persulfato, observa-se um aumento acentuado na taxa de descoloração quando o TiP-CD está presente, atingindo um aumento de 263%. No entanto, como era de esperar a partir da avaliação catalítica inicial de ambos os nanomateriais, o efeito do Ti-CD é nulo. Este resultado suporta o importante papel do PEG no revestimento dos nanocatalisadores nos POAs [5].

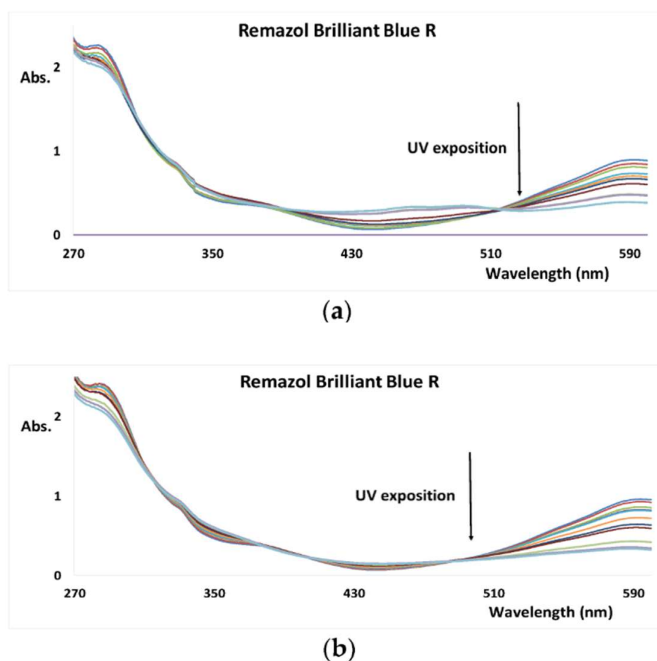
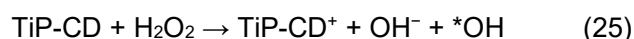


Figura 8 - Espectro UV-Vis do corante RBB-R em função do tempo de exposição (a) UV/H₂O₂/TiP-CD e (b) UV/S₂O₈²⁻/TiP-CD (pH = 7, e tempo de reação = 30 min).

Tabela 6 - Constante aparente de velocidade, percentagem de aumento do k_{ap}^N quando o Ti-CD está presente e percentagem de remoção do corante RBB-R (em 30 min) pelo POA UV + Ti-CD (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$.

Corante	K_{ap}^N (min ⁻¹)	%INC ^N	%DR
RBB-R + TiP-CD	0,0029 ± 0,0003	-14	8,02 ± 0,88
RBB-R + Ti-CD	0,0023 ± 0,0003	-32	7,17 ± 0,71
RBB-R + 0,30 mM H ₂ O ₂ + TiP-CD	0,0071 ± 0,0021	54	17,83 ± 5,29
RBB-R + 3,0 mM H ₂ O ₂ + TiP-CD	0,0330 ± 0,0087	263	57,91 ± 8,91
RBB-R + 3,0 mM H ₂ O ₂ + Ti-CD	0,0079 ± 0,0013	1,3	21,12 ± 3,51
RBB-R + 0,010 mM Na ₂ S ₂ O ₈ + TiP-CD	0,0021 ± 0,0001	24	6,18 ± 0,40
RBB-R + 1,02 mM Na ₂ S ₂ O ₈ + TiP-CD	0,0345 ± 0,0032	25	63,35 ± 1,99
RBB-R + 1,02 mM Na ₂ S ₂ O ₈ + Ti-CD	0,0236 ± 0,0014	6	52,59 ± 0,65

Tendo em consideração que a decomposição dos corantes ocorre devido à reação com os radicais hidroxilos (nomeadamente as Equações (4), (6), (11) e (18)) e com os radicais sulfato (Equação (10)), a presença do TiP-CD irá de alguma forma, promover a formação destas espécies altamente oxidantes. O aumento da fotodegradação do corante RBB-R, na presença do TiP-CD e do H₂O₂ ou do S₂O₈²⁻, pode ser atribuído aos efeitos combinados da fotodissociação das espécies oxidantes na presença da radiação UV e à superfície do TiP-CD, à presença das espécies de radicais hidroxilos na mistura do reagente, e ao revestimento de PEG juntamente com o corante [61]. Uma hipótese do papel direto do TiP-CD pode estar na formação de radicais hidroxilos catalisados na superfície, conforme descrito na Equação (25) para o caso do H₂O₂ [62]:



2.4. Conclusões

Com este trabalho foi possível sintetizar um CD dopado com titânio(IV) e revestido por PEG, a partir da L-cisteína e da etilenodiamina (TiP-CD), que demonstrou ser um catalisador eficaz nos POAs UV/H₂O₂ e UV/persulfato. De facto, foram observados aumentos acentuados de até 263% na taxa de descoloração do corante antraquinona RBB-R, quando o TiP-CD estava presente. Estes resultados podem proporcionar a criação de novas estratégias sustentáveis de POAs para a degradação de classes de corantes difíceis de degradar. Foram obtidas constantes aparentes de velocidade de pseudo-primeira ordem de descoloração na ordem dos 0,034 min⁻¹ através dos sistemas de POAs UV/H₂O₂ e UV/persulfato.

Os POAs UV/H₂O₂ e UV/persulfato geram o radical hidroxilo após exposição à radiação UV e, no caso do persulfato, é ainda gerado o radical sulfato. A ação catalítica observada no nanomaterial à base de carbono, está relacionada com o aumento da produção do radical hidroxilo. Além do mais, uma vez que o PEG é crucial para o efeito catalítico observado, e está a revestir a nanopartícula, o substrato ativo, H₂O₂ e o anião persulfato ficarão retidos na camada externa gelatinosa da nanopartícula, e o núcleo, ativado pela radiação UV, irá decompor o substrato em radicais hidroxilo e sulfato.

2.5 Referências

1. How Much Do Our Wardrobes Cost to the Environment? Accessed April 18, 2022. <https://www.worldbank.org/en/news/feature/2019/09/23/costo-moda-medio-ambiente>
2. The impact of textile production and waste on the environment (infographic) | News | European Parliament. Accessed April 18, 2022. <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20201208STO93327/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment-infographic>
3. Ecodesign requirements for textiles are a crucial step towards stopping fast fashion - ECOS. Accessed April 18, 2022. https://ecostandard.org/news_events/ecos-report-durable-repairable-and-mainstream/
4. Lellis B, Fávaro-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol Res Innov.* 2019;3(2):275-290. doi:10.1016/J.BIORI.2019.09.001
5. Cardoso RMF, Cardoso IMF, da Silva LP, da Silva JCGE. Copper(II)-Doped Carbon Dots as Catalyst for Ozone Degradation of Textile Dyes. *Nanomaterials.* 2022;12(7). doi:10.3390/NANO12071211
6. Cardoso IMF, Cardoso RMF, Esteves da Silva JCG. Advanced oxidation processes coupled with nanomaterials for water treatment. *Nanomaterials.* 2021;11(8). doi:10.3390/NANO11082045
7. Mierzwa JC, Rodrigues R, Teixeira ACSC. UV-Hydrogen Peroxide Processes. *Adv Oxid Process Wastewater Treat Emerg Green Chem Technol.* Published online January 1, 2018:13-48. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00002-4
8. States U. Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes. 1998;(December):97.
9. Gomes da Silva C, Faria JL. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2003;155(1-3):133-143. doi:10.1016/S1010-6030(02)00374-X
10. Basturk E, Karatas M. Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2015;299:67-72. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2014.11.003
11. Tan C, Gao N, Zhou S, Xiao Y, Zhuang Z. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chem Eng J.* 2014;253:229-236. doi:10.1016/J.CEJ.2014.05.013
12. Wang Y, Wang Y, Liu Y. Absorption of H₂S from Gas Streams by the Wet Ultraviolet/Persulfate Oxidation Process: Mechanism and Kinetics. *Energy and Fuels.* 2020;34(7):8037-8045. doi:10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C00755
13. Brienza M, Katsoyiannis IA. Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater. *Sustain.* 2017;9(9). doi:10.3390/SU9091604
14. Baran W, Makowski A, Wardas W. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂. *Dye Pigment.* 2008;76(1):226-230. doi:10.1016/J.DYEPIG.2006.08.031

15. Kasinathan K, Kennedy J, Elayaperumal M, Henini M, Malik M. Photodegradation of organic pollutants RhB dye using UV simulated sunlight on ceria based TiO₂ nanomaterials for antibacterial applications. *Sci Rep.* 2016;6. doi:10.1038/SREP38064
16. Reza KM, Kurny A, Gulshan F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl Water Sci.* 2017;7(4):1569-1578. doi:10.1007/S13201-015-0367-Y
17. Tapia-Tlatelpa T, Trull J, Romeral L. In situ decolorization monitoring of textile dyes for an optimized UV-LED/TiO₂ reactor. *Catalysts.* 2019;9(8). doi:10.3390/CATAL9080669
18. El Mragui A, Zegaoui O, Esteves da Silva JCG. Elucidation of the photocatalytic degradation mechanism of an azo dye under visible light in the presence of cobalt doped TiO₂ nanomaterials. *Chemosphere.* 2021;266:128931. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128931
19. Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat Rev Mater.* 2016;1(11). doi:10.1038/NATREVMATS.2016.64
20. Esteves da Silva JCG, Gonçalves HMR. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. *TrAC - Trends Anal Chem.* 2011;30(8):1327-1336. doi:10.1016/J.TRAC.2011.04.009
21. Simões EFC, da Silva JCGE, Leitão JMM. Carbon dots from tryptophan doped glucose for peroxynitrite sensing. *Anal Chim Acta.* 2014;852:174-180. doi:10.1016/J.ACA.2014.08.050
22. Algarra M, Pérez-Martín M, Cifuentes-Rueda M, et al. Carbon dots obtained using hydrothermal treatment of formaldehyde. Cell imaging in vitro. *Nanoscale.* 2014;6(15):9071-9077. doi:10.1039/C4NR01585A
23. Zhang J, Yu SH. Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. *Mater Today.* 2016;19(7):382-393. doi:10.1016/J.MATTOD.2015.11.008
24. Campos BB, Contreras-Cáceres R, Bandoz TJ, et al. Carbon dots as fluorescent sensor for detection of explosive nitrocompounds. *Carbon N Y.* 2016;106:171-178. doi:10.1016/J.CARBON.2016.05.030
25. Chen B Bin, Liu ML, Li CM, Huang CZ. Fluorescent carbon dots functionalization. *Adv Colloid Interface Sci.* 2019;270:165-190. doi:10.1016/J.CIS.2019.06.008
26. Sendão RMS, Crista DMA, Afonso ACP, et al. Insight into the hybrid luminescence showed by carbon dots and molecular fluorophores in solution. *Phys Chem Chem Phys.* 2019;21(37):20919-20926. doi:10.1039/C9CP03730F
27. Ge G, Li L, Wang D, et al. Carbon dots: Synthesis, properties and biomedical applications. *J Mater Chem B.* 2021;9(33):6553-6575. doi:10.1039/D1TB01077H
28. Cui L, Ren X, Sun M, Liu H, Xia L. Carbon dots: Synthesis, properties and applications. *Nanomaterials.* 2021;11(12). doi:10.3390/NANO11123419
29. Dager A, Uchida T, Maekawa T, Tachibana M. Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning. *Sci Rep.* 2019;9(1). doi:10.1038/S41598-019-50397-5
30. Huang G, Lin Y, Zhang L, Yan Z, Wang Y, Liu Y. Synthesis of Sulfur-Selenium Doped Carbon Quantum Dots for Biological Imaging and Scavenging Reactive

- Oxygen Species. *Sci Rep.* 2019;9(1). doi:10.1038/S41598-019-55996-W
31. Shen S, Li R, Wang H, Fu J. Carbon Dot–Doped Titanium Dioxide Sheets for the Efficient Photocatalytic Performance of Refractory Pollutants. *Front Chem.* 2021;9. doi:10.3389/FCHEM.2021.706343
 32. Atchudan R, Edison TNJI, Perumal S, Vinodh R, Lee YR. In-situ green synthesis of nitrogen-doped carbon dots for bioimaging and TiO₂ nanoparticles@nitrogen-doped carbon composite for photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Alloys Compd.* 2018;766:12-24. doi:10.1016/J.JALLCOM.2018.06.272
 33. Ramachandran P, Lee CY, Doong RA, Oon CE, Kim Thanh NT, Lee HL. A titanium dioxide/nitrogen-doped graphene quantum dot nanocomposite to mitigate cytotoxicity: synthesis, characterisation, and cell viability evaluation. *RSC Adv.* 2020;10(37):21795-21805. doi:10.1039/D0RA02907F
 34. Jaiswal A, Sankar Ghosh S, Chattopadhyay A. One step synthesis of C-dots by microwave mediated caramelization of poly(ethylene glycol). *Chem Commun.* 2012;48(3):407-409. doi:10.1039/C1CC15988G
 35. Peng Z, Ji C, Zhou Y, Zhao T, Leblanc RM. Polyethylene glycol (PEG) derived carbon dots: Preparation and applications. *Appl Mater Today.* 2020;20. doi:10.1016/J.APMT.2020.100677
 36. Chen S, Jia Q, Zheng X, et al. PEGylated carbon dot/MnO₂ nanohybrid: a new pH/H₂O₂-driven, turn-on cancer nanotheranostics. *Sci China Mater.* 2018;61(10):1325-1338. doi:10.1007/S40843-018-9261-X
 37. Arsalani N, Nezhad-Mokhtari P, Jabbari E. Microwave-assisted and one-step synthesis of PEG passivated fluorescent carbon dots from gelatin as an efficient nanocarrier for methotrexate delivery. *Artif Cells, Nanomedicine Biotechnol.* 2019;47(1):540-547. doi:10.1080/21691401.2018.1562460
 38. Yu CH, Wu CH, Ho TH, Andy Hong PK. Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study. *Chem Eng J.* 2010;158(3):578-583. doi:10.1016/J.CEJ.2010.02.001
 39. Haji S, Benstaali B, Al-Bastaki N. Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Chem Eng J.* 2011;168(1):134-139. doi:10.1016/J.CEJ.2010.12.050
 40. Feng J, Hu X, Po LY. Discoloration and mineralization of Orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: A comparative study. *Environ Sci Technol.* 2004;38(21):5773-5778. doi:10.1021/ES049811J
 41. Mohey El-Dein A, Libra JA, Wiesmann U. Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere.* 2003;52(6):1069-1077. doi:10.1016/S0045-6535(03)00226-1
 42. Lucas MS, Peres JA. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dye Pigment.* 2007;74(3):622-629. doi:10.1016/J.DYEPIG.2006.04.005
 43. Hoang NT, Nguyen VT, Minh Tuan ND, et al. Degradation of dyes by UV/Persulfate and comparison with other UV-based advanced oxidation processes: Kinetics and role of radicals. *Chemosphere.* 2022;298. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134197

44. Yu X, Sun J, Li G, et al. Integration of $\bullet\text{SO}_4^{--}$ -based AOP mediated by reusable iron particles and a sulfidogenic process to degrade and detoxify Orange II. *Water Res.* 2020;174. doi:10.1016/J.WATRES.2020.115622
45. Fadaei S, Noorisepehr M, Pourzamani H, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for degradation of Reactive Black 5: Batch and column study. *J Environ Chem Eng.* 2021;9(4). doi:10.1016/J.JECE.2021.105414
46. Feng S, Xiao B, Wu M, Wang Y, Chen R, Liu H. Copper phosphide: A dual-catalysis-center catalyst for the efficient activation of peroxydisulfate and degradation of Orange II. *Sep Purif Technol.* 2020;248. doi:10.1016/J.SEPPUR.2020.117004
47. Su S, Liu Y, He W, Tang X, Jin W, Zhao Y. A novel graphene oxide-carbon nanotubes anchored $\alpha\text{-FeOOH}$ hybrid activated persulfate system for enhanced degradation of Orange II. *J Environ Sci (China).* 2019;83:73-84. doi:10.1016/J.JES.2019.02.015
48. Rashid Al-Mamun M, Hossain KT, Mondal S, Afroza Khatun M, Shahinoor Islam M, Zaved Hossain Khan DM. Synthesis, characterization, and photocatalytic performance of methyl orange in aqueous TiO_2 suspension under UV and solar light irradiation. *South African J Chem Eng.* 2022;40:113-125. doi:10.1016/J.SAJCE.2022.02.002
49. May-Lozano M, Lopez-Medina R, Mendoza Escamilla V, et al. Intensification of the Orange II and Black 5 degradation by sonophotocatalysis using Ag-graphene oxide/ TiO_2 systems. *Chem Eng Process - Process Intensif.* 2020;158. doi:10.1016/J.CEP.2020.108175
50. Sharma SK, Bhunia H, Bajpai PK. Photocatalytic Decolorization Kinetics and Mineralization of Reactive Black 5 Aqueous Solution by UV/ TiO_2 Nanoparticles. *Clean - Soil, Air, Water.* 2012;40(11):1290-1296. doi:10.1002/CLEN.201100557
51. Szeto W, Li J, Huang H, Leung DY. VUV/ TiO_2 photocatalytic oxidation process of methyl orange and simultaneous utilization of the lamp-generated ozone. *Chem Eng Sci.* 2018;177:380-390. doi:10.1016/J.CES.2017.10.008
52. Marques SM, Tavares CJ, Oliveira LF, Oliveira-Campos AMF. Photocatalytic degradation of C.I. Reactive Blue 19 with nitrogen-doped TiO_2 catalysts thin films under UV/visible light. *J Mol Struct.* 2010;983(1-3):147-152. doi:10.1016/J.MOLSTRUC.2010.08.044
53. Nezhad-Mokhtari P, Arsalani N, Ghorbani M, Hamishehkar H. Development of biocompatible fluorescent gelatin nanocarriers for cell imaging and anticancer drug targeting. *J Mater Sci.* 2018;53(15):10679-10691. doi:10.1007/S10853-018-2371-8
54. Mura S, Ludmerczki R, Stagi L, et al. Integrating sol-gel and carbon dots chemistry for the fabrication of fluorescent hybrid organic-inorganic films. *Sci Rep.* 2020;10(1). doi:10.1038/S41598-020-61517-X
55. Ren J, Weber F, Weigert F, et al. Influence of surface chemistry on optical, chemical and electronic properties of blue luminescent carbon dots. *Nanoscale.* 2019;11(4):2056-2064. doi:10.1039/C8NR08595A
56. Domenzain-Gonzalez J, Castro-Arellano JJ, Galicia-Luna LA, Lartundo-Rojas L. Photo-Fenton Degradation of RB5 Dye in Aqueous Solution Using Fe Supported on Mexican Natural Zeolite. *Int J Photoenergy.* 2019;2019.

doi:10.1155/2019/4981631

57. Chong MN, Tneu ZY, Poh PE, Jin B, Aryal R. Synthesis, characterisation and application of TiO₂-zeolite nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2015;50:288-296. doi:10.1016/j.jtice.2014.12.013
58. Christé S, da Silva JCGE, da Silva LP. Evaluation of the environmental impact and efficiency of N-doping strategies in the synthesis of carbon dots. *Materials (Basel).* 2020;13(3). doi:10.3390/MA13030504
59. Crista DMA, da Silva JCGE, da Silva LP. Evaluation of different bottom-up routes for the fabrication of carbon dots. *Nanomaterials.* 2020;10(7):1-15. doi:10.3390/NANO10071316
60. Crista DMA, El Mragui A, Algarra M, Esteves da Silva JCG, Luque R, da Silva LP. Turning spent coffee grounds into sustainable precursors for the fabrication of carbon dots. *Nanomaterials.* 2020;10(6):1-17. doi:10.3390/NANO10061209
61. Saha D, Desipio MM, Hoinkis TJ, et al. Influence of hydrogen peroxide in enhancing photocatalytic activity of carbon nitride under visible light: An insight into reaction intermediates. *J Environ Chem Eng.* 2018;6(4):4927-4936. doi:10.1016/J.JECE.2018.07.030
62. Miller CM, Valentine RL. Mechanistic studies of surface catalyzed H₂O₂ decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Res.* 1999;33(12):2805-2816. doi:10.1016/S0043-1354(98)00500-4

Capítulo 3

Análise da degradação do Diesel por
Cromatografia Gasosa

3. Análise da degradação do Diesel por Cromatografia Gasosa

3.1. Introdução

3.1.1 Cromatografia

A cromatografia é uma técnica frequentemente utilizada em análise química, que tem como finalidade a separação dos constituintes de uma mistura, permitindo assim a posterior identificação e quantificação dos constituintes separados, quando esta é acoplada a certos detetores. O primeiro cientista a reconhecer a cromatografia como um método eficiente de separação foi M.S. Tswett, um botânico russo, que no início do século XIX, utilizou uma forma simples de cromatografia líquida-sólida para separar vários pigmentos vegetais [1].

Atualmente, a cromatografia é uma técnica bastante versátil, podendo separar amostras de natureza e complexidade bastante distintas. O processo de separação dos compostos presentes numa mistura, baseia-se nas diferentes afinidades que estes demonstram entre duas fases, a fase estacionária e a fase móvel. Os compostos que são fortemente retidos pela fase estacionária movem-se lentamente através da fase móvel, por contraste, os compostos que não possuem grande afinidade com a fase estacionária são eluídos de uma forma mais rápida. Como consequência dessas diferenças existentes entre as velocidades de movimentação, os vários compostos da mistura são separados de acordo com o seu tempo de retenção [1,2]

A classificação dos métodos cromatográficos, de uma maneira geral, varia consoante a natureza da fase móvel. Quando a fase móvel é constituída por um líquido, denomina-se por cromatografia líquida (LC), dentro da LC, destacam-se a cromatografia iónica e as de elevada eficiência, nomeadamente o HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) e o UPLC (*Ultra-Performance Liquid Chromatography*). Já no caso de a fase móvel ser constituída por um gás, a separação dos compostos denomina-se por cromatografia gasosa (GC). Uma subclassificação pode ser feita de acordo com o estado da fase estacionária, ou seja, caso a fase estacionária seja um sólido, a técnica de GC é chamada de cromatografia gasosa-sólida (GSC), caso seja um líquido, a técnica é chamada de cromatografia gás-líquido (GLC) [1,3].

3.1.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é um método analítico que permite a separação de compostos voláteis ou semi-voláteis termicamente estáveis numa mistura, cuja identificação e consequente quantificação é possível com o auxílio de um detetor que se encontra acoplado ao cromatógrafo [3].

A separação na cromatografia gasosa, tal como nas restantes formas de cromatografia, tem por base a forma como os analitos se distribuem entre a fase móvel e a fase estacionária. A amostra no estado gasoso ou líquido, é introduzida no injetor, onde é aquecida até se vaporizar, sendo a sua eluição feita por um fluxo de um gás de arraste inerte, como por exemplo o hélio, que constitui a fase móvel e que assegura o transporte dos compostos da amostra através da coluna cromatográfica. Em cromatografia gasosa são, essencialmente, utilizados dois tipos de colunas, as de enchimento e as capilares, sendo estas últimas as mais utilizadas, uma vez que apresentam uma maior resolução, menor tempo de análise e maior sensibilidade [3,4].

Uma vez que a coluna cromatográfica contém no seu interior a chamada fase estacionária, a passagem forçada da amostra vaporizada através desta fase, vai promover a ocorrência de sucessivos estados de equilíbrio de partição dos diferentes solutos entre as duas fases. Assim, quando os solutos apresentam constantes de partição distintas e a fase estacionária evidencia dimensões adequadas, os compostos da mistura inicial vão ficar retidos pela fase estacionária, por períodos de tempo diferentes, levando à separação dos vários compostos presentes na mistura, dado que o tempo de retenção é específico para cada composto, em condições cromatográficas idênticas [3,5].

No final da separação, cada composto é identificado por um detetor. Dado que existem diferentes tipos de detetores, a seleção deste deve ter em conta o objetivo da análise ou do estudo que se pretende realizar. O detetor FID (ionização por chama) é possivelmente o detetor mais conhecido e utilizado em cromatografia gasosa, pelo facto de responder a praticamente todos os compostos orgânicos com uma sensibilidade favorável. O detetor gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de analito que sai da coluna, estabelecendo-se uma relação de interdependência, permitindo assim uma análise quantitativa, que é parte essencial de uma determinação cromatográfica, dado que nos revela quantos compostos estão presentes na mistura e em que proporções. Este sinal é registado em função do tempo de separação, desde o momento em que a

amostra foi introduzida no injetor até ao final da separação, cuja representação gráfica tem a designação de cromatograma [5].

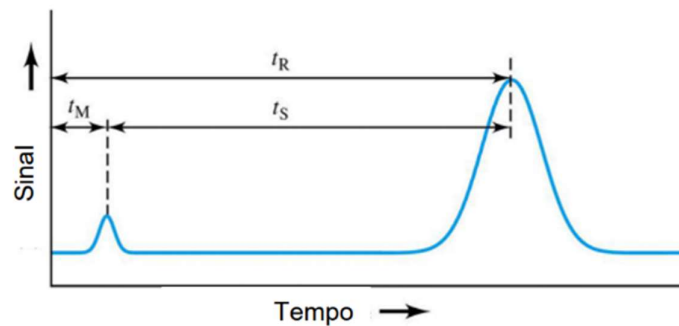


Figura 9 - Exemplo de um cromatograma (resposta do detetor em função do tempo de retenção) (adaptado de [4])

Os dados fornecidos por este cromatograma são depois processados, com recurso a ferramentas informáticas específicas para o efeito, contribuindo assim para a posterior identificação e quantificação dos diferentes compostos presentes na amostra.

Neste trabalho recorreu-se à técnica da cromatografia gasosa com deteção FID, para estudar a degradação do Diesel, quando este foi exposto a dois tipos de tratamentos diferentes, a um tratamento por ozono e a um tratamento por radiação UV. Para tal, utilizou-se a amostragem por *headspace*, um método de amostragem que se baseia na extração de componentes voláteis e semi-voláteis de uma amostra por ação do equilíbrio térmico, onde a amostra é colocada num frasco fechado (*vial*), a uma determinada temperatura, até os componentes voláteis ou semi-voláteis atingirem o equilíbrio de distribuição entre a amostra e o volume de gás disponível. Além do efeito térmico, existem outros fatores que contribuem para a distribuição dos analitos para o *headspace*, como por exemplo, a adição de sal à amostra inicial. O efeito salino permite que a solubilidade dos analitos hidrofóbicos na fase aquosa reduza, uma vez que a força iónica aumenta, promovendo o aumento da concentração destes compostos no *headspace* [6].

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Reagentes e Equipamentos

Para a realização deste trabalho utilizou-se como reagentes, o Diesel (Diesel Comercial) e o Bicarbonato de Sódio (Sigma Aldrich, S6014).

Durante o procedimento deste trabalho, o equipamento utilizado foi, Gerador de Ozono (A2Z OZONE), Lâmpada UV de 254 nm (lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 25 W S463RL, modelo UV S5Q-PA/2, VIQUA, Guelph, ON, Canadá), banho termostaticado com agitação (Julabo, SW22), Cromatógrafo gasoso (CHROZEN YOUNG IN Chromass 6700), acoplado com o Detetor de Ionização de Chama (FID), coluna Agilente Technologies CP-Sil 13 CB (25m; 0,32mm 1.20µm), software YL Clarity version 8.6.0.46 para aquisição e integração dos picos.

3.2.2 Método Cromatográfico de análise

Neste trabalho, o desenvolvimento do método de separação por cromatografia gasosa, teve por base alguns artigos [7–9] e diferentes métodos [10–12], com o auxílio de um simulador online de separação cromatográfica “Pro EZGC Chromatogram Modeler” [13]. Após otimização, as condições cromatográficas do método desenvolvido para a análise da degradação do Diesel por cromatografia gasosa, encontram-se apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições cromatográficas do método desenvolvido para análise da degradação do Diesel.

Condições cromatográficas	
Gás de arraste	He
<i>Make-up</i> gás	He
Gás do detetor	H ₂
Razão de <i>split</i>	1/1
Volume de injeção (<i>headspace</i>)	50 µl
Fluxo de gás na coluna	2,0 mL/min
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura inicial na coluna	60 °C
Taxa de temperatura	10 °C
Temperatura final na coluna	290 °C
Tempo de corrida	25 min
Temperatura do FID	350 °C

3.2.3 Procedimento Experimental

3.2.3.1 *Preparação das soluções*

Solução de Diesel

Para a preparação da solução de Diesel adicionou-se 10µl de Diesel a 1L de água desionizada e homogeneizou-se a solução.

Solução saturada de bicarbonato de sódio

Para a preparação da solução saturada de bicarbonato de sódio dissolveu-se uma certa quantidade de bicarbonato de sódio em 100mL de água desionizada, até que esta ficasse saturada.

3.2.3.2 *Tratamento das amostras*

Tratamento por Ozono

O volume total da solução de Diesel foi transferido para um gobelé de 1 L. Inicialmente, foram retirados 20 mL da solução para um frasco *vial*, onde foi adicionado 1 mL da solução saturada de bicarbonato de sódio, este foi posteriormente colocado num banho termostatzado com agitação, a uma temperatura de 32 °C, durante 30 minutos. Esta amostra inicial foi denominada por “0 min_O₃”.

De seguida, o gobelé com a restante solução de Diesel, foi exposta ao tratamento por ozono, para tal foi utilizado um gerador de ozono para produzir ozono a partir do ar que era borbulhado no fundo de um gobelé de 1 L, por meio de um difusor com um fluxo de massa de 47,5 mg/h e em fluxo volumétrico de 0,4 mL/min. O ensaio foi realizado a uma temperatura de 25 °C, em modo descontínuo num volume de amostra de 1,00 L, durante 30 minutos. A cada 10 minutos do tempo de exposição, foram retiradas e preparadas amostras de forma semelhante à amostra “0 min_O₃”.

Posteriormente, foi realizada a análise das amostras por cromatografia gasosa com deteção FID, seguindo as condições do método cromatográfico apresentadas na Tabela 7. Para a análise cromatográfica das amostras utilizou-se a amostragem por *headspace*, e uma vez que apenas a parte gasosa/volátil foi considerada para injeção, retirou-se com a seringa 50 µL da parte gasosa/volátil das amostras.

Tratamento por radiação UV

Foi preparada novamente uma solução de Diesel que foi transferida para um gobelé de 1 L. Foi também retirada uma amostra inicial, seguindo o mesmo procedimento do tratamento por ozono, que foi denominada por "0 min_UV".

De seguida, o gobelé com a restante solução de Diesel foi exposta ao tratamento por radiação UV, para tal foi utilizado um sistema de desinfecção de água, com uma lâmpada de UV de 254 nm (lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 25 W). A solução de Diesel foi exposta a este tratamento durante 30 minutos, na qual se foram retirando amostras a cada 10 minutos. Todas as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento que as amostras do tratamento por ozono e analisadas seguindo a mesma metodologia.

3.3 Resultados

Nesta secção faz-se a apresentação e discussão dos principais resultados obtidos a partir da análise cromatográfica para a degradação do Diesel presente na água, quando este foi exposto a um tratamento por ozono e ainda a um tratamento por radiação UV.

Inicialmente, antes de expor o Diesel aos tratamentos por ozono e radiação UV, foi realizada uma análise por GC-FID, da amostra *headspace* do Diesel puro, para conhecer com maior detalhe o cromatograma típico do Diesel, e para poder relacionar este com o cromatograma da solução de Diesel inicial, estes cromatogramas encontram-se apresentados na Figura 10.

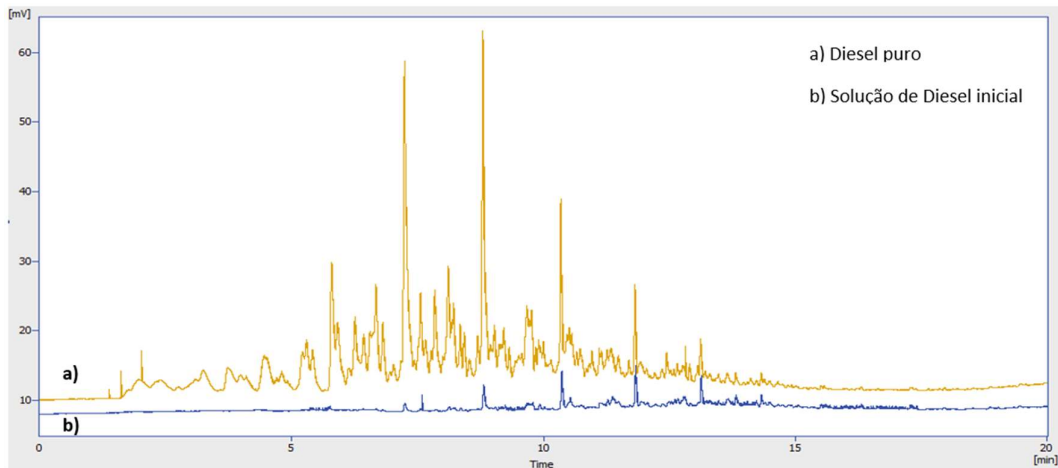


Figura 10 - Cromatogramas das amostras head-space do Diesel puro e da solução de Diesel inicial.

3.3.1 Tratamento por Ozono

De forma a verificar a capacidade da ozonização em degradar a solução de Diesel inicial, foram feitas duas repetições deste ensaio experimental, e os cromatogramas obtidos referentes às amostras retiradas durante o primeiro e o segundo ensaio encontram-se representados na Figura 11 e na Figura 12, respetivamente.

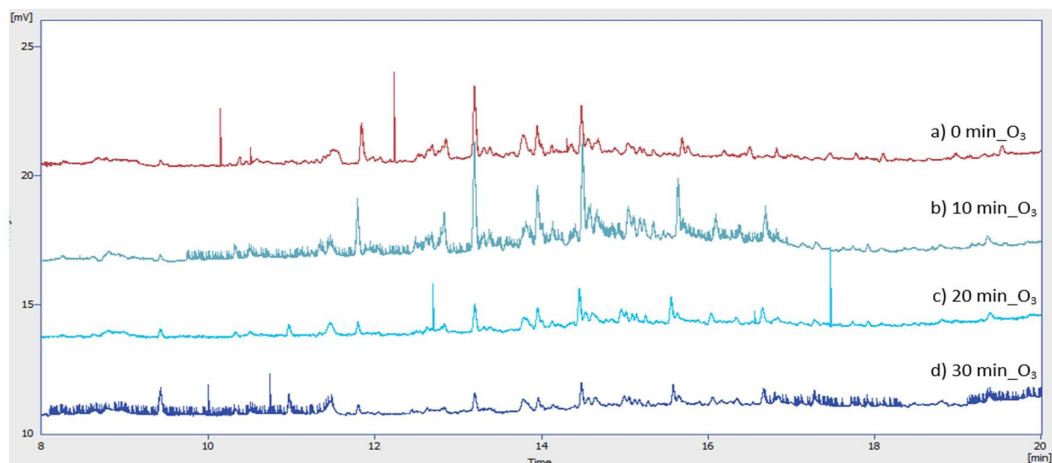


Figura 11 - Cromatogramas do 1º ensaio das amostras da solução de Diesel ao longo do tratamento por ozono.

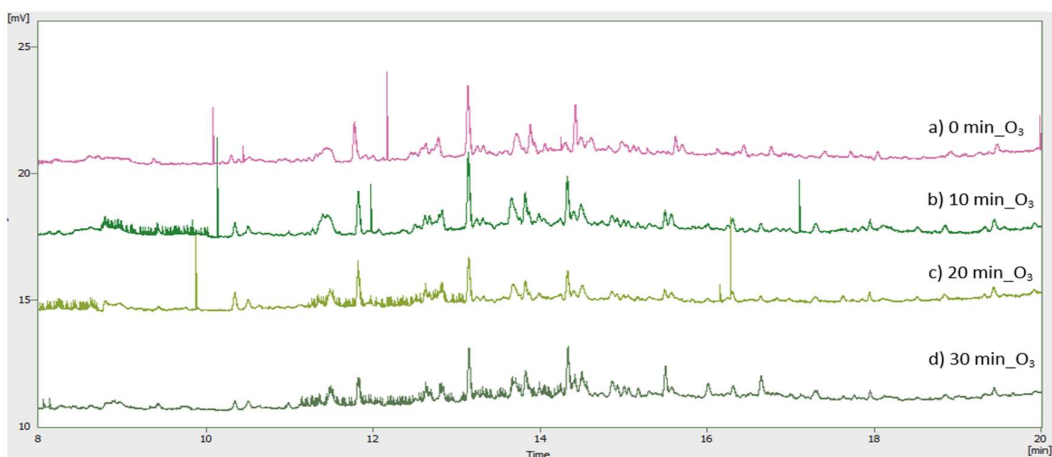


Figura 12 - Cromatogramas do 2º ensaio das amostras da solução de Diesel ao longo do tratamento por ozono.

Fazendo uma análise dos cromatogramas obtidos nos dois ensaios, pode-se notar uma diminuição geral dos picos cromatográficos ao longo do tempo de exposição da solução de Diesel ao tratamento por ozono, esta diminuição, apesar de ser um pouco mais notória no primeiro ensaio, leva a crer que houve uma ligeira degradação do Diesel, após os 30 minutos de tratamento, em ambos os ensaios.

De forma a fazer uma análise quantitativa da degradação da solução de Diesel, determinou-se os parâmetros cinéticos da degradação, a partir das áreas de 2 picos cromatográficos selecionados. Na Figura 13, é apresentado o cromatograma da solução de Diesel inicial, na qual se encontram destacados os 2 picos cromatográficos selecionados para o estudo quantitativo da degradação do Diesel.

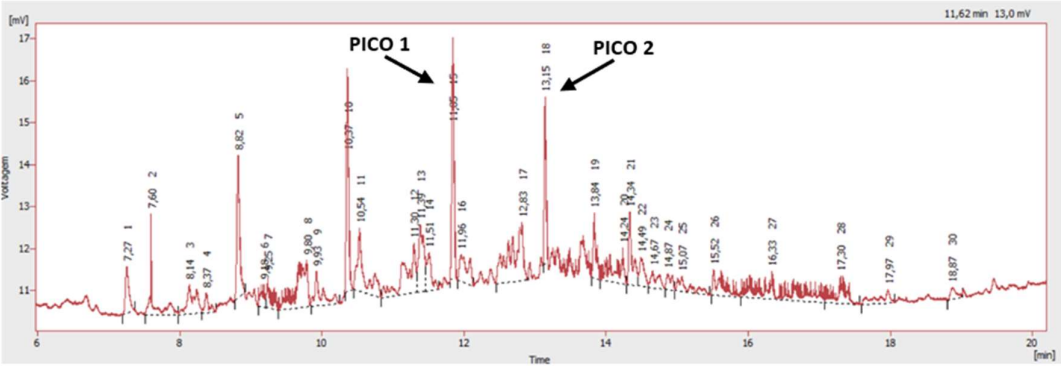


Figura 13 - Cromatograma da solução de Diesel inicial destacando os 2 picos cromatográficos selecionados para o estudo.

Para os picos cromatográficos selecionados, a percentagem de degradação (%DR) e a constante aparente de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ap}), foram calculadas usando as seguintes equações:

$$\%DR = 100 \times (\text{Área}_0 - \text{Área}_t) / \text{Área}_0$$

$$\ln (\text{Área}_t / \text{Área}_0) = - k_{ap} \ t$$

Onde Área_0 e Área_t são as áreas dos picos cromatográficos no tempo inicial e t de ozonização.

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos, a constante aparente de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ap}) e a percentagem de degradação (%DR) encontram-se resumidas na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos da degradação da solução de Diesel para os picos cromatográficos selecionados.

Picos cromatográficos	k_{ap} (min ⁻¹)	%DR	R ²
Pico 1	0,0812 ± 0,0187	90,50 ± 3,67	0,9445
Pico 2	0,0433 ± 0,0122	67,17 ± 8,69	0,9695

Após análise da Tabela 6 podemos inferir que tanto para o Pico 1 como para o Pico 2, verificou-se uma diminuição da área após os 30 minutos de exposição ao tratamento por ozono, sendo que no Pico 1 a percentagem de redução da área foi superior a 90%. Assim sendo, pode-se constatar que a ozonização poderá ter contribuído eficazmente para a degradação da solução de Diesel.

3.3.2 Tratamento por radiação UV

Neste trabalho pretendeu-se ainda avaliar se o tratamento por radiação UV teria também capacidade de degradar a solução de Diesel inicial, para tal foram igualmente realizadas duas repetições deste ensaio experimental, e os cromatogramas obtidos referentes às amostras retiradas durante o primeiro e o segundo ensaio encontram-se representados na Figura 14 e na Figura 15, respetivamente.

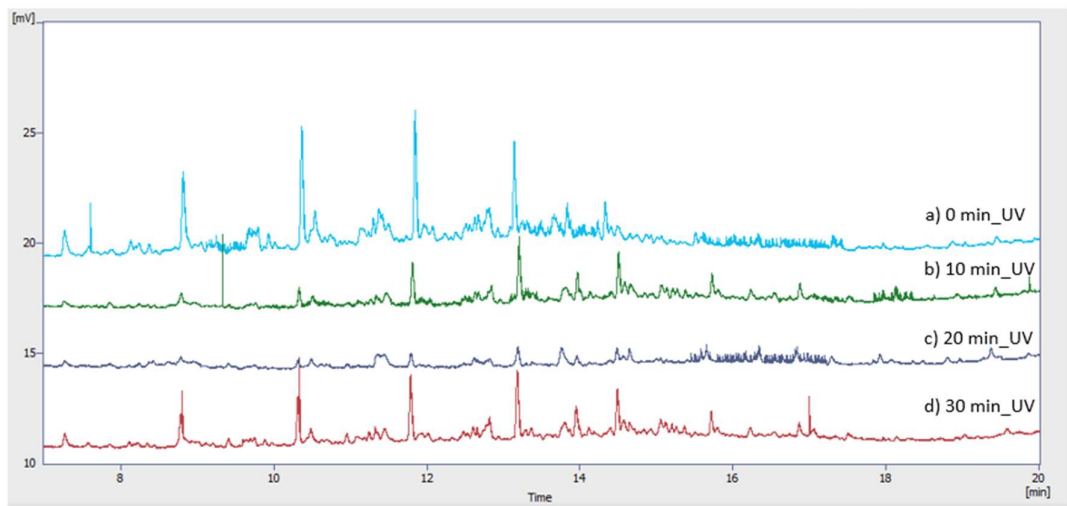


Figura 14 - Cromatogramas do 1º ensaio das amostras da solução de Diesel ao longo do tratamento por radiação UV.

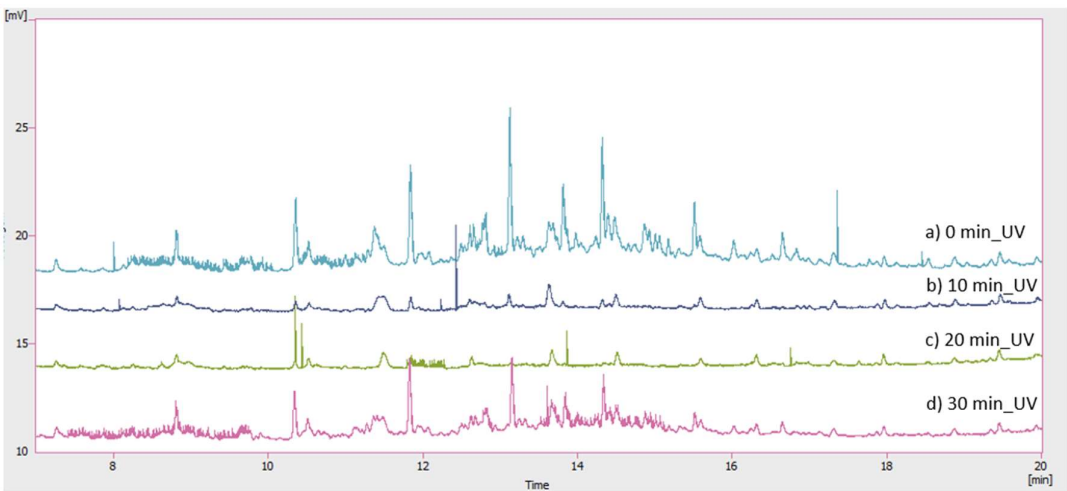


Figura 15 - Cromatogramas do 2º ensaio das amostras da solução de Diesel ao longo do tratamento por radiação UV.

Após a análise dos cromatogramas obtidos nos dois ensaios, pode-se constatar que, de um modo geral, verifica-se uma redução dos picos cromatográficos até aos 20 minutos de exposição da solução de Diesel à radiação UV, o que sugere que existe uma degradação da maior parte dos hidrocarbonetos do Diesel durante estes primeiros minutos de tratamento. Contudo, observa-se que nas amostras referentes aos 30 minutos de tratamento, a intensidade dos picos cromatográficos volta a aumentar, isto pode ser devido à energia da radiação UV que, por vezes, pode provocar o reagrupamento dos hidrocarbonetos degradados.

Assim, no caso da degradação da solução de Diesel pelo tratamento por radiação UV, não foram calculados os parâmetros cinéticos da degradação, visto que a intensidade dos picos cromatográficos voltou a aumentar no final do tratamento.

3.4 Conclusão

Com este trabalho foi possível observar uma degradação da solução de Diesel, com uma diminuição geral da intensidade dos picos cromatográficos, quando a solução foi exposta à ozonização durante os 30 minutos. Foram observadas percentagens de degradação na ordem dos 90% e 67% para o Pico 1 e o Pico 2, respetivamente, o que sugere que o ozono consegue degradar alguns dos hidrocarbonetos do Diesel.

Quando a solução de Diesel foi exposta à radiação UV, apesar da intensidade dos picos cromatográficos ter reduzido inicialmente, ao fim dos 30 minutos de exposição, a intensidade voltou a aumentar, o que nos sugere que este tratamento pode não ser o mais indicado para a degradação do Diesel.

Assim sendo, podemos concluir que o tratamento por ozono, comparativamente com o tratamento por radiação UV, demonstrou melhores resultados na degradação do Diesel, contudo são necessários mais estudos para comprovar a veracidade destes resultados.

3.5 Referências

1. Scott RPW. *PRINCIPLES AND PRACTICE OF CHROMATOGRAPHY*.; 2002. doi:10.1136/bmj.1.4611.901-a
2. Ismail B, Nielsen SS. Basic principles of chromatography. In: *Food Analysis*. Springer Science+Business Media; 2010:473. doi:10.1016/S0301-4770(08)60223-7
3. McNair HM, Miller JM. *Basic Gas Chromatography - Techniques in Analytical Chemistry*. Wiley-Interscience; 1997. doi:10.1002/9780470480106
4. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principles of Instrumental Analysis - Seventh Edition*. Vol 9.; 2007. doi:10.5111/bunkou.9.181
5. Guo X. *Advances in Gas Chromatography*. AvE4EvA; 2014. doi:10.5772/57016
6. Soria AC, García-Sarrió MJ, Sanz ML. Volatile sampling by headspace techniques. *TrAC Trends Anal Chem*. 2015;71:85-99. doi:10.1016/J.TRAC.2015.04.015
7. Cummins TM, Robbins GA, Henebry BJ, et al. A water extraction, static headspace sampling, gas chromatographic method to determine MTBE in heating oil and Diesel fuel. *Environ Sci Technol*. 2001;35(6):1202-1208. doi:10.1021/ES001355L
8. Harries ME, Wasserman SS, Berry JL, Jeerage KM. Characterization of a headspace sampling method with a five-component Diesel fuel surrogate. *Forensic Chem*. 2021;22:100301. doi:10.1016/J.FORC.2020.100301
9. In SL, Bae HS, Hee WR, Cho KS, Yong KC. Biocatalytic desulfurization of Diesel oil in an air-lift reactor with immobilized *Gordonia nitida* CYKS1 cells. *Biotechnol Prog*. 2005;21(3):781-785. doi:10.1021/BP0496171
10. US EPA Method 8015 (modified): GC Analysis of Diesel Range Organics (DRO) on SLB®-5ms (20 m x 0.18 mm I.D., 0.18 µm), Fast GC Analysis. Accessed August 5, 2022. <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/technical-documents/protocol/analytical-chemistry/gas-chromatography/us-epa-method-modified-gc-analysis-of-Diesel-range-organics-dro>
11. Beard K, Mccurry J. Gas Chromatographic Analysis of Diesel Fuel Dilution for In-Service Motor Oil Using ASTM Method D7593.
12. EPA US. Method 1663 Differentiation of Diesel and Crude Oil by GC/FID. *Revis B n-Hexane Extr Mater (HEM)*. Published online 2010:1-35.
13. Restek Pro EZGC Chromatogram Modeler. Accessed August 5, 2022. <https://ez.restek.com/proezgc/en>

Capítulo 4

Conclusão

4. Conclusão

Em suma, podemos assegurar que é de extrema importância o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes e sustentáveis para o tratamento de água, face ao rigor cada vez mais elevado dos quadros regulamentares das águas residuais, de modo a reduzir os impactes ambientais e permitir a reutilização da água.

Assim sendo, o objetivo principal proposto neste trabalho consistiu no desenvolvimento de materiais para otimização de POAs baseados em UV para o tratamento de águas. Este objetivo foi conseguido através da síntese de um CD dopado com titânio(IV) e revestido por PEG, a partir da L-cisteína e da etilenodiamina (TiP-CD), que demonstrou ser um catalisador eficaz nos POAs UV/H₂O₂ e UV/persulfato.

Quando o TiP-CD estava presente, verificou-se uma melhoria significativa na taxa de descoloração do corante antraquinona RBB-R e um aumento acentuado nas constantes aparentes de velocidade de pseudo-primeira ordem de descoloração deste corante, através dos sistemas de POAs UV/H₂O₂ e UV/persulfato. Estes resultados, podem promover a criação de novas estratégias mais eficientes e sustentáveis de POAs, a serem implementadas num futuro próximo, para a degradação de classes de corantes difíceis de degradar.

Relativamente ao segundo objetivo deste trabalho, foi possível notar a degradação do Diesel, após este ter sido exposto à ozonização durante 30 minutos, já a radiação UV não demonstrou ser a mais indicada para a sua degradação. Deste modo, comparativamente à radiação UV, a ozonização demonstrou melhores resultados para a degradação do Diesel. Contudo, no futuro, será necessário realizar mais estudos, a fim de demonstrar se esta metodologia conduz a resultados confiáveis.

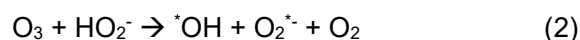
Anexo

Anexo: *Carbon Dot* dopado com Cobre(II) como catalisador para a degradação de corantes têxteis por ozono

Introdução

A manutenção da qualidade ambiental da água é um objetivo obrigatório para alcançar o desenvolvimento sustentável [1]. Os esgotos industriais são importantes fontes de contaminação da água, sendo a indústria têxtil um exemplo de atividade responsável por grande parte dessa poluição, particularmente com corantes [2]. Para eliminar os corantes e os subprodutos dos efluentes têxteis, geralmente são necessários processos de oxidação avançados (POAs) [3]. O ozono é um POA altamente versátil, que pode ser facilmente implementado nas instalações de tratamento de águas residuais pré-existent [4].

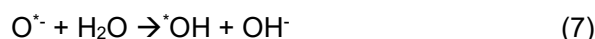
Ao borbulhar o gás de ozono na água, este é transferido para uma solução aquosa instável, com uma meia-vida curta que pode estar na faixa de segundos [5]. Na decomposição do ozono, a principal forma oxidante secundária é o radical hidroxilo ($^{\bullet}\text{OH}$). A decomposição do ozono inicia-se a partir da reação com iões hidróxidos, envolvendo as reações (1) a (3); dependendo do pH da solução aquosa, esta evolui de acordo com os diferentes mecanismos representados nas reações (4) a (8) [5].



pH $\leq$ 8



pH $>$ 8



O potencial de oxidação de uma solução de ozono e, consequentemente, a sua reatividade na degradação do corante, corresponde à soma da concentração de ozono e de radicais hidróxidos. A propagação da reação de decomposição do ozono em

cadeia, provoca uma rápida diminuição da concentração aquosa de ozono, que só pode ser interrompida por inibidores, tais como a matéria orgânica natural e os carbonatos [5]. O radical hidroxilo é o oxidante mais ativo nos processos de degradação dos corantes e consequentemente, com uma fonte contínua de ozono, a existência de fatores que desestabilizam o ozono, isto é, catalisadores, aumentam a eficiência de degradação do processo.

O ozono é um POA comum no tratamento de águas residuais têxteis [6,7]. O ozono pode degradar uma ampla gama de corantes têxteis, promovendo a sua descoloração e biodegradabilidade. De facto, o ozono e/ou o radical hidroxilo tendem a quebrar múltiplas ligações químicas que são responsáveis pela cor dos corantes [8]. Além disso, o ozono aumenta a biodegradabilidade das águas residuais têxteis ao quebrar as ligações químicas de compostos orgânicos refratários, originando fragmentos moleculares de baixo peso molecular e facilmente biodegradáveis [9]. Recentemente, catalisadores foram acoplados ao ozono (ozonização catalítica) para aumentar a eficiência do tratamento, tornando o ozono um POA pouco seletivo na remoção de poluentes em ambientes aquáticos [6].

Os nanomateriais têm sido acoplados ao ozono (ozonização catalítica) para eliminar ou reduzir o número de substâncias químicas envolvidas nestes tratamentos, aumentar os rendimentos de degradação dos poluentes e reduzir os impactos ambientais [10–13]. Tendo em consideração os recursos naturais, a sustentabilidade ambiental e questões de toxicidade, os nanomateriais à base de carbono estão a ser preferidos aos materiais metálicos/semi-metálicos nas aplicações do mundo real [14]. Entre estes nanomateriais à base de carbono, a versatilidade sintética dos *Carbon Dots* (CDs) [15–24] torna-os na escolha ideal a serem acoplados a um POA para o tratamento de águas residuais têxteis.

A síntese de um CD é concebida para se obter uma reatividade desejável. Neste trabalho, descreve-se a síntese de um CD para catalisar a decomposição do ozono, gerando espécies mais radicais, particularmente o radical hidroxilo, e melhorar a decomposição do corante ou a descoloração do efluente. Neste caso, a fundamentação para o desenho da síntese teve em consideração os três critérios seguintes:

- i. Para desestabilizar um oxidante como o ozono, promovendo a sua decomposição, é necessário um antioxidante, e a L-cisteína será utilizada como precursor de carbono. Além disso, observou-se que a atividade antioxidante está relacionada aos grupos funcionais –SH no CD [25];

- ii. Para aumentar a reatividade superficial do CD, a dopagem com iões metálicos de transição, que são ricos em eletrões, fornecerá um meio para as reatividades químicas emergentes [26]. Por exemplo, a dopagem do CD com cobre(II) pode aumentar a transferência de eletrões e a fotooxidação [27], este método já foi utilizado em diversas aplicações [26–29];
- iii. Para aumentar a solubilidade da água e revestir o CD com uma superfície macia, permitindo uma maior afinidade das moléculas de ozono e/ou corante, o polietilenoglicol (PEG) será utilizado como precursor de carbono (junto com a L-cisteína) e como agente passivante. De facto, o PEG sofre caramelização, levando à produção de nanopartículas PEGligadas [30]. Além disso, o PEG é um polímero altamente solúvel em água e tem a capacidade de aumentar o rendimento quântico do CD [31–33].

Neste trabalho, descreve-se a síntese de um nanomaterial à base de carbono dopado com cobre(II) (*Carbon Dot*, Cu-CD) para ser utilizado como um catalisador homogéneo na descoloração, por ozono, de corantes presentes nas águas residuais das indústrias têxteis: *Methyl Orange* (MO), *Orange II sodium salt* (O-II), *Reactive Black 5* (RB-5) e *Remazol Brilliant Blue R* (também conhecido como *Reactive Blue 19*) (RBB-R). No entanto, a preparação ótima do catalisador foi sujeita a uma análise preliminar de síntese exploratória, utilizando diferentes precursores antioxidantes de carbono (L-cisteína, citrato ou ácido ascórbico), três iões metálicos de transição (cobre(II), zinco(II) ou titânio(IV)) e ainda a análise da necessidade de PEG na formulação anterior. Após esta análise exploratória preliminar e utilizando as substâncias de melhor desempenho (L-cisteína, cobre(II) e PEG), foi implementado um desenho experimental *Plackett-Burman*, para se obter as condições ideais de síntese, ou seja, aquelas condições que dão origem a um nanomaterial (Cu-CD) com a maior taxa de descoloração dos corantes, por ozonização catalítica. Além disso, para fins de comparação, outro CD foi sintetizado sem PEG, ou seja, apenas com L-cisteína e cobre(II), e este foi denominado por CuCys-CD.

Tanto quanto sabemos, os CDs nunca foram concebidos como catalisadores homogéneos nos POAs baseados em ozono [7]. Pelo contrário, os CDs estão a ser utilizados como catalisadores heterogéneos para a fotodegradação de poluentes orgânicos [34–36].

Materiais e Métodos

Reagentes

Polietilenoglicol com peso molecular médio de 200 (PEG) (Sigma-Aldrich, Burlington, MA, EUA, P3015), nitrato de cobre (II) (Merck, Darmstadt, Alemanha, 0140630), L-cisteína (Sigma-Aldrich, W326305), citrato de amónio dibásico (Fluka Analytical, 09831), ácido ascórbico (Merck, F971227), nitrato de zinco (Merck, CC396733), isopropóxido de titânio(IV) (Aldrich Chemistry, 87560), álcool isopropílico (Merck, 1,09634) e cloreto de sódio (Fluka, S9888), reagentes de grau analítico, foram adquiridos da Sigma-Aldrich. As referências dos corantes foram: *Methyl Orange* (Fluka, 68250), *Orange II sodium salt* (Aldrich, 195235), *Reactive Black 5* (Sigma-Aldrich, 306452) e *Remazol Brilliant Blue R* (Sigma, R8001). As estruturas químicas dos corantes são mostradas na Figura A1.

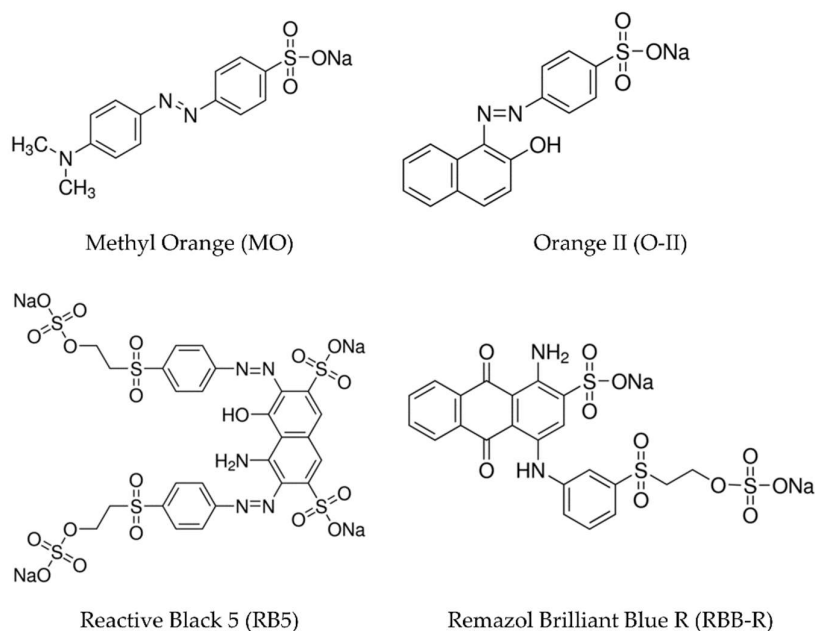


Figura A1 - Estruturas químicas dos quatro corantes utilizados neste trabalho. MO, O-II e RB5 pertencem à família de corantes azo, e RBB-R é um corante antraquinona.

Um efluente têxtil real típico foi obtido numa indústria têxtil de tinturaria e estampagem, localizada em Barcelos (Portugal), com as seguintes características: CQO, 339 ± 9 mg O_2 /L; turbidimetria, $57,7 \pm 0,3$ NTU; pH, $8,66 \pm 0,01$; condutividade, $4,61 \pm 0,01$ mS/cm; anião cloreto, 100 mg/L; carbonatos, >356 mg/L. Além disso, a análise de microscopia ótica do efluente têxtil bruto evidenciou a presença de um

número considerável de fibras têxteis, microplásticos e microrganismos (o efluente bruto é uma mistura de efluente industrial e de esgoto sanitário).

Síntese de CDs dopados com cobre(II) (Cu-CDs e CuCys-CDs)

Para a síntese do Cu-CD foi utilizado um processo hidrotérmico do tipo *one-pot bottom-up*. De forma a obter-se uma condição ótima de síntese do Cu-CD, com características catalíticas de ozonização mais elevadas, foi utilizado um desenho experimental de *Plackett-Burman* com duas experiências centrais (um total de 10 experiências). Os seguintes fatores experimentais foram otimizados: volume de PEG (1, 2 e 3 mL), massa de L-cisteína (0,1; 0,25 e 0,4 g em 15 mL de água), volume da solução de cobre(II) (0,50; 0,75 e 1,0 mL de uma solução de nitrato de cobre(II) preparada a partir da dissolução de 1,00 g de nitrato de cobre(II) num 1 mL de água), temperatura de reação (180, 190 e 200°C) e tempo de reação (5,0; 7,5 e 10 h). A solução resultante foi colocada num reator de pressão Parr Series 4700 e tratada hidrotermicamente por um determinado intervalo de tempo, à temperatura requerida na experiência. No final da reação, o resíduo sólido foi separado por centrifugação e o sobrenadante foi dialisado (Spectra-Por Float-A-LyzerG2, Rancho Dominguez, CA, USA; 100–500 Daltons) durante 24 horas, seguido de liofilização.

As condições ótimas (aquelas que originaram o melhor catalisador no POA baseado em ozono) para a síntese do Cu-CD foram: volume de PEG, 3 mL; massa de L-cisteína, 0,1 g em 15 mL de água; volume da solução de cobre(II), 0,50 mL de uma solução de cobre(II) preparada a partir da diluição de 1,00 g de nitrato de cobre(II) num 1 mL de água; temperatura de reação, 180°C; e tempo de reação, 5,0 h. Outra amostra de CD, denominada CuCys-CD, foi sintetizada usando um procedimento semelhante, mas sem PEG.

Processo de oxidação avançado baseado em ozono

Foi utilizado um gerador de ozono (A2Z OZONE) para produzir ozono a partir do ar que era borbulhado no fundo de um gobelé de 1 L, por meio de um difusor com um fluxo de massa de 47,5 mg/h e em fluxo volumétrico de 0,4 mL/min (titulado com iodeto de potássio e uma solução padrão de tiosulfato de sódio) [37]. Todas as experiências foram realizadas a pH = 7,0 e a uma temperatura de 25 °C, em modo descontínuo num volume de amostra de 1,00 L. O pH da solução aquosa foi ajustado para 7,0 a partir de soluções diluídas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. No final de todas as

experiências, o pH das soluções tratadas foi medido, onde se verificou que este reduziu para cerca de 5.

A concentração inicial das soluções aquosas dos corantes foi: MO = $2,06 \times 10^{-5}$ mol/L (6,74 mg/L), O-II = $1,84 \times 10^{-5}$ mol/L (6,45 mg/L), RB-5 = $6,75 \times 10^{-6}$ mol/L (6,69 mg/L) e RBB-R = $1,75 \times 10^{-4}$ mol/L (110 mg/L). Para a análise do efeito do cloreto de sódio na degradação, foram dissolvidos 50 g de NaCl na solução corante (50 g NaCl/L). Para a análise do efeito do Cu-CD, foram utilizados 0,500 mL da solução dialisada.

Nas experiências concebidas para confirmar se o radical hidroxilo estava envolvido no mecanismo de catálise, 0,800 mL de álcool isopropílico, um sequestrante deste radical, foram adicionados à solução de 1,00 L do corante MO, antes da ozonização.

Equipamento

A morfologia e a composição química dos materiais foram obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (Quanta 200 da FEI Company, Hillsboro, OR, EUA) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS). A análise da fluorescência foi medida numa célula de quartzo de fluorescência de 10 mm utilizando um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon FluoroMax (Piscataway, NJ, EUA) com fendas de 5 nm de largura. A análise de AFM foi realizada utilizando um multimodo/nanoscópio IVA de metrologia Veeco (Plainview, NY, EUA) em modo *tapping* com uma sonda de silício Bruker (Billerica, MD, EUA) (modelo TESP-SS; frequência ressonante, 320 kHz; constante de força nominal, 42 N/m; raio estimado da ponta, 2 nm). O potencial Zeta foi medido utilizando um analisador de partículas Anton Paar LitesizerTM 500 (Graz, Áustria) e uma cuvette de polycarbonato ómega (Ref. 155765) (Graz, Áustria). O estado químico dos elementos foi determinado por análise de espectroscopia de fotoeletrões de raios X (XPS) utilizando um instrumento Kratos AXIS Ultra HAS (Kyoto, Japão). A análise foi realizada com uma fonte de raios X monocromática Al K α (1486,7 eV), e os dados foram processados com o software CasaXPS (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido). Os espectros de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) foram medidos com um Perkin-Elmer (Waltham, MA, EUA, EUA) Spectrum Two, utilizando um acessório de amostragem ATR. Foram recolhidos padrões de difração de raios X (XRD) utilizando um difratómetro de raios X de alta resolução (Rigaku SmartLab; fonte de raios X: cobre (Cu); ânodo rotativo de 9 kW; método de focalização Bragg-Brentano; filtro K-Beta; detetor: Detetor de tira de silicone D/teX Ultra 250; modo 1D).

A água residual têxtil foi analisada utilizando os seguintes equipamentos, CQO: Hanna Instruments (Woonsocket, Rhode Island, Estados Unidos) conjunto reagente HI94754B-25, reator HI 839800 CQO e fotómetro multiparamétrico HI83214 para aplicação em tratamento de águas residuais; turbidimetria: Hanna Instruments HI83200 fotómetro multiparamétrico (Woonsocket, RI, EUA); pH: marca Fisher Accumet AB150 (Singapura); condutividade: Medidor de condutividade Crison GLP 31 (Barcelona, Espanha); anião cloreto: Quantofix, Macherey-Nagel Ref. 91921 (Duren, Alemanha); carbonatos: Quantofix, Macherey-Nagel Ref. 91323 (Duren, Alemanha).

Análise de dados

A monitorização da absorvância das soluções aquosas dos corantes em função do tempo de ozonização, foi realizada utilizando um espectrofotómetro UV-Vis (VWR, espectrofotómetro UV-3100PC) na absorvância máxima do corante: MO - 462 nm; O-II - 485 nm; RB-5 - 598 nm; RBB-R - 596 nm. A percentagem de remoção de corante (%DR), a constante aparente de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ap} sem catalisador e k_{ap}^c com catalisador) e o aumento percentual da constante de velocidade quando o catalisador está presente (%Inc) foram calculados utilizando as Equações (9) - (11), respetivamente (observou-se uma relação linear entre a absorvância e a concentração aquosa dos corantes):

$$\%DR = 100 \times (Abs_0 - Abs_t) / Abs_0 \quad (9)$$

$$\ln(Abs_t / Abs_0) = -k_{ap} t \quad (10)$$

$$\%Inc = 100 \times (k_{ap}^c - k_{ap}) / k_{ap} \quad (11)$$

onde Abs_0 e Abs_t são as absorvâncias da solução aquosa do corante no tempo inicial e t de ozonização.

A formulação do desenho experimental e a análise dos resultados (a constante aparente de velocidade da degradação do MO na presença do Cu-CD sintetizado) foram realizadas com Unscramble Design v9.6 (CAMO Software AS, Oslo, Noruega). O rendimento quântico de fluorescência (QY) foi calculado através da comparação das intensidades de luminescência integradas e os valores de absorvância do Cu-CD com sulfato de quinina ($QY_{QS} = 0,54$) usando a Equação (12):

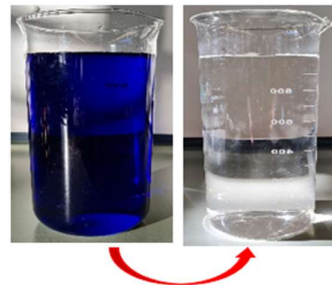
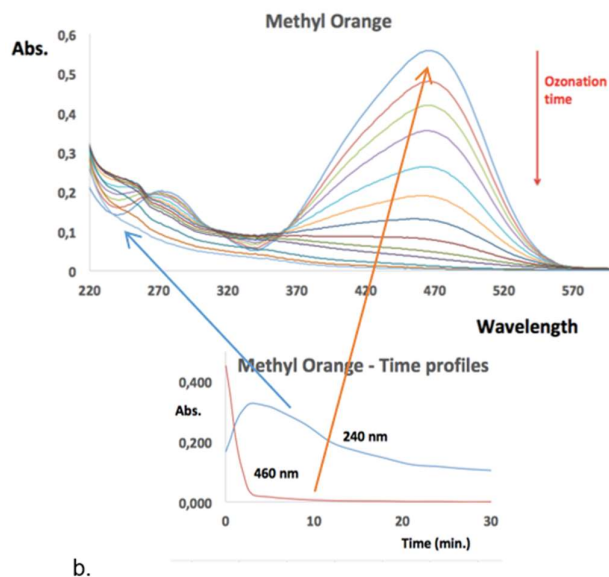
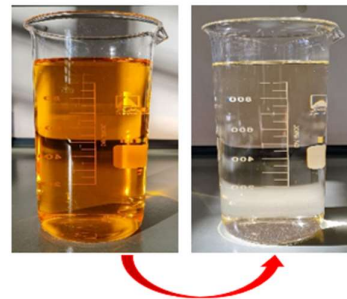
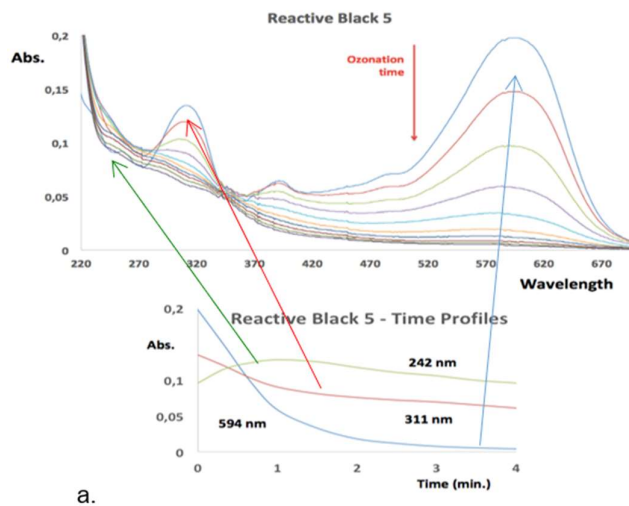
$$QY = QY_{QS} \times (Grad_{Cu-CD} / Grad_{QS}) \times (\eta^2 / \eta_{QS}^2) \quad (12)$$

onde Grad é o gradiente de intensidade da fluorescência integrada versus absorvância e η é o índice de refração [38].

Resultados

POA baseado em ozono para os Corantes

A aplicação do POA baseado em ozono nas soluções aquosas dos corantes, resultou numa redução quase completa da cor Figura A2. A análise dos espectros em função do tempo de reação evidencia que, na zona do visível dos espectros, a absorvância (descoloração) diminui, contudo na zona da radiação UV dos espectros, outras bandas aparecem em função do tempo de ozonização, no entanto estas acabam por desaparecer ao fim de algum tempo, evidenciando que a degradação é constituída por um mecanismo de degradação que envolve várias etapas, sendo a primeira etapa correspondente à descoloração.



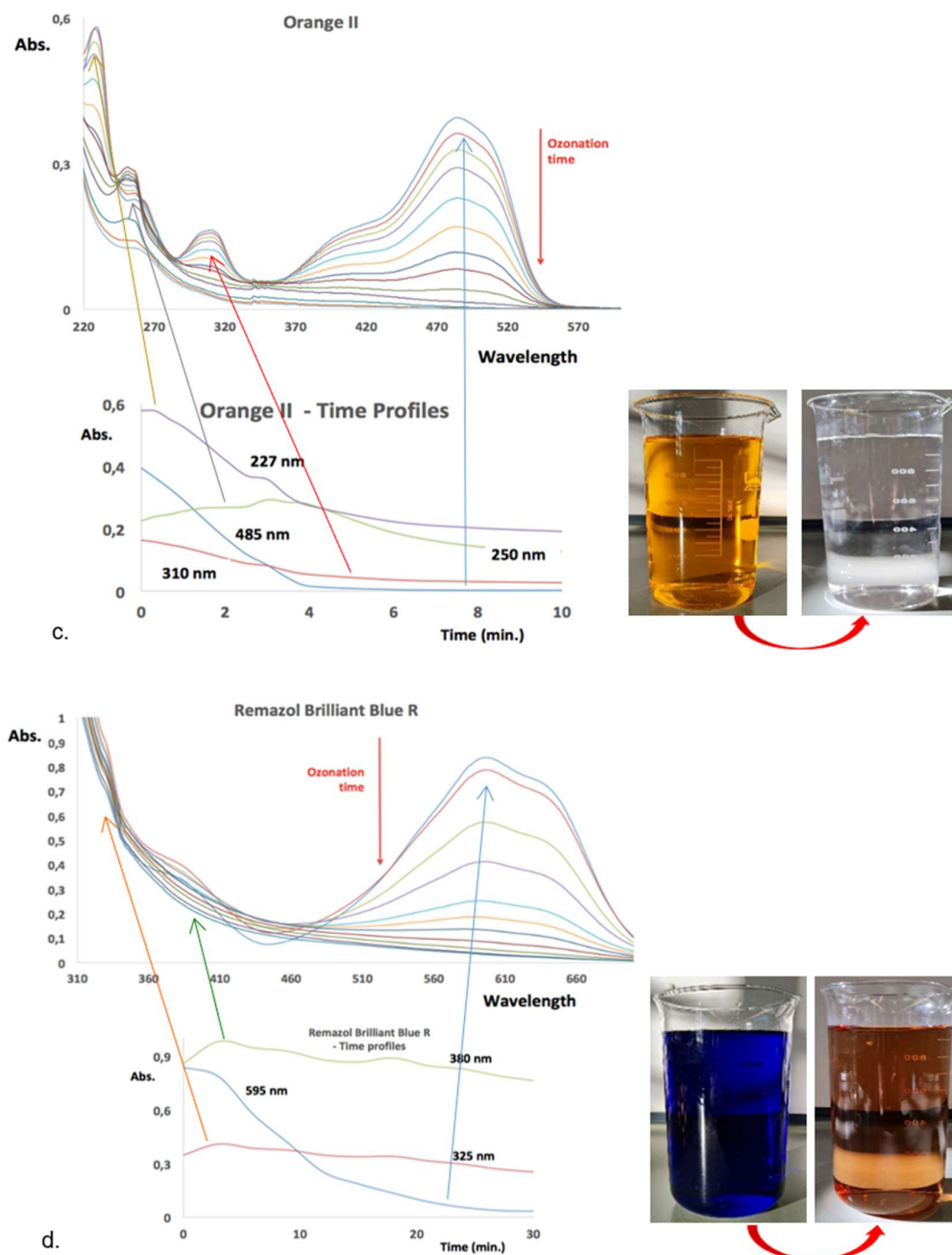


Figura A2 - Espectros dos corantes em função do tempo de reação: (a) *Methyl Orange*; (b) *Reactive Black 5*; (c) *Orange II*; e (d) *Remazol Brilliant Blue R*.

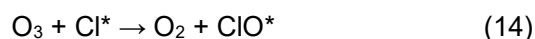
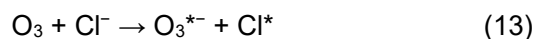
A Tabela A1 apresenta os parâmetros cinéticos de descoloração resultantes da ozonização das soluções aquosas dos corantes. Uma vez que os processos de tingimento têxtil envolvem altas concentrações de sais, principalmente cloreto de sódio, a degradação do ozono foi estudada também na presença de NaCl (50 g/L), e os resultados são mostrados na Tabela A1.

Tabela A1 - Constante aparente de velocidade e percentagem de remoção do corante após POA de ozonização sem e com 50 g NaCl/L (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). Entre parênteses é mostrado o tempo de reação necessário para atingir a percentagem de remoção do corante. O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$.

Corante	k_{ap} (min ⁻¹)	%DR
MO	0,210 ± 0,013	99,4 ± 0,3 (30 min)
MO + NaCl	0,631 ± 0,046	99,4 ± 0,1 (10 min)
O-II	0,133 ± 0,021	97,9 ± 0,7 (30 min)
O-II + NaCl	0,642 ± 0,034	99,0 ± 0,4 (10 min)
RB-5	0,177 ± 0,031	98,4 ± 0,5 (30 min)
RB-5 + NaCl	1,013 ± 0,010	98,1 ± 0,1 (4 min)
RBB-R	0,086 ± 0,009	91,4 ± 0,9 (30 min)
RBB-R + NaCl	0,123 ± 0,003	96,7 ± 0,5 (30 min)

A análise da Tabela A1 evidencia que as constantes aparentes de velocidade, em soluções aquosas do corante puro, estão na faixa dos 0,1 min⁻¹, o que permite uma descoloração superior a 90% em menos de 30 min. Para o MO, o k_{ap} obtido foi de 0,210 min⁻¹, valor este que é superior aos valores relatados na literatura. Por exemplo, para uma concentração de MO de 500 mg/L em água destilada (pH = 9, fluxo de massa de ozono = 109 mg/h) o k_{ap} foi de 0,044 min⁻¹ (a 20 °C) e 0,039 min⁻¹ (a 30°C) [39].

Quando o NaCl está presente, observa-se um aumento acentuado na constante aparente de velocidade. Este aumento pode ser devido à geração de outros radicais resultantes da reação do ozono e do cloreto [40], que contribuem para a degradação das estruturas do corante. Quando o cloreto está presente na solução aquosa e o ozono é adicionado, é gerado um novo POA que é eficiente na degradação do corante. A reação química que inicia a reação em cadeia é expressa da seguinte forma [40,41]:



Estes radicais terão um papel ativo na degradação do corante ou, indiretamente, através do aumento da concentração do radical hidroxilo.

Análise Preliminar do Desempenho Catalítico do Cu-CD

Foi utilizado um desenho preliminar de síntese exploratória para se obter o catalisador de maior potencial, a partir de um conjunto básico de reagentes. As três questões a que este desenho preliminar respondeu foram: (i) qual o precursor de carbono que deve ser usado (L-cisteína, citrato ou ácido ascórbico); (ii) a necessidade de PEG na formulação; (iii) a necessidade de um catião metálico e qual o melhor a ser usado (cobre(II), zinco(II) ou titânio(IV)). Os nanocompósitos obtidos a partir destas combinações de reagentes foram utilizados como catalisadores na decomposição do MO pelo ozono, e as constantes aparentes de velocidade correspondentes foram comparadas com aquelas sem catálise, conforme apresentado na secção anterior.

Esta análise exploratória mostrou que sem o PEG, não se observa qualquer catálise e que um aumento significativo na constante aparente de velocidade foi observada quando cobre(II) e L-cisteína foram utilizados. A fim de se definir um conjunto inicial ótimo para os fatores experimentais, para se obter um nanocompósito que apresente propriedades catalíticas mais elevadas, foi utilizado um desenho experimental de *Plackett-Burman* com duas experiências centrais (um total de 10 experiências).

Os resultados da ANOVA evidenciam que nenhum dos fatores é estatisticamente significativo. No entanto, o PEG e o tempo de reação demonstram algum efeito, ou seja, o erro padrão correspondente é inferior ao coeficiente (Tabela A2), e a superfície de resposta correspondente (Figura A3) mostra que um volume mais elevado de PEG e um tempo de reação menor, resultam num Cu-CD com atividade catalítica maior.

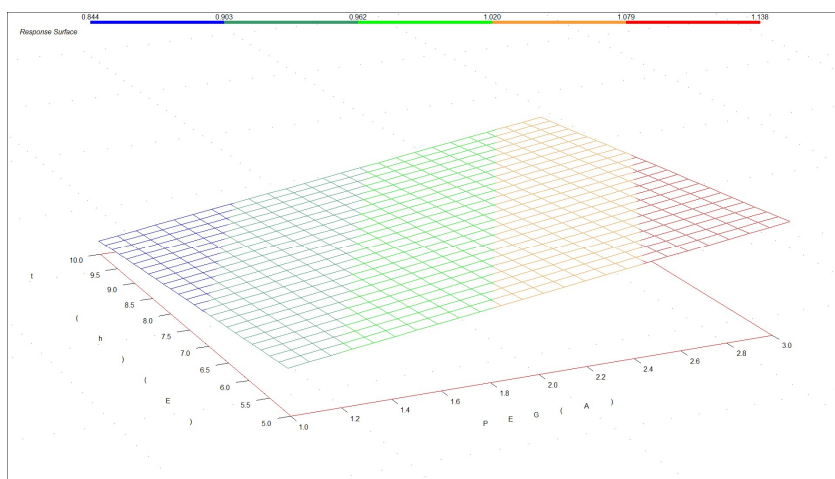


Figura A3 - Superfície de resposta da k em função dos fatores: volume de PEG (mL) e tempo (horas).

Tabela A2 - ANOVA dos resultados do desenho experimental Plackett-Burman [correlação múltipla: 0,755 (cal); R-Squared: 0,579 (cal); Uncentered B0-coefficient: 1,702].

	SS	DF	MS	F-ratio	p-value	B-coeff.	STDerr
Summary							
Model	0.119	5	0.02388	1.062	0.4903		
Error	0.08990	4	0.02247				
Adjusted Total	0.209	9	0.02325				
Variable							
Intercept	9.822	1	9.822	437.042	0.0000	0.991	0.04741
PEG (A)	0.07685	1	0.07685	3.419	0.1381	0.009801	0.05300
Cysteine (B)	0.004045	1	0.004045	0.180	0.6932	-0.150	0.353
Copper (C)	0.01127	1	0.01127	0.502	0.5179	-0.150	0.212
T (°C) (D)	0.008263	1	0.008263	0.368	0.5770	-0.00321	0.00530
t (h) (E)	0.0189	1	0.0189	0.844	0.4103	-0.01947	0.02120
Lack of Fit							
Lack of Fit	0.08872	3	0.02957	25.145	0.1453		
Pure Error	0.001176	1	0.001176				
Total Error	0.08990	4	0.02247				

Caracterização do Cu-CD

A liofilização da solução aquosa homogénea deu origem a um material gelatinoso. Este material, altamente solúvel em água, resultou da caramelização do PEG e, de acordo com os resultados da análise exploratória preliminar, este é crucial para o desempenho catalítico da descoloração do Cu-CD.

A Figura A4-a, b mostra as imagens SEM das nanopartículas do Cu-CD. A análise destas imagens mostra que o material é altamente aglomerado em estruturas esféricas. Estas estruturas são altamente heterogéneas e compostas por estruturas esféricas idênticas de menor dimensão. A análise EDS confirma que o nanomaterial está dopado pelo cobre, assim como a presença de S, C e O dos precursores orgânicos (Figura A4-c). A intensidade relativamente baixa dos picos referentes ao carbono e ao oxigénio, deve-se ao facto do EDS apresentar uma sensibilidade relativamente baixa para os elementos mais leves, e ainda ao efeito da escala da imagem, isto é, devido à existência de elementos mais pesados numa quantidade bastante mais elevada, como o enxofre, comparativamente aos outros elementos. Estes resultados confirmam que a composição superficial projetada do Cu-CD foi obtida, ou seja, os iões de cobre(II) e as funcionalidades tiol constituem os sítios reativos da superfície.

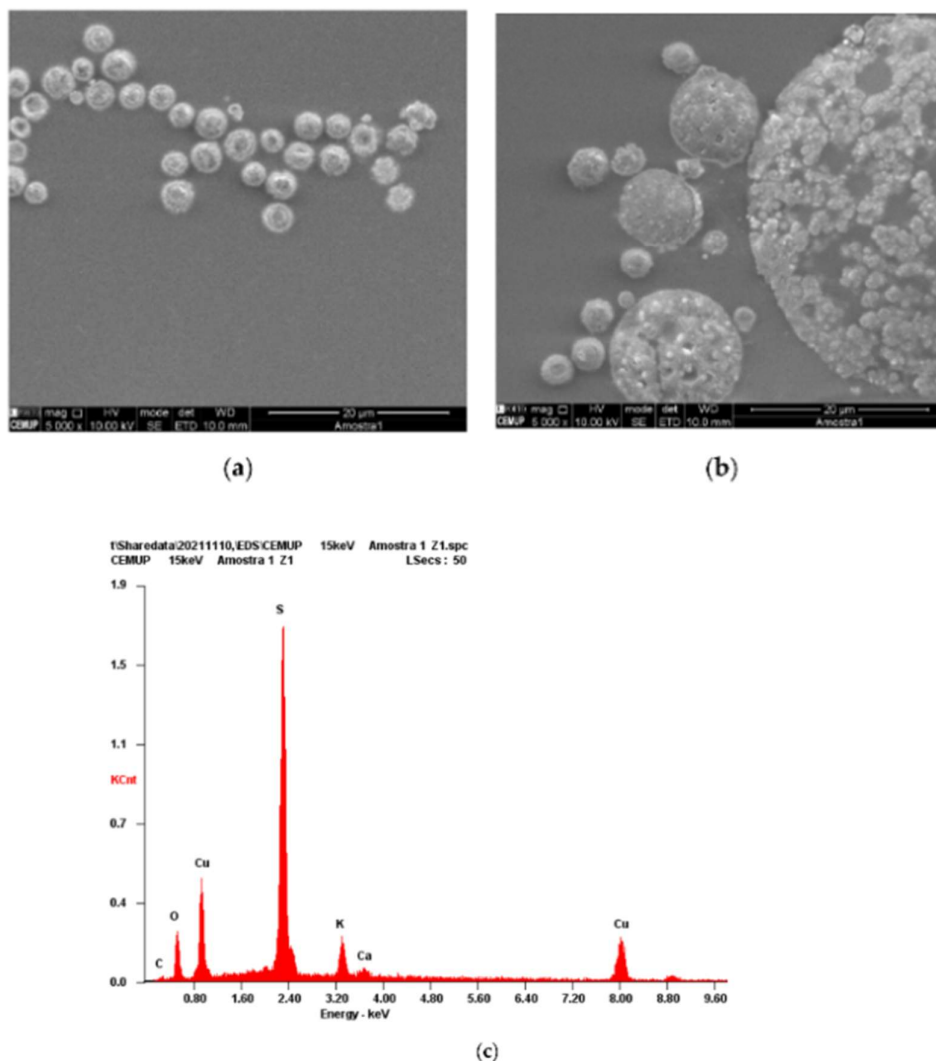


Figura A4 - (a, b) imagens SEM de Cu-CD e (c) o EDX correspondente.

A Figura A5-a mostra as imagens AFM do Cu-CD. A análise dos resultados do AFM revela que o Cu-CD tem um tamanho médio de $4,0 \pm 1,5$ nm, o que está de acordo com o tamanho de outros CDs baseados em cobre(II) de morfologia esférica uniforme de 4,84 nm [29]. Em solução aquosa, o nanomaterial torna-se altamente aglomerado e hidratado, como mostram os resultados do DLS na Figura A5-b, com um tamanho hidrodinâmico médio de cerca de 390 nm. Este resultado está de acordo com a existência de um revestimento caramelizado altamente hidratado no Cu-CD, que promove a associação ou a aglomeração de nanopartículas individuais. A Figura A5-c mostra que o potencial zeta médio é -3,7 mV, com uma distribuição de carga que varia

desde nanopartículas levemente carregadas positivamente até nanopartículas com carga ligeiramente negativa.

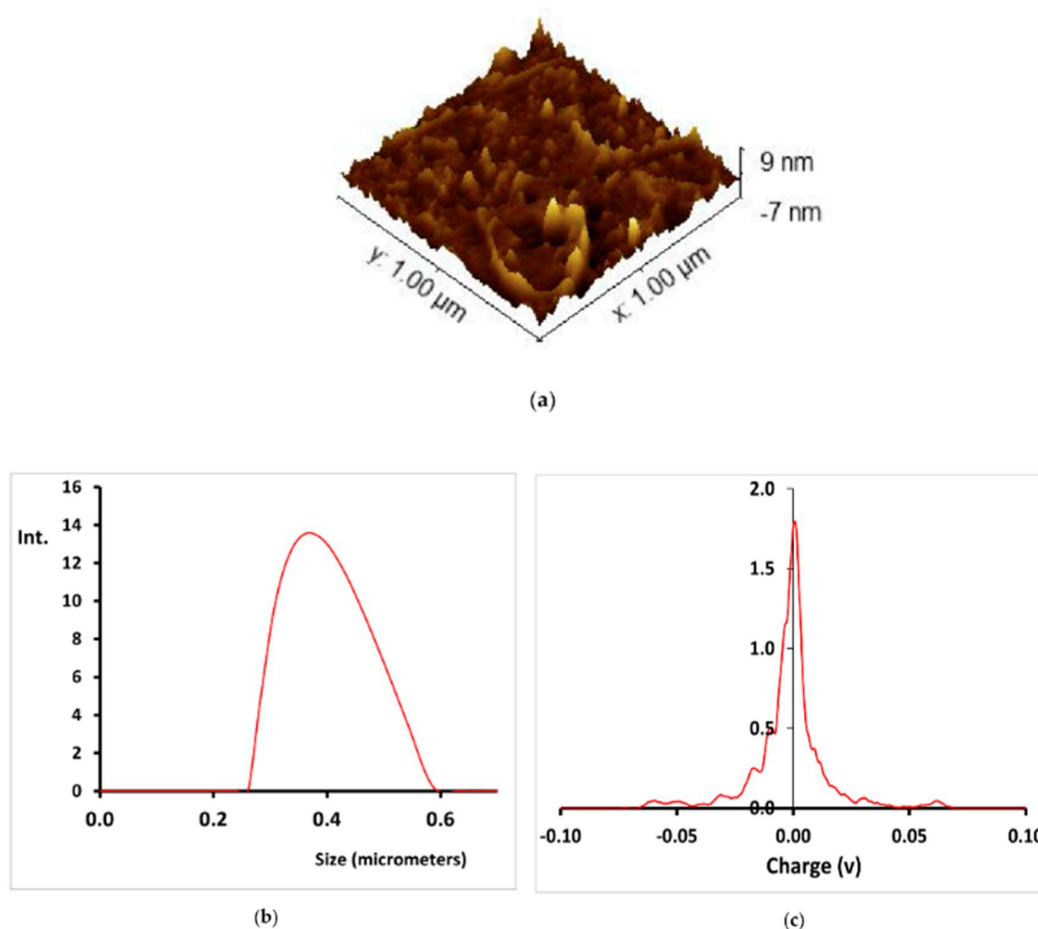


Figura A5 - (a) imagem AFM, (b) espectros DLS e (c) potencial Zeta do Cu-CD.

O espectro infravermelho do Cu-CD, ilustrado na Figura A6-a, é semelhante ao espectro do CuCys-CD (Figura A6-b), com mais algumas bandas devido ao revestimento do PEG nas nanopartículas. Além das bandas devidas ao PEG, os espectros de infravermelhos de ambas as amostras são constituídos pelas seguintes bandas principais [42,43]: C–O estiramento a 1064 cm^{-1} , C=C estiramento a 1643 cm^{-1} , C–H estiramento a 3142 cm^{-1} e O–H estiramento a 3378 cm^{-1} . As principais bandas referentes ao PEG são [43]: C–O, C–C estiramento e CH_2 rocking a 845 cm^{-1} ; CH_2 rocking e CH_2 twisting a 940 cm^{-1} ; C–O, C–C estiramento e CH_2 rocking a 1066 cm^{-1} ; C–O e C–C estiramento a 1106 cm^{-1} ; C–O estiramento e CH_2 rocking a 1145 cm^{-1} ; CH_2 twisting a 1254 cm^{-1} ; CH_2 wagging a 1352 cm^{-1} ; CH_2 scissoring a 1461 cm^{-1} ; C–H estiramento a 2874 cm^{-1} ; e O–H estiramento a 3441 cm^{-1} .

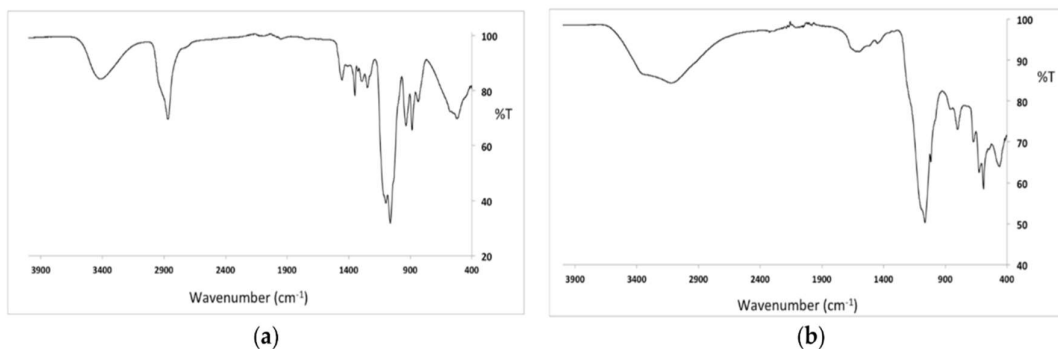


Figura A6 - Espectro FTIR do Cu-CD (a) e do CuCys-CD (b).

A Figura A7 mostra os espectros UV-Vis (Figura A7-a) e a emissão da fluorescência no máximo de excitação (350 nm) (Figura A7-b). O espectro UV-Vis (Figura A7-a) corresponde a um CD típico, com uma forte absorção na região UV, que se vai dirigindo para a região do visível [22]. Embora não seja claro, existe uma ligeira banda no espectro UV-Vis a cerca de 350 nm (o máximo de excitação da fluorescência), que pode ser atribuída às transições eletrónicas das ligações C–O ou C=O para orbitais π^* [19]. O espectro de emissão da fluorescência tem duas bandas sobrepostas com máximos a 454 e 477 nm, que são responsáveis por uma emissão azul típica de um CD [16,17,19].

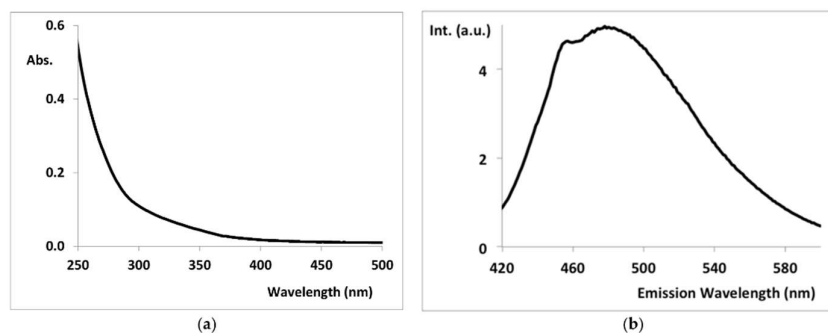


Figura A7 - (a) UV-Vis e (b) espectros de emissão da fluorescência (ex. 350 nm) do Cu-CD.

Embora o objetivo não fosse sintetizar um CD com um rendimento quântico (QY) elevado, mas sim com capacidade catalítica de ozonização, o QY do Cu-CD sintetizado foi bastante alto, nomeadamente: Cu-CD bruto, 31%; Cu-CD liofilizado (solução com concentração de 0,20 mg/L), 21%. Este valor relativamente elevado confirma que se trata de um nanomaterial fluorescente, o CD, ficou revestido com PEG durante a síntese hidrotérmica *one-pot button-up*, resultando em valores QY relativamente elevados [31–33].

Caracterização do CuCys-CD

Tendo em consideração que o Cu-CD, obtido após a liofilização, apresentou-se como um material gelatinoso, não foi possível realizar a sua caracterização, nomeadamente a análise de XPS e XRD. Por esta razão, foi preparado um novo CD, utilizando a mesma metodologia da síntese do Cu-CD, mas sem PEG, obtendo-se assim uma amostra em pó, denominada de CuCys-CD. Como discutido acima, os CuCys-CDs não têm capacidade de catálise no que diz respeito ao POA baseados em ozono, contudo a análise deste irá elucidar, indiretamente, mais características do Cu-CD.

O potencial Zeta do CuCys-CD (Figura A8) mostra que o potencial zeta médio é de 6,7 mV, com a maior parte da distribuição de carga no lado carregado positivamente. Este resultado mostra que o revestimento de CuCys-CD com PEG, resultando no Cu-CD, neutralizou a carga positiva das nanopartículas.

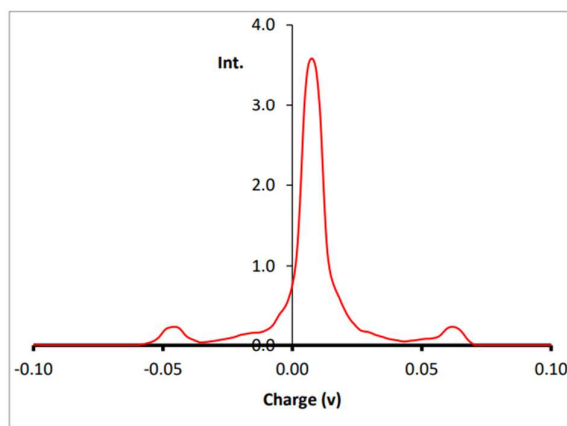


Figura A8 - Potencial Zeta do CuCys-CD.

A Figura A9 mostra o gráfico obtido a partir da análise XPS da amostra do CuCys-CD. Como esperado, o XPS evidencia que a análise elementar da superfície do nanomaterial é constituída pelos elementos: carbono, oxigénio, enxofre e cobre. A energia de ligação da banda principal do carbono (C1s) é de 283 eV, com um pico a 284 eV e um pico menor a 287 eV (Figura A10-a). O pico a 284 eV pode ser atribuído à estrutura gráfica (sp^2), e o pico a 287 eV, pode ser atribuído às ligações do carbono ao oxigénio nas estruturas C-O-C [44]. A energia de ligação do oxigénio (O1s) é a 530 eV (Figura A10-b). Este pico pode ser devido a óxidos metálicos e ao C-O orgânico [44]. A energia de ligação do enxofre (S2p) é a 167 eV, com um pico a 168 eV (Figura A10-c) [44]. Estes picos podem ser atribuídos ao $Na_2(SO_3)_2$ ou a sulfatos metálicos [44]. A energia de ligação da banda principal do cobre (Cu2p) é a 933 eV, podendo

corresponder ao cobre metálico, cobre(I) e/ou cobre(II) (Figura A10-d). No entanto, a análise das características do satélite (picos a 941, 953 e 961 eV) fornece mais informações sobre o estado de oxidação do cobre no nanomaterial, e o estado de oxidação inequívoco do cobre é (II) (Figura A10-d) [44].

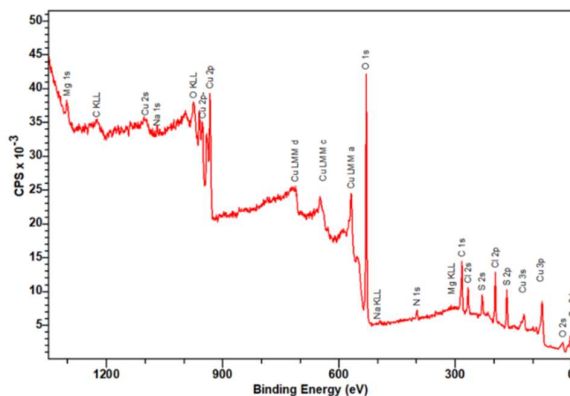


Figura A9 - Gráfico obtido da análise XPS da amostra do CuCys-CD.

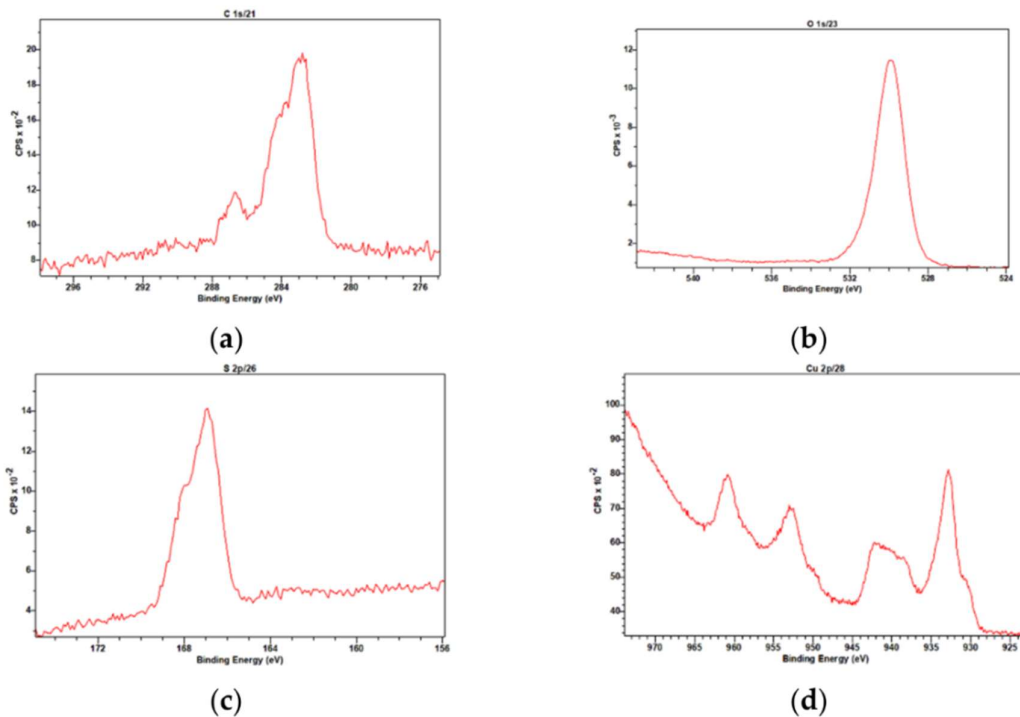


Figura A10 – Espectros XPS de alta resolução do C1s (a), O1s (b), S2p (c) e Cu2p (d) do CuCys-CD.

O espectro de XRD de alta resolução do CuCys-CD (Figura A11) evidencia um conjunto principal de bandas entre os 26 e 28 graus, que correspondem à reflexão no plano (002) das camadas aromáticas, bem como um pico a cerca de 43 graus, que corresponde à reflexão no plano (100) das camadas aromáticas [45]. Este resultado sugere que os CDs sintetizados neste trabalho possuem um núcleo grafítico. Outros picos principais são observados nos intervalos entre os 17 e 20 graus e entre os 35 e 41 graus, que podem ser devidos às nanopartículas de óxido de cobre [46]. Este resultado está de acordo com as informações do XPS sobre a existência de cobre(II) nos CDs preparados.

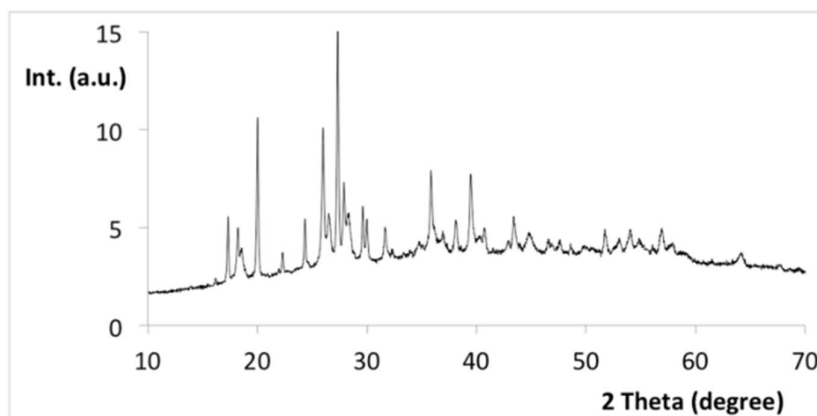


Figura A11 - Espectro de XRD do CuCys-CD.

POA de ozono na presença do Cu-CD

O efeito da adição do Cu-CD na cinética de degradação por ozonização dos quatro corantes é mostrado na Tabela A3 . A análise comparativa das constantes aparentes de velocidade com o catalisador (Tabela A3) com aquelas sem catalisador (Tabela A1) demonstra que a taxa de descoloração do corante puro é acentuadamente aumentada quando o Cu-CD está presente, variando de 167 a 653%. Um aumento na degradação dos corantes também é observado para as soluções que contêm sal, embora com uma magnitude relativamente baixa, variando de 4 a 80%. Esta diferença deve-se ao facto de que nas soluções salinas, o número de espécies reativas presentes em solução é muito maior do que na água pura e, consequentemente, o incremento devido ao Cu-CD é relativamente menor.

Tabela A3 - Constante aparente de velocidade e percentagem de remoção do corante após POA de ozonização na presença de Cu-CD (são mostrados os desvios padrão de pelo menos três repetições independentes). O número de vezes que o k_{ap} aumentou em relação à reação não catalisada (Tabela 1) e o tempo de reação necessário para atingir a percentagem de remoção do corante são mostrados entre parênteses. O ajuste da cinética integrada de primeira ordem resultou em $R^2 > 0,98$.

Corante	k_{ap}^c (min ⁻¹)	%Inc	%DR
MO + Cu-CD	1,184 ± 0,003	429	99,8 ± 0,2 (6 min)
MO + NaCl + Cu-CD	0,705 ± 0,006	12	99,1 ± 0,1 (10 min)
O-II + Cu-CD	1,002 ± 0,036	653	99,3 ± 0,2 (6 min)
O-II + NaCl + Cu-CD	0,971 ± 0,009	51	99,7 ± 0,2 (10 min)
RB-5 + Cu-CD	0,709 ± 0,029	301	80,1 ± 1,6 (6 min)
RB-5 + NaCl + Cu-CD	1,057 ± 0,047	4	86,0 ± 3,1 (6 min)
RBB-R + Cu-CD	0,230 ± 0,004	167	99,1 ± 0,1 (30 min)
RBB-R + NaCl + Cu-CD	0,221 ± 0,004	80	98,7 ± 0,2 (30 min)

A presença do Cu-CD provocou os seguintes aumentos na constante aparente de velocidade de primeira ordem: MO, 429% na constante de velocidade ($k_{ap}^c = 1,184 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$); O-II, 653% na constante de velocidade ($k_{ap}^c = 1,002 \pm 0,036 \text{ min}^{-1}$); RB-5, 301% constante de velocidade ($k_{ap}^c = 0,709 \pm 0,029 \text{ min}^{-1}$); RBB-R, 167% na constante de velocidade ($k_{ap}^c = 0,230 \pm 0,004 \text{ min}^{-1}$). Estes valores são muito mais elevados do que a maioria dos resultados relatados na literatura para os mesmos corantes, utilizando outros POAs [39,41,47–58].

Um processo de ozonização catalítica de nanomateriais de hidróxidos duplos em camadas à base de Ni (Ni-LDHs) foi utilizado para degradação do MO, com um k_{ap}^c de $0,053 \text{ min}^{-1}$ (20 °C) e $0,050 \text{ min}^{-1}$ (30 °C) [39]. Outras nanopartículas utilizadas nos processos de degradação do MO resultaram num k_{ap}^c de $0,559 \text{ min}^{-1}$ (nanopartículas de Fe^0); $2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Au nanoporoso); $0,0515 \text{ min}^{-1}$ (matrizes de nanotubos de TiO_2); $0,1025 \text{ min}^{-1}$ ($\text{Fe}^0/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) e $2,444 \text{ min}^{-1}$ (nanopartículas ocas de Co) [41]. Um reator fotocatalítico com uma lâmpada de vapor de mercúrio geradora de ozono foi utilizado para a degradação do MO, e o k_{ap}^c variou entre $0,0309 \text{ min}^{-1}$ (VUV + O_3) e $0,0630 \text{ min}^{-1}$ (VUV + TiO_2 + O_3) [51]. A descoloração fotocatalítica do MO por filmes finos de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obteve um k_{ap}^c que variou de $0,0070$ a $0,0500 \text{ min}^{-1}$ [52]. A descoloração do MO e do O-II através do sistema $\delta\text{-MnO}_2/\text{ácido fórmico}$ obteve

um $K_{ap}^c = 0,2729 \text{ min}^{-1}$ (MO) e $K_{ap}^c = 0,0852 \text{ min}^{-1}$ (O-II) [53]. Reações heterogêneas de Fenton utilizando filmes de alginato- $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ como catalisadores para degradação do MO, obtiveram um K_{ap}^c que variou de 0,008 até 0,117 min^{-1} [54].

Quatro materiais contendo Fe foram utilizados como catalisadores fotoquímicos heterogêneos para a descoloração e mineralização do O-II na presença de H_2O_2 e UVC (valores de pH de 3 e 6), e o k_{ap}^c passou de 0,050 para 0,193 min^{-1} [55]. Um nanocompósito de Fe à base de argila de bentonítica foi utilizado como catalisador na descoloração e mineralização do corante azo O-II, e o k_{ap}^c (a três temperaturas de 30, 46 e 60 °C) passou de 0,1308 para 0,2686 min^{-1} [56]. Um TiO_2 dopado com Fe^3 e um nanocatalisador de Fe heterogêneo à base de argila bentonítica permitiu a descoloração e mineralização do O-II em cerca de 80 min [57].

Um zeólito (MNZ) foi impregnado com diferentes quantidades de Fe, para estudar a degradação foto-Fenton do RB5, e o k_{ap}^c passou de 0,0005 para 0,0447 min^{-1} [58]. Um nanocompósito de TiO_2 /zeólito foi concebido para a fotocatalise do RB-5, resultando na degradação completa do corante após 95 min ($k_{ap}^c = 0,0102 \text{ min}^{-1}$) [47].

Um estudo sobre a biodegradação do RBB-R utilizando um fungo *T. hirsuta D7* imobilizado em LECA, obteve um $k_{ap}^c = 0,0022 \text{ min}^{-1}$ [48]. A descoloração do RBB-R foi mediada pelos fungos *T. citrinoviride*, *T. koningiopsis* e *Pestalotiopsis sp* e k_{ap}^c variou de 0,1077 a 0,1914 min^{-1} [49]. A *Palygorskite* foi modificada com TiO_2 para produzir um fotocatalisador para a degradação do RBB-R, com k_{ap}^c que variou de $0,0610 \times 10^{-2}$ até $0,0687 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ [50].

Análise do Efluentes Real Têxtil

A fim de avaliar se o Cu-CD tem potencial para a catalisar a degradação de um efluente têxtil real, uma amostra de uma indústria têxtil de tinturaria e estampagem foi estudada (Figura A12). O espectro UV-Vis do efluente bruto é caracterizado por uma banda visível por volta dos 600 nm e um pico na zona do UV por volta dos 365 nm. A absorvância do espectro é relativamente pequena uma vez que os corantes rejeitados se encontram diluídos devido à enorme quantidade de água utilizada em todos os processos industriais têxteis [59].



Raw Textile Effluent

Figura A12 - Efluente têxtil real antes e depois da ozonização.

Conforme mostrado na Figura A13 (e na Figura A12), a ozonização do efluente bruto provocou uma diminuição geral da absorvância na região do UV e do visível. O tratamento do efluente bruto, por ozono, permitiu uma remoção do corante de 48% após 60 min, com um $k_{ap} = 0,0097 \text{ min}^{-1}$. A presença o Cu-CD resultou num %Inc = 24%, com $k_{ap}^c = 0,012 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$ e %DR = 41,0%. Além da redução de cor observada no efluente (Figura A12), o CQO e a turbidimetria também diminuíram em relação aos valores originais, para $310 \pm 15 \text{ mg O}_2/\text{L}$ e $44 \pm 7 \text{ NTU}$, respetivamente.

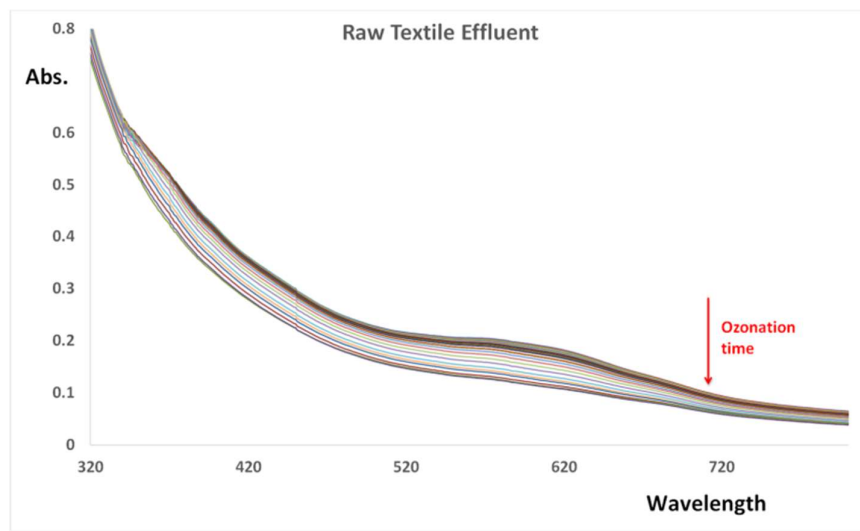
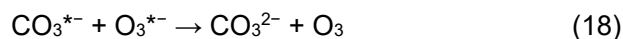
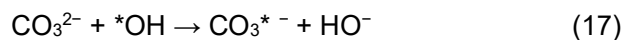
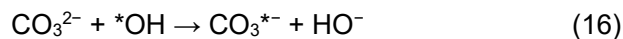


Figura A13 - Espectro UV-Vis da indústria têxtil real em função do tempo de ozonização.

Aparentemente, a ozonização do efluente bruto teve um desempenho nitidamente pior do que aquele que foi observado com as soluções dos corantes aquosas puras. Este resultado pode ser devido ao seguinte: (i) o tipo de corante predominante

na amostra do efluente real, que neste caso aparenta ser um corante azul, que, assim como o corante antraquinona RBB-R, tem reatividade relativamente baixa ao ozono; (ii) muitas outras substâncias e microrganismos presentes na amostra, competem com os corantes para as espécies reativas resultantes do ozono, reduzindo sua eficiência; e (iii) o principal fator pode ser a presença de inibidores da decomposição do ozono no efluente.

Entre os inibidores, os carbonatos, que estão presentes no efluente em concentrações superiores a 356 mg/L, são os mais conhecidos [60,61]. A origem de grandes quantidades de carbonatos em efluentes têxteis deve-se a dois fatores [61]: (i) os processos de tingimento, por exemplo, envolvendo corantes reativos, requerem um meio aquoso alcalino, o que é conseguido utilizando grandes quantidades de carbonato; (ii) o primeiro tratamento de águas residuais é a neutralização do pH para valores quase neutros, e isto é alcançado com o uso de dióxido de carbono, por exemplo, borbulhando o gás de combustão do processo de queima de combustível fóssil, que é sequestrado na água como carbonato. O carbonato atua como um sequestrador do radical hidroxilo (*OH) e do anião ozono, O_3^{*-} [60]. Conforme apresentado na introdução acima, estas duas espécies radicais são as propagadoras da decomposição do ozono, e a presença do carbonato contribui para a estabilização do ozono (inibidor da decomposição do ozono). Como a decomposição dos corantes ocorre principalmente através das espécies radicais produzidas durante a decomposição do ozono, a presença do carbonato reduz a eficiência da descoloração das soluções corantes [60]. As equações químicas que correspondem a estas reações de carbonatos (aniões carbonato e bicarbonato) são:



A presença de grandes quantidades de carbonatos nas águas residuais têxteis constitui uma limitação crítica à utilização do ozono na sua descoloração, deste modo, a água deve ser pré-processada até certo ponto, por exemplo, através da adição de cations de cálcio para precipitar os carbonatos.

Mecanismo do ozono com o Cu-CD

O efeito catalítico dos Cu-CDs pode resultar do seguinte processo, que ocorre na sua superfície:

- i. Tendo em consideração a elevada área de superfície específica do nanocompósito, e uma vez que o núcleo à base de carbono se encontra passivado por um revestimento de PEG caramelizado e hidratado, os corantes podem ser adsorvidos na superfície.
- ii. Em segundo lugar, na mesma superfície, o ozono é cataliticamente transformado em radicais hidroxilos, devido à existência de átomos de cobre e de enxofre.
- iii. Em terceiro lugar, os corantes adsorvidos reagem com os radicais hidroxilos, sendo degradados.

Um esquema deste mecanismo hipotético é mostrado na Figura A14. Um dos protagonistas deste processo de degradação do corante é o PEG, que observamos ser o fator mais significativo e fundamental nas características de catálise do Cu-CD. Aparentemente, o PEG cria um revestimento na nanopartícula, que concentra os reagentes necessários para que ocorra a degradação.

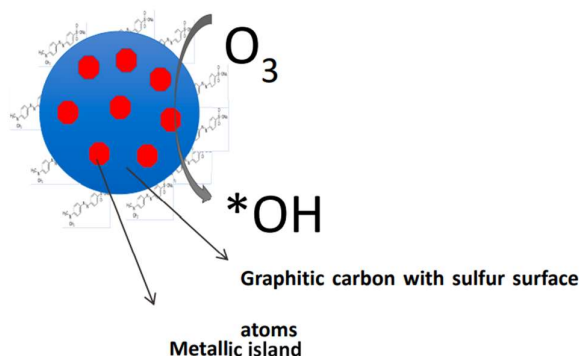


Figura A14 - Esquema do mecanismo catalítico do Cu-CD.

De modo a confirmar se os radicais hidroxilos estão envolvidos no processo catalítico baseado no Cu-CD, foram realizadas experiências de sequestro do radical hidroxilo, utilizando álcool isopropílico, e os resultados obtidos foram comparados com a ausência de qualquer sequestrador [62]. A adição de álcool isopropílico inibe significativamente a degradação do MO, ou seja, o k_{ap} reduz cerca de 30% ($k_{ap} = 1,184 \pm 0,003$ e $0,83 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ sem e com álcool isopropílico, respetivamente), indicando claramente que o radical hidroxilo é a principal espécie oxidante ativa, envolvida na degradação dos corantes, quando o Cu-CD está presente.

Conclusões

Com este trabalho foi possível obter um CD dopado com cobre(II), produzido por uma metodologia hidrotérmica *one-pot*, utilizando L-cisteína e PEG como precursores, que catalisa significativamente a ozonização de soluções aquosas dos corantes, a $\text{pH} = 7,0$ e $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra do Cu-CD provocou um aumento na taxa de descoloração, permitindo uma eficiência de 90% em cerca de 6 min, para os corantes azo (MO, O-II e RB-5) e 30 min para o corante antraquinona (RBB-R).

Observou-se que o NaCl, uma substância muito comum nos efluentes têxteis, contribuiu positivamente para a degradação do corante no POA baseado em ozono. De facto, a presença de cloreto gera um maior número de espécies radicais, que vão degradar os corantes.

Embora o mecanismo baseado no Cu-CD catalise a ozonização de efluentes têxteis reais, a eficiência desta metodologia no tratamento de efluentes brutos não é satisfatória. De facto, a ozonização catalítica é inibida por uma substância ubíqua nos esgotos têxteis, os carbonatos, o que limita o sucesso da sua aplicação. Consequentemente, as águas residuais devem ser pré-processadas a fim de eliminar/separar os principais inibidores. Após este pré-tratamento, neste trabalho, obteve-se uma descoloração quase completa numa escala de tempo de minutos.

Referências

1. Alcamo J. Water quality and its interlinkages with the Sustainable Development Goals. *Curr Opin Environ Sustain.* 2019;36:126-140. doi:10.1016/J.COSUST.2018.11.005
2. Yaseen DA, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *Int J Environ Sci Technol.* 2019;16(2):1193-1226. doi:10.1007/S13762-018-2130-Z
3. Bilińska L, Gmurek M. Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions. *Water Resour Ind.* 2021;26. doi:10.1016/J.WRI.2021.100160
4. Ikehata K, Li Y. Ozone-Based Processes. *Adv Oxid Process Wastewater Treat Emerg Green Chem Technol.* Published online January 1, 2018:115-134. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00005-X
5. Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 2003;37(7):1443-1467. doi:10.1016/S0043-1354(02)00457-8
6. Zhang Y, Shaad K, Vollmer D, Ma C. Treatment of textile wastewater using advanced oxidation processes—a critical review. *Water (Switzerland).* 2021;13(24). doi:10.3390/W13243515
7. Bilińska L, Blus K, Bilińska M, Gmurek M. Industrial textile wastewater ozone treatment: Catalyst selection. *Catalysts.* 2020;10(6). doi:10.3390/CATAL10060611
8. Turhan K, Durukan I, Ozturkcan SA, Turgut Z. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dye Pigment.* 2012;92(3):897-901. doi:10.1016/J.DYEPIG.2011.07.012
9. Karrer NJ, Ryhiner G, Heinzle E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Res.* 1997;31(5):1013-1020. doi:10.1016/S0043-1354(96)00356-9
10. Wang J, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Sci Total Environ.* 2020;704. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2019.135249
11. Cardoso IMF, Cardoso RMF, Esteves da Silva JCG. Advanced oxidation processes coupled with nanomaterials for water treatment. *Nanomaterials.* 2021;11(8). doi:10.3390/NANO11082045
12. Liang C, Luo X, Hu Y. Enhanced ozone oxidation by a novel Fe/Mn@γ-Al₂O₃ nanocatalyst: The role of hydroxyl radical and singlet oxygen. *Water (Switzerland).* 2022;14(1). doi:10.3390/W14010019
13. Jin X, Wu C, Fu L, et al. Development, dilemma and potential strategies for the application of nanocatalysts in wastewater catalytic ozonation: A review. *J Environ Sci.* 2023;124:330-349. doi:10.1016/J.JES.2021.09.041
14. Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat Rev Mater.* 2016;1(11). doi:10.1038/NATREVMATS.2016.64
15. Esteves da Silva JCG, Gonçalves HMR. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. *TrAC - Trends Anal Chem.* 2011;30(8):1327-1336.

doi:10.1016/J.TRAC.2011.04.009

16. Simões EFC, da Silva JCGE, Leitão JMM. Carbon dots from tryptophan doped glucose for peroxyxynitrite sensing. *Anal Chim Acta*. 2014;852:174-180. doi:10.1016/J.ACA.2014.08.050
17. Algarra M, Pérez-Martín M, Cifuentes-Rueda M, et al. Carbon dots obtained using hydrothermal treatment of formaldehyde. Cell imaging in vitro. *Nanoscale*. 2014;6(15):9071-9077. doi:10.1039/C4NR01585A
18. Zhang J, Yu SH. Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. *Mater Today*. 2016;19(7):382-393. doi:10.1016/J.MATTOD.2015.11.008
19. Campos BB, Contreras-Cáceres R, Badosz TJ, et al. Carbon dots as fluorescent sensor for detection of explosive nitrocompounds. *Carbon N Y*. 2016;106:171-178. doi:10.1016/J.CARBON.2016.05.030
20. Chen B Bin, Liu ML, Li CM, Huang CZ. Fluorescent carbon dots functionalization. *Adv Colloid Interface Sci*. 2019;270:165-190. doi:10.1016/J.CIS.2019.06.008
21. Sendão RMS, Crista DMA, Afonso ACP, et al. Insight into the hybrid luminescence showed by carbon dots and molecular fluorophores in solution. *Phys Chem Chem Phys*. 2019;21(37):20919-20926. doi:10.1039/C9CP03730F
22. Ge G, Li L, Wang D, et al. Carbon dots: Synthesis, properties and biomedical applications. *J Mater Chem B*. 2021;9(33):6553-6575. doi:10.1039/D1TB01077H
23. Cui L, Ren X, Sun M, Liu H, Xia L. Carbon dots: Synthesis, properties and applications. *Nanomaterials*. 2021;11(12). doi:10.3390/NANO11123419
24. Dager A, Uchida T, Maekawa T, Tachibana M. Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning. *Sci Rep*. 2019;9(1). doi:10.1038/S41598-019-50397-5
25. Huang G, Lin Y, Zhang L, Yan Z, Wang Y, Liu Y. Synthesis of Sulfur-Selenium Doped Carbon Quantum Dots for Biological Imaging and Scavenging Reactive Oxygen Species. *Sci Rep*. 2019;9(1). doi:10.1038/S41598-019-55996-W
26. Wang J, Xu M, Wang D, et al. Copper-Doped Carbon Dots for Optical Bioimaging and Photodynamic Therapy. *Inorg Chem*. 2019;58(19):13394-13402. doi:10.1021/ACS.INORGCHEM.9B02283
27. Wu W, Zhan L, Fan W, et al. Cu-N dopants boost electron transfer and photooxidation reactions of carbon dots. *Angew Chemie - Int Ed*. 2015;54(22):6540-6544. doi:10.1002/ANIE.201501912
28. Duan Y, Huang Y, Chen S, Zuo W, Shi B. Cu-Doped Carbon Dots as Catalysts for the Chemiluminescence Detection of Glucose. *ACS Omega*. 2019;4(6):9911-9917. doi:10.1021/ACSOMEGA.9B00738
29. Guo J, Lu W, Zhang H, et al. Copper doped carbon dots as the multi-functional fluorescent sensing platform for tetracyclines and pH. *Sensors Actuators, B Chem*. 2021;330. doi:10.1016/J.SNB.2020.129360
30. Jaiswal A, Sankar Ghosh S, Chattopadhyay A. One step synthesis of C-dots by microwave mediated caramelization of poly(ethylene glycol). *Chem Commun*. 2012;48(3):407-409. doi:10.1039/C1CC15988G
31. Peng Z, Ji C, Zhou Y, Zhao T, Leblanc RM. Polyethylene glycol (PEG) derived

- carbon dots: Preparation and applications. *Appl Mater Today*. 2020;20. doi:10.1016/J.APMT.2020.100677
32. Chen S, Jia Q, Zheng X, et al. PEGylated carbon dot/MnO₂ nanohybrid: a new pH/H₂O₂-driven, turn-on cancer nanotheranostics. *Sci China Mater*. 2018;61(10):1325-1338. doi:10.1007/S40843-018-9261-X
33. Arsalani N, Nezhad-Mokhtari P, Jabbari E. Microwave-assisted and one-step synthesis of PEG passivated fluorescent carbon dots from gelatin as an efficient nanocarrier for methotrexate delivery. *Artif Cells, Nanomedicine Biotechnol*. 2019;47(1):540-547. doi:10.1080/21691401.2018.1562460
34. Basavaraj N, Sekar A, Yadav R. Review on green carbon dot-based materials for the photocatalytic degradation of dyes: Fundamentals and future perspective. *Mater Adv*. 2021;2(23):7559-7582. doi:10.1039/D1MA00773D
35. Akbar K, Moretti E, Vomiero A. Carbon Dots for Photocatalytic Degradation of Aqueous Pollutants: Recent Advancements. *Adv Opt Mater*. 2021;9(17). doi:10.1002/ADOM.202100532
36. Patel SKS, Otari S V., Li J, et al. Synthesis of cross-linked protein-metal hybrid nanoflowers and its application in repeated batch decolorization of synthetic dyes. *J Hazard Mater*. 2018;347:442-450. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2018.01.003
37. Triandi Tjahjanto R, Galuh R. D, Wardhani S. Ozone Determination: A Comparison of Quantitative Analysis Methods. *J Pure Appl Chem Res*. 2012;1(1):18-25. doi:10.21776/UB.JPACR.2012.001.01.103
38. Eastman JW. QUANTITATIVE SPECTROFLUORIMETRY-THE FLUORESCENCE QUANTUM YIELD OF QUININE SULFATE. *Photochem Photobiol*. 1967;6(1):55-72. doi:10.1111/J.1751-1097.1967.TB08790.X
39. El Hassani K, Kalnina D, Turks M, Beakou BH, Anouar A. Enhanced degradation of an azo dye by catalytic ozonation over Ni-containing layered double hydroxide nanocatalyst. *Sep Purif Technol*. 2019;210:764-774. doi:10.1016/J.SEPUR.2018.08.074
40. Razumovskii SD, Konstantinova ML, Grinevich T V., Korovina G V., Zaitsev VY. Mechanism and kinetics of the reaction of ozone with sodium chloride in aqueous solutions. *Kinet Catal*. 2010;51(4):492-496. doi:10.1134/S0023158410040051
41. Sha Y, Mathew I, Cui Q, et al. Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. *Chemosphere*. 2016;144:1530-1535. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.10.040
42. Massad-Ivanir N, Bhunia S, Raz N, Segal E, Jelinek R. Synthesis and characterization of nanoscale material ZnS in porous silicon by chemical method. *Chalcogenide Lett*. 2021;18(12):791-795. doi:10.1038/am.2017.233
43. Vrandečić NS, Erceg M, Jakić M, Klarić I. Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight. *Thermochim Acta*. 2010;498(1-2):71-80. doi:10.1016/J.TCA.2009.10.005
44. X-Ray Photoelectron Spectroscopy | Thermo Fisher Scientific - PT. Accessed March 11, 2022. <https://www.thermofisher.com/pt/en/home/materials-science/xps-technology.html>
45. Qiu T, Yang JG, Bai XJ, Wang YL. The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their

- characterization as dye absorbents. *RSC Adv.* 2019;9(22):12737-12746. doi:10.1039/C9RA00343F
46. Ambalagi SM, Devendrappa M, Nagaraja S, Sannakki B. Dielectric Properties of PANI/CuO Nanocomposites. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2018;310(1). doi:10.1088/1757-899X/310/1/012081
47. Chong MN, Tneu ZY, Poh PE, Jin B, Aryal R. Synthesis, characterisation and application of TiO₂-zeolite nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2015;50:288-296. doi:10.1016/J.JTICE.2014.12.013
48. Alam R, Ardiati FC, Solihat NN, et al. Biodegradation and metabolic pathway of anthraquinone dyes by *Trametes hirsuta* D7 immobilized in light expanded clay aggregate and cytotoxicity assessment. *J Hazard Mater.* 2021;405. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2020.124176
49. Syafiuddin A, Fulazzaky MA. Decolorization kinetics and mass transfer mechanisms of Remazol Brilliant Blue R dye mediated by different fungi. *Biotechnol Reports.* 2021;29. doi:10.1016/J.BTRE.2020.E00573
50. Miranda MO, Viana BC, Honório LM, et al. Oxide-clay mineral as photoactive material for dye discoloration. *Minerals.* 2020;10(2). doi:10.3390/MIN10020132
51. Szeto W, Li J, Huang H, Leung DYC. VUV/TiO₂ photocatalytic oxidation process of methyl orange and simultaneous utilization of the lamp-generated ozone. *Chem Eng Sci.* 2018;177:380-390. doi:10.1016/J.CES.2017.10.008
52. Medina JC, Bizarro M, Silva-Bermudez P, Giorcelli M, Tagliaferro A, Rodil SE. Photocatalytic discoloration of methyl orange dye by δ -Bi₂O₃ thin films. *Thin Solid Films.* 2016;612:72-81. doi:10.1016/J.TSF.2016.05.034
53. Zhu L, Cheng H, Ma J, Kong Y, Qin Y, Komarneni S. Decolorization of methyl orange by MnO₂/organic acid system: The role of Mn(III). *Mater Res Bull.* 2020;122. doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2019.110670
54. Quadrado RFN, Fajardo AR. Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate-Fe²⁺/Fe³⁺ films as catalysts. *Carbohydr Polym.* 2017;177:443-450. doi:10.1016/J.CARBPOL.2017.08.083
55. Feng J, Hu X, Po LY. Discoloration and mineralization of Orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: A comparative study. *Environ Sci Technol.* 2004;38(21):5773-5778. doi:10.1021/ES049811J
56. Feng J, Hu X, Yue PL. Novel Bentonite Clay-Based Fe - Nanocomposite as a Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Discoloration and Mineralization of Orange II. *Environ Sci Technol.* 2004;38(1):269-275. doi:10.1021/ES034515C
57. Feng J, Wong RSK, Hu X, Yue PL. Discoloration and mineralization of Orange II by using Fe³⁺-doped TiO₂ and bentonite clay-based Fe nanocatalysts. *Catal Today.* 2004;98(3 SPEC. ISS.):441-446. doi:10.1016/J.CATTOD.2004.08.007
58. Domenzain-Gonzalez J, Castro-Arellano JJ, Galicia-Luna LA, Lartundo-Rojas L. Photo-Fenton Degradation of RB5 Dye in Aqueous Solution Using Fe Supported on Mexican Natural Zeolite. *Int J Photoenergy.* 2019;2019. doi:10.1155/2019/4981631
59. Karcher S, Kornmüller A, Jekel M. Screening of commercial sorbents for the

- removal of reactive dyes. *Dye Pigment*. 2001;51(2-3):111-125. doi:10.1016/S0143-7208(01)00066-3
60. Cardoso JC, Bessegato GG, Boldrin Zanoni MV. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Res*. 2016;98:39-46. doi:10.1016/J.WATRES.2016.04.004
61. Nemes A, Fábíán I, Van Eldik R. Kinetics and mechanism of the carbonate ion inhibited aqueous ozone decomposition. *J Phys Chem A*. 2000;104(34):7995-8000. doi:10.1021/JP000972T
62. Aadnan I, Zegaoui O, El Mragui A, Esteves da Silva JCG. Physicochemical and photocatalytic properties under visible light of ZnO-bentonite/chitosan hybrid-biocomposite for water remediation. *Nanomaterials*. 2022;12(1). doi:10.3390/NANO12010102