

**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Cipriano Raimundo Kandondi Nguendji

## **Membranas poliméricas para remediação ambiental**





**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Cipriano Raimundo Kandondi Nguendji

## **Membranas poliméricas para remediação ambiental**

Dissertação de Mestrado  
Técnicas de caracterização e análise química

Trabalho efetuado sob a orientação da  
**Professora Doutora Maria Gabriela Coutinho Soares  
Lema Botelho  
Doutora Daniela Maria da Silva Correia**

## **DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS**

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

***Licença concedida aos utilizadores deste trabalho***



**Atribuição-NãoComercial**

**CC BY-NC**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

## **Agradecimentos**

A realização deste trabalho é resultado não só do desempenho pessoal, como também da contribuição de várias pessoas, desde modo venho manifestar os meus sinceros agradecimentos.

À minha orientadora, Professora Maria Gabriela Botelho, gratidão por se oferecer em acompanhar o meu trabalho. Pelo empenho, dedicação, disponibilidade, espírito crítico e apoio demonstrado durante todo o processo, pois sempre esteve paciente, mesmo quando eu não cumpria as etapas do trabalho a serem apresentadas nos tempos estabelecidos.

À minha co-orientadora, Doutora Daniela Maria da Silva Correia que foi um amor em pessoa, de forma incansável, por ter acreditado em mim e nas minhas capacidades, mesmo quando as coisas pareciam fora do meu alcance. Pela disponibilidade em orientar este trabalho a todo o momento e conselhos extra-escolares que irei levar pelo resto da vida.

Ao Professor Doutor Senentxu Lancero-Méndez, agradeço a colaboração e disponibilidade prestada, assim como, consentir a utilização o laboratório para a realização dos ensaios fotocatalíticos.

Um agradecimento especial ao Doutor Pedro Martins, por me ter aceite e inserido no grupo ESM. Que incentivava a eu ser resiliente, nunca ter permitido que o desânimo se instalasse quando as coisas não corriam bem. Pelos ensinamentos e valioso contributo na elaboração desta dissertação, impulsionando não só o meu desenvolvimento profissional, mas também pessoal, alguém a quem recorri nas primeiras instâncias sempre que precisava de ajuda, e sabia como solucionar.

Ao Hugo, Bruna, Joana e a Bárbara que tiveram um papel preponderante no acompanhamento da realização dos ensaios deste trabalho. Agradeço por todo o conhecimento científico partilhado, dedicação e disponibilidade que sempre me ofereceram.

Aos demais elementos do grupo ESM que sempre propiciaram um bom ambiente de trabalho e se mostraram disponíveis em caso de auxílio.

À minha querida família e, aos amigos por todo apoio incondicional, carinho e compreensão nos momentos mais difíceis.

## **Declaração de Integridade**

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## Resumo

A poluição aquática é um problema global que afeta o ambiente e o ser humano de forma preocupante, podendo nos próximos anos sofrer um agravamento. Dos vários problemas ambientais, os contaminantes persistentes são atualmente um dos maiores riscos, devido aos seus efeitos tóxicos nos organismos aquáticos bem como no ser humano. Estes contaminantes caracterizam-se pela sua elevada estabilidade química, que os torna extremamente resistentes aos agentes biológicos e físico-químicos. Este contexto remete para uma necessidade urgente de desenvolver novos materiais e metodologias que consigam eliminar estes contaminantes do meio aquático de uma forma eficiente. Assim, a fotocatalise surge como uma abordagem eficaz na remoção destes contaminantes sem elevados custos operacionais. Para que os materiais fotocatalíticos possam ser reutilizados, são comumente incorporados numa matriz polimérica.

Este trabalho centra-se no estudo da degradação de um antibiótico (ciprofloxacina) por tratamento fotocatalítico. Para o efeito, foram desenvolvidas membranas de poli (fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) incorporando 5% (peso/peso) de nanopartículas fotocatalíticas dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) /ouro (Au). Estes materiais foram caracterizados, e avaliadas as suas propriedades físico-químicas. Posteriormente, realizou-se a quantificação da eficiência de remoção do contaminante utilizando as membranas produzidos.

Foi possível concluir que, as membranas de  $\text{TiO}_2$ /PVDF-HFP e Au- $\text{TiO}_2$ /PVDF-HFP permitem a degradação da ciprofloxacina com radiação ultravioleta (UV) e podem ser reutilizadas. Estas membranas representam uma nova tecnologia para a degradação de diversos contaminantes persistentes e podem, futuramente, permitir o seu enquadramento em sistemas de tratamento de água em países em desenvolvimento.

**Palavras-Chave:** contaminantes persistentes, fotocatalise, membranas, nanopartículas, remediação aquática.

## **Abstract**

Water pollution is a global problem that affects the environment and human beings worryingly, and in the coming years, it may worsen. Of the various environmental problems, persistent contaminants are currently one of the most significant risks due to their toxic effects on aquatic organisms and humans. These contaminants are characterized by their high chemical stability, making them highly resistant to biological and physical-chemical agents. This context points to an urgent need to develop new materials and methodologies to efficiently eliminate these contaminants from the aquatic environment. Thus, photocatalysis is a practical approach to removing these contaminants without high operational costs. For photocatalytic materials to be reused, they are commonly incorporated into a polymer matrix.

This work focuses on studying the degradation of an antibiotic (ciprofloxacin) by photocatalytic treatment. For this purpose, poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) membranes were developed incorporating 5% (weight/weight) titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)/gold (Au) photocatalytic nanoparticles. These materials were characterized, and their physical-chemical properties evaluated. Afterwards, the quantification of the contaminant removal efficiency using the produced membranes was carried out.

It was possible to conclude that the TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP and Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP membranes allow the degradation of ciprofloxacin with ultraviolet (UV) radiation and can be reused. These membranes represent a new technology for the degradation of several persistent contaminants and may, in the future, allow their inclusion in water treatment systems in developing countries.

**Keywords:** persistent contaminants, photocatalysis, membranes, nanoparticles, aquatic remediation.



## Índice

<b>DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS</b>	I
<b>Agradecimentos</b>	II
<b>Declaração de Integridade</b>	III
<b>Índice de Figuras</b>	XI
<b>Índice de Tabelas</b>	XIII
<b>Capítulo 1- Introdução</b>	1
<b>1.1 - Enquadramento</b>	1
<b>1.2- Objetivos do trabalho</b>	1
<b>1.3 - Organização da dissertação</b>	2
<b>Capítulo 2 - Estado da Arte</b>	4
<b>2.1 - Poluição Aquática</b>	4
<b>2.2 - Contaminantes persistentes</b>	7
<b>2.3 - Remediação Aquática</b>	10
<b>2.3.1 - Técnicas de remediação</b>	10
<b>2.3.2 - Fotocatálise</b>	11
<b>2.3.3 - Mecanismo de fotocatalítico</b>	11
<b>2.3.4 - Materiais fotocatalíticos</b>	14
<b>2.3.5 - Membranas poliméricas fotocatalíticas</b>	17
<b>2.4 - Materiais Inteligentes</b>	20
<b>2.4.1 - Tipos de materiais inteligentes</b>	21
<b>2.5 - Poli (fluoreto de vinilideno)</b>	22
<b>2.5.1 - Estruturas do poli (fluoreto de vinilideno)</b>	23
<b>2.5.2 - Propriedades de cristais de PVDF com diferentes polimorfos</b>	26
<b>2.5.3 - Copolímeros de PVDF</b>	28
<b>Capítulo 3 - Materiais e Métodos</b>	30
<b>3.1 - Materiais e Reagentes</b>	30
<b>3.2 - Procedimento experimental</b>	31
<b>3.2.1 - Funcionalização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com ouro</b>	31
<b>3.2.2 - Preparação de membranas nanocompósitas</b>	32
<b>3.3 - Técnicas de caracterização</b>	33
<b>3.3.1 - Microscopia Eletrónica de Varrimento</b>	33

3.3.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada	36
3.3.3 - Calorimetria Diferencial de Varrimento	37
3.3.4 - Ângulo de Contacto	40
3.3.6 - Atividade fotocatalítica	43
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	46
4.1 - Microscopia Eletrónica de Varrimento	46
4.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada	47
4.3 - Calorimetria Diferencial de Varrimento	49
4.4 - Ângulo de Contacto	50
4.5 - Testes de eficiência fotocatalítica	52
4.5.1 - Atividade fotocatalítica sob radiação UV	52
4.5.2 - Reutilização das membranas	54
Capítulo 5 - Conclusões	57
5.1 - Sugestões para trabalhos futuros	58
Capítulo 6 - Bibliografia	59

## Lista de abreviaturas e Símbolos

**A** - Absorvância

**AOP** – Processos de oxidação avançada (do inglês “advanced oxidation processes”)

**C** – Concentração

**CA** – Ângulo de contacto (do inglês “contact angle”)

**CIP** – Ciprofloxacina

**d** – Distância entre planos da rede cristalina

**DMF** – N,N dimetilformamida

**DSC** – Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês “differential scanning calorimetry”)

$\Delta X_c$  – Grau de cristalização

$\Delta H_m$  – Entalpia de fusão

$\Delta H^{\theta}_m$  – Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino

$\epsilon$  – Absortividade molar

**EPA** – Agência de Proteção Ambiental (do inglês “Environmental protection agency”)

**FTIR** – Espetroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (do inglês “Fourier transform infrared spectroscopy”)

**FTIR-ATR** – Espetroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada (do inglês “attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy”)

**HAP** – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

**I** – Radiação absorvida

**IV** – Infra-vermelho

**n** – Número inteiro positivo

**NPs** – Nanopartículas

**OMS** – Organização Mundial de Saúde

**PCB** – Bifenilpoliclorado

**PES** – Poli(etersulfona)

**PEPs** – Potenciais poluentes emergentes (do inglês “potential emerging pollutants”)

**PLLA** – Poli (ácido lático)

**PLGA** – Poli (ácido lático-co-glicólico)

**Py** – Poli (pirrole)

**PAN** – Poli (acrilonitrilo)

**PANI** – Poli(anilina)

**PVA** – Poli (álcool vinílico)

**PVDF** – Poli (fluoreto de vinilideno)

**PVDF-HFP** – Poli (fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno)

**PVDF-TrFE** – Poli (fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno)

**PVDF-CTFE** – Poli (fluoreto de vinilideno - cloretotrifluoreto de etileno)

**r** – Fator de rugosidade da superfície sólida

**$\theta$**  – Ângulo de incidência da radiação

**SEM** – Microscopia eletrônica de varrimento (do inglês “scanning electron microscopy”)

**TEM** – Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês “transmission electron microscopy”)

**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de titânio

**T<sub>c</sub>** – Temperatura de cristalização

**T<sub>g</sub>** – Transição vítrea

**T<sub>m</sub>** – Temperatura de fusão

**UV** – Ultra-violeta

**VB** – banda de valência

**Vis** – Visível

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação eletromagnética

$\gamma_{SG}$  – Tensões de interface no sistema sólido-gás

$\gamma_{SL}$  – Tensões de interface no sistema sólido-líquido

$\gamma_{LG}$  – Tensões de interface no sistema líquido-gás

## Índice de Figuras

Figura 1 – Número total anual de mortes por fator de risco, medido em todas as faixas etárias e ambos os sexos [3].	4
Figura 2 – Taxas de mortalidade por fontes de água contaminadas. As taxas de mortalidade são medidas como o número de mortes por 100.000 habitantes [3].	5
Figura 3 – Indicadores de produção anual de contaminantes persistentes com avaliação de impacto ambiental (milhões de toneladas) ao longo dos anos [8].	7
Figura 4 – Representação do processo fotocatalítico a ocorrer numa nanopartícula, na presença de água contaminada com contaminantes orgânicos e radiação. Adaptado de [2].	12
Figura 5 – Representação esquemática de um sistema membrana [62].	17
Figura 6 – Tipos de materiais inteligentes, estímulos e respostas associadas [83].	22
Figura 7 – Representação esquemática da formação de PVDF, onde n representa o número de unidades repetitivas [85].	23
Figura 8 – Representação esquemática da conformação da cadeia para fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ do PVDF [84].	24
Figura 9 – Conformações e células cristalinas de PVDF com fases (a) $\alpha$ , (b) $\beta$ , (c) $\gamma$ , (d) $\delta$ e (e) $\epsilon$ . Vermelho indica flúor, cinza indica carbono, branco indica hidrogênio e o cilindro indica a direção da cadeia molecular [64].	25
Figura 10 – Representação esquemática das unidades de repetição (PVDF-HFP) [84].	29
Figura 11 – Esquema representativo do método de síntese das nanopartículas de Au/TiO <sub>2</sub> [61].	31
Figura 12 – Esquema ilustrativo da produção de membranas poliméricas compósitas [63].	32
Figura 13 – Representação esquemática dos principais componentes do SEM [106].	34
Figura 14 – Esquema representativo ao princípio de funcionamento do FTIR-ATR. Adaptado de [111].	36
Figura 15 – Representação esquemática um forno de um aparelho DSC. Adaptado de [115].	38
Figura 16 – Ilustração de uma curva DSC que demonstra as transições numa dada amostra [116].	39
Figura 17 – Esquema representativo de um goniómetro telescópico. Adaptado de [120].	40
Figura 18 – (a) Ângulo de deslizamento; (b) Gota de líquido em uma superfície lisa no modelo de Young; (c) Gotículas de líquido no modelo Wenzel; (d) Gotículas de líquido no modelo Cassie – Baxter [121].	41

Figura 19 – Esquema das transições eletrônicas para os elétrons do mesmo nível e respectivas energias envolvidas [123].	43
Figura 20 – Visão frontal (a) e superior (b) da membrana posicionada no interior do gobelé utilizado em testes de degradação.	44
Figura 21 – Fotoreator utilizado para testes de degradação de NOR com radiação UV [61].	45
Figura 22 – Imagens de SEM para as membranas de PVDF-HFP, (a) superfície, (b) secção de corte, 5%TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP, (c) superfície, (d) secção de corte, 5%Au/TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP, (e) superfície, (f), secção de corte com diferentes ampliações.	46
Figura 23 – Espectro de FTIR-ATR das membranas de PVDF-HFP, 5%TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP e 5% Au-TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP.	48
Figura 24 – Curvas de DSC das membranas poliméricas de PVDF-HFP e respectivas membranas de PVDF-HFP contendo 5% de TiO <sub>2</sub> e membranas com nanopartículas de 5% Au-TiO <sub>2</sub> .	49
Figura 25 – Medidas dos ângulos de contacto para todas as amostras produzidas medidas à temperatura ambiente.	51
Figura 26 – Degradação fotocatalítica de ciprofloxacina ao longo de 5 h de radiação ultra-violeta, das membranas de PVDF-HFP (a), 5%TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP (b) e 5% Au-TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP (c).	52
Figura 27 – Degradação fotocatalítica de ciprofloxacina sob radiação UV, durante 300 minutos.	53
Figura 28 – Degradação fotocatalítica de ciprofloxacina (C <sub>0</sub> = 5 mg/L) em três usos consecutivos com PVDF-HFP (a), 5%TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP (b), 5%Au-TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP (c), durante 300 minutos sob radiação UV.	55

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Estruturas químicas de alguns contaminantes orgânicos. ....	8
Tabela 2 – Tipos de fotocatalisadores mais utilizados em processos fotocatalíticos para remediação do meio aquático. ....	14
Tabela 3 – Tipos de fotocatalisadores usados na degradação de diferentes contaminantes em água.....	15
Tabela 4 – Materiais poliméricos utilizados como substratos para imobilização/filtração [63]. ....	18
Tabela 5 – Diferentes membranas compósitas, respectivas técnicas de processamento, e contaminantes a degradar. ....	19
Tabela 6 – Classificação dos materiais inteligentes. ....	21
Tabela 7 – Propriedades de cristais de PVDF com diferentes polimorfos [96, 99]. ....	28
Tabela 8 – Reagentes e solventes utilizados na prática. ....	30
Tabela 9 – Identificação das membranas compósitas produzidas e respectivas quantidades de material ativo, polímero e solvente utilizado no processo. ....	33
Tabela 10 – Bandas de absorção características das fases $\alpha$ e $\beta$ do PVDF [114]. ....	37
Tabela 11 – Percentagens e taxas de degradação de ciprofloxacina sob radiação UV para todas as membranas produzidas.....	54
Tabela 12 – Comparação entre as perdas de eficiência de diferentes membranas compostas para degradação de contaminantes. ....	56



# **Capítulo 1- Introdução**

## **1.1 - Enquadramento**

A poluição aquática é atualmente um dos principais problemas ambientais à escala global. A situação tem vindo a agravar-se com o aumento populacional e a industrialização, promovendo uma crescente produção e utilização de compostos químicos que acabam por ser libertados para os efluentes. Destes poluentes, destacam-se os poluentes emergentes como por exemplo os fármacos. Como alternativa aos pouco eficientes tratamentos convencionais, surge a fotocatalise, que é reconhecida como eficiente na degradação deste tipo de poluentes, através da utilização de materiais fotocatalíticos e radiação ultra-violeta ou visível.

O objetivo do presente trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização de materiais poliméricos compósitos compostos por poli (fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP). Os materiais serão utilizados para aplicação na área de remediação ambiental, nomeadamente no processo de degradação de poluentes por fotocatalise.

## **1.2- Objetivos do trabalho**

Descrever as condições experimentais que proporcionaram os melhores resultados na degradação fotocatalítica:

- Produzir e caracterizar nanopartículas fotocatalíticas;
- Imobilizar as nanopartículas produzidas numa matriz polimérica de (Poli (fluoreto de vinilideno hexafluoropropileno), (PVDF-HFP)) e caracterizar as suas propriedades físico-químicas;
- Avaliar a actividade fotocatalítica das membranas nanocompósitas na degradação de contaminantes persistentes com radiação ultra-violeta e visível;
- Testar a reutilização das membranas mais eficientes.

### **1.3 - Organização da dissertação**

A tese está organizada em 6 capítulos: Introdução, Estado da arte, Materiais e métodos, Resultados e discussão, Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros.

No primeiro capítulo, Introdução, é inicialmente descrita o enquadramento deste trabalho assim como a problemática em que se insere e uma breve descrição da abordagem proposta.

O segundo capítulo é composto por uma pesquisa bibliográfica das áreas nas quais o trabalho se insere, como poluição aquática, contaminantes persistentes, remediação aquática, materiais inteligentes e por último, o polímero utilizado, o PVDF-HFP. O capítulo pretende deixar implícito o conceito subjacente ao trabalho bem como este se enquadra nas diversas áreas, resultando simultaneamente de uma conjugação de conceitos das mesmas.

O terceiro capítulo, materiais e métodos, apresenta as propriedades físico-químicas dos materiais e reagentes utilizados durante a parte experimental do trabalho. São também descritas as técnicas utilizadas para o processamento dos materiais bem como uma descrição à técnica de *solvent casting* visto que apresenta maior complexidade técnica. São descritas seguidamente as diversas metodologias utilizadas na análise dos materiais.

Por forma a avaliar a morfologia, propriedades físico-químicas, a condutividade e a atividade fotocatalítica, utilizaram-se diferentes técnicas tais como: microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), ângulo de contacto (CA) e a espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), bem como o seu princípio de funcionamento e descrição dos instrumentos e parâmetros de análise utilizados. As metodologias relativas aos ensaios de degradação sendo descritas na parte final do capítulo.

No quarto capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos através das técnicas descritas no capítulo anterior. Estes são discutidos ao longo do capítulo de forma paralela à apresentação e quando necessário comparados com os da bibliografia.

O quinto capítulo consiste na apresentação das conclusões gerais mais relevantes do trabalho desenvolvido. É feito um balanço do trabalho efetuado e resultados obtidos relativamente aos objetivos iniciais.

No sexto capítulo apresentam-se perspectivas de continuidade e melhoria ao trabalho desenvolvido.

## Capítulo 2 - Estado da Arte

### 2.1 - Poluição Aquática

A poluição aquática é uma das grandes problemáticas atuais [1], resultando pelas ações do próprio meio ambiente bem como, pelas atividades humanas. À medida que o impacto negativo da poluição aquática se expande na subsistência e no bem-estar das pessoas, a consciência pública sobre a conservação ambiental também aumenta [2].

A água contaminada é um dos maiores problemas de saúde e meio ambiente do mundo nomeadamente nos países mais pobres. A escassez de acesso a fontes de água potável constitui um fator de risco importante para doenças infecciosas, incluindo cólera, diarreia, disenteria, hepatite A, febre tifoide e poliomielite [3]. Além disso, a água contaminada agrava a desnutrição e, em particular, a baixa estrutura na infância. Na Figura 1, é possível visualizar o grande impacto da água contaminada na humanidade. De acordo com o estudo *Global Burden of Disease* [3] 1,2 milhões de pessoas morreram prematuramente no ano de 2017 como consequência da ingestão de água contaminada.

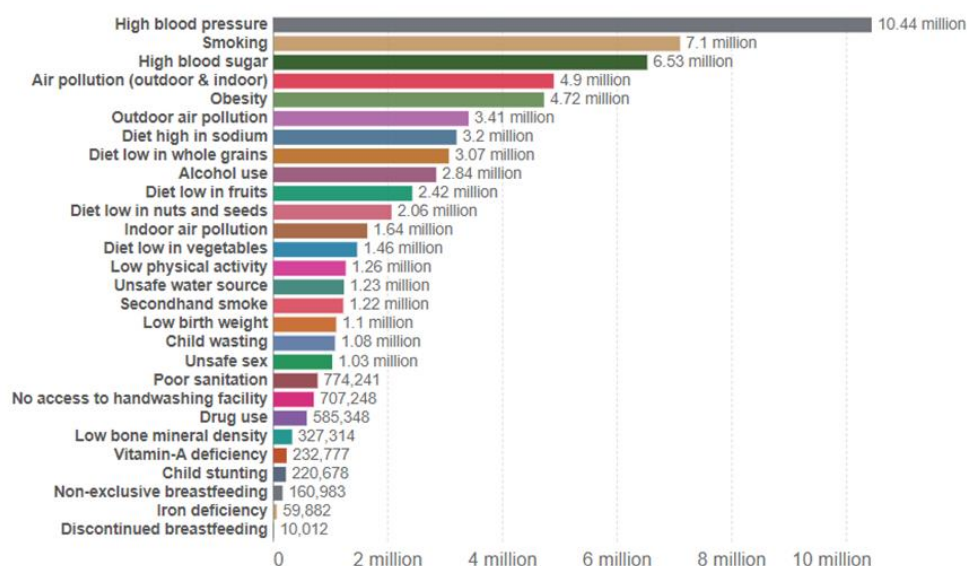


Figura 1 – Número total anual de mortes por fator de risco, medido em todas as faixas etárias e ambos os sexos [3].

As taxas de mortalidade por fontes de água contaminadas fornecem uma relação precisa nos impactos da mortalidade entre os países e ao longo do tempo. Na Figura 2, é possível observar as taxas de mortalidade associadas a fontes de água contaminadas em todo o mundo. As taxas de mortalidade medem o número de mortes por 100.000 pessoas num determinado país ou região [3].

De referir que as taxas são altas nos países subdesenvolvidos, especialmente na África Subsariana e na Ásia, onde costumam ser superiores a 50 mortes por 100.000 mil habitantes. Na República Centro-Africana e no Chade, o valor é superior a 100 por 100.000 mil habitantes [3].

No que diz respeito a países desenvolvidos, como, por exemplo a França, as taxas de mortalidade são inferiores a 0,1 mortes por 100.000 mil habitantes [3], ou seja, é uma diferença maior do que 1000 vezes. A questão do saneamento inadequado é, portanto, bastante limitada aos países subdesenvolvidos. Pode-se concluir que as taxas de mortalidade diminuem à medida que os países enriquecem.

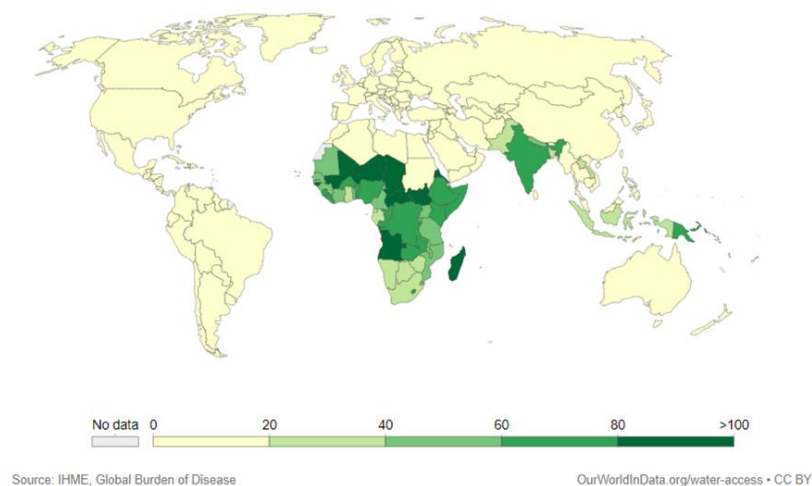


Figura 2 – Taxas de mortalidade por fontes de água contaminadas. As taxas de mortalidade são medidas como o número de mortes por 100.000 habitantes [3].

Atualmente, quase que não são visíveis os planos para o tratamento do meio ambiente aquático e controlo da poluição. Os problemas de proteção

ambiental relativamente à poluição aquática tornam-se cada vez mais elevados, devido à falta de instalações de apoio para controlo da poluição e emissões excessivas de contaminantes no meio ambiente aquático [4]. Tal, tem contribuído para o aumento contínuo da descarga de contaminantes, assim com para o aumento da descarga total dos mesmos. Esta descarga surge principalmente pelo meio industrial, nomeadamente indústrias químicas [4]. Atualmente, os departamentos de supervisão ambientais carecem de um grande apoio científico. A falta de um sistema de monitorização e controlo, desencadeia o desenvolvimento de um alerta precoce do ambiente aquático. Os recursos humanos, e materiais no controlo de poluição aquática é limitado, pois, os meios humanos responsáveis pela monitorização ambiental não garante a supervisão ambiental diária [4].

O trabalho sobre a prevenção da poluição aquática, tem residido na administração e na tecnologia, sem controlar a fonte de poluição. Se a fonte de poluição da água é menos controlada, mesmo que o uso de ciência e tecnologia seja avançado, ela não pode melhorar fundamentalmente o estado da poluição da água [4]. Atualmente, é usado a forma de investimento operacional para avaliar o controlo do tratamento do ambiente aquático, mas esse método ainda está em fase de desenvolvimento e não há base teórica suficiente para apoiá-lo [4]. É necessário considerar, sob vários aspetos, a formulação de um conjunto de sistemas de monitorização sólida de forma razoável para sensibilizar as pessoas sobre a importância da proteção dos meios aquáticos.

A poluição aquática de origem industrial é dada após os resíduos produzidos que no que lhe concerne incorporam contaminantes não receberem tratamentos adequados pela estação de tratamento [4]. Estes resíduos são a seguir conectados à rede municipal de esgoto, e seguidamente desencadeiam as descargas em rios, lagos e mar [5]. No entanto, as indústrias estão principalmente envolvidas na poluição aquática por metais pesados, entre os quais cádmio, chumbo e mercúrio [4]. As águas de superfícies são afetadas

pelas indústrias até certo ponto, mas a capacidade de purificação das águas é limitada, e a acumulação de contaminantes ao longo prazo levará a contaminação excessivas da água do rio, lagoas, mar, e o ambiente ecológico da água será danificado [4].

## 2.2 - Contaminantes persistentes

Contaminantes persistentes, também designados por microcontaminantes, são químicos cujos efeitos no ambiente são desconhecidos, visto que a sua libertação para o ambiente não é monitorizada [6], e estão geralmente presentes em ambientes aquáticos. Estes compostos dividem-se entre orgânicos e inorgânicos, e encontram-se presentes no meio ambiente em concentrações baixas, desde ng/L até µg/L. Possuem também diferentes mecanismos de ação, o que dificulta a sua deteção e remoção dos efluentes onde podem estar presentes. Dado que não estão presentes individualmente, a sua interação com outros compostos pode causar efeitos sinérgicos que dificultam a sua deteção e remoção [7]. A produção anual de contaminantes persistentes com impacto ambiental pode chegar aos 150 milhões de toneladas, um terço das quais tem impacto severo no ambiente, como se pode constatar pela Figura 3 [8].

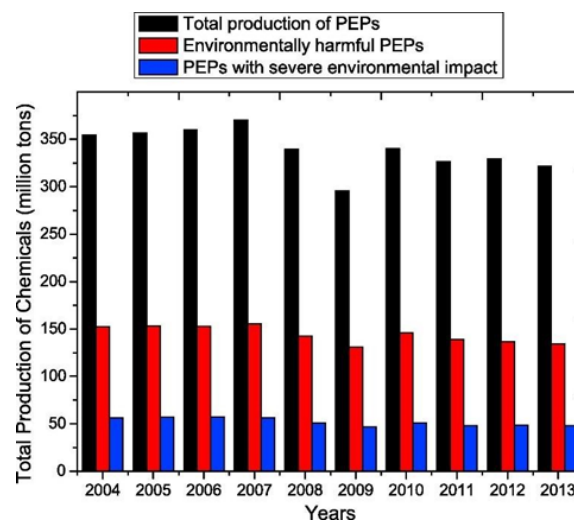


Figura 3 – Indicadores de produção anual de contaminantes persistentes com avaliação de impacto ambiental (milhões de toneladas) ao longo dos anos [8].

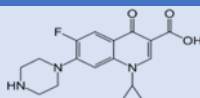

A Figura 3 indica a produção anual de químicos ao longo dos anos. Os dados disponíveis referentes a produção de PEPs (em milhões de toneladas) estão resumidos em três categorias a saber, (i) produção total de PEPs, (ii) PEPs prejudiciais ao meio ambiente (causando danos superficiais) e (iii) PEPs com impacto ambiental severo. Pode-se perceber que a grandeza dos PEPs produzidos permanece constante ano a ano, no intuito de aumentar num futuro próximo.

### Contaminantes orgânicos

Contaminantes orgânicos tais como fármacos, produtos de cuidado pessoal, agroquímicos, e outros produtos industriais como ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), bifenilpoliclorado (PCB) e bisfenol A [6] são alguns dos contaminantes mais comuns em águas residuais e conseqüentemente em ambientes naturais, cujas estruturas químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Devido ao seu uso intensivo na vida quotidiana global, os fármacos e os produtos de cuidado pessoal atingem níveis de utilização perto dos produtos agroquímicos e uma vez que são descartados de forma descuidada, representam um grande perigo para os ambientes aquáticos. Entre estes, são várias as classes que são identificadas no meio ambiente em várias zonas do globo, como os analgésicos [9], antibióticos [10], anti-inflamatórios [11], hormonas [12], bloqueadores beta [13], anticonvulsivos, reguladores lipídicos, meios de contraste e agentes anticancerígenos [6].

Tabela 1 – Estruturas químicas de alguns contaminantes orgânicos.

Contaminantes orgânicos	Estrutura química
<b>Ciprofloxacina</b>	
<b>HAP</b>	
<b>PCB</b>	



<b>Bisfenol A</b>	
<b>Ftalatos</b>	
<b>Diclofenaco</b>	

Uso de antibióticos em abundância na medicina moderna no combate de infecções bacterianas e por sua vez excretados de maneira não metabolizada, e em 95% dos casos, são transportados para águas residuais [14]. A ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico do grupo das fluoroquinolonas, que desafia as técnicas convencionais de degradação dos contaminantes na água devido à sua complexidade e estabilidade química – a mesma que permite que seja usada em seres humanos [15]. A sua remoção ineficiente dos efluentes permite a chegada de ciprofloxacina a águas naturais, o que representa um risco tanto para o desenvolvimento sustentável da sociedade humana como ambiental, uma vez que este antibiótico pode ser tóxico para plantas e organismos aquáticos e responsável por genotoxicidade bacteriana. Além disso, a exposição crônica a antibióticos, que ocorre nestes ecossistemas, potencia o desenvolvimento de resistência dos microrganismos a antibióticos [16].

## **2.3 - Remediação Aquática**

### **2.3.1 - Técnicas de remediação**

Com o desenvolvimento económico, segurança alimentar e proteção ambiental, os países tendem a se concentrar na mitigação da poluição do ar, mas negligenciam a mitigação da poluição da água, e as emissões de contaminantes crescem cada vez mais. O controlo existente das concentrações de contaminantes anteriormente, era difícil para limitar efetivamente a degradação da qualidade no meio aquático. De modo a melhorar o ambiente ecológico das águas, para promover o desenvolvimento humano e social sustentável, houve a necessidade de desenvolver novos materiais e metodologias que consigam uma forma eficiente e económica eliminar estes contaminantes persistentes [1].

De todos os métodos considerados para a remoção de contaminantes na água destacam-se processos físico-químicos como: troca iónica [17], filtração por membranas [18], coagulação-floculação [18, 19], sedimentação, osmose reversa [20], co-precipitação [20], adsorção [21], fotocatalise [22], entre outros. Nos métodos físico-químicos, a fotocatalise é uma das técnicas mais utilizadas na remoção de contaminantes na água, pela sua eficiência e além disso o método pode ser desenvolvido em condições ambientais e sem elevados custos operacionais. Por outro lado, existe a possibilidade de recuperar, reciclar e reutilizar os materiais fotocatalíticos, quando são incorporados numa matriz polimérica [1].

O Processo de Oxidação Avançada (AOP) trata-se de um processo que permite a degradação de contaminantes químicos, assim como a inativação de microrganismos, através de mecanismos eficientes e não prejudiciais para o ambiente. Prendem-se na produção de radicais livres, como o hidroxilo, que possuem grandes capacidades oxidativas e que ao interagirem com espécies químicas contaminantes promovem a sua degradação [23].

### 2.3.2 - Fotocatálise

A terminologia fotocatalise foi mencionada pela primeira vez por *Plotnikow*, em 1910, para processos catalíticos induzidos por radiação, usando um fotocatalisador [24]. Desde então foram desenvolvidos trabalhos que vieram comprovar a eficiência deste processo no tratamento de efluentes e decomposição de contaminantes orgânicos, como é o caso de *Frank al.*, que em 1977, documentaram a degradação de cianeto e sulfito, com diferentes fotocatalisadores, em compostos como dióxido de carbono e água [25].

Assim, de entre os vários processos de oxidação avançada, o mais destacado é a fotocatalise, usado na degradação de contaminantes orgânicos [26]. Nos últimos anos, o processo de fotocatalise tem recebido, uma grande atenção pela comunidade científica para inúmeras aplicações, e este destaque deve-se sobretudo pelo facto de necessitar apenas de radiação (ultra-violeta (UV) ou visível (Vis)) e um fotocatalisador, tornando o método mais simples e eficaz quando comparada com os restantes métodos [27]. Este método oferece várias vantagens na remediação ambiental, pois é uma tecnologia ecologicamente correta com mínima poluição secundária e sem etapa de regeneração para vários ciclos de reutilização [28].

### 2.3.3 - Mecanismo de fotocatalítico

As reações de fotocatalise podem ser divididas entre homogêneas ou heterogêneas, caso os reagentes envolvidos se encontrem na mesma fase ou em fases diferentes, respetivamente [29]. No processo de oxidação fotocatalítica, os contaminantes orgânicos são destruídos na presença de fotocatalisadores semicondutores (por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), tendo a capacidade de ser ativado sob uma fonte de luz energética [30] e um agente oxidante, como oxigénio ou ar. Conforme representado na Figura 4 [2], apenas fotões com energias maiores que a energia de *band-gap* ( $\Delta E$ ) podem resultar na excitação de eletrão da banda de valência (VB) que promovem então as possíveis reações com contaminantes orgânicos. A absorção de

fotões com energia menor que  $\Delta E$  ou comprimentos de onda maior geralmente causa dissipação de energia na forma de calor. A iluminação da superfície fotocatalítica com energia suficiente, leva à formação de uma lacuna carregada positivamente ( $h^+$ ) na banda de valência e um elétron ( $e^-$ ) na banda de condução (CB), a primeira oxida o contaminante diretamente ou a água para produzir um radical hidroxilo  $\cdot OH$ , enquanto o elétron na banda de condução reduz o oxigênio adsorvido na superfície do fotocatalisador ( $TiO_2$ ) [2].

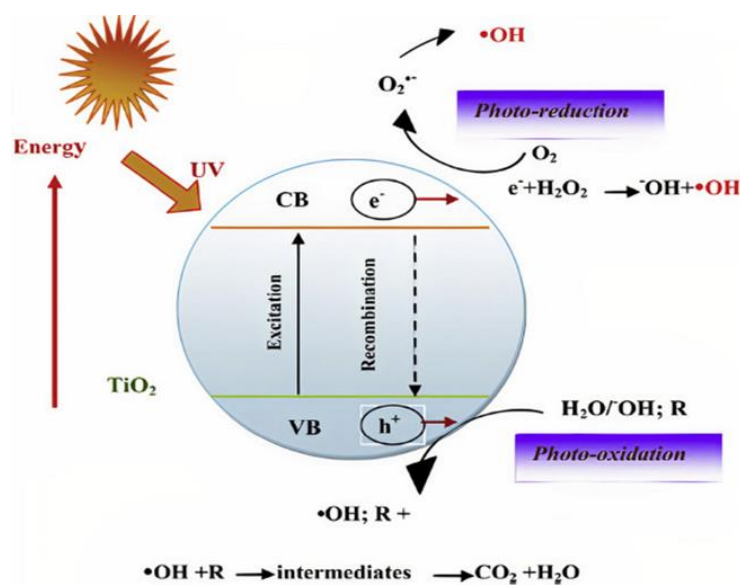
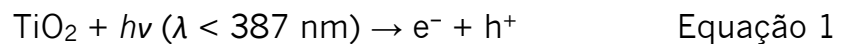


Figura 4 – Representação do processo fotocatalítico a ocorrer numa nanopartícula, na presença de água contaminada com contaminantes orgânicos e radiação. Adaptado de [2].

Os elétrons excitados para a banda de condução pelo oxigênio molecular produzem anião radical superóxido ( $\cdot O_2^-$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), que é parte integrante da fotodegradação. Além disso,  $O_2^-$  pode reagir com  $H^+$  originando peróxido de hidrogênio [2]. Deve-se notar que o peróxido de hidrogênio é um excelente oxidante que auxilia na geração de radicais livres [31]. O radical hidroxilo ( $\cdot OH$ ) surge do anião radical superóxido e do peróxido de hidrogênio. Esses radicais hidroxila degradam a maioria dos contaminantes porque é um poderoso agente oxidante. Os contaminantes também são degradados pelas lacunas e pelas espécies reativas. Em resultado, a maior cinética de degradação de contaminantes pode ser alcançada. A eficiência dos processos fotocatalíticos também pode ser aumentada pela aplicação de

material de heterojunção como um catalisador para o qual os portadores de carga fotogerados são transferidos na rota 'Z-scheme' [32]. Esta estratégia permite obter a separação e a transferência de portadores de carga foi mais efetiva [33].

A ativação do TiO<sub>2</sub> pela radiação UV pode ser representada pelas seguintes equações:



Nesta reação, h<sup>+</sup> e e<sup>-</sup> são poderosos agentes oxidantes e redutores, respectivamente. As etapas de reação oxidativa e redutiva são expressas como:

Reação oxidativa:



Reação redutiva:



Em baixa concentração de substrato, a cinética de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos pode ser explicada por um padrão de reação-primeira ordem, modelo de *Langmuir-Hinshelwood* com a seguinte equação apresentando a relação de C e t [2, 34].

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{\text{obs}} \cdot t \quad \text{Equação 6}$$

Onde **k<sub>obs</sub>** é a constante de velocidade de reação aparente, **t** o tempo de reação, **C<sub>0</sub>** a concentração inicial do contaminante alvo em solução aquosa e **C** é a concentração residual do contaminante no tempo **t** [2].

### 2.3.4 - Materiais fotocatalíticos

Existem vários tipos de materiais utilizados como fotocatalisadores. A Tabela 2 apresenta os catalisadores mais comuns encontrados na literatura para o uso em processos fotocatalíticos para remediação do meio aquático.

Tabela 2 – Tipos de fotocatalisadores mais utilizados em processos fotocatalíticos para remediação do meio aquático.

Fotocatalisadores	Referências
Dióxido de Titânio - $\text{TiO}_2$	[35]
Sulfeto de Cádmio - $\text{CdS}$	[36]
Óxido de Zinco - $\text{ZnO}$	[37]
Dióxido de Estanho - $\text{SnO}_2$	[38]
Sulfeto de Zinco - $\text{ZnS}$	[39]
Dissulfeto de Molibdênio - $\text{MoS}_2$	[40]
Trióxido de Tungstênio - $\text{WO}_3$	[41]
Óxido Cuproso - $\text{Cu}_2\text{O}$	[42]
Óxido de Ferro - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	[43]
Perovskites	[44]

Dos catalisadores mencionados acima, as nanopartículas de dióxido de titânio são o tipo de fotocatalisadores mais utilizados, por serem estável em solução aquosa e devido à sua elevada atividade fotocatalítica [45, 46].

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor de banda larga indireta que exhibe excelente estabilidade térmica e química, alta eficiência de fotoconversão ou fotoestabilidade. Vários estudos realizados nos últimos anos documentaram o uso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na degradação fotocatalítica de corantes, fármacos, e diversos xenobióticos como se pode observar abaixo na Tabela 3.

Tabela 3 – Tipos de fotocatalisadores usados na degradação de diferentes contaminantes em água.

	Material	Técnica	Aplicação	Referencias
Corantes	Au/Eu-TiO <sub>2</sub>	Método sol-gel	Degradação de rodamina B	[47]
	TiO <sub>2</sub> dopado com Pb	Método <i>sol-gel</i>	Degradação de azul metileno e laranja de metilo	[48]
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Método de <i>electrospinning</i> seguido de calcinação	Degradação de rodamina B	[49]
Antibióticos	TiO <sub>2</sub> - rGO	Tratamento hidrotermal	Degradação de claritromicina, eritromicina e cotrimoxazol	[50]
	Hidrogel-TiO <sub>2</sub>	Polimerização termal	Degradação de tetraciclina, ofloxacina e ciprofloxacina	[51]
	TiO <sub>2</sub> NRs/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /Ag	Nucleação Heterogénea	Degradação de ácido nalidíxico	[52]
	Pontos quânticos TiO <sub>2</sub>	Método hidrotermal assistido com ultrassons	Degradação de cetorolaco de trometamina	[53]
	(GMC)-TiO <sub>2</sub>	Método resorcinol-formaldeído	Degradação de ciprofloxacina	[54]
Anti-inflamatórios	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -montmorillonita	Método de impregmentação e troca iónica	Degradação de cetoprofeno	[55]

	TiO <sub>2</sub> -FeZ	FeZ por troca iónica de estado sólido e misturado com TiO <sub>2</sub>	Degradação de diclofenaco	[56]
	TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub>	Método hidrotermal	Degradação de diclofenaco	[57]
	Pd-RGO/TiO <sub>2</sub>	Estratégia de eletro-deposição	Degradação de diclofenaco	[58]
Vários Xenobióticos	Nanorods de TiO <sub>2</sub>	Síntese hidrotermal	Degradação de seproxetina, atorvastatina, lincomicina, fluoxetina, venlafaxina, cotrimoxazol, diclofenaco, trimetropima, genfribozila, atrazina, carbamazepina, iboprufero e bisfenol A	[59]

O material fotocatalítico é, em muitos estudos, utilizado em suspensão, isto é, sem nenhum tipo de material em que este é imobilizado. Este tipo de aplicação apresenta vantagens como a grande área de superfície de nanopartículas exposta, que aumenta o contacto entre o catalisador e o contaminante, aumentando assim a eficiência do processo de fotocatalise [60]. Apesar das vantagens, este tipo de utilização obriga a uma pós-recuperação das nanopartículas antes de a água tratada poder ser utilizada, o que está associado a custos adicionais e ao consumo de tempo e recursos em processos de filtração [2]. De maneira a suprir estas dificuldades, tem-se notado um crescente interesse na tentativa de imobilização de TiO<sub>2</sub> em substratos sólidos, apesar de haver uma redução da superfície de contacto entre o catalisador e o contaminante, e uma possível perda de TiO<sub>2</sub> [61].



### 2.3.5 - Membranas poliméricas fotocatalíticas

O corpo humano, e grande parte da natureza, conta com o princípio da filtração por membrana para executar uma série de tarefas, como controlar o ambiente celular e excretar resíduos. Mais recentemente, os investigadores começaram a usar o mesmo processo para o tratamento de água, devido a novos surtos de agentes patogênicos e também a uma redução significativa no custo de produção das membranas, aumentando assim consideravelmente a sua aplicação [62].

Define-se uma membrana como barreira física seletiva, que impede a passagem ou reduz completamente o fluxo de uma determinada substância, para que possa haver uma separação do fluxo da corrente. O grau de seletividade das membranas depende do diâmetro do poro, que determina que apenas compostos, tal como moléculas, iões ou outras, menores que esse mesmo diâmetro consigam fazer a passagem, como representado na Figura 5.

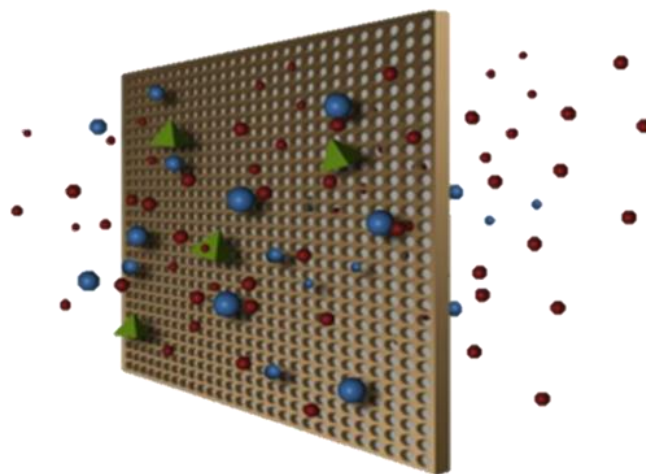


Figura 5 – Representação esquemática de um sistema membranar [62].

Atualmente, as membranas são utilizadas num crescente número de aplicações. Devido às vantagens que lhes são inerentes, como, por exemplo, a não existência de mudanças de fase na junção de aditivos químicos, a simplicidade de operação de processo e pelo baixo consumo energético, a sua aplicação torna-se vantajosa.

Tendo em conta as características de separação da membrana e especialmente o tamanho dos seus poros, as tecnologias membranares podem ser classificadas em: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, osmose direta, osmose retardada por pressão, entre outras [63]. De modo geral, as membranas são classificadas em três grandes grupos: materiais orgânicos (poliméricos), inorgânicos (cerâmicos) e biológicos [63]. Como barreira do processo de separação, a membrana deve ter a estrutura certa para a aplicação, como a capacidade de formação de poros e propriedades físico-químicas como flexibilidade, estabilidade química, térmica, mecânica e rugosidade de superfície [63].

As membranas de matriz polimérica tornou-se a escolha ideal para a remediação aquática, pois preenchem todos os requisitos anteriormente referidos, apresentando a sustentabilidade ecológica e um custo relativamente baixo comparativamente a outros tipos de membranas, como as de materiais inorgânicos [63].

Dos materiais poliméricos já analisados como substratos para imobilização/filtração com o intuito de reter os contaminantes de ambientes aquáticos, destacam-se os que estão listados na Tabela 4 [63].

Tabela 4 – Materiais poliméricos utilizados como substratos para imobilização/filtração [63].

Material	Método de processamento
Quitosano	Evaporação solução; Eletrofiliação
Poli (pirrole) (Py)	Eletrofiliação
Poli (acrilonitrilo) (PAN)	Eletrofiliação
Poli (fluoreto de vinilideno hexafluoropropileno) (PVDF-HFP)	Separação de Fases Induzida por Não Solvente (NIPS)
Poli (anilina) (PANI)	Polimerização <i>in situ</i>
Poli (eterimida)	(NIPS)
Poli (etersulfona) (PES)	(NIPS)
Poli (álcool vinílico) (PVA)	Eletrofiliação

Dos materiais apresentados, o poli (fluoreto de vinilideno) PVDF e os seus copolímeros tal como PVDF-HFP tem atraído a atenção de investigadores para o processamento de membranas em função das suas propriedades, tais como a capacidade de ser processado em morfologias variadas (membranas porosas, fibras, esferas, entre outras), hidrofobicidade, elevada resistência química e a integridade mecânica [64]. Além disso, estes polímeros permitem a obtenção de materiais denominados inteligentes. Tabela 5 ilustra diferentes membranas fotocatalíticas, métodos e os contaminantes visados em estudos anteriores. Por exemplo, a membrana TiO<sub>2</sub>/ZnO-PVDF usada para degradação de azul de metileno.

Tabela 5 – Diferentes membranas compósitas, respetivas técnicas de processamento, e contaminantes a degradar.

Material	Técnica	Aplicação	Referências
TiO <sub>2</sub> /PVDF-TrFE	Evaporação do solvente	Degradação de tartazina	[65]
Ag-TiO <sub>2</sub> /PVDF-HFP	Evaporação do solvente	Degradação de norfloxacin	[1]
AgBiO <sub>3</sub> PVDF-PBSA	Evaporação do solvente	Degradação de azul de metileno	[66]
TiO <sub>2</sub> /ZnO/PVDF	Deposição de camada atómica	Degradação de azul de metileno	[67]
ZnWO <sub>4</sub> /NiAl-LDH/PVDF	Membrana de PVDF comercial	Degradação de azul de metileno	[68]
TiO <sub>2</sub> /PVDF-TrFE	Evaporação do solvente	Degradação de tartrazina	[69]
TiO <sub>2</sub> -PES	Hidrólise	Degradação de azul metileno	[70]
TiO <sub>2</sub> -PVDF	Deposição química em fase vapor	Degradação de azul metileno	[71]

ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /PVDF	Evaporação do solvente	Degradação de fluvastatina	[72]
Fe(III)-TiO <sub>2</sub> /PVDF	Evaporação do solvente	Degradação de bisfenol-A	[73]
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /MOF/PVDF	Evaporação do solvente	Degradação de Rodamina B	[74]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /gC <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PVDF	Evaporação do solvente	Degradação de Rodamina B	[75]

## 2.4 - Materiais Inteligentes

O alargamento dos estudos em volta dos materiais inteligentes teve início no século XX [76]. O conceito de materiais inteligentes foi proposto pela primeira vez, em 1990 por *Toshinori Takagi* [77], referindo-se a “materiais que respondem às mudanças ambientais nas melhores condições e manifestam as suas próprias funções conforme as mudanças” [78]. Os estudos em torno dos materiais inteligentes têm demonstrado grande potencial para melhorar a funcionalidade, facilidade de manutenção e durabilidade dos sistemas de infraestrutura civil e mecânica e, como resultado, oferecem o potencial para contribuições significativas no melhoramento da produtividade, qualidade de vida, a eficiência energética e o impacto ambiental [78].

A característica que realmente os torna "inteligentes" é sua capacidade de responder a mudanças muito pequenas no ambiente circundante. Alteram reversivelmente as suas propriedades em função de vários fatores estimulantes ambientais externos, tais como, tensão, deformação, pH, luz, temperatura, campo elétrico, campo magnético, entre outros [79].

### 2.4.1 - Tipos de materiais inteligentes

Os materiais inteligentes podem ser distribuídos em três grupos consoante as suas definições tal como estão ilustrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Classificação dos materiais inteligentes.

Classificação	Descrição	Referências
<b>Metálicos</b>	Típico material inteligente à base de metal, que tem a capacidade de memorizar ou reter sua forma anterior sob variações termomecânicas, ou magnéticas. Ligas de nitinol com alta ductilidade e resistência à tração são empregues como sensores e atuadores na construção de automóveis, fabricação de aeronaves, eletrodomésticos e área médica.	[80]
<b>Inorgânicos</b>	Umhas variedades de Materiais inorgânicos inteligentes também foram amplamente estudadas, incluindo cerâmicas piezoelétricas, cerâmicas eletrostritivas, materiais fotocromicos e eletrocromicos.	[81]
<b>Poliméricos</b>	São munidos de funções avançadas através de “design” molecular e síntese orgânica, que se tornaram um dos ramos de materiais inteligentes de desenvolvimento mais rápido devido às habilidades de transições rápidas e reversíveis que ocorrem na sua estrutura.  Atualmente, as pesquisas em materiais poliméricos inteligentes se concentram principalmente em polímeros e géis responsivos a estímulos (pH, temperatura, eletromagnetismo, luz, e stresse mecânico).	[82]

Contudo, como a forma de classificar os materiais inteligentes, dá-se mediante a resposta da aplicação de um determinado estímulo que estes apresentam [79], na Figura 6 estão apresentados os tipos de materiais que existem, assim como os estímulos aplicados e as respetivas respostas.



Figura 6 – Tipos de materiais inteligentes, estímulos e respostas associadas [83].

O polímero PVDF é um polímero electroativo com propriedades piezoelétricas permitindo o processamento de materiais inteligentes piezoelétricos com diferentes morfologias e dimensionalidades.

## 2.5 - Poli (fluoreto de vinilideno)

Os polímeros eletroativos estão entre as classes mais interessantes de polímeros usados como materiais inteligentes em diversas e numerosas aplicações, como sensores, atuadores, captação de energia e como biomateriais na área biomédica, entre outras [84]. São exemplos de polímeros electroativos Nylon-11, o poli(ácido láctico) (PLLA), poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) e o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) [84]. O

PVDF resulta da polimerização do monómero fluoreto de vinilideno (VDF). Este monómero é um gás a condições normais de pressão e temperatura, com um ponto de ebulição de cerca de 85 °C, Figura 7.

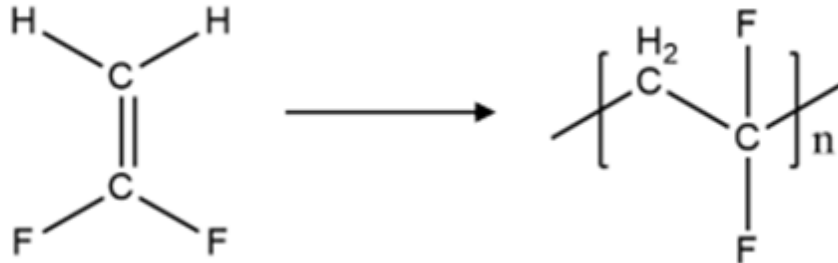


Figura 7 – Representação esquemática da formação de PVDF, onde n representa o número de unidades repetitivas [85].

Na sequência de melhorar as propriedades do PVDF e adaptá-lo às crescentes demandas tecnológicas, diferentes copolímeros de PVDF foram desenvolvidos, no caso do poli (fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno (PVDF-TrFE), poli (fluoreto de vinilideno - cloretotrifluoreto de etileno (PVDF-CTFE) e PVDF-HFP [84].

### 2.5.1 - Estruturas do poli (fluoreto de vinilideno)

O polímero PVDF é também conhecido pelo seu polimorfismo. Normalmente apresenta um grau de cristalinidade de 35 a 70%, que é influenciado pelas condições de síntese. Dos cinco polimorfos cristalinos, as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são as mais frequentemente observadas [86, 87]. A Figura 8 mostra as fases mais investigadas e utilizadas para aplicações do PVDF: fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  [84].

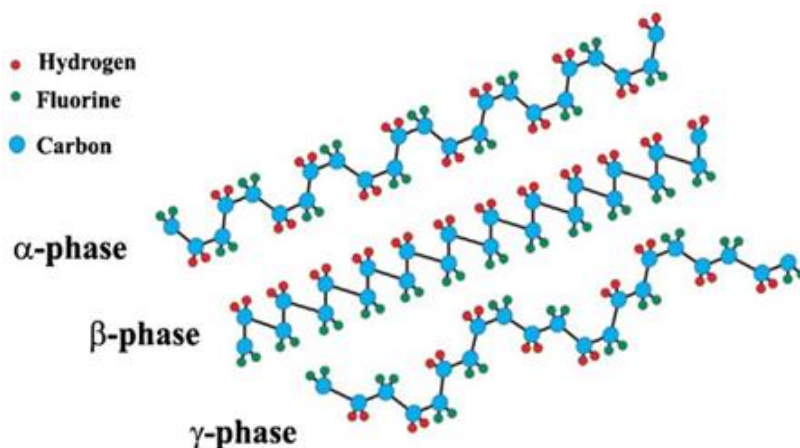


Figura 8 – Representação esquemática da conformação da cadeia para fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF [84].

As fases  $\alpha$  e  $\delta$  têm ambas a conformação de trans-gauche-trans-gauche' (TGTG'). A fase  $\beta$  tem a conformação de trans-trans-trans (TTT), as fases  $\gamma$  e  $\epsilon$  ambas têm a conformação de trans-trans-trans-gauche-trans-trans-trans-gauche' (TTTGTGG'), a maioria dos pesquisadores [88, 89] apoiam este ponto de vista, embora alguns sugeriram que a fase  $\gamma$  tenha uma conformação semelhante à fase  $\beta$ . A forma  $\alpha$  é a forma cineticamente favorável, enquanto a forma  $\beta$  é a mais termodinamicamente estável. Essa característica rara, encontrada em homopolímeros sintéticos, de possuir cinco polimorfos está diretamente relacionada ao raio de *van der Waals* do átomo de flúor (1,35 Å) que é ligeiramente maior que o do átomo de hidrogênio (1,20Å) [86]. Esses vários polimorfos favorecem diferentes morfologias cristalinas, como estruturas esféricas ou lamelares, que talvez afetem as microestruturas, morfologias de superfície e rugosidade das membranas de PVDF.

Os parâmetros da célula cristalina da fase  $\alpha$  são  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,64 \text{ \AA}$  e  $c = 4,62 \text{ \AA}$  [90]. De acordo com os dados apresentados nas referências [91, 92], sua conformação molecular e estrutura da célula cristalina são apresentadas na (Figura 9a). Os parâmetros da célula cristalina da fase  $\beta$  são  $a = 8,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,91 \text{ \AA}$  e  $c = 2,56 \text{ \AA}$ . De acordo com os dados apresentados nas referências [91, 92], sua conformação molecular e estrutura da célula cristalina são



apresentadas na (Figura 9b). As fases  $\delta$  têm a mesma conformação que a fase  $\alpha$ . Acredita-se que surja da rotação de  $180^\circ$  e da tradução  $C_0/2$  ao longo do eixo c de cada segunda cadeia molecular na célula unitária da forma  $\alpha$ , de modo que o alinhamento dipolar antiparalelo na célula unitária seja alterado para o alinhamento paralelo devido ao campo elétrico aplicado. De acordo com as referências [93, 94], sua conformação molecular e estrutura da célula cristalina são apresentadas na (Figura 9d).

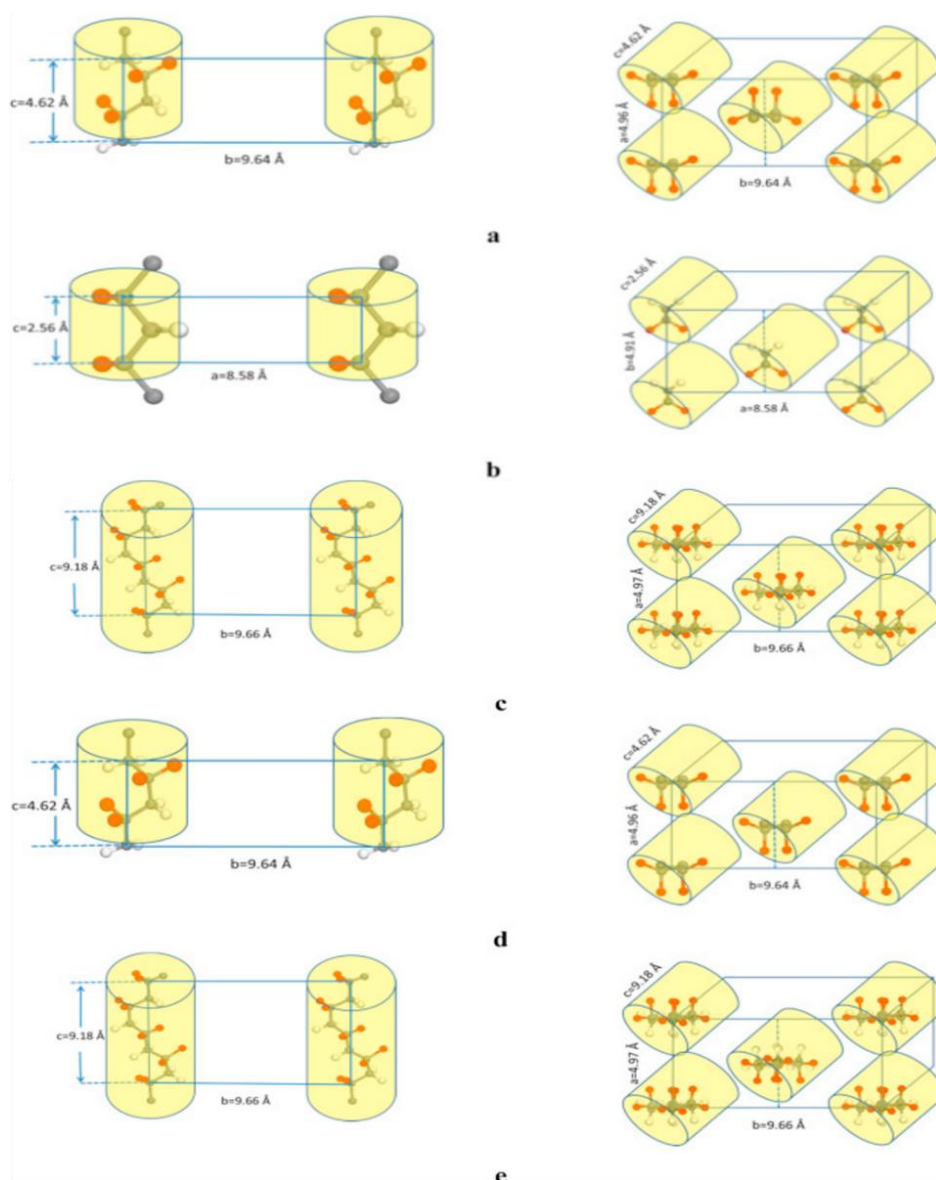


Figura 9 – Conformações e células cristalinas de PVDF com fases (a)  $\alpha$ , (b)  $\beta$ , (c)  $\gamma$ , (d)  $\delta$  e (e)  $\epsilon$ . Vermelho indica flúor, cinza indica carbono, branco indica hidrogênio e o cilindro indica a direção da cadeia molecular [64].

A estrutura  $\gamma$  PVDF tem sido estudada há muito tempo, e duas estruturas principais foram discutidas. Um ponto de vista afirmou que a fase  $\gamma$  possui uma estrutura semelhante à fase  $\beta$ , com os parâmetros de rede  $a = 8,66 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,93 \text{ \AA}$  e  $c = 2,58 \text{ \AA}$  [91, 92]. Outro ponto de vista amplamente aceito afirmou que os valores de  $a$  e  $b$  são semelhantes aos da fase  $\alpha$ , mas o valor de  $c$  é cerca de duas vezes o da fase  $\alpha$ , com os parâmetros  $a = 4,97 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,66 \text{ \AA}$  e  $c = 9,18 \text{ \AA}$ , como mostrado na (Figura 9c) [88, 89]. A fase  $\epsilon$  é a fase não polar da fase  $\gamma$  [94]. Sua conformação molecular e estrutura da célula cristalina são apresentadas na (Figura 9e). As cadeias moleculares no cristal  $\beta$  são perpendiculares à direção do dipolo, e todos os dipolos ao longo da cadeia, que resultam da separação dos grupos  $\text{CF}_2$  e  $\text{CH}_2$ , são paralelos ao dipolo do cristal. É por esta razão que o  $\beta$  PVDF tem as melhores propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas. Nos cristais de  $\alpha$  PVDF, as cadeias são alinhadas antiparalelamente umas às outras, resultando em estruturas cristalinas não polares [95]. Nas fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , a estrutura cristalina pode adotar modificações ortorrômbicas ou monoclinicas, dependendo se as cadeias são empacotadas estatisticamente ou não. No entanto, recentemente, um estudo sugeriu que a estrutura  $\alpha$  PVDF é monoclinica, com base na simetria da estrutura, embora todos os ângulos da célula unitária sejam de  $90^\circ$ , mas a estrutura  $\delta$  PVDF é verdadeiramente ortorrômbica [96].

### 2.5.2 - Propriedades de cristais de PVDF com diferentes polimorfos

Dentre os materiais poliméricos comercializados, o PVDF possui alta resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e alta hidrofobicidade. A alta eletronegatividade dos átomos de flúor na cadeia e a alta energia de dissociação da ligação simples CF proporcionam aos fluoropolímeros alta estabilidade térmica. Em alta temperatura, o PVDF é degradado termicamente principalmente pela evolução do HF e seguido pela formação de ligações duplas [97].

Os homopolímeros de PVDF semicristalinos contêm 59,4 % em peso de flúor e 3 % em peso de hidrogênio [98]. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) está na faixa de -40 °C a -30 °C e as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) estão na faixa de 155 a 192 °C. A densidade de um PVDF comercial típico está na faixa de 1,75 - 1,78 g cm<sup>-3</sup>, mas a densidade do homopolímero de PVDF fundido é de 1,45 - 1,48 g cm<sup>-3</sup> a 230 °C e 1,0 bar. Entre eles, as regiões amorfas do PVDF, os polimorfos  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  têm densidades de 1,68, 1,92, 1,93 e 1,97 g cm<sup>-3</sup>, respectivamente.

Os diferentes polimorfos induzem PVDF com diversas propriedades térmicas, elétricas e elásticas. A fase  $\alpha$  é apolar, a fase  $\beta$  é polar e a fase  $\gamma$  é polar, mas mais fraca que a fase  $\beta$  devido à presença de uma ligação gauche em cada quarta repetição de ligação simples unidades CC [99]. A fase  $\delta$  é uma versão polar da fase  $\alpha$  [96]. Espera-se que a polaridade influencie o comportamento de incrustação das membranas de PVDF. Observe que as propriedades características do  $\beta$  PVDF são difíceis de manter em alta temperatura porque as orientações restritas das cadeias poliméricas são facilmente desorientadas.

Os cristais da fase  $\gamma$  são muito resistentes a solventes e a um feixe de elétrons. Por exemplo, eles não são convertidos para uma forma amorfa após mais de 10 min de exposição. Para comparação, os cristais da fase  $\alpha$  são preservados por 0,5 min [100]. Essa propriedade pode ser usada para melhorar a vida útil das membranas de PVDF, principalmente quando usadas em condições adversas. As propriedades das diferentes fases de PVDF estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades de cristais de PVDF com diferentes polimorfos [96, 99].

Polimorfo	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c(C52h)	Cm2m(C142v)	C121(C32)
Conformação molecular	TGTG'	TTT	TTTGTGG'
Ponto de fusão (°C)	Baixo (167 - 172)	Médio (167 - 172)	Alta (179 - 180 (de fusão), 189 - 190 (de transformação))
Polaridade	Nenhum	Forte	Intermediário
Eletroatividade	Nenhum	Alta piezoelétrica, piroelétrica e ferroelétrica	Intermediário
Elástico		O melhor	
Resistência a solventes	-	-	Forte
Estabilidade térmica	-	Fraco	Forte
Resistência à radiação	-	-	Forte
Interação de ligação a proteínas	-	Forte	-

### 2.5.3 - Copolímeros de PVDF

Com o objetivo de melhorar as propriedades do PVDF e adaptá-lo às crescentes demandas tecnológicas, diferentes copolímeros de PVDF foram desenvolvidos, como o poli (fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno), (PVDF-TrFE), poli (fluoreto de vinilideno-cloreto de trifluoreto de etileno) (PVDF-CTFE) e o poli (fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropeno), (PVDF-HFP).

O copolímero PVDF-HFP é um fluoropolímero quimicamente inerte, possuindo menor cristalinidade em comparação com PVDF [84]. O PVDF-HFP é bastante usado como membrana, principalmente tendo em conta a sua alta estabilidade mecânica, química, térmica e UV [1]. Outra característica relevante da família de polímeros PVDF é a sua fácil processabilidade, permitindo a produção de materiais com diferentes morfologias (por exemplo, filmes finos, membranas

porosas e mantas de fibra) que também podem influenciar a sua eficiência fotocatalítica .

Com adição de uma fase amorfa de hexafluoropropileno (HFP) aos blocos de VDF no PVDF Figura 10 [84], permite que a aplicação do polímero seja mais abrangente, uma vez que altera as suas propriedades, como: menor toxicidade, boa resistência económica, maior hidrofobicidade e aumento do volume livre [87].

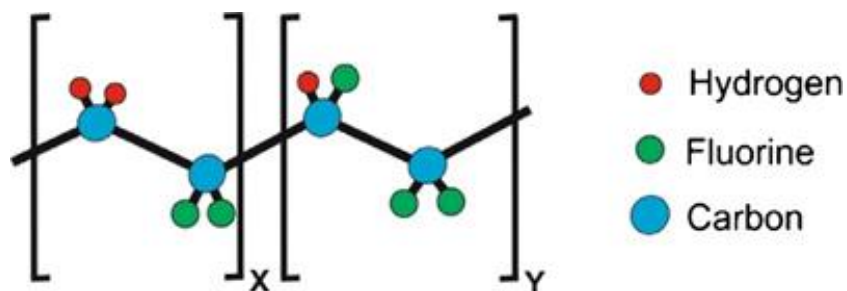


Figura 10 – Representação esquemática das unidades de repetição (PVDF-HFP) [84].

A presença de propriedades ferroelétricas neste copolímero é fortemente dependente do método de preparação do filme. Enquanto os filmes resfriados lentamente não apresentam deslocamento das curvas de histerese versus campo elétrico (D-E) e, portanto, não há ferroeletricidade, o oposto ocorre para amostras fundidas em solvente e temperadas que apresentam o comportamento ferroelétrico típico [87]. Os maiores valores de polarização remanescente,  $P_r$ , foram obtidos para amostras fundidas com solvente que atingem valores de até  $80 \text{ mCm}^{-2}$  para 5% de HFP, valor que diminui à medida que o teor de HFP aumenta. Finalmente, o maior coeficiente piezoelétrico ( $d_{31}$ ) de  $30 \text{ pCm}^{-1}$  apresentado por este copolímero quando comparado ao PVDF, o torna um material promissor em algumas áreas de aplicação piezoelétricas e ferroelétricas, como o desenvolvimento de sensores e atuadores magnetoelétricos [84].

## Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados todos os materiais e reagentes utilizados nas atividades laboratoriais, assim como procedimento de sínteses das partículas, procedimento para obtenção das membranas poliméricas e o respetivo ensaio de fotocatalíse. Neste capítulo serão também descritas as técnicas de caracterização utilizados no decorrer do trabalho.

### 3.1 - Materiais e Reagentes

Todos os materiais utilizados na atividade laboratorial deste trabalho estão distribuídos em três etapas principais: a produção de nanocompósitos fotocatalíticos, a sua incorporação em materiais poliméricos, e, por último, os testes de eficiência fotocatalítica na degradação de fármacos.

Todos os reagentes utilizados estão listados na Tabela 7. Além disso, foi utilizada água ultrapura (UP) retirada de um aparelho *Milipore Milli-Q-syst*.

De referir também que durante o procedimento experimental foi utilizado como copolímero o PVDF-HFP, proveniente da *Solvay* para a produção de membranas. O copolímero apresenta uma massa molecular  $M_w$  de 600.000 g/mol e uma percentagem de HFP em massa de 12% (m/m).

Tabela 8 – Reagentes e solventes utilizados na prática.

	Reagente/Solvente	Fornecedor	Fórmula Química
<b>Síntese de NP de Au/TiO<sub>2</sub></b>	Trihidrato de Cloreto de Ouro (III)	Sigma-Aldrich	HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O
<b>Preparação de membranas</b>	N, N-Dimetilformamida (DMF)	Merck	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO
	Hidróxido de Sódio	Sigma-Aldrich	NaOH
<b>Teste de degradação</b>	Ciprofloxacina	Sigma-Aldrich	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>

## 3.2 - Procedimento experimental

### 3.2.1 - Funcionalização de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ com ouro

Os nanocompósitos de Au– $\text{TiO}_2$  foram produzidos conforme ilustrado na Figura 12. Numa primeira etapa foram dispersadas 200 mg de  $\text{TiO}_2$  em 40 mL de água UP, em ultrassons durante 30 minutos. De seguida, misturou-se a solução usando agitador magnético (até homogeneização). Posteriormente, adicionou-se 1600  $\mu\text{L}$  de Au (0,05% em peso) (gota a gota) e manteve-se sob agitação durante 10 minutos.

Em seguida, adicionou-se 2000  $\mu\text{L}$  de solução de NaOH 0,1 M (adicionada gota a gota e lentamente) e misturou-se por mais 10 min. A solução foi centrifugada por 15 min (6000 rpm), e a água foi descartada. Adicionou-se de seguida 5 - 10 mL de água às partículas sedimentadas. A solução foi colocada em vórtice e banho de ultra-sons (2 min) para dispersar nanopartículas. Uma nova etapa de centrifugação foi realizada (repetindo todo o procedimento uma vez com 5 mL de água). Por último, colocou-se a solução a secar durante a noite a 80 ° C. Ao fim da secagem, efetuou-se a moagem do compósito com pilão e almofariz.



Figura 11 – Esquema representativo do método de síntese das nanopartículas de Au/ $\text{TiO}_2$  [61].

### 3.2.2 - Preparação de membranas nanocompósitas

As membranas poliméricas de PVDF-HFP, TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP foram preparadas pela técnica de *solvent casting* [1], e as respectivas quantidades de materiais ativos estão mencionados na Tabela 8. O processo de produção das membranas está, ilustrado na Figura 12.

Para a dispersão do material ativo começou-se por pesar a quantidade pretendida de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, 0,053 gramas, colocada juntamente com DMF em banho de ultrassons durante aproximadamente 3 horas, garantindo uma dispersão homogênea das partículas. Nesse mesmo intervalo de tempo em que a solução esteve sujeita ao banho de ultrassons, a temperatura do gobelé onde esta se inseria foi controlada pela substituição da água presente no banho ultrassons para que não houvesse nenhuma evaporação do DMF.

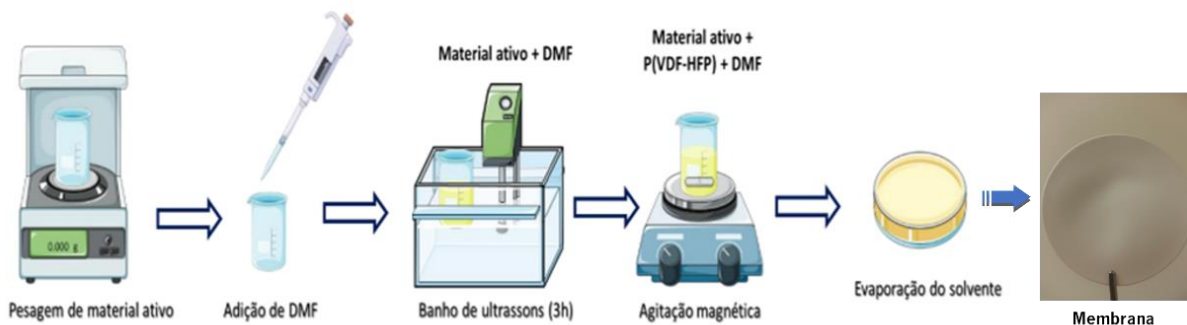


Figura 12 – Esquema ilustrativo da produção de membranas poliméricas compósitas [63].

Em seguida, adicionou-se à solução uma quantidade 1 grama de PVDF-HFP, de modo que se obtivesse a concentração de polímero adequado. A solução foi mantida em agitação magnética à temperatura ambiente até que todo o polímero estivesse completamente dissolvido no DMF. Após a completa dissolução do polímero, a solução é vertida para uma placa de Petri, ocorrendo a evaporação do solvente à temperatura ambiente [101].



Tabela 9 – Identificação das membranas compósitas produzidas e respectivas quantidades de material ativo, polímero e solvente utilizado no processo.

Membranas	Massa de material Ativo (g)	Massa de polímero (g)	Volume de solvente (mL)
<b>PVDF-HFP</b>	-	1	9
<b>5% TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP</b>	0,053	1	9
<b>5% Au/TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP</b>	0,053	1	9

Todas as membranas poliméricas foram produzidas de modo a obter uma relação de concentração entre polímero-solvente 90%/10% (m/m). Todas as concentrações, tanto poliméricas como dos materiais ativos presentes, foram selecionadas de acordo com trabalhos previamente reportados [84, 102] com objetivo de aumentar a eficiência da degradação, para não comprometer as propriedades morfológicas e mecânicas para a aplicação pretendidas [103].

### 3.3 - Técnicas de caracterização

Neste capítulo são apresentadas as técnicas comumente utilizadas na caracterização de materiais de base polimérica com potencial na aplicabilidade na remediação ambiental, nomeadamente de fármacos, do qual o exemplo é o ciprofloxacina.

Por forma a avaliar a morfologia, propriedades físico-químicas, a condutividade e a atividade fotocatalítica das amostras são apresentadas diferentes técnicas tais como: microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), ângulo de contacto (CA) e a espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis).

#### 3.3.1 - Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy*) é, atualmente, umas das técnicas mais utilizadas para a

caracterização imagiológica de elevado desempenho que permite a observação superficial de materiais com dimensões à escala micro- e nanométrica. O SEM fornece uma imagem ampliada em 3D da superfície do material, permitindo tirar conclusões acerca das suas características estruturais e morfológicas, assim como observar o tamanho, forma e distribuição de partículas no mesmo [104].

Na Figura 13 está representado um microscópio eletrónico de varrimento. O seu funcionamento, baseia-se na emissão de um feixe de eletrões produzido por uma diferença de potencial. Este feixe incide sobre a amostra numa região específica com o auxílio de um sistema ótico eletromagnético, e varre a região de interesse devido à deflexão do feixe por parte de bobinas defletoras. A interação resultante dos eletrões com os átomos na superfície da amostra gera uma série de eletrões difratados, como eletrões secundários, retrodifundidos, ou de *Auger*, que resultam de um tipo diferente de colisão entre o feixe e os átomos das amostras. Os eletrões emitidos são captados por um conjunto de detetores, e fornecem informações relativas à topologia (eletrões secundários e retrodifundidos) e composição química (eletrões de *Auger* e raios-X) das amostras [105].

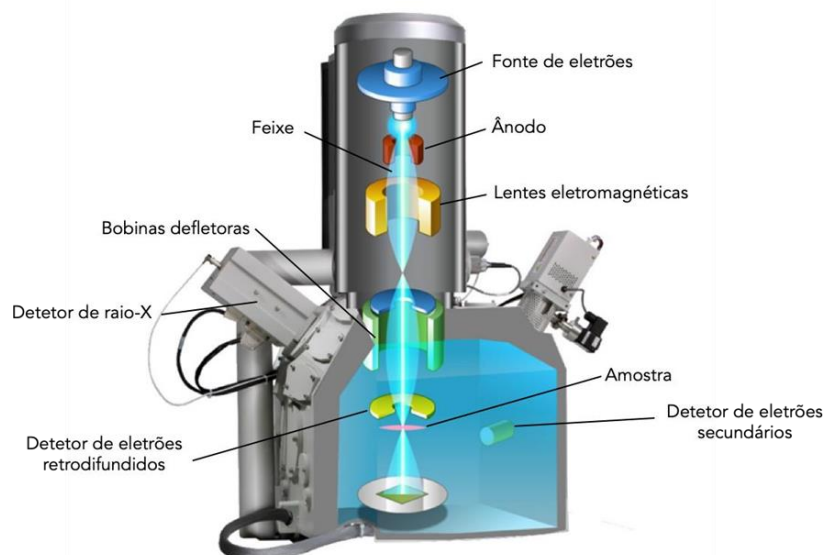


Figura 13 – Representação esquemática dos principais componentes do SEM [106].

Uma vez que esta técnica só pode ser aplicada para a análise de amostras condutoras, pode torna-se necessário o revestimento das amostras com uma superfície condutora, no caso de estas não apresentarem esta propriedade. Este revestimento é necessário para evitar a acumulação de cargas na superfície da amostra, que poderiam evitar que o feixe de eletrões atingisse a mesma [61]. A técnica de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX, do Inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) utiliza os raios-X da técnica de SEM convencional que permite uma análise complementar da composição química da amostra. Na técnica de SEM, os raios-X são gerados através da interação entre o feixe de eletrões e os eletrões da amostra a analisar. Os fotões que são libertados desta interação com radiação na gama dos raios-X são detetados e as suas intensidades permitem identificar os elementos presentes, uma vez que cada átomo tem uma configuração eletrônica distinta que resulta num conjunto de picos no espectro eletromagnético de emissão [107]. Desta forma, a morfologia das membranas de PVDF-HFP, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP foi avaliada por SEM num *Phenom ProX*.

Na caracterização morfológica das membranas foram obtidas imagens tanto da superfície das amostras como das secções de corte das mesmas. Para tal, estas últimas amostras foram sujeitas a um banho de azoto, onde permaneceram por uns instantes antes de serem quebradas, impedindo assim que estas ficassem deformadas na zona de corte a observar [61]. Posteriormente, todas as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro e colocadas num suporte com fita de carbono, e analisadas com uma voltagem de aceleração de 10kV. A análise da composição química foi realizada num detetor EDX (*Phenom-World BV*) acoplado ao SEM, com uma voltagem de 15kV. Os resultados obtidos foram analisados com um software *ProSuite* integrado com o software *Phenom Element Identification*, que permite a quantificação da concentração de elementos presentes nas amostras, em percentagem atómica ou de massa. O tamanho médio da espessura foi estimado através da caracterização SEM usando o software *Image J*.

### 3.3.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada

A técnica de espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR-ATR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance*) é uma técnica de medição direta e poderosa para obter informações sobre as mudanças estruturais da região da superfície dos polímeros [108]. Tal como no FTIR convencional, este é um método padrão de análise de materiais que fornece informações sobre as ligações num composto, e que permite identificar grupos funcionais presentes, já que cada grupo absorve radiação a frequências características [109].

A espectroscopia de FTIR-ATR, baseia-se na medição da absorção, utilizando a região do infravermelho (IV) do espectro eletromagnético, que compreende valores entre os 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , e que se situa na região de número de onda entre as regiões visível e micro-ondas do espectro eletromagnético [110].

Para a ocorrência desta medição, a amostra é colocada em contacto direto com um cristal ATR e é posicionada de modo a interferir com o feixe de luz infravermelha que é refletido no interior do cristal. O feixe que incide sofre múltiplas reflexões internas, ao longo das quais será atenuado no caso de a amostra absorver uma parte da radiação, como demonstrado na Figura 14 [111]. A frequência de radiação IV vai variando, na gama anteriormente referida, de forma a detetar diferentes bandas de absorção, que gera assim um espectro de infravermelhos. Este fenómeno difere do FTIR convencional, onde o feixe atravessa completamente a amostra.

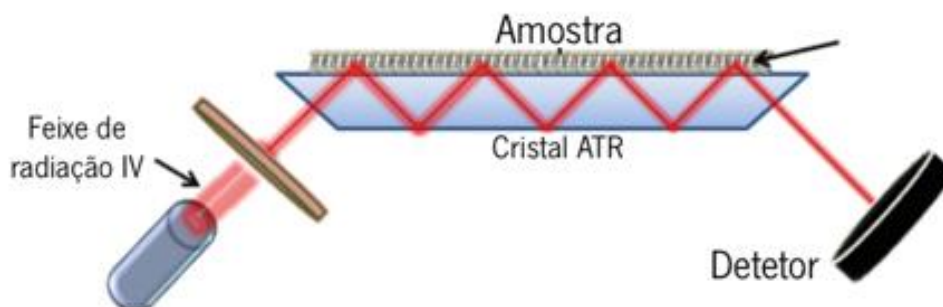


Figura 14 – Esquema representativo ao princípio de funcionamento do FTIR-ATR. Adaptado de [111].

A energia de cada banda que surge no espectro de IV corresponde à frequência de vibração de uma dada ligação química ou de um grupo funcional na amostra [112]. No entanto, para que uma molécula seja ativa, ou seja, para que absorva energia, é necessária uma alteração do momento dipolar durante a vibração de molécula ou grupo funcional, como consequência do respetivo movimento rotacional ou vibracional [113]. Esta vibração pode ter origem na alteração do comprimento de ligação, estiramento, variação do ângulo de ligação ou deformação.

Esta técnica é das mais utilizadas para a identificação das fases cristalinas presentes nas membranas poliméricas de PVDF e seus copolímeros. Isto deve-se ao facto de estas membranas poliméricas apresentarem fases cristalinas com distintos modos de vibração molecular que favorecem ou restringem determinados modos de vibração dos grupos de átomos constituintes das cadeias poliméricas [114]. Consequentemente, cada fase cristalina apresenta bandas de absorção bem definidas que permitem a sua identificação, como diferentes fases  $\alpha$  e  $\beta$  apresentadas na tabela 9:

Tabela 10 – Bandas de absorção características das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF [114].

Fase	Bandas de absorção características ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\alpha$	532, 615, 763, 796, 854, 870, 970
$\beta$	442, 468, 510, 839, 1279
$\gamma$	431, 512, 776, 812, 833, 840, 1234

A caracterização química de todas as membranas poliméricas foi obtida através dos espectros FTIR-ATR, num *PerkinEimer* FT/IR na região entre 4100 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 varrimentos, e uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 - Calorimetria Diferencial de Varrimento

A técnica Calorimetria Diferencial de varrimento (DSC, do Inglês Differential Scanning *Calorimetry*) é uma técnica termoanalítica que vem sendo

complementar às demais técnicas de identificação e também utilizada para a identificação da fase cristalina do PVDF. Dependendo da fase cristalina do PVDF, diferentes picos de fusão aparecem no termograma DSC. Como as características dos picos de DSC não dependem apenas da fase cristalina, mas também das características da morfologia como defeitos e tamanho cristalino, entre outras, a literatura existente não permite definir uma temperatura de fusão para as diferentes fases, mas uma faixa de temperatura [84].

A técnica DSC é diferente e mede a energia necessária para manter a amostra e a referência à mesma temperatura ( $\Delta T=0$ ). No DSC a amostra e a referência estão completamente isoladas uma da outra, Figura 15 ou seja, quer o cadinho da amostra quer o cadinho da referência têm as suas próprias resistências de aquecimento e os seus próprios sensores de temperatura [110]. Quando ocorrem mudanças físicas ou químicas na amostra, um circuito eletrônico atua e a energia é transferida de modo que a diferença de temperatura seja zero. Sendo assim, o objetivo desta técnica é medir o fluxo de calor de modo que a temperatura da amostra e da referência seja igual.

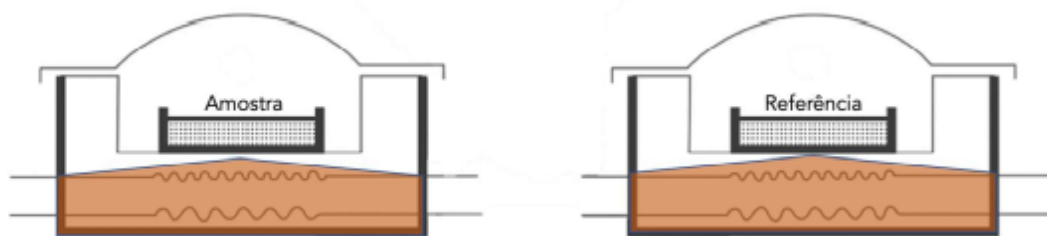


Figura 15 – Representação esquemática um forno de um aparelho DSC. Adaptado de [115].

Sistemas de análise térmica que requerem dois cadinhos de alumínio, um para a referência e outro para a amostra (o material de referência é alumina ou uma esfera de vidro). Os cadinhos estão localizados acima de dois termopares, um para a referência e outro para a amostra [110].

### 3.3.3.1 - Curvas DSC

Através do uso deste método é possível determinar diferentes fases do polímero como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) [116]. É possível identificar facilmente estas fases na ilustrada na Figura 16 os efeitos mais observados por DSC.

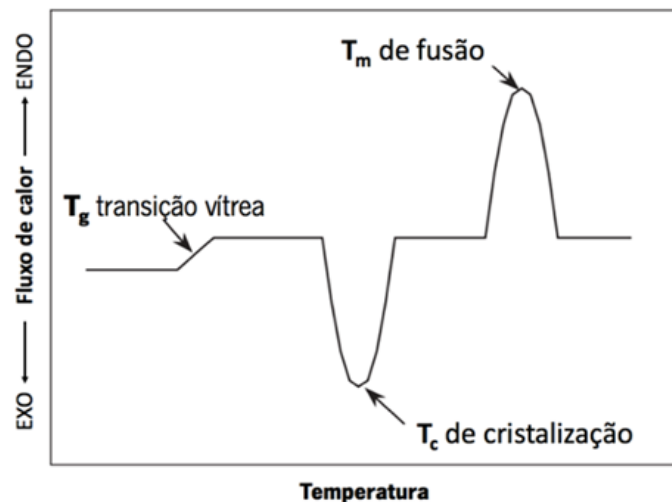


Figura 16 – Ilustração de uma curva DSC que demonstra as transições numa dada amostra [116].

Na temperatura de transição vítrea verifica-se um pico endotérmico tal como no ponto de fusão, ao passo que um pico exotérmico é obtido na temperatura de cristalização. O cálculo da quantidade de energia calorífica que é necessária para que as cadeias do polímero fundam ou cristalizem pode ser obtida através das áreas das curvas do termograma [117].

As análises das membranas poliméricas foram realizadas com um equipamento *Mettler Toledo DSC 822*, na faixa de temperatura de 25 e 200 °C, à uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de azoto. As amostras foram medidas em cadinhos de alumínio de 30  $\mu$ L com tampas perfuradas para permitir a liberação e remoção de voláteis.

### 3.3.4 - Ângulo de Contacto

A determinação da hidrofobicidade está sempre relacionada com interação entre a água e os materiais, bem como ao comportamento dinâmico da água na superfície ou no interior dos materiais [118]. Avaliação o grau de molhabilidade das membranas produzidas, é utilizada a medição do ângulo de contacto (CA).

O método mais comum para a avaliação da molhabilidade é a medição direta do ângulo de contacto pela técnica da gota séssil recorrendo a um goniómetro telescópico como esquematizado na Figura 17. O instrumento é composto por uma plataforma, um dispensador, uma luz e uma câmara. A plataforma é a base onde a amostra é colocada. Uma seringa é acoplada ao dispensador que remotamente liberta uma gota na superfície da amostra. Uma luz é feita incidir na amostra para que a câmara capte uma imagem da interface entre gota, material e ar. A posição relativa dos componentes é ajustável para que haja um bom enquadramento e luminosidade e seja conseguida uma boa imagem. O goniómetro é ligado a um computador onde a informação é processada digitalmente o ângulo de contacto [119].

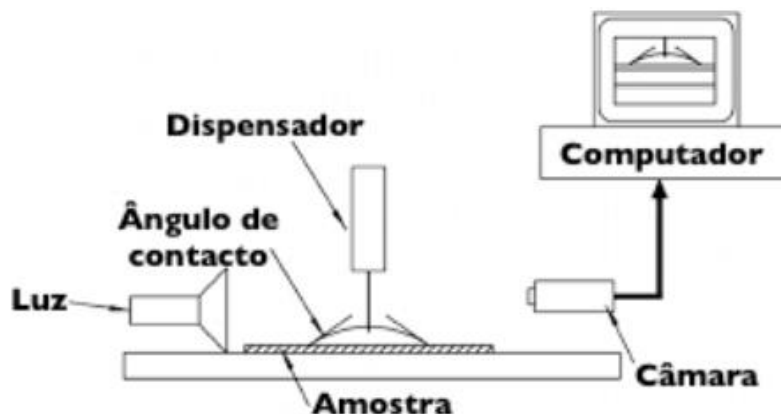


Figura 17 – Esquema representativo de um goniómetro telescópico. Adaptado de [120].

A molhabilidade da superfície é determinada principalmente pela composição química e geometria microscópica da superfície dos materiais e pode ser facilmente afetada pela rugosidade física e heterogeneidade química. Pode ser



caracterizado pelo ângulo de contato estático entre a superfície líquida e sólida, bem como o ângulo de deslizamento que reflete a histerese do ângulo de contato estático, conforme ilustrado na (Figura 18a). A hidrofobia de superfície pode ser categorizada como hidrofílica ( $CA < 90^\circ$ ), hidrofóbica ( $CA > 90^\circ$ ), sobre-hidrofóbica ( $120^\circ < CA < 150^\circ$ ) e super-hidrofóbica ( $150^\circ < CA < 180^\circ$ ,  $SA < 10^\circ$ ) [121, 122].

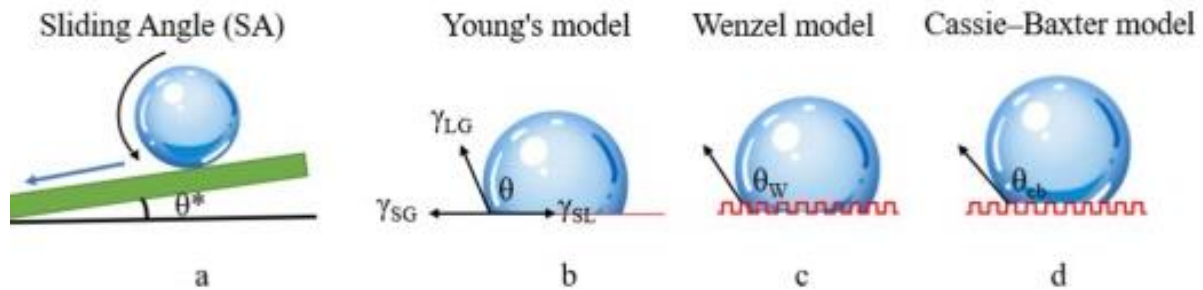


Figura 18 – (a) Ângulo de deslizamento; (b) Gota de líquido em uma superfície lisa no modelo de Young; (c) Gotículas de líquido no modelo Wenzel; (d) Gotículas de líquido no modelo Cassie – Baxter [121].

O modelo de *Young* é usado primeiramente para analisar a molhabilidade da superfície dos materiais. Ele assume que a superfície sólida em contato com o líquido é absolutamente lisa e plana, conforme mostrado na (Figura 18b) é dada pelo modelo de *Young* equação 7:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LG}$  são as tensões de interface no sistema sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás, respectivamente;  $\theta$  refere-se ao ângulo de contato do líquido na superfície sólida.

De salientar, que na maioria dos casos, a superfície sólida não é absolutamente lisa e plana. Os estados de umedecimento hidrofóbico em superfícies grossas geralmente apresentam dois modos diferentes, como mostrado na (Figura 18c) e (Figura 18d). A água infiltrou-se completamente nas ranhuras rugosas, que podem ser descritas pelo modelo de *Wenzel* (Figura 18c). O ar fica preso entre as gotas de água e a superfície, o que pode ser descrito pelo modelo *Cassie-Baxter* (Figura 18d). Estudos descobriram que

esses dois modelos podem existir ao mesmo tempo em casos realistas, e também podem se transformar reciprocamente no processo dinâmico [121].

Para constatar a molhabilidade das amostras, foi medido o ângulo de contacto de água ultrapura a 25°C, com um dispositivo *Dataphysics Contact Angle System OCA15*. O mesmo está incorporado por uma câmara que permite fotografar a gota, depois segue-se análise com o software SCA20. Pelo menos três medições foram realizadas para cada amostra em diferentes locais, com uma agulha *Hamilton SYR* de 500 µL à um volume por gota de 5 µL.

### 3.3.5 - Espectroscopia Ultravioleta-Visível

A Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) é uma técnica em que a absorção da radiação ultravioleta-visível, com comprimentos de onda contidos entre os 200 e os 700 nm, depende da estrutura eletrónica da molécula [110]. Esta técnica é uma ferramenta importante para a determinação de parâmetros físico-químicos, nomeadamente, constantes de equilíbrio e de velocidades de reação. A transição dos eletrões do estado fundamental para o estado excitado (níveis de maior energia) resulta da absorção de energia. A excitação do eletrão ocorre quando a energia da radiação absorvida corresponde à energia que separa os dois estados [38]. Nas moléculas orgânicas é possível encontrar orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  ligantes e antiligantes ( $\sigma^*$  e  $\pi^*$ ). Deste modo, quanto menor for a energia de uma orbital ligante, maior será a energia da orbital respetiva antiligante, uma vez que existe uma grande diferença de energia entre as orbitais. No caso dos eletrões não ligantes,  $n$ , estes podem ser excitados para os dois níveis de orbitais antiligantes [110]. A separação energética entre as orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  é grande, uma vez que as ligações  $\sigma$  são muito fortes. Assim, a energia necessária para executar uma transição  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  é muito elevada e impossibilita que os compostos orgânicos apenas com estas ligações não possuam bandas de absorção na região do UV-Vis. A absorção da radiação UV-Vis provoca dois tipos de transição eletrónica, a transição  $n \rightarrow \pi^*$  e a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , sendo esta última a de maior energia. As transições

eletrônicas envolvem, simultaneamente transições vibracionais e rotacionais. [110] As possíveis transições e as respectivas energias envolvidas encontram se esquematizadas na Figura 19.

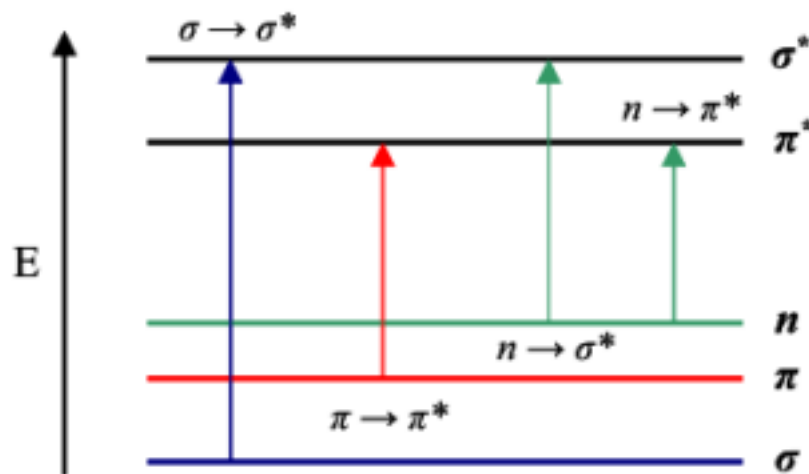


Figura 19 – Esquema das transições eletrônicas para os eletrões do mesmo nível e respectivas energias envolvidas [123].

As bandas de absorção podem exibir dois fatores importantes, a posição, que consiste no comprimento de onda que corresponde à energia necessária para ocorrer a transição eletrônica, e a intensidade, em que a probabilidade de ocorrer a transição depende da polaridade do estado excitado [110]. A relação entre a absorvância e a concentração da espécie que absorve na região UV-Vis é dada pela Lei de *Lambert-Beer*, como podemos ver na equação 8.

$$A = \epsilon.l.c \quad \text{Equação 8}$$

onde, **A** corresponde à absorvância,  $\epsilon$  à absortividade molar, **l** representa a distância pela qual a luz se desloca na solução e **c** a concentração da substância absorvente por unidade de volume.

### 3.3.6 - Atividade fotocatalítica

A eficiência fotocatalítica dos materiais ativos imobilizados em membranas de PVDF-HFP foi testada através da degradação fotocatalítica de ciprofloxacina, sob radiação UV. As membranas testadas nestes ensaios foram a de PVDF-HFP, a de 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP e o 5%Au·TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP. Por uma questão de

comparação de resultados foi utilizada a mesma solução de ciprofloxacina, com uma concentração de 5 mg/L, para todos os ensaios. No procedimento experimental foi utilizado um gobelé de borossilicato com um volume de 100 mL, com 5 cm de diâmetro e 3,3 mm de espessura, onde as membranas, com 18 cm<sup>2</sup> de área, foram colocadas na parte interior do mesmo e coladas com fitas adesivas, como se pode observar pela Figura 20. Posteriormente, foi adicionado ao gobelé 50 mL de solução de ciprofloxacina. Antes da irradiação da luz, o sistema de reação foi colocado em agitação (350 rpm) durante 30 minutos no escuro para permitir atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção.

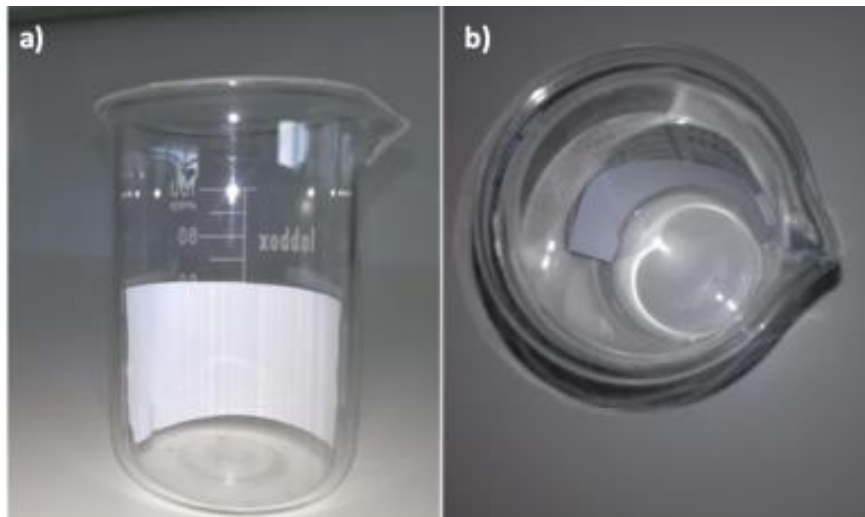


Figura 20 – Visão frontal (a) e superior (b)) da membrana posicionada no interior do gobelé utilizado em testes de degradação.

Em seguida, o gobelé foi colocado dentro de um fotoreator Figura 21, para ser irradiado verticalmente por 8 lâmpadas (Philips 8W), com um pico de emissão em 385 nm, ao longo de 5h.



Figura 21 – Fotoreator utilizado para testes de degradação de NOR com radiação UV [61].

A distância entre as lâmpadas e o gobelé foi de 13,5 cm. As amostras em solução foram recolhidas por uma seringa de 2 ml e colocados nos ependorfes etiquetado a 1 ml e durante os intervalos de tempos definidos (0; 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 60; 90; 120; 150; 180; 240; 300). Por último, recolheu-se 200  $\mu$ L por cada amostra, e adicionou-se em poços da placa de análise (Placa de 96 poços transparente a radiação UV)

Para os ensaios fotocatalíticos com radiação UV, a variação da absorbância de ciprofloxacina foi medida em intervalos de tempo definidos usando um espectrofotômetro *Infinite M Nano+*, da Tecan, com uma gama de comprimentos de onda entre os 230 e os 450 nm. A eficiência de degradação fotocatalítica foi analisada avaliando a variação de absorbância do pico de absorção principal em 277 nm (que normalmente os fármacos possuem) [124], usando uma célula de quartzo (percurso ótico de 1 cm).

## Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentadas as discussões dos resultados obtidos durante a análise experimental. Serão inicialmente apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização morfológica e físico-química das membranas compósitas poliméricas produzidas, e por último os resultados dos ensaios de degradação fotocatalítica dos materiais.

### 4.1 - Microscopia Eletrônica de Varrimento

As morfologias de superfície e cortes das membranas foram observadas pela técnica de SEM. Conforme exibido na Figura 22, as amostras de PVDF-HFP, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP e 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP apresentam textura amorfa. A incorporação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e Au não induziu alterações na morfologia comparativamente às membranas de PVDF-HFP.

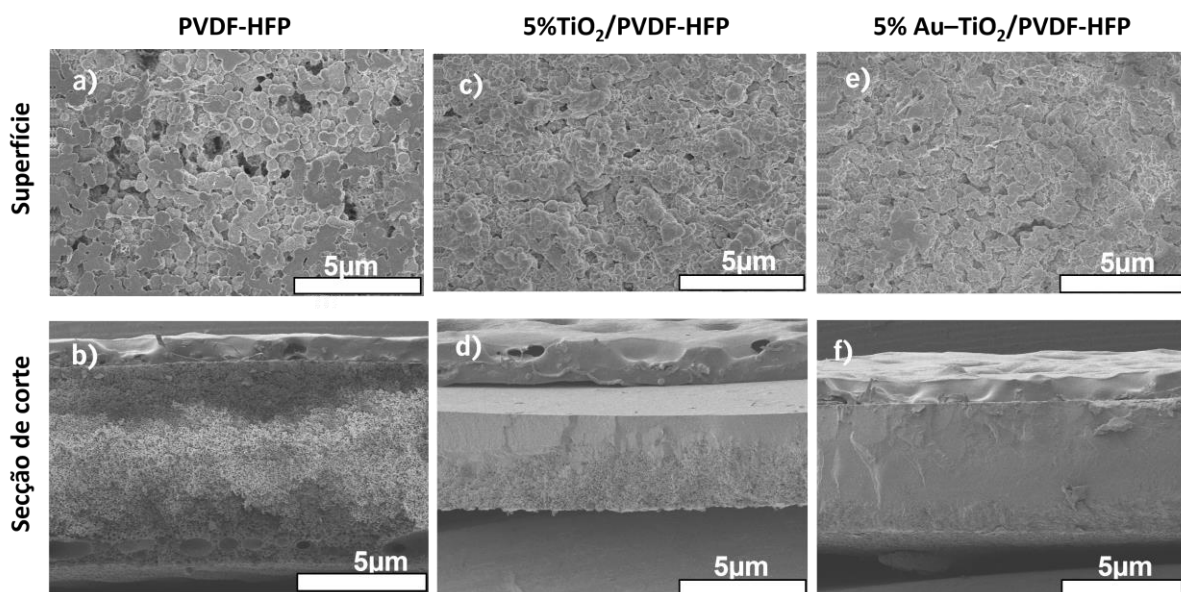


Figura 22 – Imagens de SEM para as membranas de PVDF-HFP, (a) superfície, (b) secção de corte, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, (c) superfície, (d) secção de corte, 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, (e) superfície, (f), secção de corte com diferentes ampliações.

As imagens revelaram que todas as membranas são porosas com a natureza microporosa. Exibem homogeneidade da superfície, poros esféricos e boa interconetividade entre eles. Esta característica é mais visível nas imagens de

superfície (Figura 22 a), c), e e)). Portanto, as amostras com grande área superficial específica que conduz a uma alta atividade fotocatalítica [69]. As imagens de secção de corte indicaram que os valores máximos para as espessuras das membranas foram de 248  $\mu\text{m}$  para a membrana de PVDF-HFP, 384  $\mu\text{m}$  5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP e 294  $\mu\text{m}$  para a de 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, que são as com maior percentagem de material imobilizado.

#### 4.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada

A eficiência do PVDF-HFP como matriz de membrana é profundamente afetada pela microestrutura molecular, devido ao polimorfismo desse polímero [122], que é dependente do método de processamento [125]. Assim, a espectroscopia de FTIR-ATR foi usada para determinar as fases cristalinas do material polimérico, bem como influência da incorporação das partículas de Au e TiO<sub>2</sub> na estrutura química do PVDF-HFP. A Figura 23 ilustra os espectros de FTIR-ATR para as diferentes membranas de PVDF-HFP, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP e 5% Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP.

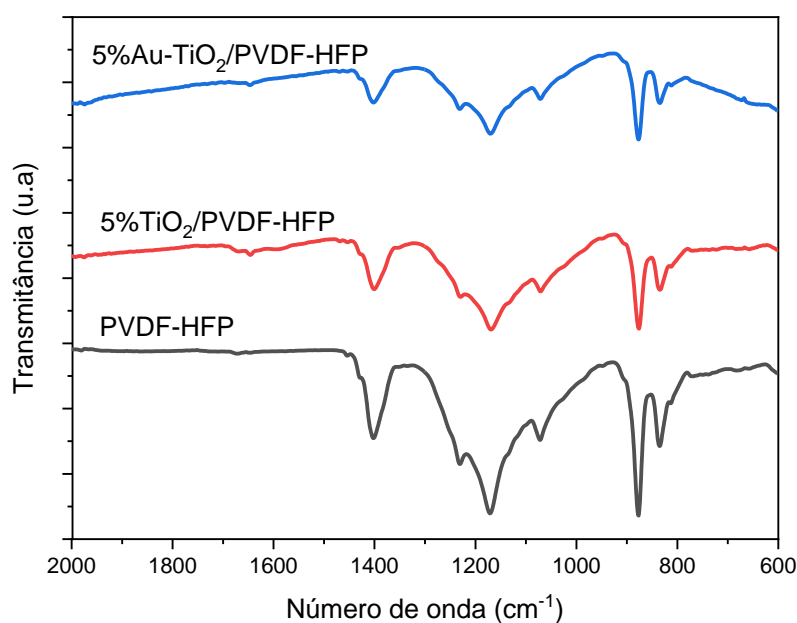


Figura 23 – Espectro de FTIR-ATR das membranas de PVDF-HFP, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP e 5% Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP.

Tal como se pode visualizar, o PVDF-HFP apresenta bandas absorção a 810 e 1402 cm<sup>-1</sup>, características da fase polar do polímero, a fase β (fase electroactiva) do polímero, independentemente do método de processamento [126]. Aos 879 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma banda de absorção estreita de grande intensidade provocada pelo estiramento simétrico das ligações C-C e pela deformação simétrica no plano de ligações C(F)-C(H)-C(F) [127]. De seguida, aos 1102 cm<sup>-1</sup> está presente uma banda de baixa intensidade, correspondente ao estiramento simétrico das ligações C-F e à deformação assimétrica fora do plano das ligações CH<sub>2</sub> [128]. O estiramento simétrico das ligações CF<sub>2</sub> provoca o aparecimento de uma banda larga e de grande intensidade aos 1174 cm<sup>-1</sup> [129], e a conjugação do estiramento assimétrico das ligações CF<sub>2</sub>, com a deformação assimétrica fora do plano das ligações CH<sub>2</sub>, origina uma banda de reduzida intensidade aos 1228 cm<sup>-1</sup>. Por fim, a um número de onda de 1400 cm<sup>-1</sup>, está presente uma banda intensa e estreita referente ao estiramento das ligações C-F [130].

Atendendo à análise das curvas dos espectros das diferentes amostras, podemos concluir que a inclusão de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> não provocou nenhuma alteração significativa na intensidade ou posição várias das bandas de absorção nos espectros, para além do aparecimento de uma pequena banda de baixa intensidade aos 765 cm<sup>-1</sup>, e uma mais intensa aos 1513 cm<sup>-1</sup>.

Por último, podemos afirmar que a estrutura, cristalinidade e as propriedades químicas do polímero não foram significativamente alteradas durante os processos de produção dos nanocompósitos poliméricos e incorporação das nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub>, e que as suas propriedades não se alteram significativamente entre as amostras produzidas.



### 4.3 - Calorimetria Diferencial de Varrimento

As transições térmicas do PVDF-HFP e das membranas compósitas foram estudadas por DSC, analisando as transições térmicas observadas durante o primeiro processo de aquecimento. As curvas características de PVDF-HFP, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP e 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP DSC das membranas são apresentadas na Figura 24.

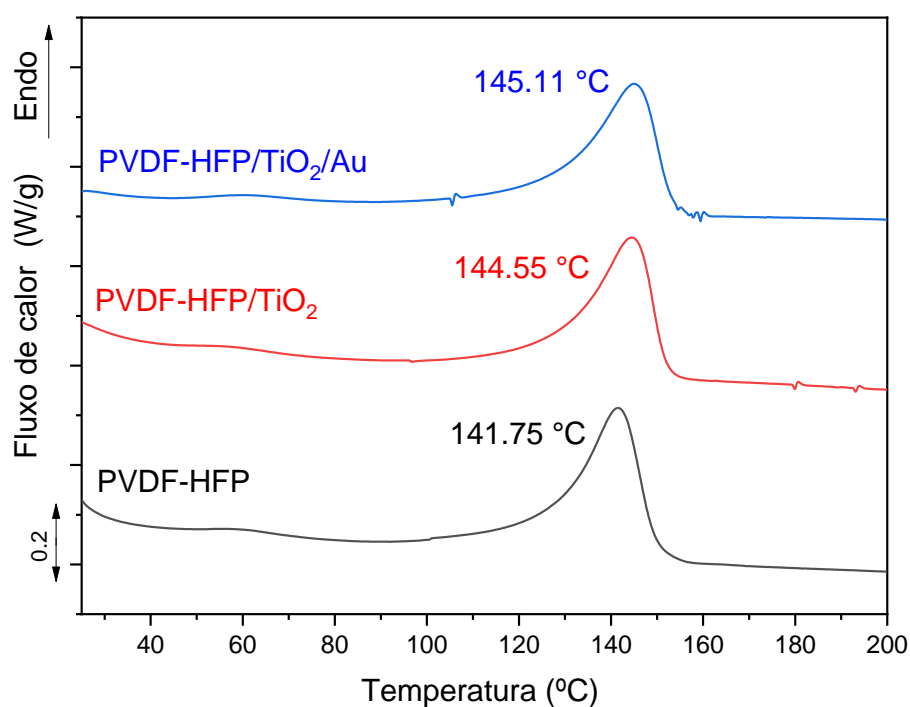


Figura 24 – Curvas de DSC das membranas poliméricas de PVDF-HFP e respectivas membranas de PVDF-HFP contendo 5% de TiO<sub>2</sub> e membranas com nanopartículas de 5% Au-TiO<sub>2</sub>.

Através da análise das curvas de DSC, apresentadas na Figura 24, é possível retirar conclusões sobre os vários momentos característicos dos materiais ativos, durante a sua análise térmica. Não é possível observar qualquer indício de uma transição vítrea, em qualquer uma das amostras, uma vez que não está presente nenhuma mudança de linha de base. O facto de a transição vítrea ser uma transição de segunda fase traduz-se na dificuldade de observar esta transição com quantidades tão pequenas de material testado, ou ser

necessário um sistema com mais precisão [127]. Além disso, uma vez que se dá nas regiões amorfas do polímero, a sua ausência pode confirmar o elevado grau de cristalinidade do mesmo. De seguida, é possível observar que na amostra de PVDF-HFP ocorre um pico endotérmico a uma temperatura perto dos 141,75°C, referente à fusão do polímero. Este valor está de acordo com os valores encontrados na literatura para a temperatura de fusão deste polímero, [131, 132]. O valor deste pico é muito semelhante para os restantes termogramas, sendo que é possível distinguir uma pequena translação do pico de fusão, para temperaturas mais alta, à medida que são adicionadas nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> (dos 141,75°C numa membrana pura de PVDF-HFP para os 145,11°C numa membrana com Au/TiO<sub>2</sub>). Este fenómeno pode dever-se à interação existente entre o substrato polimérico e as nanopartículas imobilizadas no mesmo, que podem originar áreas com deficiências cristalinas, ou até novas espécies moleculares originadas na interface polímero-nanopartículas [133].

Portanto, estes resultados comprovam que todas as amostras têm um comportamento térmico semelhante à membrana de PVDF-HFP, e a incorporação de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> promovem uma ligeira mudança do sinal endotérmico, mas não influenciam de formas significativas nas propriedades térmicas das membranas poliméricas.

#### **4.4 - Ângulo de Contacto**

A interação entre a água e a membrana é um aspecto crítico a ser considerado em fotocatalise. Neste contexto, a molhabilidade dos nanocompósitos produzidos foi estudada através da medição do ângulo de contacto como se observa na Figura 25.

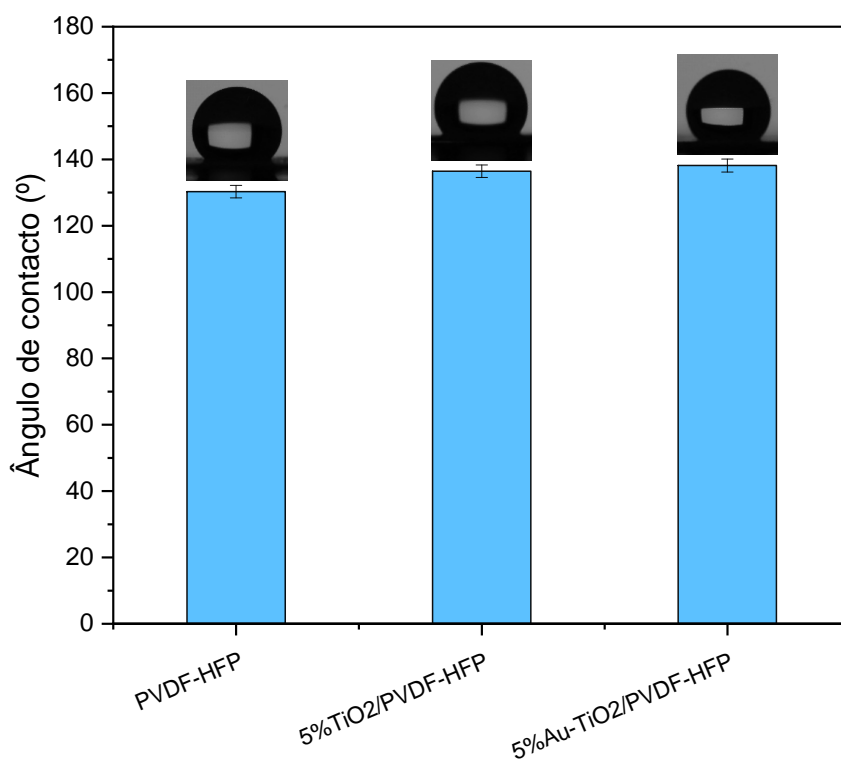


Figura 25 – Medidas dos ângulos de contacto para todas as amostras produzidas medidas à temperatura ambiente.

Podemos constatar que o ângulo de contato da superfície de todas as membranas poliméricas apresentam um valor superior ou igual a 130° (PVDF-HFP 130°, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP 136° e 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP 138°). Assim, todas as amostras estão dentro de um intervalo de valores característicos de materiais hidrofóbicos, visto que os ângulos são sempre superiores a 90° [122].

Através da comparação da membrana de PVDF-HFP com as membranas contendo nanopartículas, é perceptível que a incorporação das nanopartículas promove a hidrofobicidade das membranas. A inclusão de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> não induz alterações significativas na molhabilidade do material.

## 4.5 - Testes de eficiência fotocatalítica

### 4.5.1 - Atividade fotocatalítica sob radiação UV

A eficiência fotocatalítica das membranas de PVDF-HFP, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP foi avaliada através do processo de degradação de ciprofloxacina (5 mg/L), sob exposição a radiação UV durante 5h. Os resultados obtidos para os espectros de absorção da ciprofloxacina são apresentados na Figura 26.

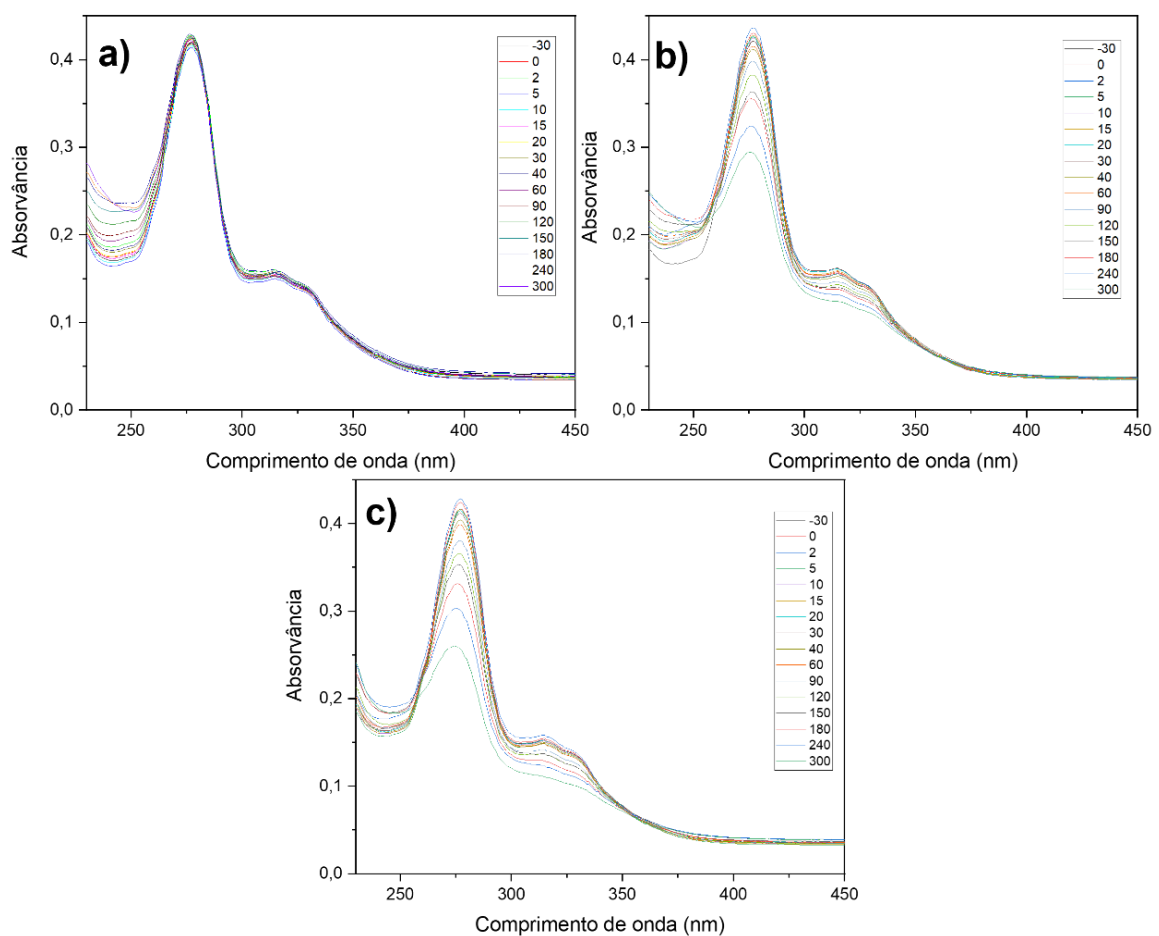


Figura 26 – Degradação fotocatalítica de ciprofloxacina ao longo de 5 h de radiação ultravioleta, das membranas de PVDF-HFP (a), 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP (b) e 5% Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP (c).

Para retirar o valor máximo de absorvância (277 nm) a diferentes tempos de exposição à radiação fez-se análise dos diferentes espectros de UV-Vis a cada tempo. A representação da Figura 27 permite relacionar a concentração de ciprofloxacina em função do tempo, bem como calcular uma cinética de degradação.

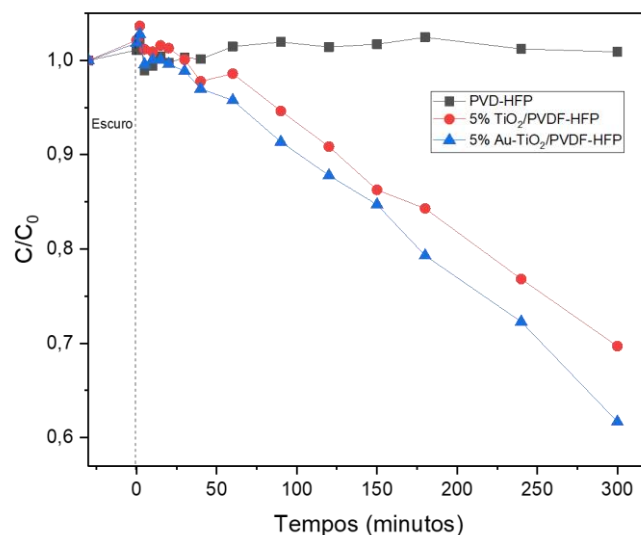


Figura 27 – Degradação fotocatalítica de ciprofloxacina sob radiação UV, durante 300 minutos.

A remoção da ciprofloxacina por membranas na ausência de radiação de UV, presente na Figura 28, (entre -30 e 0 min), foi residual. Tal fato deve-se, à baixa adsorção de ciprofloxacina pelas membranas hidrofóbicas. Esses resultados mostram também que a ciprofloxacina é estável sob radiação UV, apresentando baixa fotólise. A eficiência média de adsorção para todas membranas testadas foi ~ a 1%.

A cinética de degradação está relacionada com a disponibilidade da superfície do fotocatalisador em gerar pares de elétrons-lacuna, que, como consequência, produzem radicais hidroxilo. A cinética de degradação da ciprofloxacina ajusta-se a uma reação de pseudo-primeira ordem, modelo de *Langmuir-Hinshelwood*, as quais podem ser obtidas com recurso à equação 6. A aplicação dos resultados obtidos nos modelos cinéticos está apresentada na Tabela 12.

Tabela 11 – Percentagens e taxas de degradação de ciprofloxacina sob radiação UV para todas as membranas produzidas.

Amostra	Degradação (%)	K (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
<b>PVDF-HFP</b>	0	0,00005	0,2041
<b>5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP</b>	39	0,002	0,97
<b>5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP</b>	43	0,001	0,98

Tendo em conta os resultados obtidos, a amostra controlo de PVDF-HFP apresentou uma cinética de degradação de apenas 0,00005 mantendo-se constante, e esta aumentou com a incorporação das nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub>. Para a amostra com 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP o valor de cinética de degradação foi de 0,002 min<sup>-1</sup>, por outro lado a amostra com 5% Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP apresentou a cinética de degradação de ~ 0.001 min<sup>-1</sup>. As membranas poliméricas com 5% de nanopartículas obtiveram eficiências de degradação de 39% para TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP e 43% para Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, respetivamente.

O valor máximo da cinética de degradação foi (0,001 min<sup>-1</sup>) para a membrana 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, a qual apresenta também a maior eficiência (43%). Tal como era esperado, os ensaios realizados relevaram um aumento na eficiência de degradação, a funcionalização das nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub>, pois a presença de ouro na superfície de TiO<sub>2</sub> evita a recombinação do par eletrões-lacunas [134, 135].

#### 4.5.2 - Reutilização das membranas

Três utilizações consecutivas foram realizadas para avaliar a reutilização e as possíveis diminuições de eficiência das membranas produzidas, PVDF-HFP, 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP. Entre as utilizações, as membranas poliméricas foram lavadas com água ultrapura e secas à temperatura ambiente. De seguida, foram então imersas em uma nova solução de ciprofloxacina. Todas repetições foram realizadas, nas mesmas condições experimentais. Os resultados são apresentados na Figura 28.

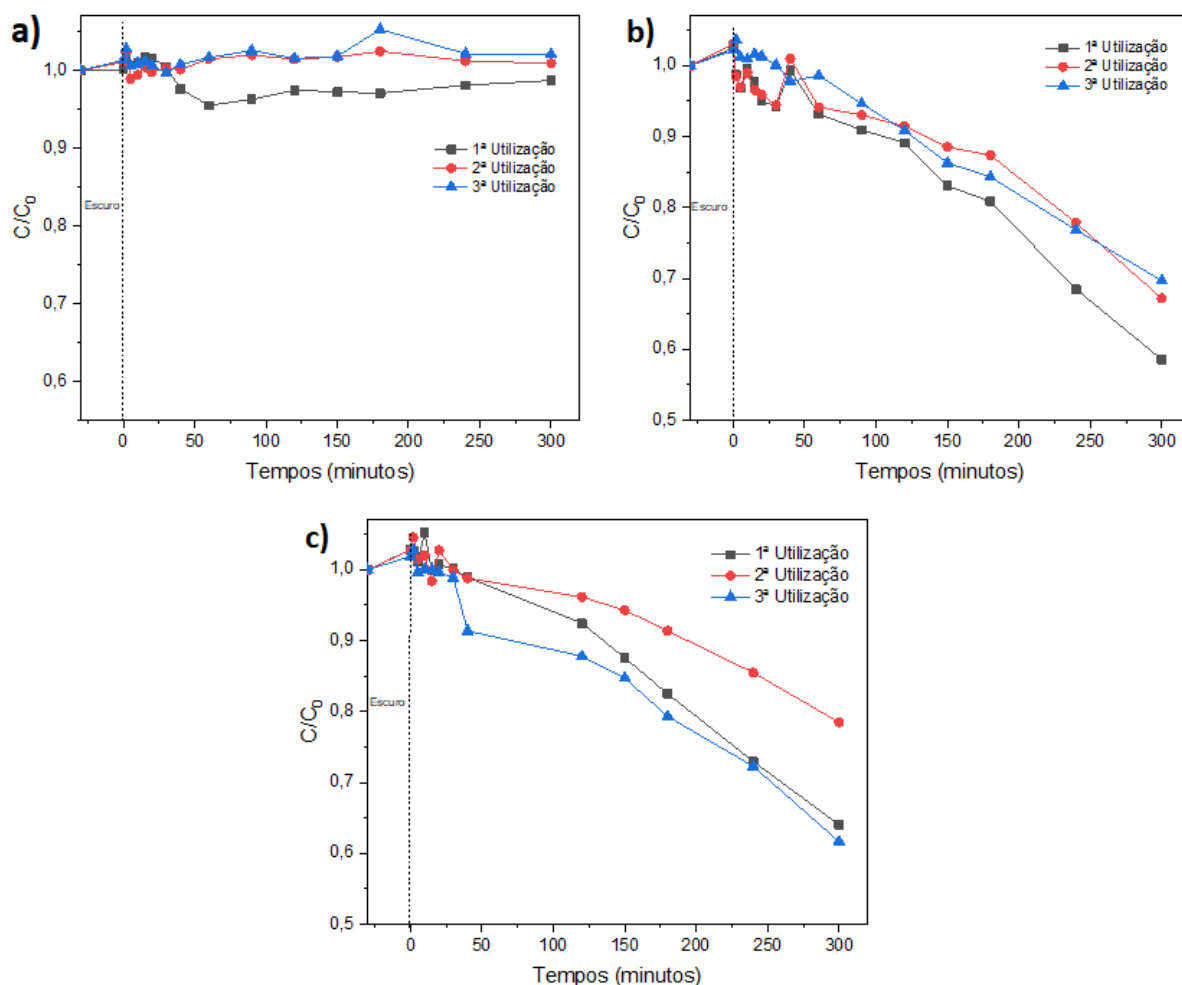


Figura 28 – Degradação fotocatalítica de ciprofloxacin ( $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ ) em três usos consecutivos com PVDF-HFP (a), 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP (b), 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP (c), durante 300 minutos sob radiação UV.

A perda de eficiência é evidenciada pela diminuição da eficiência de degradação entre a primeira e a segunda utilização. Essa perda de eficiência é explicada pelo processo de lavagem das nanopartículas ineficientemente aderidas da superfície das membranas de PVDF-HFP durante a primeira etapa de utilização [136].

Posteriormente, a segunda e terceira utilização correspondem à atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> e Au-TiO<sub>2</sub> nanopartículas imobilizadas de forma mais eficiente na estrutura polimérica, o que explica porque os resultados para o segunda e terceira utilização são mais semelhantes quando comparados com a primeira utilização. Além disso, a perda de eficiência também pode estar

relacionada à algumas moléculas de ciprofloxacina acumulada na superfície da membrana após a primeira utilização e, conseqüentemente, uma diminuição de locais ativos de ligação [137]. Na Tabela 13 são apresentados os resultados das eficiências de cada amostra. Onde, tal como demonstrado, a amostra com uma maior perda de eficiência de (15%) foi amostra de PVDF-HFP contendo nanopartículas de Au e TiO<sub>2</sub>.

Tabela 12 – Comparação entre as perdas de eficiência de diferentes membranas compostas para degradação de contaminantes.

Material	Número de utilização	Perda de eficiência (%)
<b>PVDF-HFP</b>	3	0
<b>5% TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP</b>	3	11
<b>5% Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP</b>	3	15

Sob radiação UV, mostra-se uma eficiência de degradação de ciprofloxacina de 39% para 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP e 43% para 5%AuTiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP após os primeiros usos das membranas. Para membranas de 5%TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, no segundo e terceiro uso, 38% e 24% da ciprofloxacina foi degradada, o que representa uma perda de eficiência de 11% após três usos. Já para membranas de 5%AuTiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP, no segundo e terceiro uso, 35% e 32% da ciprofloxacina foram degradados, o que representa uma perda de eficiência de 15% após o terceiro uso.

A comparação referente a reutilização das membranas poliméricas, indica que a membrana de 5%Au-TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP apresenta maior diminuição de eficiência. Assim, consoante os resultados obtidos, as membranas produzidas apresentam propriedades de reutilização adequadas.



## Capítulo 5 - Conclusões

Os contaminantes persistentes representam um novo problema global para a qualidade da água. À medida que esses compostos chegam ao meio ambiente, causam graves ameaças aos organismos aquáticos e à saúde humana.

Para fazer frente a este problema foram desenvolvidas membranas poliméricas à base de PVDF-HFP com diferentes quantidades de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Au-TiO}_2$  (5% em peso/peso) e posteriormente caracterizadas. As membranas poliméricas foram obtidas por evaporação de solvente a temperatura ambiente. As membranas poliméricas apresentam uma superfície lisa sem grânulos e com espessuras variando de 248 a 384  $\mu\text{m}$ , e sua estrutura não é afetada pela adição de nanopartículas. As membranas poliméricas apresentam comportamento hidrofóbico com ângulos de contato igual ou superior a  $130^\circ$ .

A eficiência de fotocatalítica de todas as membranas foi avaliada recorrendo a ensaios de degradação da ciprofloxacina, sob radiação UV. Os ensaios fotocatalíticos revelaram que a membrana 5% $\text{TiO}_2$ /PVDF-HFP obteve a menor eficiência (39%) e cinética de degradação  $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Utilizando a membrana de 5% $\text{Au-TiO}_2$ /PVDF-HFP a eficiência de degradação aumenta (43%) e a cinética foi equivalente  $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Os ensaios de reutilização fotocatalíticos sob radiação ultra-violeta revelaram uma perda média de eficiência de 13%.

Deste modo, o presente trabalho demonstra a adequação das membranas poliméricas produzidas como um material multifuncional para a remediação aquática, pois podem ser aplicadas na remoção de ciprofloxacina e semelhantes contaminantes em matriz aquática.

## **5.1 - Sugestões para trabalhos futuros**

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem perspetivar novas estratégias para aplicação na área da remediação ambiental. Assim sendo, propõe-se como trabalhos futuros: O interesse em realizar ensaios com radiação visível de forma a tornar o processo mais económico, por usar radiação solar.

Seria também interessante testar a eficiência fotocatalítica com contaminantes que apresentem diferentes propriedades físico-químicas.

## Capítulo 6 - Bibliografía

1. Salazar, H., et al., *Photocatalytic and antimicrobial multifunctional nanocomposite membranes for emerging pollutants water treatment applications*. Chemosphere, 2020. **250**: p. 126299.
2. Ahmed, S., et al., *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 311-330.
3. Roser, H.R.a.M. *Causes of Death*. February, 2018 05/2019 [cited 2021 <https://ourworldindata.org/water-access>].
4. Wan, L. and H. Wang, *Control of urban river water pollution is studied based on SMS*. Environmental Technology & Innovation, 2021. **22**: p. 101468.
5. Karaouzas, I., et al., *Heavy metal contamination status in Greek surface waters: A review with application and evaluation of pollution indices*. Chemosphere, 2021. **263**: p. 128192.
6. Deblonde, T., C. Cossu-Leguille, and P. Hartemann, *Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011. **214**(6): p. 442-448.
7. Luo, Y., et al., *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. Science of The Total Environment, 2014. **473-474**: p. 619-641.
8. Dharupaneedi, S.P., et al., *Membrane-based separation of potential emerging pollutants*. Sep Purif Technol, 2019. **210**: p. 850-866.
9. Krizman-Matasic, I., et al., *Simultaneous analysis of opioid analgesics and their metabolites in municipal wastewaters and river water by liquid chromatography–tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2018. **1533**: p. 102-111.
10. Hernández, F., et al., *Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic*. Journal of Hazardous Materials, 2019. **363**: p. 447-456.
11. Ziylan, A. and N.H. Ince, *The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **187**(1-3): p. 24-36.
12. Cheng, D.L., et al., *Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater*. Science of The Total Environment, 2018. **621**: p. 1664-1682.

13. Xu, J., et al., *Occurrence and enantiomer profiles of  $\beta$ -blockers in wastewater and a receiving water body and adjacent soil in Tianjin, China*. *Science of The Total Environment*, 2019. **650**: p. 1122-1130.
14. Elmund, G.K., et al., *Role of excreted chlortetracycline in modifying the decomposition process in feedlot waste*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1971. **6**(2): p. 129-132.
15. Li, H., et al., *Thermosensitive nanofibers loaded with ciprofloxacin as antibacterial wound dressing materials*. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017. **517**(1): p. 135-147.
16. Fan, P., et al., *Growth and physiological responses in a submerged clonal aquatic plant and multiple-endpoint assessment under prolonged exposure to ciprofloxacin*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022. **239**: p. 113690.
17. Kim, J. and M.M. Benjamin, *Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal*. *Water Research*, 2004. **38**(8): p. 2053-2062.
18. Efome, J.E., et al., *Effects of operating parameters and coexisting ions on the efficiency of heavy metal ions removal by nano-fibrous metal-organic framework membrane filtration process*. *Science of The Total Environment*, 2019. **674**: p. 355-362.
19. Sun, Y., et al., *Performance evaluation and optimization of flocculation process for removing heavy metal*. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **385**: p. 123911.
20. Gopalratnam, V.C., G.F. Bennett, and R.W. Peters, *The simultaneous removal of oil and heavy metals from industrial wastewater by joint precipitation and air flotation*. *Environmental Progress*, 1988. **7**(2): p. 84-92.
21. Lach, J., et al., *The adsorption of Cr(III) and Cr(VI) on activated carbons in the presence of phenol*. *Desalination*, 2008. **223**(1-3): p. 249-255.
22. Zhao, Z., et al., *Progress on the Photocatalytic Reduction Removal of Chromium Contamination*. *The Chemical Record*, 2018. **19**(5): p. 873-882.
23. Adams, C., et al., *Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes*. *Journal of Environmental Engineering*, 2002. **128**(3): p. 253-260.
24. *New and Future Developments in Catalysis*, in *New and Future Developments in Catalysis*. 2013, Elsevier. p. iii.
25. Frank, S.N. and A.J. Bard, *ChemInform Abstract: HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF CYANIDE ION IN AQUEOUS SOLUTIONS AT TITANIUM DIOXIDE POWDER*. *Chemischer Informationsdienst*, 1977. **8**(14): p. no-no.
26. An, T., et al., *Mechanistic Considerations for the Advanced Oxidation Treatment of Fluoroquinolone Pharmaceutical Compounds using TiO<sub>2</sub>*

- Heterogeneous Catalysis*. The Journal of Physical Chemistry A, 2010. **114**(7): p. 2569-2575.
27. Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005. **44**(12): p. 8269-8285.
  28. Paumo, H.K., et al., *TiO<sub>2</sub> assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater*. Journal of Molecular Liquids, 2021. **331**: p. 115458.
  29. Ameta, R., et al., *Photocatalysis*, in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. 2018, Elsevier. p. 135-175.
  30. Ibhaddon, A. and P. Fitzpatrick, *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*. Catalysts, 2013. **3**(1): p. 189-218.
  31. Sharma, G., et al., *Fabrication and characterization of novel FeO@Guar gum-crosslinked-soya lecithin nanocomposite hydrogel for photocatalytic degradation of methyl violet dye*. Separation and Purification Technology, 2019. **211**: p. 895-908.
  32. Liu, Y., et al., *Preparation of flower-like BiOBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Z-scheme heterojunction through an ion exchange process with enhanced photocatalytic activity*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022. **137**: p. 106195.
  33. Rajaitha, P.M., et al., *Unraveling highly efficient nanomaterial photocatalyst for pollutant removal: a comprehensive review and future progress*. Materials Today Chemistry, 2022. **23**: p. 100692.
  34. Lachheb, H., A. Houas, and J.-M. Herrmann, *Photocatalytic Degradation of Polynitrophenols on Various Commercial Suspended or Deposited Titania Catalysts Using Artificial and Solar Light*. International Journal of Photoenergy, 2008. **2008**: p. 1-9.
  35. Verbruggen, S.W., *TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2015. **24**: p. 64-82.
  36. Deng, Y., et al., *A structural engineering-inspired CdS based composite for photocatalytic remediation of organic pollutant and hexavalent chromium*. Catalysis Today, 2019. **335**: p. 101-109.
  37. Di Mauro, A., et al., *ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017. **69**: p. 44-51.
  38. Alshehri, M., et al., *Synthesis, characterization and band alignment characteristics of NiO/SnO<sub>2</sub> bulk heterojunction nanoarchitecture for promising photocatalysis applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **757**: p. 161-168.

39. Kaur, J., A. Gupta, and O.P. Pandey, *Photocatalytic study of ZnS-Ag<sub>2</sub>S nanocomposites-effect of thioglycerol*. Solar Energy, 2018. **176**: p. 678-687.
40. Wang, H., et al., *Cerium-doped MoS<sub>2</sub> nanostructures: Efficient visible photocatalysis for Cr(VI) removal*. Separation and Purification Technology, 2016. **170**: p. 190-198.
41. Zhang, J., et al., *Facile synthesis 3D flower-like Ag@WO<sub>3</sub> nanostructures and applications in solar-light photocatalysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **757**: p. 134-141.
42. Shoeib, M.A., et al., *Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystallites and their adsorption and photocatalysis behavior*. Advanced Powder Technology, 2012. **23**(3): p. 298-304.
43. Karunakaran, C. and S. Senthilvelan, *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(1): p. 95-101.
44. Kong, J., et al., *Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives*. Catalysis Today, 2019. **327**: p. 47-63.
45. Jia, X., et al., *Microwave-assisted synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanorods with mesopores*. Nanotechnology, 2007. **18**(7): p. 075602.
46. Suprabha, T., et al., *Microwave-Assisted Synthesis of Titania Nanocubes, Nanospheres and Nanorods for Photocatalytic Dye Degradation*. Nanoscale research letters, 2008. **4**(2): p. 144-152.
47. Lin, X., et al., *Enhanced visible light photocatalysis of TiO<sub>2</sub> by Co-modification with Eu and Au nanoparticles*. Solid State Sciences, 2018. **83**: p. 181-187.
48. Nguyen, C.H., C.-C. Fu, and R.-S. Juang, *Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways*. Journal of Cleaner Production, 2018. **202**: p. 413-427.
49. Liu, H., et al., *Highly flexible Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers for photocatalysis and ultraviolet detection*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018. **121**: p. 236-246.
50. Karaolia, P., et al., *Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **224**: p. 810-824.
51. Pardo, A., et al., *Self-regenerating photocatalytic hydrogel for the adsorption and decomposition of methylene blue and antibiotics in water*. Environmental Technology & Innovation, 2018. **11**: p. 321-327.

52. Petronella, F., et al., *Multifunctional TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Ag based nanocrystalline heterostructures for photocatalytic degradation of a recalcitrant pollutant*. *Catalysis Today*, 2017. **284**: p. 100-106.
53. Kaur, A., A. Umar, and S.K. Kansal, *Sunlight-driven photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drug based on TiO<sub>2</sub> quantum dots*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015. **459**: p. 257-263.
54. Zheng, X., et al., *Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)-TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018. **527**: p. 202-213.
55. Djouadi, L., et al., *Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation*. *Applied Clay Science*, 2018. **166**: p. 27-37.
56. Salaeh, S., et al., *Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub>-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects*. *Chemical Engineering Journal*, 2016. **304**: p. 289-302.
57. Czech, B. and W. Buda, *Multicomponent nanocomposites for elimination of diclofenac in water based on an amorphous TiO<sub>2</sub> active in various light sources*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016. **330**: p. 64-70.
58. Cheng, X., et al., *Coupling TiO<sub>2</sub> nanotubes photoelectrode with Pd nanoparticles and reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic decomposition of diclofenac and mechanism insights*. *Separation and Purification Technology*, 2015. **154**: p. 51-59.
59. Hu, A., et al., *Hydrothermal growth of free standing TiO<sub>2</sub> nanowire membranes for photocatalytic degradation of pharmaceuticals*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **189**(1-2): p. 278-285.
60. Simonsen, M.E., *Heterogeneous Photocatalysis*, in *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*. 2014, Elsevier. p. 135-170.
61. Bruno, A.A.S., *Materiais Energeticamente Eficientes para Incorporação em Sistemas de Fotocatálise para Remoção de Poluentes*, in *Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente Energia*. 2019, Universidade do Minho.
62. Madsen, H.T., *Membrane Filtration in Water Treatment – Removal of Micropollutants*, in *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*. 2014, Elsevier. p. 199-248.
63. Q, J.M.S., *Produção de membranas nanocompósitas para a adsorção de metais pesados*, in *Escola de Engenharia*. 2021, Universidade do Minho.
64. Cui, Z., et al., *Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes*. *Progress in Polymer Science*, 2015. **51**: p. 94-126.

65. Teixeira, S., et al., *Reusability of photocatalytic TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene*. Applied Surface Science, 2016. **384**: p. 497-504.
66. Boruah, B., et al., *Sustainable photocatalytic water remediation via dual active strongly coupled AgBiO<sub>3</sub> on PVDF/PBSA membranes*. Chemical Engineering Journal, 2020. **394**: p. 124777.
67. Li, N., et al., *Precisely-controlled modification of PVDF membranes with 3D TiO<sub>2</sub>/ZnO nanolayer: enhanced anti-fouling performance by changing hydrophilicity and photocatalysis under visible light irradiation*. Journal of Membrane Science, 2017. **528**: p. 359-368.
68. Zhao, G., et al., *Integration of Microfiltration and Visible-Light-Driven Photocatalysis on a ZnWO<sub>4</sub> Nanoparticle/Nickel–Aluminum-Layered Double Hydroxide Membrane for Enhanced Water Purification*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020. **59**(14): p. 6479-6487.
69. Aoudjit, L., et al., *Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor*. Journal of Hazardous Materials, 2018. **344**: p. 408-416.
70. Fischer, K., et al., *Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water*. Journal of Membrane Science, 2015. **478**: p. 49-57.
71. De Filpo, G., et al., *Chemical Vapor Deposition of Photocatalyst Nanoparticles on PVDF Membranes for Advanced Oxidation Processes*. Membranes, 2018. **8**(3): p. 35.
72. Liu, T., et al., *Dynamic photocatalytic membrane coated with ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic performance and antifouling property*. Chemical Engineering Journal, 2020. **379**: p. 122379.
73. Yang, C., et al., *Photocatalytic PVDF ultrafiltration membrane blended with visible-light responsive Fe(III)-TiO<sub>2</sub> catalyst: Degradation kinetics, catalytic performance and reusability*. Chemical Engineering Journal, 2021. **417**: p. 129340.
74. Hu, L., et al., *Easily recyclable photocatalyst Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/MOF/PVDF composite film for efficient degradation of aqueous refractory organic pollutants under visible-light irradiation*. Journal of Materials Science, 2019. **54**(8): p. 6238-6257.
75. Li, B., et al., *Changing conventional blending photocatalytic membranes (BPMs): Focus on improving photocatalytic performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF membranes through magnetically induced freezing casting method*. Chemical Engineering Journal, 2019. **365**: p. 405-414.
76. Abdullah, Y.S. and H.A.S. Al-Alwan, *Smart material systems and adaptiveness in architecture*. Ain Shams Engineering Journal, 2019. **10**(3): p. 623-638.



77. Gong, H., et al., *Intelligent lubricating materials: A review*. Composites Part B: Engineering, 2020. **202**: p. 108450.
78. Takagi, T., *A Concept of Intelligent Materials*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1990. **1**(2): p. 149-156.
79. Correia, D.M., et al., *Low-field giant magneto-ionic response in polymer-based nanocomposites*. Nanoscale, 2018. **10**(33): p. 15747-15754.
80. Mohd Jani, J., et al., *A review of shape memory alloy research, applications and opportunities*. Materials & Design (1980-2015), 2014. **56**: p. 1078-1113.
81. Li, F., et al., *Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design*. Nature Materials, 2018. **17**(4): p. 349-354.
82. Idayu Muhamad, I., *Revolutionizing Therapeutic Drug Delivery: Intelligent Polymeric Systems and Hybrid Nano-carriers*. Materials Today: Proceedings, 2018. **5**: p. S149-S153.
83. Oliveira, J., et al., *Polymer-based smart materials by printing technologies: Improving application and integration*. Additive Manufacturing, 2018. **21**: p. 269-283.
84. Martins, P., A.C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications*. Progress in Polymer Science, 2014. **39**(4): p. 683-706.
85. Tian, L.-y., X.-b. Huang, and X.-z. Tang, *Study on morphology behavior of PVDF-based electrolytes*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(6): p. 3839-3842.
86. Dillon, D.R., et al., *On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites*. Polymer, 2006. **47**(5): p. 1678-1688.
87. Manna, S., S.K. Batabyal, and A.K. Nandi, *Preparation and Characterization of Silver–Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites: Formation of Piezoelectric Polymorph of Poly(vinylidene fluoride)*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(25): p. 12318-12326.
88. Grubb, D.T. and K.W. Choi, *The annealing of solution grown crystals of alpha and gamma poly(vinylidene fluoride)*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(10): p. 5908-5915.
89. Weinhold, S., M.H. Litt, and J.B. Lando, *The Crystal Structure of the  $\gamma$  Phase of Poly(vinylidene fluoride)*. Macromolecules, 1980. **13**(5): p. 1178-1183.
90. Bachmann, M.A. and J.B. Lando, *A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride)*. Macromolecules, 1981. **14**(1): p. 40-46.
91. Hasegawa, R., et al., *Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride)*. Polymer Journal, 1972. **3**(5): p. 600-610.

92. Kobayashi, M., K. Tashiro, and H. Tadokoro, *Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride)*. *Macromolecules*, 1975. **8**(2): p. 158-171.
93. Naegele, D., D.Y. Yoon, and M.G. Broadhurst, *Formation of a New Crystal Form ( $\alpha$ ) of Poly(vinylidene fluoride) under Electric Field*. *Macromolecules*, 1978. **11**(6): p. 1297-1298.
94. Lovinger, A.J., *Molecular mechanism for  $\alpha$   $\rightarrow$   $\delta$  transformation in electrically poled poly(vinylidene fluoride)*. *Macromolecules*, 1981. **14**(1): p. 225-227.
95. Chelakara Satyanarayana, K. and K. Bolton, *Molecular dynamics simulations of  $\alpha$ - to  $\beta$ -poly(vinylidene fluoride) phase change by stretching and poling*. *Polymer*, 2012. **53**(14): p. 2927-2934.
96. Li, M., et al., *Revisiting the  $\delta$ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films*. *Nature Materials*, 2013. **12**(5): p. 433-438.
97. Liu, F., et al., *Progress in the production and modification of PVDF membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2011. **375**(1-2): p. 1-27.
98. Ameduri, B., *From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends*. *Chemical Reviews*, 2009. **109**(12): p. 6632-6686.
99. Lopes, A.C., et al., *Nucleation of the Electroactive  $\gamma$  Phase and Enhancement of the Optical Transparency in Low Filler Content Poly(vinylidene)/Clay Nanocomposites*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(37): p. 18076-18082.
100. Kochervinskii, V.V., *The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it*. *Russian Chemical Reviews*, 1996. **65**(10): p. 865-913.
101. Ferreira, A., et al., *Poly[(vinylidene fluoride)-co -trifluoroethylene] Membranes Obtained by Isothermal Crystallization from Solution*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010. **295**(6): p. 523-528.
102. Martins, P.M., et al., *Comparative efficiency of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in suspension vs. immobilization into P(VDF-TrFE) porous membranes*. *RSC Advances*, 2016. **6**(15): p. 12708-12716.
103. Martins, P.M., et al., *Photocatalytic Microporous Membrane against the Increasing Problem of Water Emerging Pollutants*. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2019. **12**(10): p. 1649.
104. Wang, X. and Z.L. Wang, *Photonic Crystals and Devices*, in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. 2006, Springer New York. p. 281-305.
105. Goldstein, J.I., et al., *Scanning Electron Microscope (SEM) Instrumentation*, in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, J.I. Goldstein, et al., Editors. 2018, Springer New York: New York, NY. p. 65-91.

106. Australia, M.M. *Microscopy* 2002 03/04][cited 2022 [https://myscope.training/#/SEMlevel\\_3\\_1](https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1)].
107. Hodoroaba, V.-D., *Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)*, in *Characterization of Nanoparticles*. 2020, Elsevier. p. 397-417.
108. Kovács, R.L., et al., *Surface characterization of plasma-modified low density polyethylene by attenuated total reflectance fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy combined with chemometrics*. *Polymer Testing*, 2021. **96**: p. 107080.
109. Vo-Dinh, T., *Handbook of spectroscopy*. 2006: John Wiley & Sons.
110. Correia, D.M.S., *Desenvolvimento de membranas de quitosano para liberação controlada de fármacos*. 2011.
111. Ausili, A., M. Sánchez, and J.C. Gómez-Fernández, *Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins*. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, 2015. **4**(2): p. 159-170.
112. Salimi, A. and A. Yousefi, *Analysis method: FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films*. *Polymer Testing*, 2003. **22**(6): p. 699-704.
113. Berthomieu, C. and R. Hienerwadel, *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*. *Photosynthesis research*, 2009. **101**(2-3): p. 157-170.
114. Lanceros-Méndez, S., et al., *FTIR AND DSC STUDIES OF MECHANICALLY DEFORMED  $\beta$ -PVDF FILMS*. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2001. **40**(3-4): p. 517-527.
115. Abd-Elghany, M. and T.M. Klapötke, *A review on differential scanning calorimetry technique and its importance in the field of energetic materials*. *Physical Sciences Reviews*, 2018. **3**(4).
116. Zhou, P. and T.P. Labuza, *Analytical Methods | Differential Scanning Calorimetry*, in *Encyclopedia of Dairy Sciences*. 2011, Elsevier. p. 256-263.
117. Gabbott, P., *Fast Scanning DSC*, in *Principles and Applications of Thermal Analysis*. 2008, Blackwell Publishing Ltd. p. 51-86.
118. Kubiak, K.J. and T.G. Mathia, *Anisotropic Wetting of Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces—Modelling by Lattice Boltzmann Method*. *Procedia Engineering*, 2014. **79**: p. 45-48.
119. Schuster, J.M., C.E. Schvezov, and M.R. Rosenberger, *Influence of Experimental Variables on the Measure of Contact Angle in Metals Using the Sessile Drop Method*. *Procedia Materials Science*, 2015. **8**: p. 742-751.
120. Kakar, M.R., et al., *Surface free energy and moisture susceptibility evaluation of asphalt binders modified with surfactant-based chemical additive*. *Journal of Cleaner Production*, 2016. **112**: p. 2342-2353.

121. Yao, H., et al., *Recent progress of hydrophobic cement-based materials: Preparation, characterization and properties*. Construction and Building Materials, 2021. **299**: p. 124255.
122. Ferreira, C.G., et al., *Tailoring microstructure and physical properties of poly(vinylidene fluoride–hexafluoropropylene) porous films*. Journal of Materials Science, 2015. **50**(14): p. 5047-5058.
123. Dias, J.C.R., *Desenvolvimento de um fio de sutura degradável baseado em PLLA com libertação controlada de fármacos*. . 2011, Universidade
124. Tozar, T., et al., *Optical Characterization of Ciprofloxacin Photolytic Degradation by UV-Pulsed Laser Radiation*. Molecules, 2021. **26**(8).
125. Ribeiro, C., et al., *Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications*. Nature Protocols, 2018. **13**(4): p. 681-704.
126. Costa, C.M., et al., *Effect of degree of porosity on the properties of poly(vinylidene fluoride–trifluorethylene) for Li-ion battery separators*. Journal of Membrane Science, 2012. **407-408**: p. 193-201.
127. Salazar, H.H.d.B.M.M., *Desenvolvimento e caracterização de membranas de remoção de compostos de arsénio em água*. 2015, Universidade do Minho.
128. Aravindan, V. and P. Vickraman, *Nanoparticulate AlO(OH)<sub>n</sub> filled polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene based microporous membranes for lithium ion batteries*. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2009. **1**(2): p. 023108.
129. Ulaganathan, M., et al., *Li-ion conduction on nanofiller incorporated PVdF-co-HFP based composite polymer blend electrolytes for flexible battery applications*. Solid State Ionics, 2012. **218**: p. 7-12.
130. Ramesh, S., S.-C. Lu, and I. Vankelecom, *BMIMTf ionic liquid-assisted ionic dissociation of MgTf in P(VdF-HFP)-based solid polymer electrolytes*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. **74**(10): p. 1380-1386.
131. Sousa, R.E., et al., *Microstructural variations of poly(vinylidene fluoride co-hexafluoropropylene) and their influence on the thermal, dielectric and piezoelectric properties*. Polymer Testing, 2014. **40**: p. 245-255.
132. Jayasuriya, A.C., A. Schirokauer, and J.I. Scheinbeim, *Crystal-structure dependence of electroactive properties in differently prepared poly(vinylidene fluoride/hexafluoropropylene) copolymer films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001. **39**(22): p. 2793-2799.
133. Parangusan, H., D. Ponnamma, and M. Al Ali AlMaadeed, *Flexible tri-layer piezoelectric nanogenerator based on PVDF-HFP/Ni-doped ZnO nanocomposites*. RSC Adv., 2017. **7**(79): p. 50156-50165.
134. Cabrera-Reina, A., et al., *TiO<sub>2</sub> photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem*

- in aqueous solutions at pilot plant scale.* Water Research, 2019. **166**: p. 115037.
135. Herrmann, J.-M., *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions.* Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **99**(3-4): p. 461-468.
  136. Harifi, T. and M. Montazer, *A novel magnetic reusable nanocomposite with enhanced photocatalytic activities for dye degradation.* Separation and Purification Technology, 2014. **134**: p. 210-219.
  137. Goei, R., Z. Dong, and T.-T. Lim, *High-permeability pluronic-based TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalytic membrane with hierarchical porosity: Fabrication, characterizations and performances.* Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 1030-1039.