

João Tiago dos Santos Nunes

Síntese e caracterização de sulfuretos metálicos por  
via biológica e estudo de fotocatalise de poluentes  
orgânicos

---

Mestrado Integrado em Engenharia Biológica

Tese orientada pela Professora Doutora Maria Clara Costa



Universidade do Algarve  
Faculdade de Ciências e Tecnologia

2016

João Tiago dos Santos Nunes

Síntese e caracterização de sulfuretos metálicos por  
via biológica e estudo de fotocatalise de poluentes  
orgânicos

---

Mestrado Integrado em Engenharia Biológica

Tese orientada pela Professora Doutora Maria Clara Costa



Universidade do Algarve  
Faculdade de Ciências e Tecnologia

2016

“Declaro ser o autor deste trabalho, que é original e inédito. Autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída.”

---

(João Tiago dos Santos Nunes)

“A Universidade do Algarve tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicitar este trabalho através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, de o divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”

*“To know that we know what we know, and to know that we do not know what we do not know, that is true knowledge.”*

*Nicolau Copernicus*



Agradece-se o apoio financeiro à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através do projeto intitulado “BIONANOMINE”, com a referência: PTDC/AAG-TEC/2721/2012, que tornou possível a realização deste trabalho

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à Professora Doutora Maria Clara Costa pela oportunidade de realizar este trabalho e ainda pela sua partilha de conhecimentos, disponibilidade durante o mesmo.

Queria também agradecer aos meus colegas do laboratório de Tecnologias Ambientais do Centro de Ciências do Mar, pelo companheirismo, troca de conhecimentos e experiências, que facilitaram a realização do trabalho

Tenho ainda um agradecimento muito grande aos meus pais: Fernando e Lúcia, ao meu irmão Ricardo e primo Pedro, por toda a ajuda, incentivo e força que me deram durante estes longos anos. Sem tais pessoas na minha vida não teria chegado onde cheguei.

A todos os meus colegas e pessoas que conheci durante este percurso, em especial ao Ricardo Jorge, Luís Alexandre, Maria Romeiras e Mariana Faria, que estiveram comigo para aproveitar os bons tempos e também presentes nos piores momentos apoiando-me.

Gostaria ainda de agradecer às professoras Vera Rolo e Carla Ferreira, com quem tive o prazer de ter tido aulas, e que despertaram em mim um grande interesse por ciência.

## Resumo

Neste trabalho sintetizaram-se partículas de sulfuretos metálicos e respectivos compósitos, usando dióxido de titânio como suporte. Os sulfuretos metálicos sintetizados foram:

Sulfureto de prata, sulfureto de cádmio, sulfureto de cobre e sulfureto de estanho.

A caracterização das partículas sintetizadas foi executada através das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e de varrimento, acopladas a espectroscopia de raios X de dispersão. Tal permitiu confirmar a natureza dos compostos sintetizados, e concluir que as dimensões das partículas sintetizadas se situou em todos os casos abaixo dos 100 nm, o que permite concluir tratarem-se de nanopartículas.

. As partículas que mostraram um potencial zeta desejado (fora do intervalo de -25mV a 25mV) foram o sulfureto de prata para pH superior a 6, nanocompósito de sulfureto de zinco com dióxido de titânio, para valores de pH no intervalo 2 a 4 e o nanocompósito de sulfureto de cobre com dióxido de titânio para pH igual a 3.

Foi testada também a capacidade fotocatalítica das partículas sintetizadas, utilizando luz natural como fonte de radiação visível e ultravioleta, assim como de outros sulfuretos metálicos e respectivos compósitos com TiO<sub>2</sub>, sintetizados no decorrer do projeto *Bionanomine*. Em termos de capacidade fotocatalítica, o dióxido de titânio é o composto que tem maior atividade de degradação do paracetamol e cloranfenicol, já que requer um menor tempo para degradação completa dos poluentes, nas condições testadas.

Os nanocompósitos de sulfuretos metálicos com dióxido de titânio apresentaram melhores resultados do que os sulfuretos metálicos simples, mas ainda inferiores que o dióxido de titânio puro.

Palavras-chave: Sulfuretos metálicos; Fotocatalisadores; Síntese biológica; Bactérias reductoras de sulfato

## **ABSTRACT**

In this study, particles of several metal sulfides (silver, cadmium, copper and tin sulfides), as well as their respective composites (using titanium dioxide as support material), were synthesized.

After the production and purification of the obtained particles, they were characterized through X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy coupled to an energy dispersive system. Analyzing the data obtained, it is possible to see that for the synthesis using copper the resulting particles had a diameter of 30 nm and a spherical shape. The silver sulfide particles had a cylindrical shape with a width of 75 nm, the tin sulfide particles obtained had a needle like shape with a length of 100 nm and the cadmium sulfide particles obtained had a cubical shape with a diameter of 100 nm. The sizes obtained are consistent with the synthesis of nanoparticles. Comparing the particle size obtained in the synthesis done, with the particle size obtained using other synthesis methods, described in literature, it is possible to conclude that in general the particles we synthesized had a larger size, but the geometry presented was very similar. The particles that presented a desired Zeta potential value (outside of the 25mV to -25mV range) were silver sulfide for pH values over 6, tin sulfide with titanium dioxide for pH values of 2-4 and copper sulfide with titanium dioxide for a pH of 3.

The photocatalytic properties of the synthesized particles, and other particles as well, was tested, using solar light as a source of UV/vis radiation. Titanium dioxide had the best results either reducing the concentration of paracetamol and cloranphenicol, being followed by composites of metallic sulfides with titanium dioxide, while the pure metallic sulfides present the lowest catalytic rate. The same results are visible when using a photoreactor instead of natural sunlight as UV radiation source.

Keywords: Metallic sulfides; photocatalysts; particles synthesis; nanoparticles, sulfur reducing bacteria.

# Índice

Agradecimentos .....	vi
Resumo .....	vii
ABSTRACT .....	viii
Índice de abreviaturas usadas .....	xi
Índice de Figuras .....	xiii
Índice de Tabelas .....	xvii
Objetivos.....	1
1. Introdução.....	2
1.1 Água ácida de mina .....	2
1.2 Biorremediação de AMD.....	2
1.3 Síntese de partículas de sulfuretos metálicos. ....	5
1.4 Caracterização das partículas sintetizadas.....	5
1.5 Indústria farmacêutica e problemas inerentes .....	6
1.5.1 Fotodegradação de poluentes.....	6
1.6 Estudo de aplicabilidade.....	7
2. Materiais e métodos.....	8
2.1 Materiais .....	8
2.2 Síntese das partículas.....	8
2.2.1 Obtenção de soluções contendo sulfuretos.....	8
2.2.1.1 Características do meio de cultura.....	8
2.2.2 Preparação das soluções metálicas .....	11
2.2.3 Métodos de síntese em descontínuo e contínuo .....	11
2.2.4 Purificação das nanopartículas .....	13
2.3 Caracterização das partículas sintetizadas.....	13
2.4 Estudo de aplicabilidade.....	13
2.4.1 Objetivo da fotodegradação.....	13
2.4.2 Procedimento dos ensaios fotocatalíticos .....	13
2.4.2.1 Condições experimentais necessárias .....	13
2.5 Métodos analíticos.....	14
3 Resultados e Discussão.....	16
3.1 Síntese de sulfuretos metálicos.....	16
3.1.1 Sistemas biológicos de remediação de AMD .....	16
3.1.2 Produção de sulfureto através de ensaios em <i>Batch</i> .....	16

3.1.3 Síntese de sulfuretos metálicos usando soluções resultantes do crescimento de SRB em <i>batch</i> .....	17
3.1.4 Síntese de sulfuretos metálicos usando efluente de sistema de biorremediação .....	18
3.2 Caracterização das nano partículas sintetizadas .....	20
3.2.1 Análises de DRX .....	20
3.2.2 Análises TEM/SEM-EDS .....	22
3.2.3 Resultados obtidos através de outros métodos de síntese .....	23
3.2.4 Potencial zeta.....	25
3.3 Ensaio de fotocatalise.....	27
3.3.1 Curvas de calibração.....	27
3.3.2 Fotocatálises de paracetamol .....	28
3.3.3 Fotocatálises de cloranfenicol .....	33
4 Conclusão .....	40
5 Perspetivas futuras .....	41
6 Bibliografia.....	42
7 Anexos .....	44
7.1 Metodos analíticos .....	44
7.1.1 Difração de raios-X .....	44
7.1.2 SEM/EDS .....	44
7.1.3 TEM/EDS .....	45
7.1.4 Potencial Zeta .....	45
7.2 Difratoogramas de raios X.....	46
7.3 Resultados obtidos através de microscopias.....	52

## Índice de abreviaturas usadas

Ag<sub>2</sub>S: Sulfureto de prata

Ag<sub>2</sub>S + TiO<sub>2</sub>: Nanocompósito de sulfureto de prata precipitado sobre dióxido de titânio

AMD: Água ácida de mina (*Acid Mine Drainage*)

AAS: Espectroscopia de absorção atômica (*Atomic Absorption Spectroscopy*)

CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O: Sulfato de cálcio dihidratado

CdCl<sub>2</sub>: Cloreto de cádmio (II)

CdS: Sulfureto de cádmio (II)

CdS + TiO<sub>2</sub>: Nanocompósito de sulfureto de cádmio (II) precipitado sobre dióxido de titânio

CdS 50% ZnS: Nanocompósito de sulfureto de zinco (II) precipitado sobre CdS (50% n/n de ZnS)

CuS: Sulfureto de cobre (II)

CuS + TiO<sub>2</sub>: Nanocompósito de sulfureto de cobre precipitado sobre dióxido de titânio

DRX: Difração de raio X

EDS: Espectroscopia de Dispersão de Energia

FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: Sulfato de ferro pentahidratado

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O: Dihidrogeno fosfato de potássio monohidratado

M<sup>2+</sup>: Catião metálico

MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: Sulfato de magnésio heptahidratado

MS: Sulfureto metálico (II)

Na<sub>2</sub>S: Sulfureto de Sódio (I)

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Sulfato de sódio (I)

NH<sub>4</sub>Cl: Cloreto de amônio

PbS: Sulfureto de chumbo (II)

PbS + TiO<sub>2</sub>: Nanocompósito de sulfureto de chumbo (II) precipitado sobre dióxido de titânio

ROX: Espécies reativas de oxigênio (*Reactive Oxygen Species*)

SEM: Microscopia eletrônica de varrimento

SnS<sub>2</sub>: Sulfureto de estanho (IV)

SnS<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>: Nanocompósito de sulfureto de estanho (IV) precipitado sobre dióxido de titânio

SRB: Bactérias sulfato redutoras (*SulphateReducing Bacteria*)

TEM: Microscopia eletrónica de transmissão

UV/Vis: Radiação ultravioleta/visível

UV=8: Índice de UV igual a oito

UV=9: Índice de UV igual a nove

ZnS: Sulfureto de zinco (II)

ZnS + TiO<sub>2</sub>: Nanocompósito de sulfureto de zinco (II) precipitado sobre dióxido de titânio

## Índice de Figuras

Figura 1: Gráfico representativo da solubilidade de metais em função do pH (Lewis, 2010).....	3
Figura 2: Gráfico representativo da solubilidade de sulfuretos metálicos em função do pH (Lewis, 2010).....	4
Figura 3:Esquema do sistema de biorremediação implementado no LTA (imagem retirada de Vitor et al, 2015).....	10
Figura 4: Potencial zeta apresentado por sulfureto de prata e dióxido de titânio .....	25
Figura 5:Potencial zeta apresentado por sulfureto de cobre e correspondente nanocompósito, e ainda dióxido de titânio .....	25
Figura 6:Potencial zeta apresentado por sulfureto de estanho e correspondente nanocompósito, e ainda dióxido de titânio .....	26
Figura 7:Potencial zeta apresentado por sulfureto de cobre e correspondente nanocompósito, e ainda dióxido de titânio .....	26
Figura 8: reta de calibração para paracetamol .....	27
Figura 9: reta de calibração para cloranfenicol .....	27
Figura 10:Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio fotólise com UV=9 .....	28
Figura 11: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando TiO <sub>2</sub> e UV=8 .....	29
Figura 12: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando CdS e UV=8 .....	29
Figura 13: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando CdS com TiO <sub>2</sub> e UV=9.....	30
Figura 14: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando CuS com TiO <sub>2</sub> e UV=9.....	30
Figura 15: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando SnS <sub>2</sub> com TiO <sub>2</sub> e UV=9 .....	31
Figura 16: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando PbS com TiO <sub>2</sub> e UV=9 .....	31
Figura 17: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando ZnS com TiO <sub>2</sub> e UV=9 .....	32

Figura 18: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando CdS 50% ZnS e UV=9 .....	32
Figura 19: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio fotólise com UV=9 .....	33
Figura 20: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando TiO <sub>2</sub> e UV=9 .....	34
Figura 21: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando CdS e UV=9 .....	34
Figura 22: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando CdS com TiO <sub>2</sub> e UV=8.....	35
Figura 23: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando CuS com TiO <sub>2</sub> e UV=9.....	35
Figura 24: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando SnS <sub>2</sub> com TiO <sub>2</sub> e UV=9 .....	36
Figura 25: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando PbS com TiO <sub>2</sub> e UV=9 .....	36
Figura 26: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando ZnS com TiO <sub>2</sub> e UV=9 .....	37
Figura 27: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando CdS com 50% ZnS e UV=9 .....	37
Figura 28: Esquema representativo do funcionamento de um DRX.....	44
Figura 29: Tipos de radiações geradas ao fazer incidir um feixe de elétrons na amostra	45
Figura 30: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CuS. Os picos apresentam elevada similaridade com a Covellite fase hexagonal (Reference code 00-001-1281) .....	46
Figura 31: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de Ag <sub>2</sub> S. Os picos apresentam elevada similaridade com a Acanthite fase monoclinica (Reference code 00-011-0688).....	46
Figura 32: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de SnS <sub>2</sub> . Os picos apresentam elevada similaridade com a Berndtite fase hexagonal (Reference code 00-021-1231).....	47
Figura 33: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CdS em presença de TiO <sub>2</sub> . Os picos (a) correspondem a fases de TiO <sub>2</sub> .Picos (b) correspondem a CdS greenockite fase hexagonal (reference code 00-001-0780).....	47

Figura 34: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CdS em presença de TiO <sub>2</sub> . Os picos (a) correspondem a fases de TiO <sub>2</sub> . Picos (b) correspondem a Covellite fase hexagonal (Reference code 00-001-1281).....	48
Figura 35: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de SnS <sub>2</sub> em presença de TiO <sub>2</sub> . Os picos (a) correspondem a fases de TiO <sub>2</sub> . Picos (b) correspondem a Berndtite fase hexagonal (Reference code 00-021-1231).....	48
Figura 36: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de PbS em presença de TiO <sub>2</sub> . Os picos (a) correspondem a fases de TiO <sub>2</sub> . Picos (b) correspondem a Galena fase cúbica (Reference code 03-065-0302).....	49
Figura 37: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de ZnS em presença de TiO <sub>2</sub> . Os picos (a) correspondem a fases de TiO <sub>2</sub> . Picos (b) correspondem a Wurtzite-2H fase hexagonal (Reference code 01-075-1534).....	49
Figura 38: Difratoograma obtido de TiO <sub>2</sub> comercial, picos indicados com (a) corresponde a rutilo fase tetragonal (reference code 00-001-1292) e picos indicados com (b) correspondem a anatase tetragonal (reference code 00-001-0562).....	50
Figura 39: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CdS. Os picos apresentam similaridade com a greenockite fase hexagonal (reference code 00-001-0780).....	50
Figura 40: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CdS em presença de ZnS. Os picos apenas apresentam similaridade com greenockite hexagonal (reference code 00-001-0780) não sendo visível a presença de ZnS.....	51
Figura 41: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de ZnS. Os picos apresentam similaridade com a Wurtzite-2H fase hexagonal (Reference code 01-075-1534).....	51
Figura 42: Microfotografia de r SEM de partículas de sulfureto de prata sintetizadas biologicamente. ....	52
Figura 43: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de prata quando analisados por TEM/EDS.....	52
Figura 44: Microfotografia tirada de SEM de partículas de sulfureto de estanho sintetizadas biologicamente.....	53
Figura 45: Microfotografia de SEM de partículas de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio.....	54

Figura 46: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio quando analisados por TEM/EDS .....	54
Figura 47: Microfotografia tirada de SEM de partículas de sulfureto de chumbo sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio. ....	55
Figura 48: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de chumbo sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio quando analisados por TEM/EDS .....	55
Figura 49: Microfotografia de SEM de partículas de sulfureto de zinco sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio. ....	56
Figura 50: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de zinco sintetizados biologicamente na presença de óxido de titânio quando analisados por TEM/EDS .....	56
Figura 51: Microfotografia de SEM/EDS de partículas de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente. ....	57
Figura 52: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de cádmio quando analisados por TEM/EDS .....	57
Figura 53: Microfotografia tirada de SEM de partículas de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente na presença de partículas de sulfureto de zinco. ....	58
Figura 54: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente na presença de partículas de sulfureto de zinco quando analisados por TEM/EDS .....	58
Figura 55: Microfotografia de r SEM de partículas de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente. ....	59
Figura 56: Microfotografia de r SEM de partículas de sulfureto de cobre sintetizadas biologicamente. ....	59
Figura 57: Microfotografia de r SEM de partículas de sulfureto de zinco sintetizadas biologicamente .....	60
Figura 58: Microfotografia de r SEM de partículas de sulfureto de estanho sintetizadas biologicamente na presença de dióxido de titânio. ....	60

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Principais características dos medicamentos usados nos ensaios de fotocatalise (adaptado de (Shokri et al, 2013 e PubChem, 1983) e (Wu, 2012)) .....	7
Tabela 2: Compostos, marca e pureza dos compostos utilizados no trabalho.....	8
Tabela 3: Comparação da composição do meio Postgate B original (Postgate, 1966) como meio Postgate B modificado utilizado para crescimento das bactérias sulfato-redutoras)9	
Tabela 4: Tabela representativa dos resultados obtidos (concentração do efluente) através do sistema de biorremediação implementado.....	16
Tabela 5: Evolução dos parâmetros controlados nos ensaios em batch .....	16
Tabela 6: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de estanho (solução proveniente de ensaio em batch) .....	17
Tabela 7: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de Cobre (solução proveniente de ensaio em batch) .....	18
Tabela 8: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de cádmio (solução proveniente de ensaio em batch) .....	18
Tabela 9: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de prata (efluente proveniente do sistema de biorremediação de AMD) .....	19
Tabela 10: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de Cobre (efluente proveniente do sistema de biorremediação de AMD) .....	19
Tabela 11: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de cádmio (efluente proveniente do sistema de biorremediação de AMD) .....	19
Tabela 12: Resultados obtidos por DRX, (nome dos cristais, formas geométricas e código de referência) .....	21
Tabela 13: Resultados do tamanho estimado das partículas com base nos dados de DRX e na aplicação da equação de Scherrer) .....	21
Tabela 14: Resultados obtidos por TEM/EDS ou SEM/EDS sobre a percentagem de átomos do composto sintetizado) .....	22
Tabela 15: Resultados obtidos após análise dos dados obtidos e TEM/EDS e SEM/EDS (tamanho das partículas sintetizadas e forma geométrica que apresentam) .....	23
Tabela 16: Comparação das características de diversas partículas de sulfuretos metálicos sintetizadas pelo método usado neste trabalho (LTA) e por outros métodos de síntese	23
Tabela 17: Resumo dos resultados da fotocatalise de paracetamol realizada na tina 1..	38
Tabela 18: Resumo dos resultados da fotocatalise de paracetamol realizada na tina 2..	38

Tabela 19: Resumo dos resultados da fotocatalise de cloranfenicol realizada na tina 1	39
Tabela 20: Resumo dos resultados da fotocatalise de cloranfenicol realizada na tina 2	39
Tabela 21: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação .....	61
Tabela 22: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação .....	61
Tabela 23: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação .....	62
Tabela 24: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação .....	62
Tabela 25: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação .....	63
Tabela 26: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação	63

## Objetivos

Os Objetivos deste trabalho foram:

Sintetizar sulfuretos metálicos sob a forma de nanopartículas e respectivos nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ , utilizando sulfureto gerado biologicamente pela atividade de bactérias sulfato-redutoras.

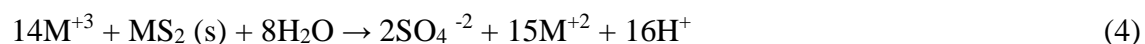
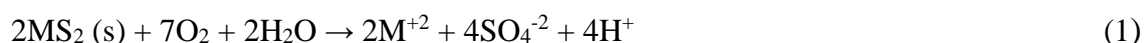
Caracterizar as nanopartículas sintetizadas, através das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão acoplada a energia dispersiva de raios X (TEM/EDS), microscopia eletrônica de varrimento acoplada a energia dispersiva de raios X (SEM/EDS) e potencial zeta.

Testar a capacidade fotocatalítica das nanopartículas e nanocompósitos sintetizados sobre dois poluentes distintos, cloranfenicol (antibiótico) e paracetamol (analgésico e antipirético).

# 1. Introdução

## 1.1 Água ácida de mina

A sociedade atual encontra-se num estado de constante evolução, e com esta evolução surgem novas necessidades, que têm de ser satisfeitas. Para tal, existe a necessidade de explorar recursos naturais, e por consequência surgem várias indústrias de exploração, incluindo a da mineração de metais. Devido ao abandono não controlado destas explorações, isto é, sem precauções com restos de minérios e resíduos de processamento, surge o problema da água ácida de mina (*Acid Mine Drainage*, AMD), que se forma por lixiviação dos restos de minério e/ou de resíduos de processamento expostos ao ambiente, e que consiste em efluentes de água com elevadas concentrações de iões metálicos, sulfato dissolvido e valores de pH bastante ácidos (Sheoran & Sheoran, 2000). A formação destes efluentes segue genericamente o seguinte mecanismo, em que M representa um metal divalente (Jennings & Neuman, 2008):



Estes efluentes constituem um poluente grave, facilitando a entrada dos metais em solução na cadeia alimentar, provocando distúrbios, diminuindo a flora e a fauna nas zonas afetadas (Jennings & Neuman, 2008) trazendo eventualmente problemas à saúde humana (Jennings & Neuman, 2008). Outro problema causado pela AMD é a contaminação de recursos de água potável, que por si só já é um recurso escasso.

## 1.2 Biorremediação de AMD

Existem várias soluções, consideradas clássicas, para o tratamento de AMD, sendo a mais comum a adição de carbonatos (como por exemplo o carbonato de cálcio) ao efluente (Sheoran & Sheoran, 2000). Esta adição aumenta o pH dos efluentes, que por consequência leva à precipitação dos metais sobre a forma de hidróxidos (figura 1). A adição de carbonatos provoca também a precipitação dos metais sobre a forma de  $\text{MCO}_3$  (Lin, 1995). Estas precipitações formam grandes volumes de lamas (Lewis, 2010; Chatterjee & Dasgupta, 2005). Esta solução apresenta problemas do ponto de vista económico, pois seriam necessárias grandes quantidades de reagentes químicos assim como intervenção humana contínua, quer para introduzir o carbonato quer para retirar as lamas produzidas. Apresenta ainda o inconveniente de não remediar o ião sulfato.

Uma das possíveis alternativas em estudo é o uso de bactérias redutoras de sulfato (*Sulfate Reducing Bacteria*, SRB), que têm a capacidade de reduzir o íon sulfato a sulfureto (Schulze & Mooney, 1993). Este sulfureto irá então reagir com os metais em solução, formando sulfuretos metálicos muito pouco solúveis e que, assim, tendem a precipitar. Em termos da remediação de íons metálicos dissolvidos, a vantagem do uso de sulfureto em relação ao método tradicional, tem a ver com o facto de se formarem menores volumes de lamas quimicamente mais estáveis, já que os sulfuretos metálicos são mais insolúveis que os correspondentes hidróxidos.

A solubilidade dos íons metálicos divalentes e dos seus sulfuretos correspondentes é apresentada nos gráficos da figura 1 e figura 2

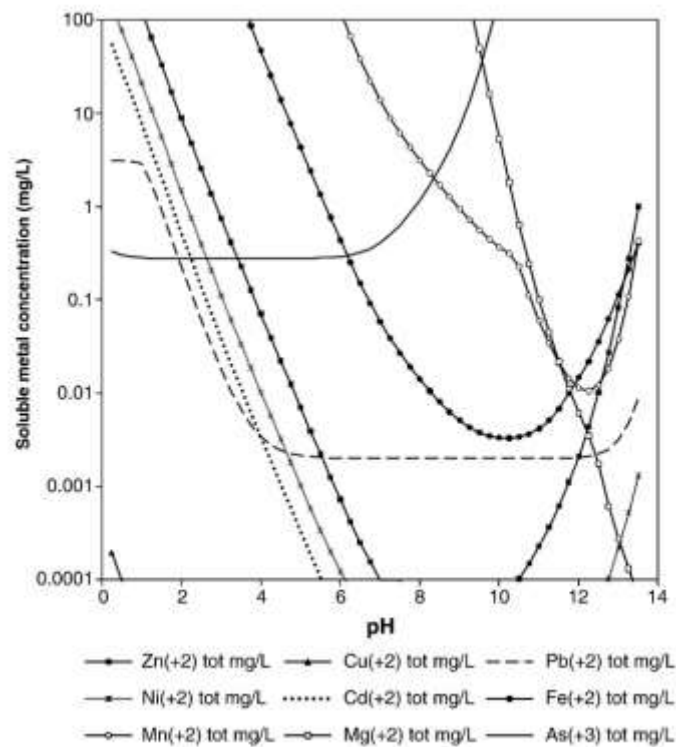


Figura 1: Gráfico representativo da solubilidade de metais em função do pH (Lewis, 2010)

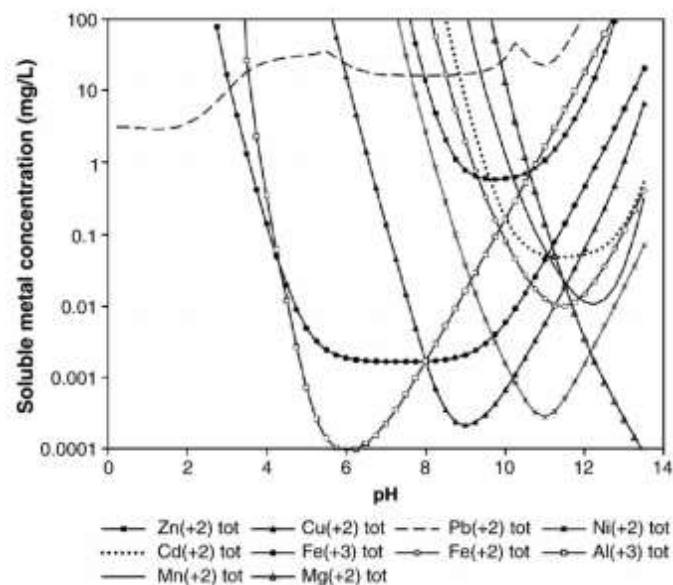


Figura 2: Gráfico representativo da solubilidade de sulfuretos metálicos em função do pH (Lewis, 2010)

Como se pode ver pelos gráficos, a valores de pH próximos do neutro (gama de valores compreendidos entre 6 a 8, que se situam no intervalo ótimo para as SRB (Elliot *et al*, 1993) a solubilidade dos sulfuretos metálicos é muito inferior à que é apresentada pelos mesmo iões metálicos a valores de pH inferiores.

Além das vantagens da utilização de remediação dos metais com sulfureto, já descritas, o facto de se utilizar sulfureto gerado biologicamente pelas SRB apresenta ainda outras vantagens. As SRB produzem sulfureto à custa do consumo de sulfato (Schulze & Mooney, 1993; Barnes *et al.*, 1992); ora, este é precisamente um dos compostos nocivos presentes na AMD, e além disso é um poluente que os métodos tradicionais não remedeiam. Assim, além de apresentarem potencial para reduzir ou eliminar as contaminações com metais pesados, os métodos baseados nas SRB apresentam também potencial para, ao mesmo tempo, remediar o ião sulfato, o que os métodos tradicionais não fazem.

Por outro lado, o uso de sulfureto gerado biologicamente também seria mais económico que o uso de reagente contendo sulfureto, evitando a necessidade da adição contínua de químicos, que frequentemente torna os métodos tradicionais de remediação impraticáveis, do ponto de vista económico.

Estão atualmente em funcionamento no Laboratório de Tecnologias Ambientais (LTA) do Centro de Ciências do Mar na Universidade do Algarve vários sistemas de bioremediação usando SRB, em diversos estágios e onde se testam diversas soluções de

funcionamento. Estes sistemas são evoluções do sistema desenvolvido no projeto “ECOTECH” – Eco-technologies based on the use of sulphate-reducing bacteria and their application to the treatment of acid mine drainage” POCI/AMB/58512/2004., e adaptados no decorrer do projecto “BioNanoMine - Bio-síntese de nanomateriais semicondutores usando resíduos de minas e aplicações amigas do ambiente PTDC/AAG-TEC/2721/2012” (no qual o presente trabalho se insere, constituindo apenas uma pequena parte do mesmo). Um destes sistemas em particular, está já em funcionamento contínuo há mais de dois anos (desde Agosto de 2013), com muito bons resultados.

A experiência obtida com sistemas de bioremediação baseados em SRB (Chen *et al*, 2014), leva a concluir que, ainda que estes métodos sejam eficientes em termos daquilo a que se propõem (i.e., a remediação de efluentes com metais e/ou ião sulfato), poderão potencialmente apresentar o problema, do ponto de vista ambiental, da geração de sulfureto em excesso, que por si só é também alvo de bastante preocupação (Zhang *et al*, 2008).

### **1.3 Síntese de partículas de sulfuretos metálicos.**

Uma possível maneira de ultrapassar esta dificuldade seria a reutilização desse excesso de sulfureto para as sínteses de partículas de sulfuretos metálicos, simplesmente colocando o efluente com excesso de sulfureto em contacto com soluções de iões metálicos, em condições controladas, de modo a obter partículas de sulfuretos metálicos.

As partículas de sulfuretos metálicos são semicondutores, e como tal variações de temperatura, luminosidade ou deformações mecânicas (Lewis, 2010) alteram as propriedades destes materiais, caso a energia fornecida seja igual ou superior ao *band gap*. *Band gap* é definido como a energia mínima para que um eletrão na banda de valência transite para uma banda condução (Avenas *et al*, 2012).

### **1.4 Caracterização das partículas sintetizadas.**

Após a síntese usando uma solução contendo sulfureto gerado biologicamente, que é adicionada a uma solução contendo iões metálicos, as partículas obtidas foram caracterizadas, de modo a determinar se a síntese do sulfureto metálico foi bem-sucedida, o tamanho e a estabilidade em soluções aquosas que as mesmas apresentam. São também feitas análises às soluções remanescentes no final das sínteses, de modo a determinar a percentagem de remoção do metal da solução inicial.

## 1.5 Indústria farmacêutica e problemas inerentes

Cada vez mais aumenta a necessidade do tratamento de águas residuais, de modo a reduzir todos os poluentes que possam vir a atingir e contaminar os aquíferos. A indústria farmacêutica em particular tem sido referida com alguma ênfase, pois o aumento da população e a expiração de patentes (permitindo a produção de genéricos) levou a um aumento de produção e consumo destes compostos, o que por sua vez implica um maior volume de efluentes contendo restos de fármacos (como são exemplos os antibióticos, e os analgésicos e antipiréticos entre outros). Assim, surge a possibilidade do desenvolvimento de organismos resistentes a antibióticos, o que constituiria obviamente um grave problema para a saúde Humana.

### 1.5.1 Fotodegradação de poluentes

Uma das características e possíveis aplicações dos sulfuretos metálicos é a sua capacidade fotocatalítica para a degradação de compostos orgânicos.

O processo catalítico baseia-se no facto dos sulfuretos metálicos (tal como o dióxido de titânio, frequentemente referido como referência (Zhang, 2009)) serem semicondutores, e sob radiação ultravioleta/visível com um determinado comprimento de onda, correspondente ao *band gap* do material, se tornarem oxidantes fortes, originando radicais livres de oxigénio (ROX). Apresenta-se nas equações seguintes, o mecanismo genérico de fotodecomposição da água dando origem a lacunas ( $h^+$ ) que permitem a formação de ROX (utilizando o dióxido de titânio como exemplo de fotocatalisador) (Fujishima *et al*, 2000)



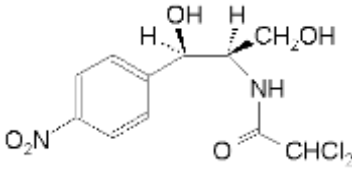
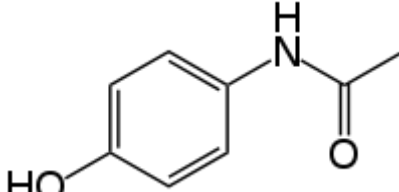
Sendo a reação total



Estes ROX têm então a capacidade de reagir com compostos orgânicos, degradando-os, daqui resultando compostos possivelmente mais inócuos.

Foram estudados dois medicamentos: Cloranfenicol e Paracetamol, dos quais se apresentam as principais características na tabela 1.

Tabela 1: Principais características dos medicamentos usados nos ensaios de fotocatalise (adaptado de (Shokri et al, 2013 e PubChem, 1983) e (Wu, 2012))

	<b>Cloranfenicol</b>	<b>Paracetamol</b>
<b>Representação Gráfica</b>		
<b>Formula Química</b>	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$	$C_8H_9NO_2$
<b>Nome IUPAC</b>	D(-)-treo-1-(p-nitrofenil)-2,2-dicloroacetamido-1,3-propanodiol	N-(4-hidroxifenil)etanamida
<b>Massa Molar</b>	$323.13 \text{ g mol}^{-1}$	$151.15 \text{ g mol}^{-1}$
<b>Uso Comum</b>	Antibacteriano (tendo ação confirmada em bactérias gram positivas e negativas e Rickettsia)	Analgésico e antipirético

### 1.6 Estudo de aplicabilidade.

Tendo em consideração a capacidade fotocatalítica dos sulfuretos metálicos e do dióxido de titânio, e o problema que a presença de fármacos em efluentes originam, decidiu-se testar a eficiência dos sulfuretos metálicos e de compósitos de sulfuretos metálicos sobre dióxido de titânio, como fotocatalisadores na degradação dos fármacos acima referidos, expostos a luz natural, de modo a avaliar a viabilidade da utilização destes compostos em estações de tratamento de águas residuais.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Materiais

Tabela 2: Compostos, marca e pureza dos compostos utilizados no trabalho.

Compostos	Marca	Pureza (%)
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Alfa Aesar	98,5
SnCl <sub>2</sub>	VWR Chemicals	98
TiO <sub>2</sub>	Merk	98
CuSO <sub>4</sub>	Evonik Industries	99
Cloranfenicol	ACROS ORGANICS	98
HCl	ACROS ORGANICS	37
Estrato de levedura	Himedia	98
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	AnalaR NORMANPUR	99,9
NH <sub>4</sub> Cl	Panreac	99,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac	99
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Merk	99,5
Lactato de sodio	VWR Chemicals	50
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Panreac	98,6
Resazurina	ACROS ORGANICS	100
HNO <sub>3</sub>	AnalaR NORMANPUR	65
Etanol	AnalaR NORMANPUR	96
NaOH	AnalaR NORMANPUR	99

### 2.2 Síntese das partículas

#### 2.2.1 Obtenção de soluções contendo sulfuretos

O sulfureto necessário para as sínteses pode provir de dois sistemas, ambos usando SRB's, sendo um, através do uso de ensaios em *batch* e o outro através do efluente do sistema contínuo de biorremediação de AMD.

##### 2.2.1.1 Características do meio de cultura

O meio de cultura usado para a produção de sulfureto foi uma modificação do meio Postgate B (características do meio apresentadas na tabela 2). Tal é feito para que se diminua a quantidade de metais estranhos na síntese das nanopartículas (já que ao se usar o meio Postgate B completo era visível a formação de um precipitado preto, muito provavelmente derivado da presença de ferro, pois o meio inclui sulfato de ferro, que na presença de sulfureto precipita sob a forma de sulfureto de ferro).

Tabela 3: Comparação da composição do meio Postgate B original (Postgate, 1966) como meio Postgate B modificado utilizado para crescimento das bactérias sulfato-redutoras)

Compostos	Meio utilizado (g L <sup>-1</sup> )	Meio Postgate B (g L <sup>-1</sup> )
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,5	0,5
NH <sub>4</sub> Cl	1	1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	–
Extrato de levedura	1	1
Ácido ascórbico	–	0,1
Ácido tioglicólico	–	0,1
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	–	0,5
Resazurina	1	–
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	1	1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2	2
Lactato de sódio	6,1	3,5

### 2.2.1.2 Preparação dos ensaios em *batch*.

Após o meio de cultura e todo o material necessário ter sido esterilizado e ter arrefecido até à temperatura ambiente, procede-se à sua inoculação. As inoculações são feitas em *batch* em frascos de 120 mL usando uma proporção de 1:9 (v/v) inóculo/meio de cultura. É adicionada parafina, que irá formar uma camada à superfície do meio (visto esta ser imiscível com o meio aquoso), de modo a ajudar a manter a anaerobiose no meio de cultura. Finalmente, os frascos são selados e deixados a incubar à temperatura ambiente, sem mais precauções. Ao mesmo tempo, é sempre feito um frasco de controlo negativo, sem bactérias, apenas contendo meio de cultura e parafina, de modo a garantir que quaisquer alterações que se registem nos parâmetros de monitorização dos *batches* não se fiquem a dever apenas ao meio.

### 2.2.1.3 Parâmetros controlados

Foram recolhidas amostras semanalmente, para monitorização dos seguintes parâmetros: pH; potencial redox (Eh); concentração de sulfureto e concentração de sulfato. Como se utiliza um tanque de neutralização, o pH tende a subir até atingir um patamar próximo de 7, o que é ideal para o crescimento das SRB (Elliot *et al*, 1993). Como é esperado, o Eh sofre uma diminuição ao longo do tempo, devido à redução do sulfato presente no meio a sulfureto, o qual reage com os metais dissolvidos, levando à precipitação dos mesmos na forma de sulfuretos metálicos. É possível também verificar que ao longo do tempo, como esperado, ocorre uma redução na concentração de sulfato assim como aumenta a concentração de sulfureto como esperado visto que faz parte do

metabolismo das SRB produção de um à custa do outro (Schulze & Mooney, 1993; Barnes *et al.*, 1992).

#### 2.2.1.4 Condições de uso dos meios de cultura

Apenas são feitas sínteses quando a concentração de sulfato no meio é próxima de zero, de modo a maximizar a concentração de sulfureto produzida nos ensaios em *batch*.

#### 2.2.1.5 Sistema de bioremediação implementado no LTA

Como indicado anteriormente, encontram-se de momento dois sistemas de biorremediação em contínuo a funcionar no LTA, para remediação de AMD proveniente da ribeira da Mina de S. Domingos. Estes sistemas funcionam da seguinte maneira: a alimentação do sistema, AMD, é feita passar por um tanque de neutralização (no interior contém pedra calcária composta maioritariamente por carbonato de cálcio) de modo que o pH suba, até estar perto de neutro, ideal para o crescimento das SRB. Este passo também retira uma parte dos metais em solução, pois a solubilidade dos mesmos diminui com o aumento do pH, como se pode ver na figura 1. Após a AMD ter sido neutralizada, é bombeada para dentro do bioreator, no qual se encontram as SRB, em anaerobiose, que vão consumir o sulfato, produzindo sulfureto, durante o metabolismo da matéria orgânica. A figura 3 é ilustrativa dos sistemas implementados.

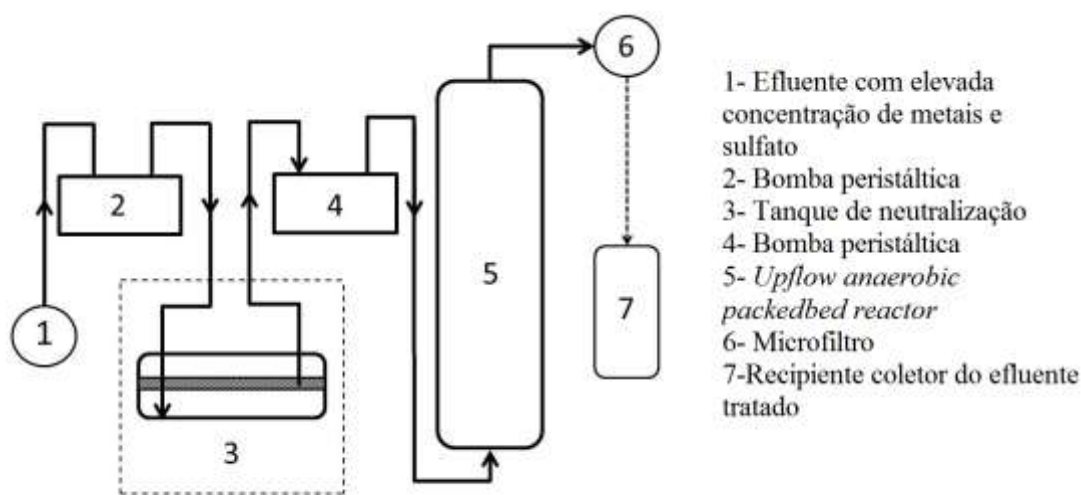


Figura 3: Esquema do sistema de biorremediação implementado no LTA (imagem retirada de Vitor *et al.*, 2015)

### **2.2.1.6 Manutenção do bioreator.**

Ao iniciar o presente trabalho já se encontravam dois bioreatores a tratar AMD no LTA, sendo mantidos, de modo a se poder usar o excedente de sulfureto produzido, para a síntese de sulfuretos metálico. Sempre que necessário foi preparada mais alimentação para os reatores, visto que nos sistemas em uso se optou por adicionar a fonte de carbono necessária às SRB (no caso, etanol) diretamente com a AMD, sendo a concentração do etanol  $5,6 \text{ g L}^{-1}$ . As condições de funcionamento dos sistemas de remediação foram controladas por meio de recolha semanal de amostras, em dois pontos do sistema (imediatamente antes e depois do bioreator) para monitorização dos seguintes parâmetros: Eh, pH, condutividade, densidade ótica e concentrações de sulfato e sulfureto. Todas as amostras recolhidas foram centrifugadas a 4000 rpm durante 5 minutos, e acidificadas com 3 gotas  $\text{HNO}_3$  por amostra, para posterior determinação das concentrações de iões metálicos por AAS, nomeadamente ferro, cobre e zinco, que são os mais abundantes na AMD utilizada.

### **2.2.2 Preparação das soluções metálicas**

Foram utilizadas soluções metálicas com uma concentração de 1,53 mM. Foi escolhida esta concentração de forma a procurar utilizar tanto quanto possível as mesmas condições utilizadas anteriormente (Vieira, 2014), sendo as exceções a prata e o antimónio, para os quais foram preparadas soluções com uma concentração de 3,06 mM, devido à estequiometria da reação com o sulfureto. O solvente que foi usado na preparação das soluções metálicas foi água miliQ, tendo sido necessário no caso do estanho (Sn) e do antimónio (Sb) fazer uma dissolução prévia dos sais desses metais em ácido clorídrico, pois se tal não fosse feito ocorreria a formação de aquacomplexos pouco solúveis (Nechamkin, 1968) que por um lado, iriam baixar a concentração de metal na solução, e por outro, poderiam constituir impurezas no sulfureto metálico sintetizado.

### **2.2.3 Métodos de síntese em descontínuo e contínuo**

#### **2.2.3.1 Método descontínuo**

As sínteses foram realizadas à temperatura ambiente e pressão atmosférica, com agitação magnética e adição da solução contendo sulfureto em pulsos de 5 ml a cada minuto, até se ter atingido o volume calculado. Para garantir que a reação de síntese fosse o mais extensa possível, foi decidido adicionar um excesso de solução contendo sulfureto (de 2/1) em relação ao que seria estequiometricamente necessário, de modo a tentar “forçar” o equilíbrio da reação no sentido de maior precipitação dos sulfuretos metálicos.

Porém, a experiência mostrou que, ainda que isso aconteça, existem problemas associados ao surgimento de traços de enxofre cristalino nos precipitados obtidos, pelo que se decidiu reduzir o excesso de sulfureto adicionado até apenas 1,2/1, de modo a procurar obter um produto mais puro (com a correção necessária aos compostos com estequiometria diferente de 1:1, como a Ag, Sn e Sb).

### **2.2.3.2 Método contínuo**

Um frasco ISO de litro, contendo 500 mL da solução metálica adequada, é acoplado na saída do reator (representado pelo numero 6 na figura 3) de modo a receber o efluente contendo o sulfureto resultante da redução do sulfato no bioreator. Deixa-se correr efluente em contínuo até se atingir uma proporção de 1,2 mol de  $S^{2-}$  para 1 mol de metal. Existem limitações com este método, sendo a mais evidente o facto de estes sistemas de produção de sulfureto apresentarem um carácter dinâmico, sendo pouco prático saber a concentração de sulfureto exata a cada momento. Assim, os cálculos referentes ao volume de efluente a adicionar são sempre aproximações. No entanto, ao final de cada síntese foi verificada a presença de sulfureto no sobrenadante, que não terá reagido com o metal da solução, indicando este excesso que a reação terá atingido o equilíbrio. Uma vez que o bioreactor é alimentado com água de mina que contem vários outros iões metálicos, tomou-se a precaução de usar um sistema de filtros antes do vaso de reação. Este sistema é constituído por uma coluna com enchimento de lã de vidro, e à saída dessa coluna encontra-se um filtro de poro  $0,2\mu\text{m}$ , de modo a garantir que as SRB, não contaminem os produtos sintetizados.

Apos o final da síntese foi controlado o pH, o Eh, concentração de sulfureto, e a concentração do ião metálico no sobrenadante, de modo a ser possível averiguar a percentagem de remoção de metal.

### **2.2.4 Purificação das nanopartículas**

Para purificar as nanopartículas obtidas por síntese é necessário separar o sólido obtido do sobrenadante, por centrifugação/decantação. Após a separação das partículas, estas são ressuspensas em etanol e centrifugadas novamente, o sobrenadante é descartado, e as partículas são novamente centrifugadas de modo a retirar o máximo possível de impurezas. Em seguida o sólido obtido é seco sob vácuo.

## **2.3 Caracterização das partículas sintetizadas**

A caracterização das partículas foi realizada com recurso a difração de raio-X (DRX), microscopia de transmissão e varrimento, e potencial zeta

## **2.4 Estudo de aplicabilidade**

### **2.4.1 Objetivo da fotodegradação**

Os ensaios de fotocatalise foram feitos de modo a determinar a capacidade fotocatalítica das partículas sintetizadas, usando luz natural como fonte de radiação ultravioleta e visível.

### **2.4.2 Procedimento dos ensaios fotocatalíticos**

#### **2.4.2.1 Condições experimentais necessárias**

Para a realização dos ensaios de fotocatalise por exposição à luz solar é conveniente um elevado índice de UV para maximizar a energia fornecida aos fotocatalisadores. O índice de UV foi sempre consultado através do site do Instituto Português do Mar e Atmosfera, sendo realizados ensaios apenas em dias e no período do dia em que o índice UV foi igual ou superior a 8.

#### **2.4.2.2 Preparação das soluções com poluente**

Foram preparadas soluções contendo poluentes para testar a capacidade fotocatalítica dos sulfuretos metálicos. Estas soluções foram preparadas dissolvendo o poluente desejado em água de torneira. Foram testados dois poluentes distintos, cloranfenicol e paracetamol, com concentrações finais  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , respetivamente.

#### **2.4.2.3 Ensaios fotocatalíticos**

Os ensaios de fotocatalise foram efetuados em tinas de vidro, contendo 30mg de cada sulfureto metálico e 150 ml das soluções contendo os poluentes em estudo. As tinas foram submetidas a ultrassons durante um minuto, de modo a suspender uniformemente os catalisadores nas soluções. Posteriormente, as tinas foram deixadas com agitação no

escuro durante 30 minutos, de modo a permitir que os sulfuretos metálicos adsorvam o poluente sem que haja fotocatalise. Após os 30 minutos deu-se início aos ensaios de fotodegradação (na ausência de catalisador), os quais decorreram no terraço do edifício 8 da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve, no Campus de Gambelas, em Faro. As tinas, cobertas com tampas de vidro e sob agitação magnética, foram expostas à luz solar direta. Foram recolhidas amostras ao fim de 0, 5, 25 minutos, e posteriormente de 30 em 30 minutos até perfazer 4 horas e 25 minutos de ensaio, sendo sempre medida a temperatura da solução na tina no momento de cada amostragem. Nas amostras iniciais e finais, foi medido ainda o pH da solução. Todos os ensaios foram realizados em duplicado. Realizou-se também ensaios de fotólise (ensaio onde não se utilizou catalisador), de modo a ser possível comparar os resultados e ver quanto é que os catalisadores aceleram a reação.

No final de cada ensaio, as amostras foram centrifugadas duas vezes a 10000 rotações por minuto, durante 5 minutos e armazenadas no escuro e no frigorífico para evitar mais degradação. As amostras foram analisadas por espectroscopia molecular de UV-Vis, de modo a determinar a evolução da concentração de poluente ao longo do ensaio.

## **2.5 Métodos analíticos**

As medições de pH e Eh foram realizadas usando um pH/Eh Meter (GLP 21, Crison). Nos casos em que se esperava valores de pH particularmente baixos (inferiores a 2, nomeadamente nas soluções de Sn e Sb, pois são preparadas por dissolução em ácido clorídrico concentrado) foram controlados com papel indicador universal, visto que as especificações do equipamento utilizado contra-indicam a sua utilização a estes valores de pH.

As concentrações de íão sulfato e sulfureto foram determinadas num espectrofotómetro molecular de UV-Vis (DR 2800, Hach-Lange) usando os métodos sulfaVer4 (450 nm Hach-Lange) e Methylene Blue Method (665 nm, Hach-Lange) respetivamente. As concentrações de ferro, cobre e zinco foram determinadas por espectroscopia de absorção atómica de chama usando um espectrofotómetro Analytikjena NovAA 350. Cada amostra era lida cinco vezes, apenas aceitando os valores caso o desvio padrão não ultrapassasse os 5%. A concentração de alumínio foi determinada através do espectrofotómetro molecular de UV-Vis a 522 nm (Hach-Lange) usando o método AluVer3 (Hach-Lange).

A separação sólido-líquido das partículas sintetizadas foi feita numa centrífuga Rotofix 32<sup>a</sup> Hettich zentrifugen a 4000 rpm durante 16 minutos.

As análises de DRX foram feitas usando um difratômetro PANalytical X'Pert Pro, nas seguintes condições de operação: 45 kV e 40 mA, com Cu K $\alpha$  e radiação filtrada por Ni, um detector X'Celerator detector, com tempo de análise de 2 horas. A análise e identificação de picos foi feita usando o software High-Score Plus, com recurso à base de dados ICDD PDF-2.

Foi usado SEM, acoplado a um analisador de EDS para a caracterização da morfologia das partículas, (FEG-SEM Hitachi S4100, a operar a 25 kV, e um detector Bruker EDS). As amostras foram colocadas diretamente em fita de carbono e revestidas por evaporação de carbono (Emitech K950X).

O potencial zeta foi medido usando um equipamento Malvern NanoZS Zetasizer operando a uma voltagem de 148 V. Foram feitas soluções de pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8  $\pm$ 0,1, nas quais foram suspensas as amostras. A mistura foi levada a ultrassons durante um minuto, e foram usadas células capilares próprias.

As amostras para fotocatalise foram centrifugadas duas vezes a 10000 rpm num centrífuga Mikro 200R Hettich zentrifugen. Obtiveram-se espectros das soluções recolhidas com vista a monitorizar a evolução da concentração de poluente (paracetamol e cloranfenicol) durante os ensaios de fotocatalise. Esses espectros foram obtidos num espectrofotómetro molecular de UV-VIS Pharo 300 spectroquant Merk Millipore, fazendo um varrimento de 200 a 500 nm e usando células de quartzo. Após obtidos os espectros das soluções com concentrações padronizadas, procedeu-se ao cálculo da reta de calibração, selecionando o comprimento de onda correspondente à absorvência máxima.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Síntese de sulfuretos metálicos

#### 3.1.1 Sistemas biológicos de remediação de AMD

Como pode ser visto pela análise da tabela 4, os dois sistemas de bioremediação de água ácida de mina instalados no laboratório de biotecnologia ambiental permitem obter efluentes que cumprem a legislação portuguesa para água de rega (DL nº 236/98). É de referir que a legislação portuguesa não impõe limite para a concentração de sulfureto não obstante tratar-se de uma substância tóxica.

Tabela 4: Tabela representativa dos resultados obtidos (concentração do efluente) através do sistema de biorremediação implementado

	pH	Eh	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	S <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Cu <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Al <sup>3+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
AMD	2,22	180	1596	0	413	133	70,7	39,3
Efluente do Reator 1	6,15	-308	7	396,7	0,42	0,06	0,12	----
Efluente do Reator 2	6,61	-324	13	449,8	0,34	0,60	0,04	----
*Valor máximo admissível	[4,5-9,0]	-----	575	-----	5	10	3	0,05
*Valor máximo recomendado	[6,5-8,4]	----	----	-----	-----	2	----	----

\*De acordo com a legislação Portuguesa para águas de rega

#### 3.1.2 Produção de sulfureto através de ensaios em *Batch*

Apresenta-se na tabela 5 a evolução dos parâmetros controlados semanalmente, durante o crescimento de SRB em *batch*. De referir que apenas é mostrada uma tabela com valores representativos, pois a evolução do crescimento bacteriano foi sempre muito semelhante.

Tabela 5: Evolução dos parâmetros controlados nos ensaios em *batch*

Dias após inóculo	E <sub>h</sub> (mV)		pH		[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / mg L <sup>-1</sup>		[S <sup>2-</sup> ] / μg L <sup>-1</sup>	
	Controlo	<i>Batch</i>	Controlo	<i>Batch</i>	Controlo	<i>Batch</i>	Controlo	<i>Batch</i>
7	203	-219	5,72	6,6	1827	1269	-	44,2
14	162	-233	6,03	6,71	1975	1360	-	55
21	249	-281	6,17	6,94	1945	1195	-	161
28	209	-274	5,85	7	1693	1004	-	134
35	223	-278	6,01	7,08	1680	898	-	168
42	235	-321	6,15	7,14	1670	409	-	332

Por análise dos parâmetros controlados semanalmente nos sistemas de biorremediação e nos ensaios em *batch* (Tabelas 4 e 5), é possível ver que ocorre atividade de SRB. No sistema de biorremediação o crescimento é mais rápido pois durante o tempo de residência, o bioreator tem capacidade de reduzir a maior parte do sulfato (tempo de residência no reator ronda os 7 dias), que comparando com o tempo que os *Batches* demoram a gerar a mesma quantidade de sulfureto, é consideravelmente mais longo. Tal facto tem duas justificações: por um lado, o sistema de bioimediação opera como *plug flow reactor* (PFR) em contínuo, não precisando de período de aclimatização, por ser um PFR não tem agitação, gerando perfis de concentração ao longo do reator (apesar de não existir agitação, existe movimento do líquido, fazendo que exista *srb* em todo o volume do reator), ou seja a concentração de sulfato dentro do reator é maior do que aquela que sai, levando a que cinética enzimática de redução do sulfato seja superior à que é apresentada nos outros tipos de reator. Os *batches* são vasos sem agitação, em que não existe movimento do líquido.

### 3.1.3 Síntese de sulfuretos metálicos usando soluções resultantes do crescimento de SRB em *batch*

Os seguintes dados (Tabelas 6, 7 e 8) são referentes ao uso de sulfureto biológico produzido através de ensaios de crescimento de SRB em *batch*. Como a análise das partículas não mostrou diferenças entre ensaios em *batch*, não se indica qual o *batch* usado em cada síntese.

Tabela 6: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de estanho (solução proveniente de ensaio em *batch*)

Parâmetro analisado	Sol.-Mãe	Sobrenadante pós síntese
Eh (mV)	369	84
pH (papel indicador)	1	1
[S <sup>2-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	-	31,2
[S <sup>2-</sup> ] (mM)	-	0,97
[Sn] (mg.L <sup>-1</sup> )	247,7	32,0
[Sn] (mM)	2	0,27

Tabela 7: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de Cobre (solução proveniente de ensaio em batch)

Parâmetro	Sol.-Mãe	Sobrenadante pós síntese
Eh (mV)	284	-249
pH	4,42	6,82
[S <sup>2-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	-	16,2
[S <sup>2-</sup> ] (mM)	-	0,51
[Cu] (mg L <sup>-1</sup> )	217,8	2,6
[Cu] (mM)	3,4	0,0

Tabela 8: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de cádmio (solução proveniente de ensaio em batch)

Parâmetro	Sol.-Mãe	Sobrenadante pós síntese
Eh (mV)	217	-208
pH	5,41	6,97
[S <sup>2-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	-	8,8
[S <sup>2-</sup> ] (mM)	-	0,27
[Cd] (mg L <sup>-1</sup> )	113,47	0,48
[Cd] (mM)	1,0	0,0

### 3.1.4 Síntese de sulfuretos metálicos usando efluente de sistema de biorremediação

O efluente tratado continha um excesso de sulfureto, o qual foi aproveitado para sintetizar sulfuretos metálicos, após a caracterização das partículas concluiu-se que, os resultados obtidos usando um ou o outro sistema não apresentam diferenças significativas, não sendo assim indicado que sistema foi usado em cada síntese.

Tabela 9: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de prata (efluente proveniente do sistema de biorremediação de AMD)

Parâmetro	Sol.-Mãe	Sobrenadante pós síntese
Eh (mV)	323	-43
pH	4,09	4,74
[S <sup>2-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	-	34,3
[S <sup>2-</sup> ] (mM)	-	1,1
[Ag] (mg L <sup>-1</sup> )	285,7	0,22
[Ag] (mM)	2,7	0,0

Tabela 10: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de Cobre (efluente proveniente do sistema de biorremediação de AMD)

Parâmetro	Sol.-Mãe	Sobrenadante pós síntese
Eh (mV)	326	164
pH	4,96	4,61
[S <sup>2-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	-	1,3
[S <sup>2-</sup> ] (mM)	-	0,04
[Cu] (mg L <sup>-1</sup> )	176,7	2,0
[Cu] (mM)	2,8	0,0

Tabela 11: Parâmetros pré e pós biossíntese de sulfureto de cádmio (efluente proveniente do sistema de biorremediação de AMD)

Parâmetro	Sol.-Mãe	Sobrenadante pós síntese
Eh (mV)	198	-157
pH	5,46	5,32
[S <sup>2-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	-	75,0
[S <sup>2-</sup> ] (mM)	-	2,3
[Cd] (mg L <sup>-1</sup> )	198,47	1,51
[Cd] (mM)	1,766	0,0

Todas as sínteses apresentam fatores em comum, nomeadamente a diminuição da concentração do ião metálico, assim como a passagem do Eh de valores positivos para valores negativos e ainda, variação pequena baixa no pH (excetuando os casos do Sn e Sb).

## 3.2 Caracterização das nano partículas sintetizadas

Conforme já indicado, e por este trabalho se inserir num projeto mais vasto, na caracterização das partículas serão apresentados dados de todas as partículas usadas nos ensaios de fotocatalise, quer tenham sido ou não sintetizadas durante este estágio. Os resultados apresentam-se de acordo com a ordem cronológica pela qual as partículas foram caracterizadas.

### 3.2.1 Análises de DRX

O DRX permite saber se de facto ocorreu a reação prevista, dado que fornece informação sobre a estrutura cristalina dos composto sintetizados e ainda permite estimar o tamanho dos cristalites através da equação de *Scherrer* (Scherrer, 1922) sendo esta representada por:

$$Dp = \frac{K*\lambda}{\beta*cos\theta} \quad (9)$$

$Dp$  é referente ao diâmetro de partícula,  $K$  corresponde ao fator forma ( $K = 0,94$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda que a fonte de iluminação usa e  $\theta$  é o ângulo de Bragg, do pico com maior intensidade e o  $\beta$  corresponde à largura a meia altura do pico considerado.

Os resultados obtidos com recurso a esta equação não são considerados muito fiáveis, sendo mais correto determinar o tamanho de partícula através de microscopia eletrónica, o que foi igualmente efetuado.

Apresentam-se nas tabelas 12 e 13 os resumos das conclusões tiradas da análise dos difratogramas realizados.

Tabela 12: Resultados obtidos por DRX, (nome dos cristais, formas geométricas e código de referência)

Partículas	Nome cristalino	Geometria cristalina	JCPDS#	Figura correspondente
CuS	Covellite	Hexagonal	00-001-1281	Figura 30
Ag <sub>2</sub> S	Acanthite	Monoclínica	00-011-0688	Figura 31
SnS <sub>2</sub>	Berndtite	Hexagonal	00-021-1231	Figura 32
CdS	Greenockite	Hexagonal	00-001-0780	Figura 39
ZnS	Wurtzite-2H	Hexagonal	01-075-1534	Figura 41
CdS com 50%Zns	Nota 1	Hexagonal	00-001-0780	Figura 40
CdS com TiO <sub>2</sub>	Covellite	Hexagonal	00-001-1281	Figura 33
SnS <sub>2</sub> com TiO <sub>2</sub>	Berndtite	Hexagonal	00-021-1231	Figura 35
PbS com TiO <sub>2</sub>	Galena	Cúbica	03-065-0302	Figura 36
ZnS com TiO <sub>2</sub>	Wurtzite-2H	Hexagonal	01-075-1534	Figura 37
TiO <sub>2</sub> Comercial	Anatase e Rutilo	Tetragonal	00-001-0562 e 00-001-1292	Figura 38

Nota1: Como ambos os picos específicos dos compostos ZnS e CdS são muito próximos, e os picos obtidos no difratograma são muito largos, não foi possível confirmar a presença de ZnS sobre o CdS.

Tabela 13: Resultados do tamanho estimado das partículas com base nos dados de DRX e na aplicação da equação de Scherrer)

Partículas	Tamanho de partícula (calculado através de eq. de Scherrer) (nm)
CuS	45,3
Ag <sub>2</sub> S	44,7
SnS <sub>2</sub>	47,9
CdS	10,9
ZnS	51,9
CdS com 50%Zns	3,9
CdS com TiO <sub>2</sub>	23,8
SnS <sub>2</sub> com TiO <sub>2</sub>	56,3
PbS com TiO <sub>2</sub>	19,4
ZnS com TiO <sub>2</sub>	33,3
TiO <sub>2</sub> Comercial	66,5

Após análise por DRX é possível, na maior parte dos casos, afirmar que o resultado da síntese corresponde ao esperado no que diz respeito ao composto obtido. No caso dos compósitos, apesar de ser possível confirmar a presença de cristais de TiO<sub>2</sub> e do

sulfureto metálico pretendido em cada caso, é impossível determinar, através de DRX apenas, se de facto formaram um nanocompósito ou se a síntese que ocorreu não envolveu o TiO<sub>2</sub>, sendo o resultado apenas uma mistura de sulfuretos metálicos e dióxido de titânio e não a precipitação do sulfureto metálico sobre a superfície do dióxido de titânio. Para verificar tal facto tem de se recorrer a técnicas de microscopia eletrónica.

### 3.2.2 Análises TEM/SEM-EDS

As análises de microscopia permitem visualizar a morfologia e avaliar o tamanho de partículas sintetizadas, e quando acopladas a EDS permitem ainda a identificação dos elementos presentes na amostra, bem como a proporção entre os mesmos. Em baixo são apresentadas as tabela 13 e 14 que sumarizam os resultados obtidos por TEM e/ou SEM acoplados a EDS, nomeadamente informação sobre a proporção molar entre os elementos presentes em cada amostra e o tamanho médio das partículas. É de notar que a soma de todas as proporções não dá 100%, o que ocorre devido a problemas inerentes ao método em si (as amostras ficam sempre contaminadas com cobre ou carbono, já que o primeiro elemento faz parte da constituição da grelha que suporta a amostra usada em TEM e o segundo é usado para recobrir a mesma em TEM).

Tabela 14: Resultados obtidos por TEM/EDS ou SEM/EDS sobre a percentagem de átomos do composto sintetizado)

Partículas	Proporção de Metal (% atómica)	Proporção de Enxofre (% atómica)	Proporção do Compósito (% atómica)
CuS	11.09	10.74	0
Ag <sub>2</sub> S	43.60	19.99	0
SnS <sub>2</sub>	13.88	12.21	0
CdS	---	---	0
ZnS	---	---	0
CdS com 50%Zns	21.10	63.82	15.09
CdS com TiO <sub>2</sub>	3.78	42.42	53.80
SnS <sub>2</sub> com TiO <sub>2</sub>	---	---	---
PbS com TiO <sub>2</sub>	1.08	0.66	68.49
ZnS com TiO <sub>2</sub>	8.01	16.65	75.34

Nota: as células contendo ( ---) quer dizer que os ensaios não foram realizados.

Tabela 15: Resultados obtidos após análise dos dados obtidos e TEM/EDS e SEM/EDS (tamanho das partículas sintetizadas e forma geométrica que apresentam)

Partículas	Forma apresentada pelas partículas	Tamanho de partícula (nm)	Figura correspondente
CuS	Esféricas	30	Figura 56
Ag <sub>2</sub> S	Cilíndrica	75	Figura 42
SnS <sub>2</sub>	Agulhas	100	Figura 44
CdS	Cúbicas	100	Figura 51
ZnS	Esféricas	75	Figura 57
CdS com 50%Zns	Esféricas	100	Figura 53
CdS com TiO <sub>2</sub>	Esféricas	100	Figura 46
SnS <sub>2</sub> com TiO <sub>2</sub>	Cúbicas	100	Figura 58
PbS com TiO <sub>2</sub>	Cúbicas	100	Figura 47
ZnS com TiO <sub>2</sub>	Esféricas	100	Figura 49

Ao analisar os dados é possível afirmar que os sulfuretos metálicos precipitaram nas fases do TiO<sub>2</sub> tal é visível pois existe uma percentagem dos átomos constituintes são de titânio. É notável que a maior parte das nanopartículas precipitam formando esferas ou cubos com um diâmetro de 100 nm.

### 3.2.3 Resultados obtidos através de outros métodos de síntese

A Tabela 16 apresenta as características das partículas de diferentes sulfuretos metálicos obtidos através de outros processos descritos na literatura (Ag<sub>2</sub>S: Debabov *et al* 2012; CuS: Lee, Y. *et al*, 2008; CdS: Qi, Limin, Helmut Cölfen, 2000; SnS<sub>2</sub>: Sathish, M. *et al*. 2012) , assim como a comparação com os resultados obtidos com o método biológico utilizado no LTA.

Tabela 16: Comparação das características de diversas partículas de sulfuretos metálicos sintetizadas pelo método usado neste trabalho (LTA) e por outros métodos de síntese

	Tamanho de partícula (outros métodos de síntese) (nm)	Tamanho de partícula (LTA) (nm)	Forma Geométrica (outros métodos de síntese)	Forma Geométrica (LTA)	Tamanho de cristalite (outros métodos de síntese) (nm)	Tamanho de cristalite (LTA) (nm)
Ag <sub>2</sub> S	2-16	75	Cilíndrica	Cilíndrica	---	44,70
CuS	30-65	30	Esférica	Esférica	32	45,34
CdS	2,3-4	100	Cúbica	Cúbica	0,36	10,95
SnS <sub>2</sub>	2	100	Hexagonal	Agulhas	0,36-0,59	47,92

Ao analisar a Tabela 16 são visíveis diferenças no tamanho de partícula e das cristalites. De um modo geral os tamanhos obtidos no LTA são maiores, comparativamente aos outros métodos indicados. A forma geométrica das partículas é em geral idêntica (caso a caso), com exceção do sulfureto de estanho. Tal diferença pode dever-se ao facto de o sulfureto de estanho reportado na tabela anterior ser sintetizado sobre folhas de grafeno, o que pode influenciar a forma geométrica obtida.

### 3.2.4 Potencial zeta

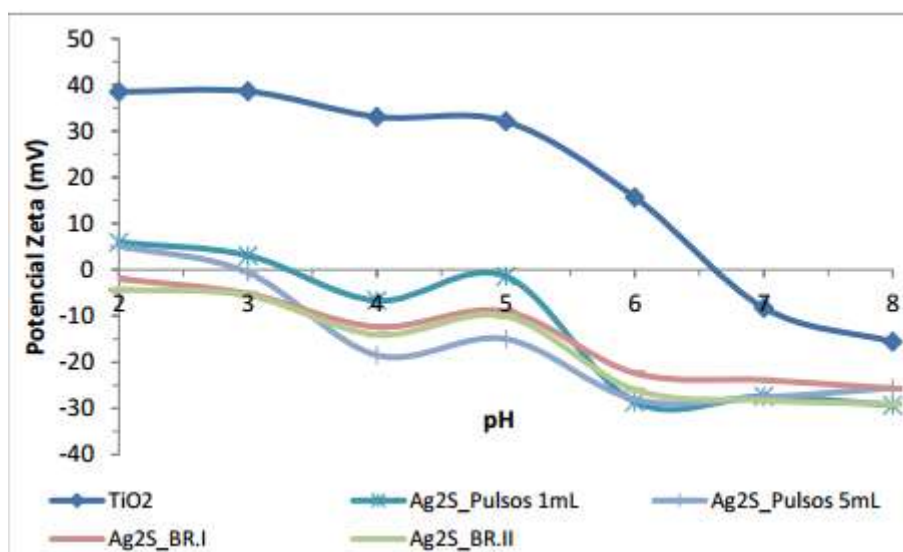


Figura 4: Potencial zeta apresentado por sulfureto de prata e dióxido de titânio

Ao analisar a figura 4, é visível que a para um valor de pH superior a 6, o potencial zeta apresenta um valor menor a -25 mV, sendo assim possível manter as partículas em suspensão utilizando apenas interações electrostáticas. As nanopartículas de dióxido de titânio mantêm-se em suspensão com interações electrostáticas, quando o pH é menor que 5.

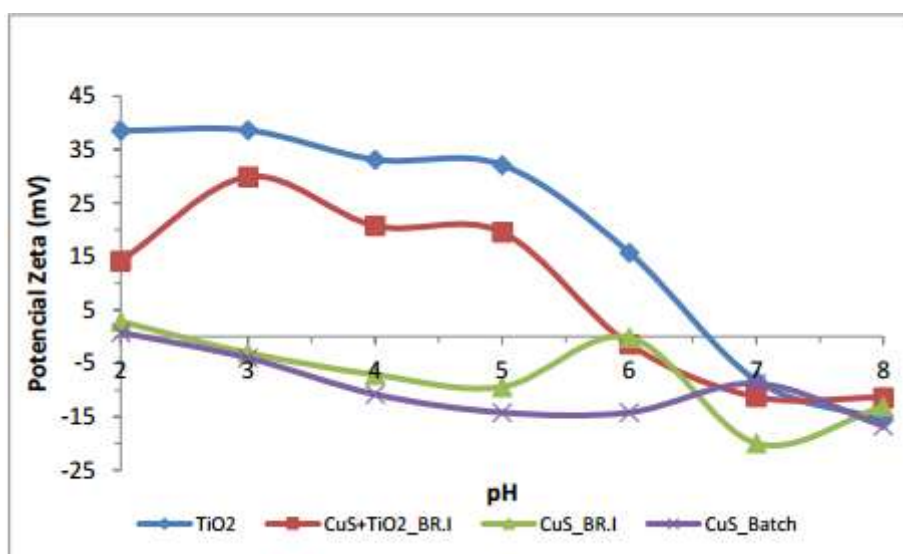


Figura 5: Potencial zeta apresentado por sulfureto de cobre e correspondente nanocompósito, e ainda dióxido de titânio

Ao analisar a figura 5, é visível que a para um valor de pH de 3, o potencial zeta para o nanocompósito de sulfureto de cobre com titânio, o potencial zeta é de 25 mV. O sulfureto de cobre não apresenta nenhum valor fora do intervalo dos 25mV a -25 mV, para nenhum dos pH testados, tendo assim a tendência a agregar-se e depositar-se.

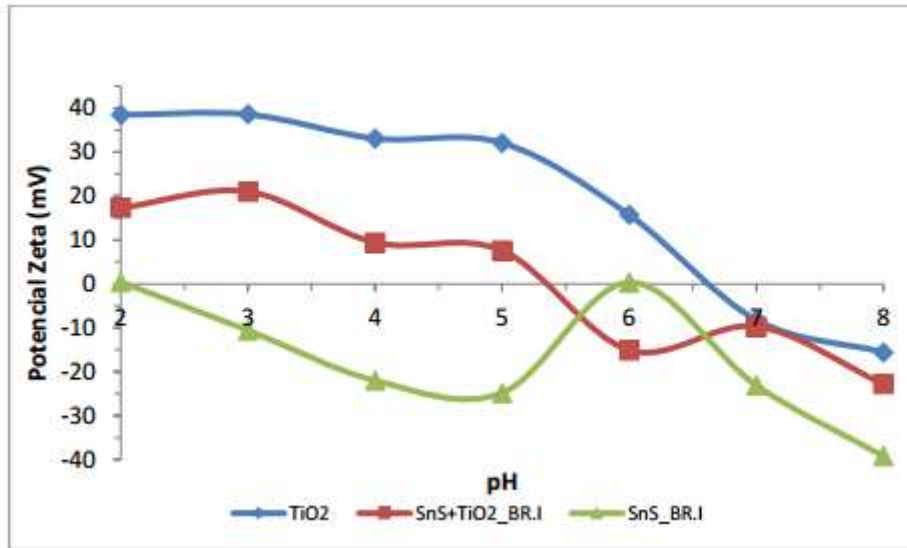


Figura 6: Potencial zeta apresentado por sulfureto de estanho e correspondente nanocompósito, e ainda dióxido de titânio

Ao analisar a figura 6, é visível que, quer o sulfureto de estanho, como o nanocomposito correspondente, não apresenta nenhum valor fora do intervalo dos 25mV a -25mV, para nenhum dos pH testados, tendo assim a tendência a agregar-se e depositar-se.

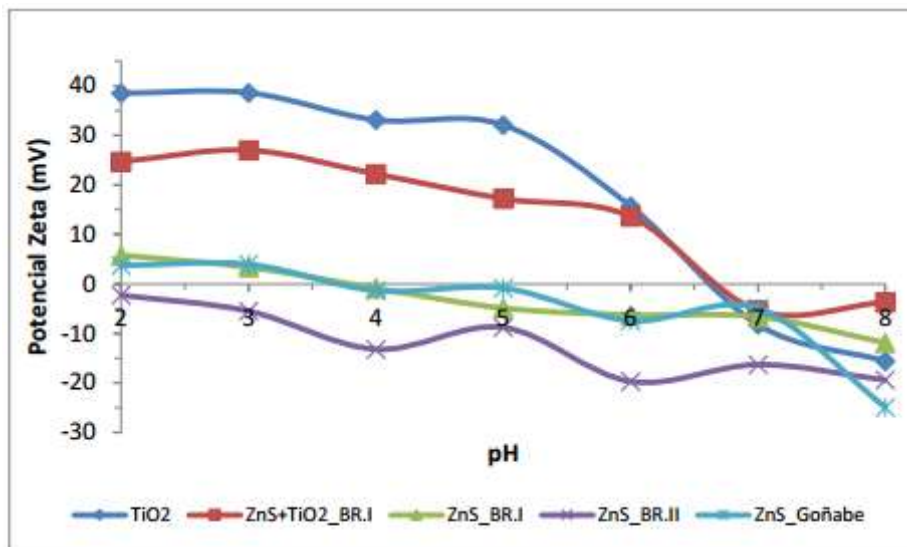


Figura 7: Potencial zeta apresentado por sulfureto de cobre e correspondente nanocompósito, e ainda dióxido de titânio

Ao analisar a figura 7, é visível que a para um valor de pH de 2-4, o potencial zeta para o nanocompósito de sulfureto de zinco com titânio, o potencial zeta é superior a 25 mV. O sulfureto de zinco não apresenta nenhum valor fora do intervalo dos 25mV a -25mV, para nenhum dos pH testados, tendo assim a tendência a agregar-se e depositar-se.

### 3.3 Ensaios de fotocatalise

Os resultados apresentados foram obtidos por ensaios preliminares, com o objetivo de avaliar a capacidade fotocatalítica das nanopartículas e nanocompósitos sintetizados, tendo em vista eliminar dois compostos da indústria farmacêutica (paracetamol da classe dos analgésicos e cloranfenicol da classe dos antibióticos).

#### 3.3.1 Curvas de calibração

De modo a ser possível determinar a concentração dos ensaios fotocatalíticos, é necessário fazer uma reta de calibração. Para tal, criou-se soluções em que sabia a concentração exata e fez-se os espectros, as concentrações escolhidas foram 0,96; 2,4; 5,2; 9,6 e 48 mg L<sup>-1</sup> para o paracetamol e 1,02; 2,04; 5,1; 7,14; 10,2 e 20,4 mg L<sup>-1</sup> para cloranfenicol. Após obtido o espectro de cada uma das concentrações, fez-se uma regressão linear escolhendo o maior número de absorvência máxima como o comprimento de onda a utilizar.

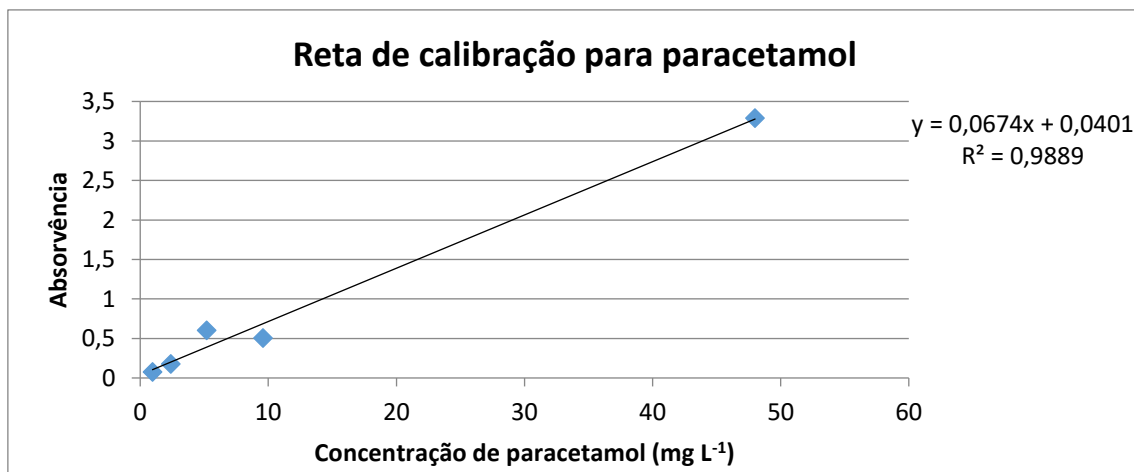


Figura 8: reta de calibração para paracetamol

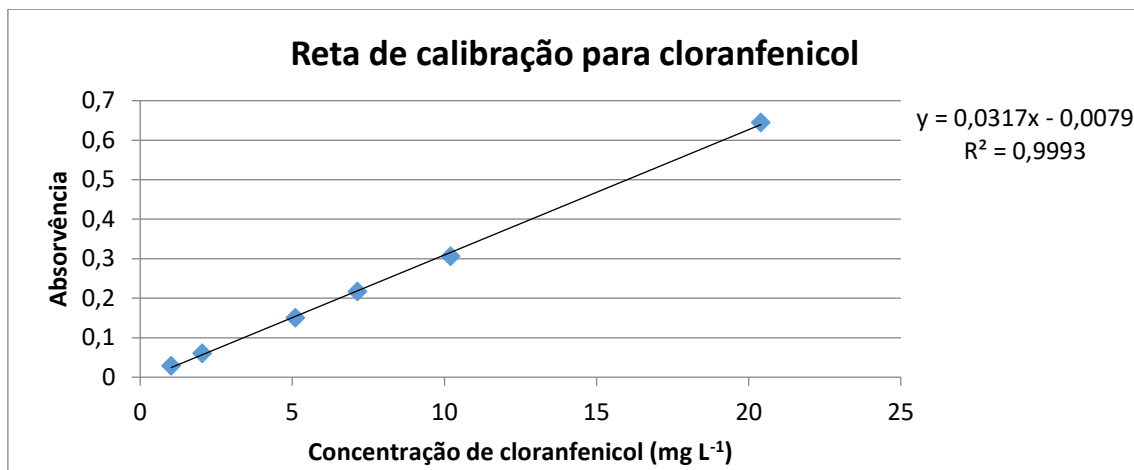


Figura 9: reta de calibração para cloranfenicol

### 3.3.2 Fotocatálises de paracetamol

Apresentam-se nas figuras 10 a 18 os resultados da evolução da concentração de paracetamol em função do tempo, para cada um dos fotocatalisadores testados.

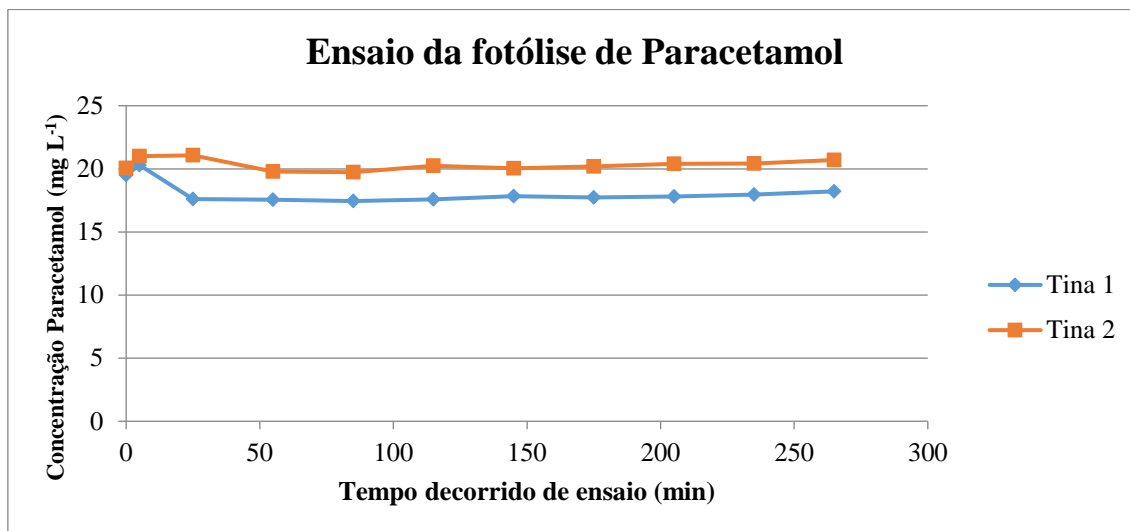


Figura 10: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio fotólise com UV=9

Ao analisar o gráfico presente na figura 10, é visível que a fotólise de paracetamol, não reduz significativamente a concentração inicial do mesmo ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), sendo que as concentrações finais das tinas 1 e 2 são de  $18,2 \text{ mg L}^{-1}$  e  $20,7 \text{ mg L}^{-1}$  respetivamente. Devido ao material disponível, os replicados da tina 1 e de tina 2, seguem sempre as mesmas tendências, apesar de existirem pequenas variações nas concentrações, o que poderá dever-se ao facto do vidro utilizado não ter sempre a mesma espessura, podendo haver diferenças na passagem de radiação ultravioleta.

Este ensaio de fotólise, (na ausência de catalisador), mostra que não existe redução apreciável da concentração de paracetamol em solução durante o tempo de ensaio, por simples exposição à luz solar

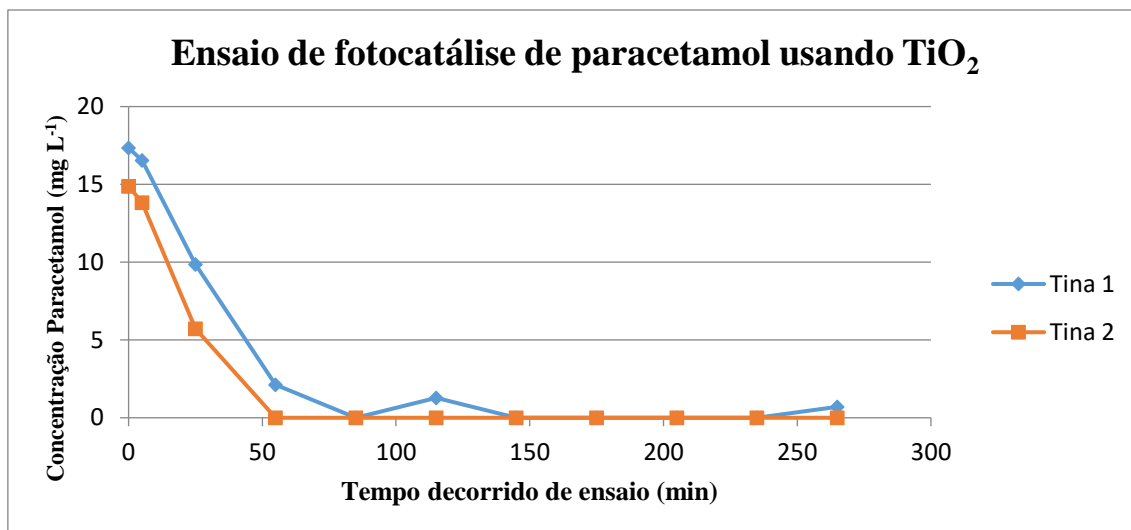


Figura 11: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando TiO<sub>2</sub> e UV=8

Neste ensaio de fotocatalise de paracetamol, utilizando dióxido de titânio comercial, é visível que tanto na tina 1 como na tina 2, ocorreu a degradação completa do poluente, em 85 minutos e 50 minutos, respetivamente.

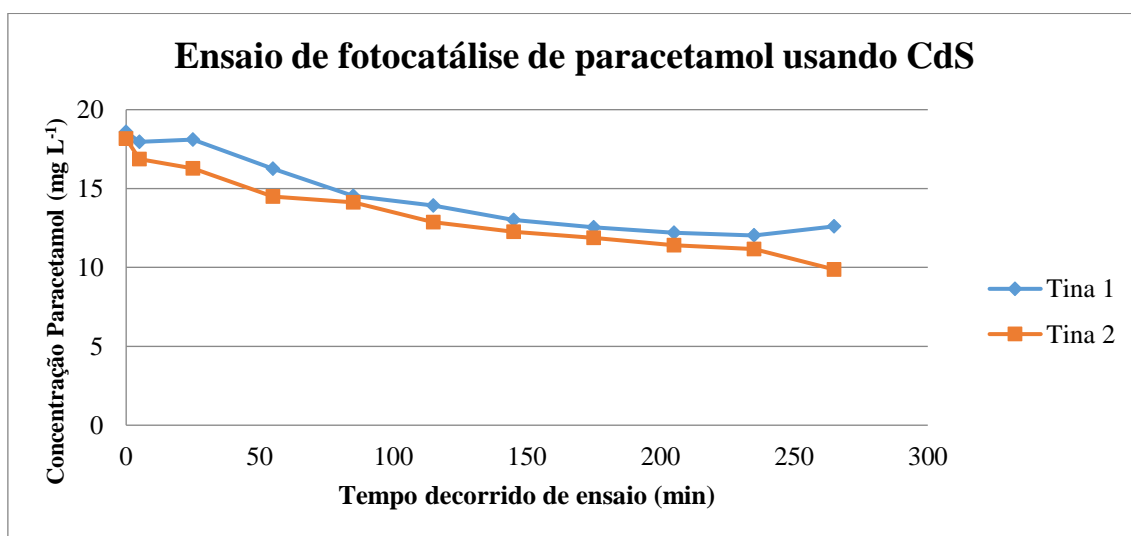


Figura 12: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando CdS e UV=8

Neste ensaio de fotocatalise de paracetamol, utilizando nanopartículas de sulfureto de cádmio, é visível que tanto na tina 1 como na tina 2, não houve degradação completa do poluente no tempo total do ensaio, sendo as concentrações finais 12,60 mg L<sup>-1</sup> e 9,87 mg L<sup>-1</sup>, respetivamente.

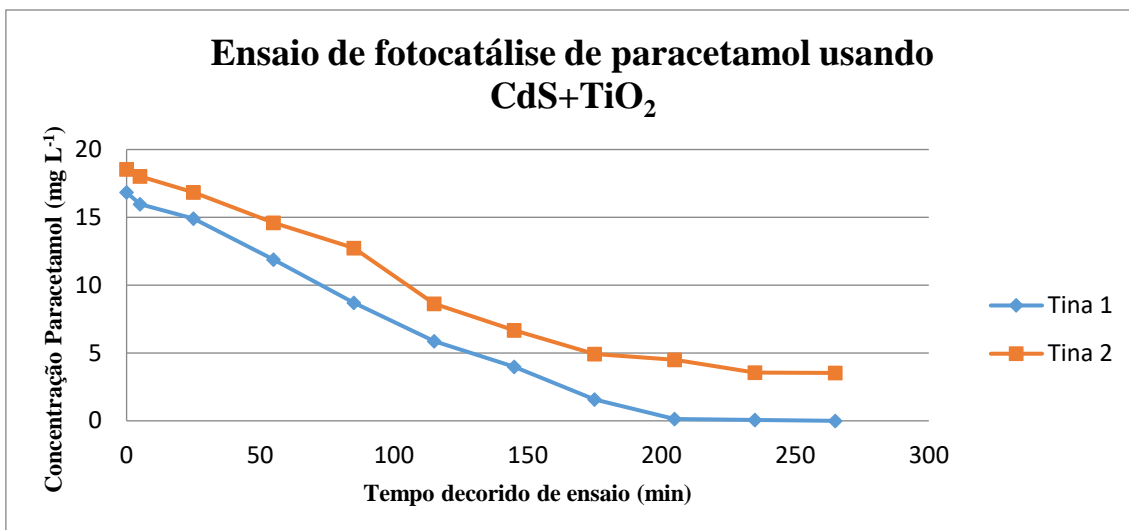


Figura 13: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando CdS com TiO<sub>2</sub> e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de paracetamol, utilizando nanocompositos de sulfureto de cádmio com dióxido de titânio, é visível que na tina 1 todo o paracetamol foi degradado em cerca de 205 minutos, enquanto na tina 2 a concentração no final do ensaio foi de 3,5 mg L<sup>-1</sup>.

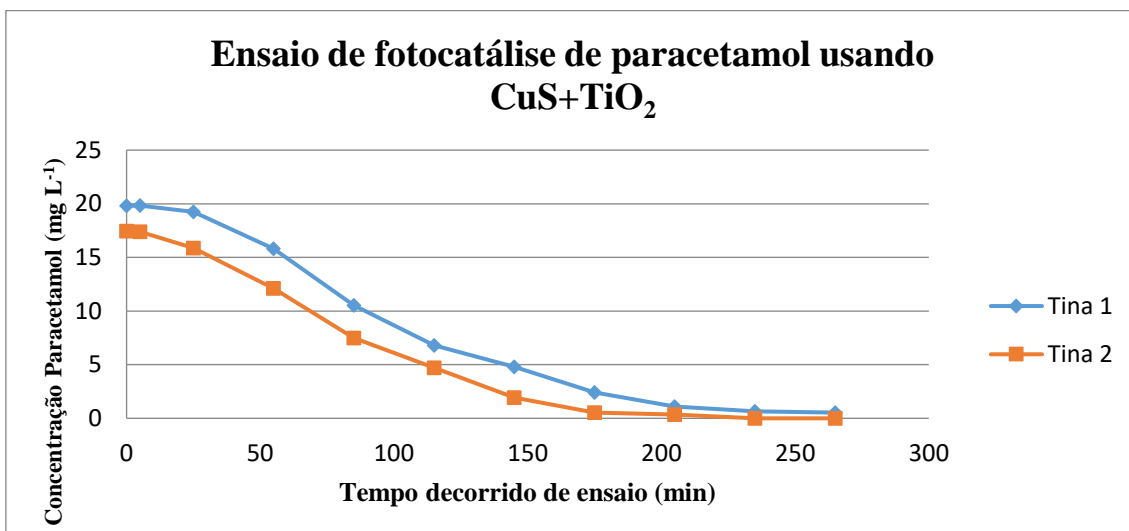


Figura 14: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando CuS com TiO<sub>2</sub> e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de paracetamol, utilizando nanocompósitos de sulfureto de cobre sobre dióxido de titânio. É visível que na tina 2 todo o paracetamol foi degradado ao fim de 235 minutos, sendo a concentração na tina 1 ao final do ensaio de 0,77 mg L<sup>-1</sup>.

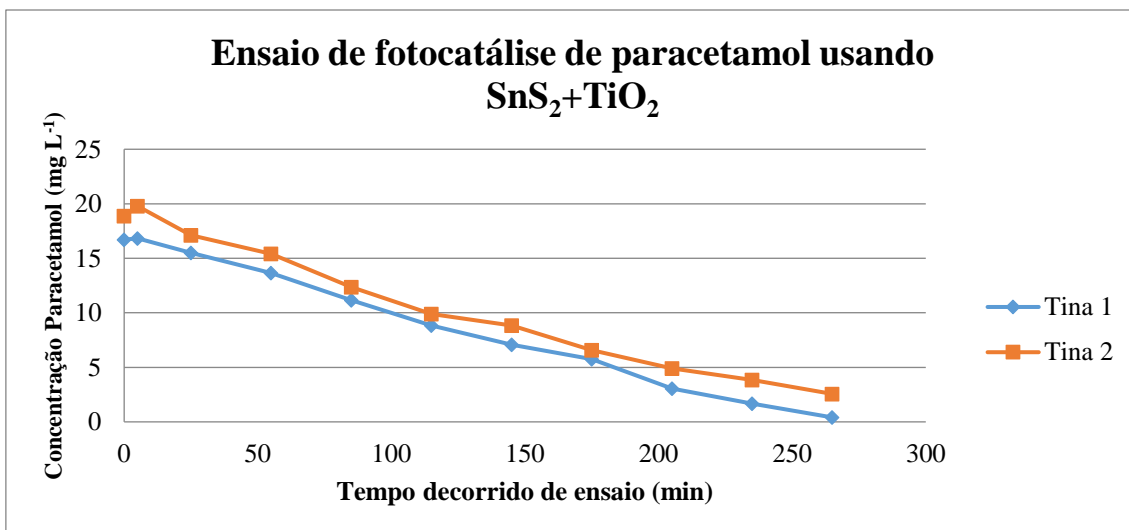


Figura 15: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando SnS<sub>2</sub> com TiO<sub>2</sub> e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de paracetamol, utilizando nanocompósitos de sulfureto de estanho sobre dióxido de titânio, é visível que tanto na tina 1 como na tina 2, não houve degradação completa do poluente, sendo as concentrações finais 0,41 mg L<sup>-1</sup> e 2,56 mg L<sup>-1</sup>, respetivamente.

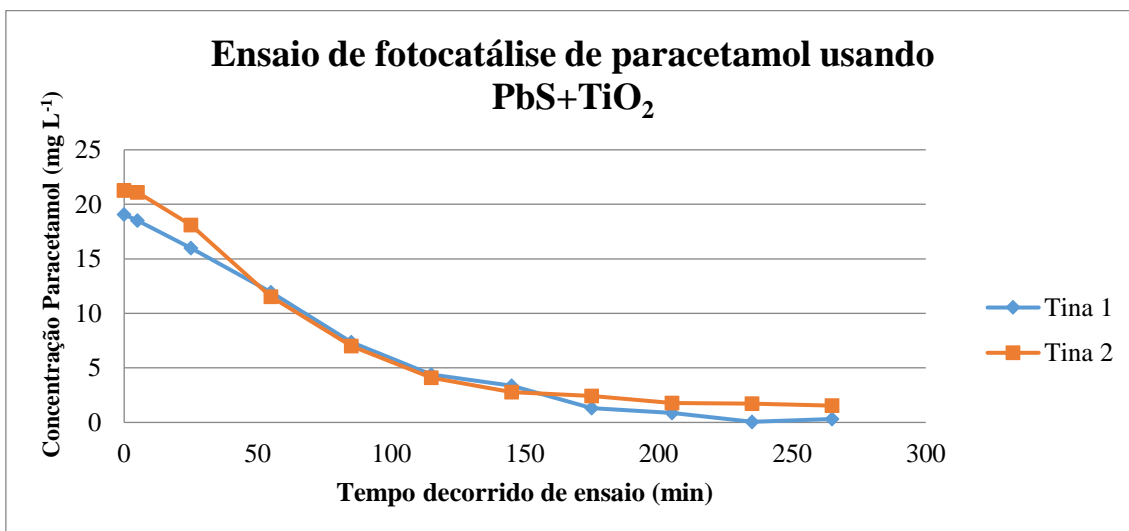


Figura 16: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando PbS com TiO<sub>2</sub> e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de paracetamol, utilizando nanocompositos de sulfureto de chumbo com dióxido de titânio, é visível que na tina 1 todo o paracetamol foi degradado ao fim de 235 minutos, sendo a concentração final na tina 2 de 1,54 mg L<sup>-1</sup>.

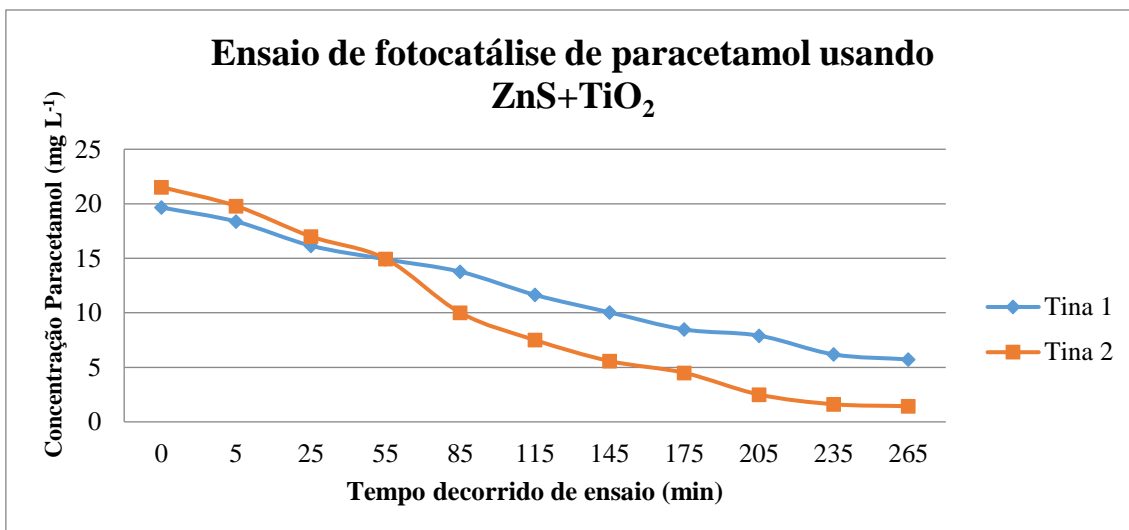


Figura 17: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando ZnS com TiO<sub>2</sub> e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de paracetamol, utilizando nanocompositos de sulfureto de estanho com dióxido de titânio, é visível que tanto na tina 1 como na tina 2, não houve degradação completa do poluente, sendo as concentrações finais 5,73 mg L<sup>-1</sup> e 1,44 mg L<sup>-1</sup> respetivamente.

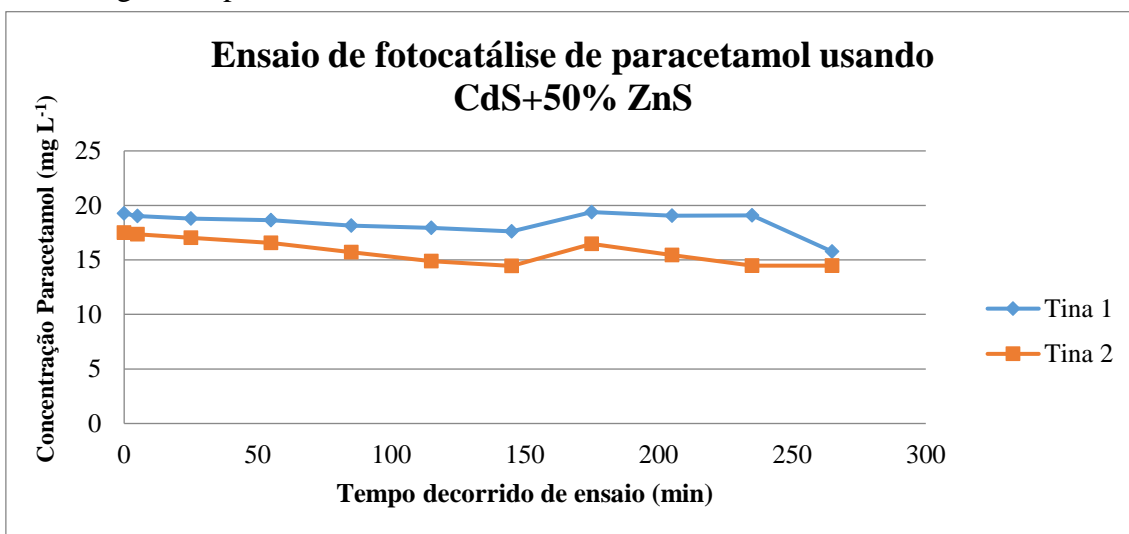


Figura 18: Representação gráfica da variação da concentração de paracetamol em função do tempo. Ensaio usando CdS 50% ZnS e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de paracetamol, utilizando nanocompósitos de sulfureto de cádmio com sulfureto de zinco, é visível que tanto na tina 1 como na tina 2, não houve degradação completa do poluente sendo as concentrações finais 15,76 mg L<sup>-1</sup> e 14,48 mg L<sup>-1</sup> respetivamente.

Após comparação de todos os ensaios de degradação de paracetamol, verifica-se que o melhor fotocatalizador é o óxido de titânio comercial, seguindo-se os nanocompósitos sobre dióxido de titânio, sendo que no caso dos sulfuretos de cádmio, chumbo, cobre e estanho são obtidos resultados semelhantes, ocorrendo degradação

completa do poluente, apenas levando mais tempo para tal efeito que no caso do óxido de titânio puro. Os piores resultados são apresentados para fotocatalisadores que não utilizam titânio como nanocompósitos, em muitos casos nem atingindo a degradação de 50% do paracetamol, sendo o caso mais evidente a fotocatalise utilizando o nanocomposito de sulfureto de zinco sobre sulfureto de cádmio.

### 3.3.3 Fotocatálises de cloranfenicol

Apresentam-se nas figuras 19 a 27 os resultados da evolução da concentração de cloranfenicol em função do tempo, para cada um dos fotocatalisadores testados, sendo também realizado um ensaio sem fotocatalisador.

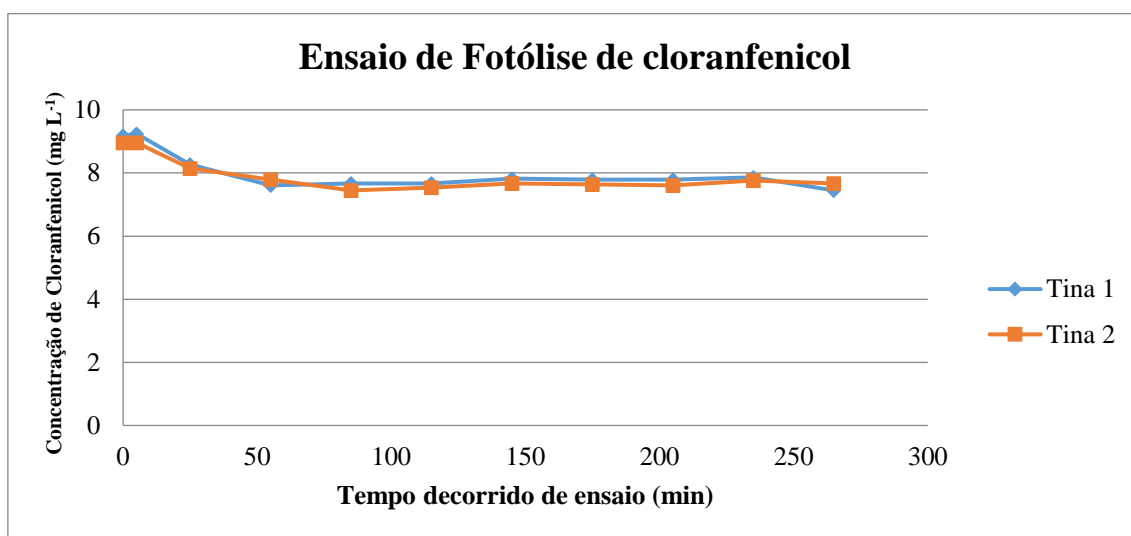


Figura 19: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio fotólise com UV=9

Ao analisar o gráfico presente na figura 19, é visível que a fotólise de cloranfenicol, não reduz significativamente a concentração do mesmo, sendo que as concentrações finais das tinas 1 e 2 são de 7,50 mg L<sup>-1</sup> e 7,67 mg L<sup>-1</sup> respetivamente e a concentração inicial de aproximadamente 9 mg L<sup>-1</sup>.

Tal facto pode ser explicado pela ausência de fotocatalisador, não existindo assim um semicondutor para facultar eletrões para a degradação do composto orgânico.

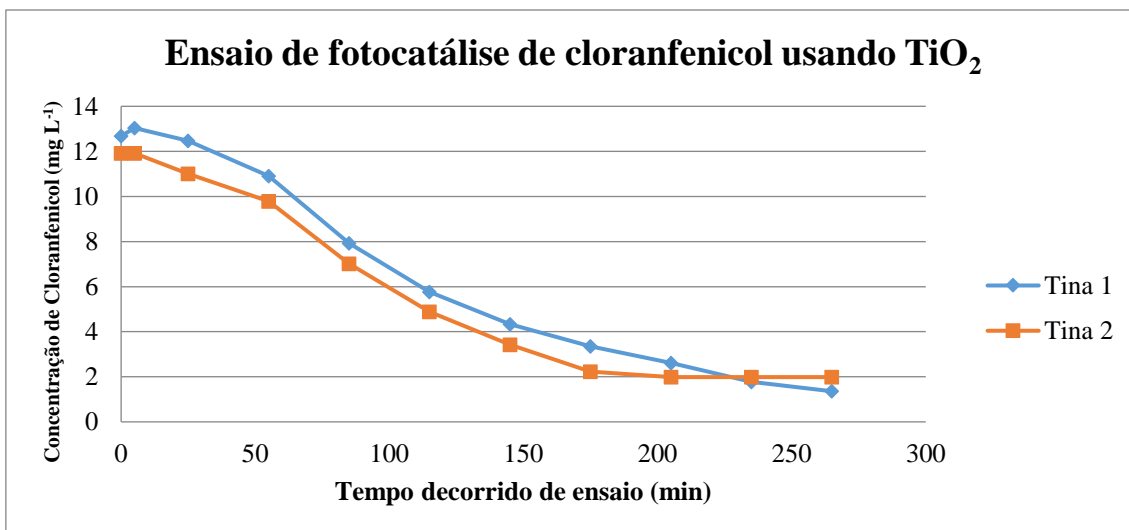


Figura 20: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando TiO<sub>2</sub> e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de cloranfenicol, utilizando dióxido de titânio, é visível que nem na tina 1 nem na tina 2, todo o cloranfenicol foi degradado, sendo que as concentrações finais foram 1,36 mg L<sup>-1</sup> e 1,99 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

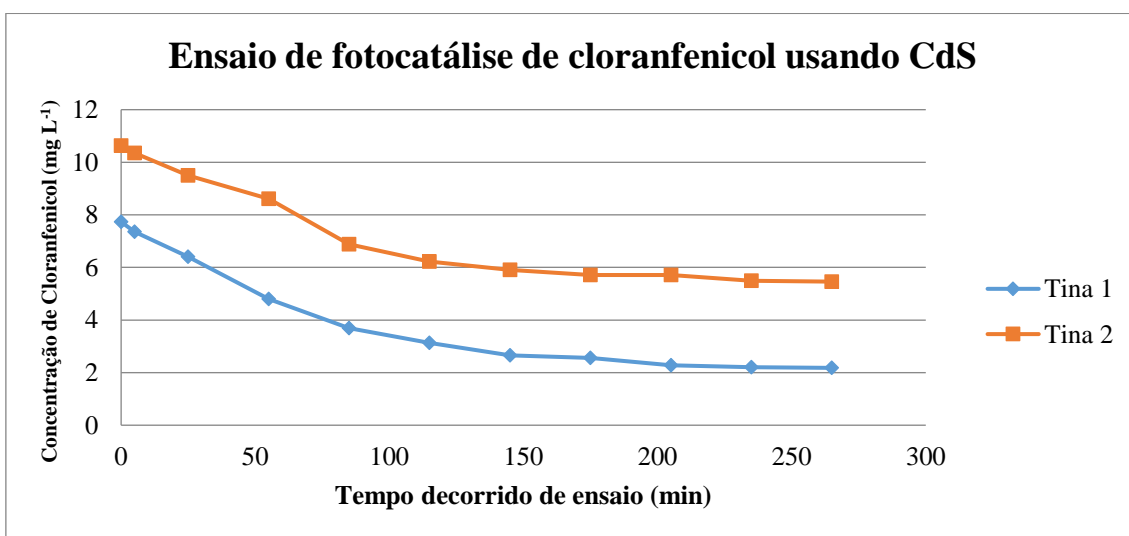


Figura 21: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando CdS e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de cloranfenicol, utilizando sulfureto de cádmio, é visível que nem na tina 1 nem na tina 2, todo o cloranfenicol foi degradado, sendo que as concentrações finais foram 2,18 mg L<sup>-1</sup> e 5,46 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

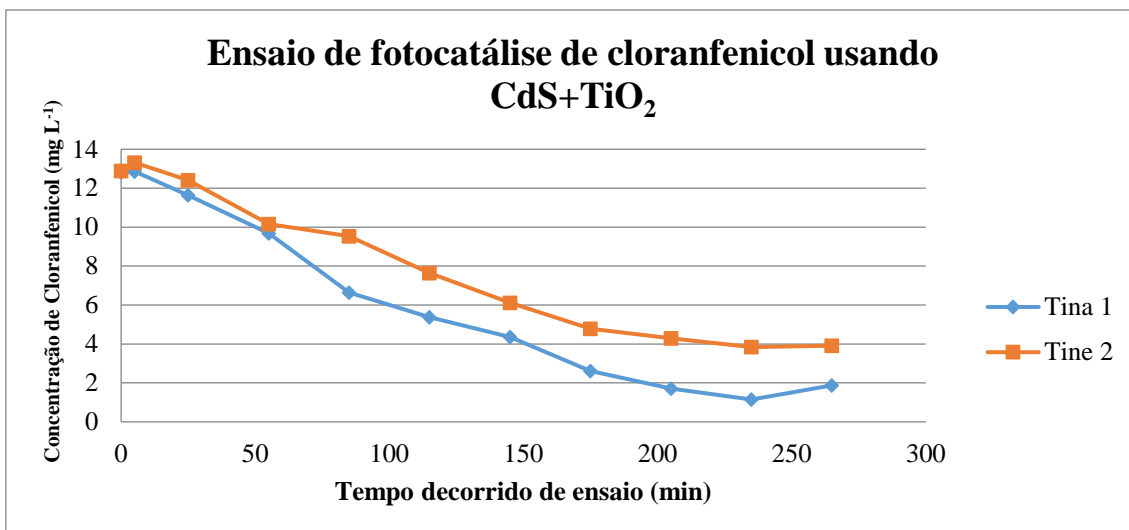


Figura 22: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando CdS com TiO<sub>2</sub> e UV=8

Neste ensaio de fotocatalise de cloranfenicol, utilizando nanocompósitos de sulfureto de cádmio sobre dióxido de titânio, é visível que nem na tina 1 nem na tina 2 todo o cloranfenicol foi degradado, sendo que as concentrações finais foram 1,88 mg L<sup>-1</sup> e 3,91 mg L<sup>-1</sup>, respetivamente.

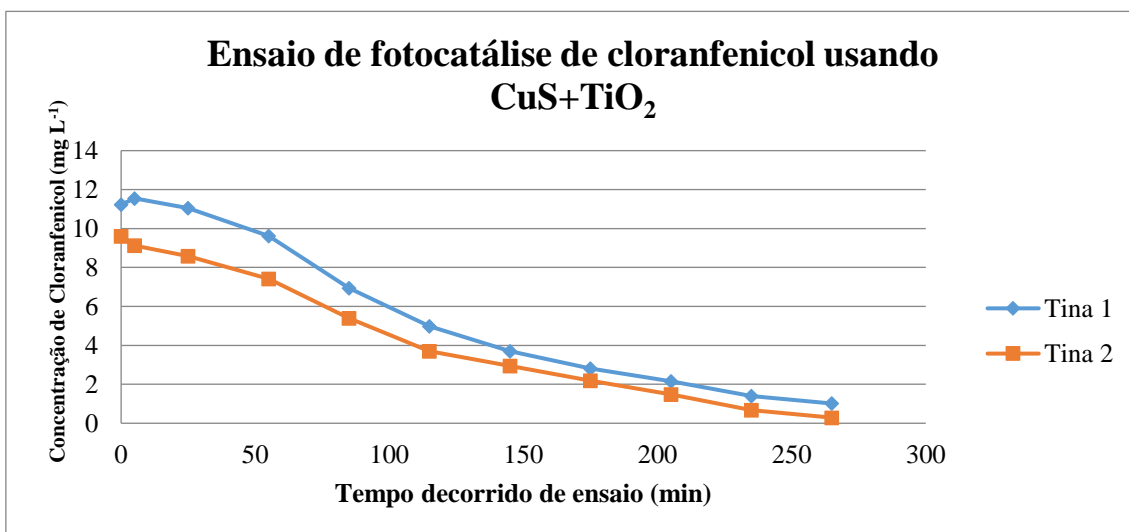


Figura 23: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando CuS com TiO<sub>2</sub> e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de cloranfenicol, utilizando nanocompósitos de sulfureto de cobre com dióxido de titânio, é visível que nem na tina 1 nem na tina 2 todo o cloranfenicol foi degradado, sendo que as concentrações finais foram 1,01 mg L<sup>-1</sup> e 0,29 mg L<sup>-1</sup>, respetivamente.

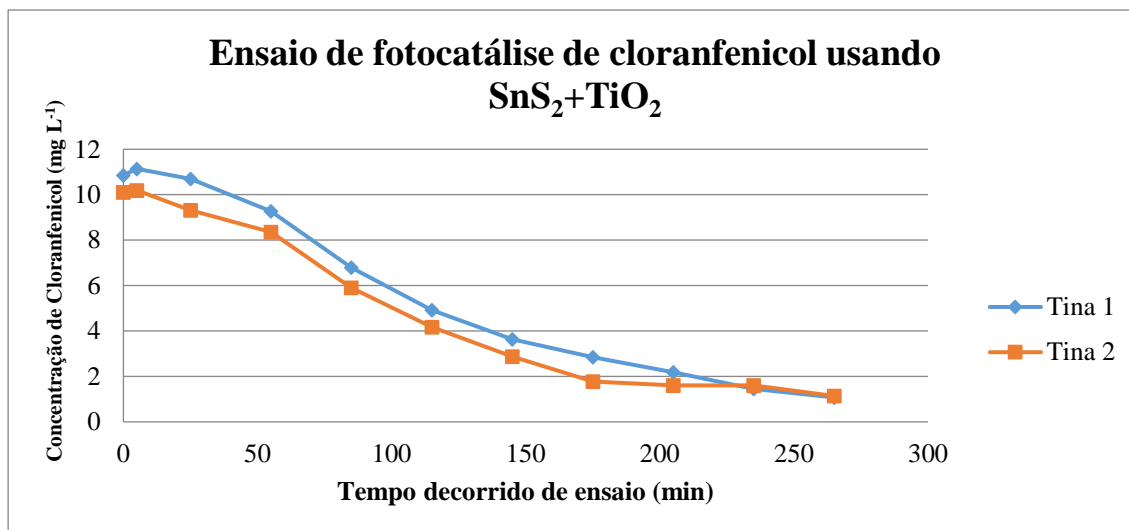


Figura 24: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando  $\text{SnS}_2$  com  $\text{TiO}_2$  e  $UV=9$

Neste ensaio de fotocatalise de cloranfenicol, utilizando nanocompósitos de sulfureto de estanho com dióxido de titânio, é visível que nem na tina 1 nem na tina 2 todo o cloranfenicol foi degradado, sendo que as concentrações finais foram  $1,14 \text{ mg L}^{-1}$  para os dois ensaios.

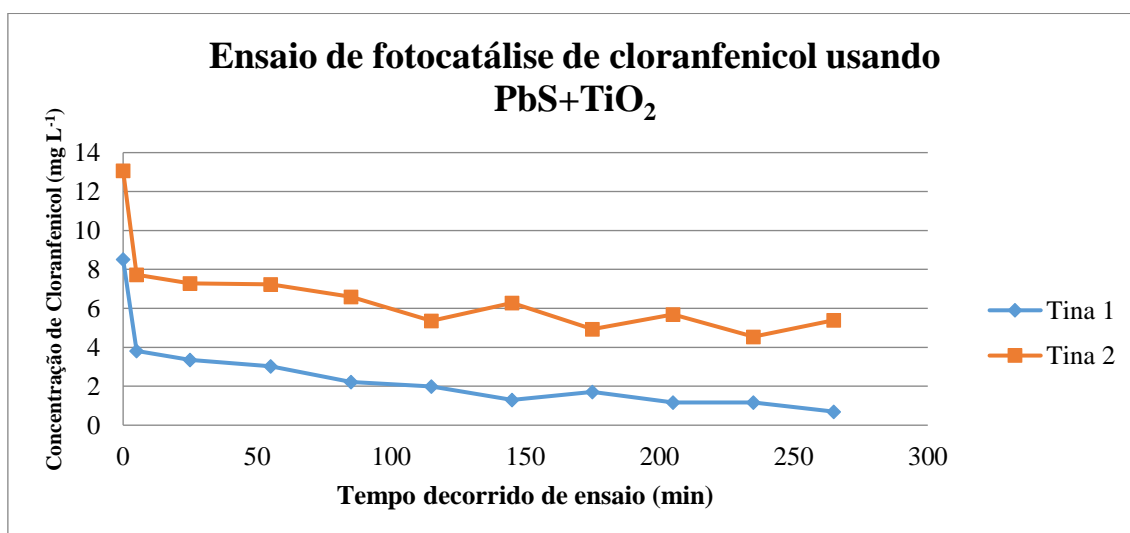


Figura 25: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando  $\text{PbS}$  com  $\text{TiO}_2$  e  $UV=9$

Neste ensaio de fotocatalise de cloranfenicol, utilizando nanocompósitos de chumbo de estanho com dióxido de titânio, é visível que nem na tina 1 nem na tina 2 todo o cloranfenicol foi degradado, sendo que as concentrações finais foram  $0,70 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5,40 \text{ mg L}^{-1}$ , respetivamente.

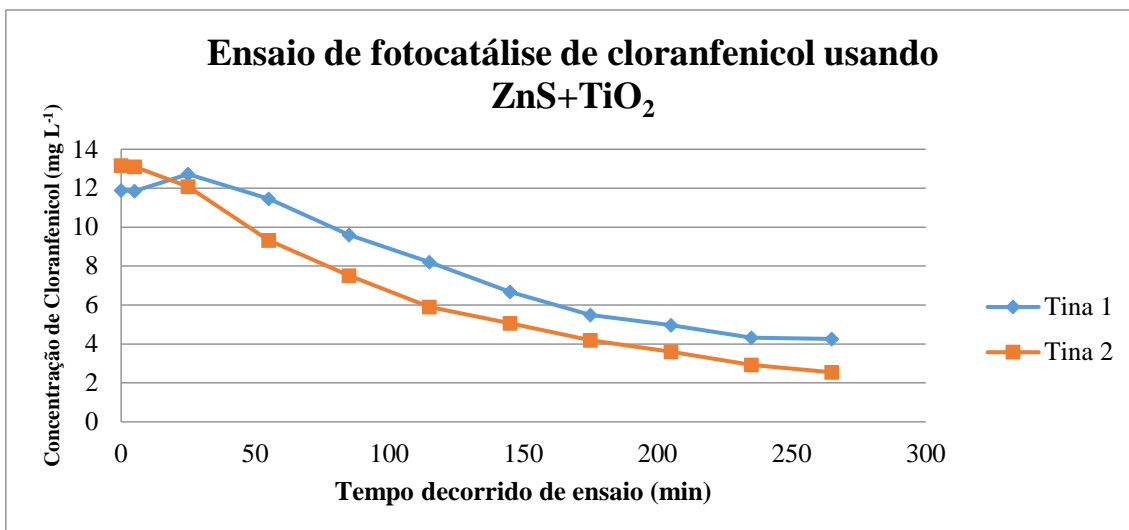


Figura 26: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando ZnS com TiO<sub>2</sub> e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de cloranfenicol, utilizando nanocompósitos de sulfureto de zinco com dióxido de titânio, é visível que nem na tina 1 nem na tina 2 todo o cloranfenicol foi degradado, sendo que as concentrações finais foram 4,27 mg L<sup>-1</sup> e 2,55 mg L<sup>-1</sup>, respetivamente.

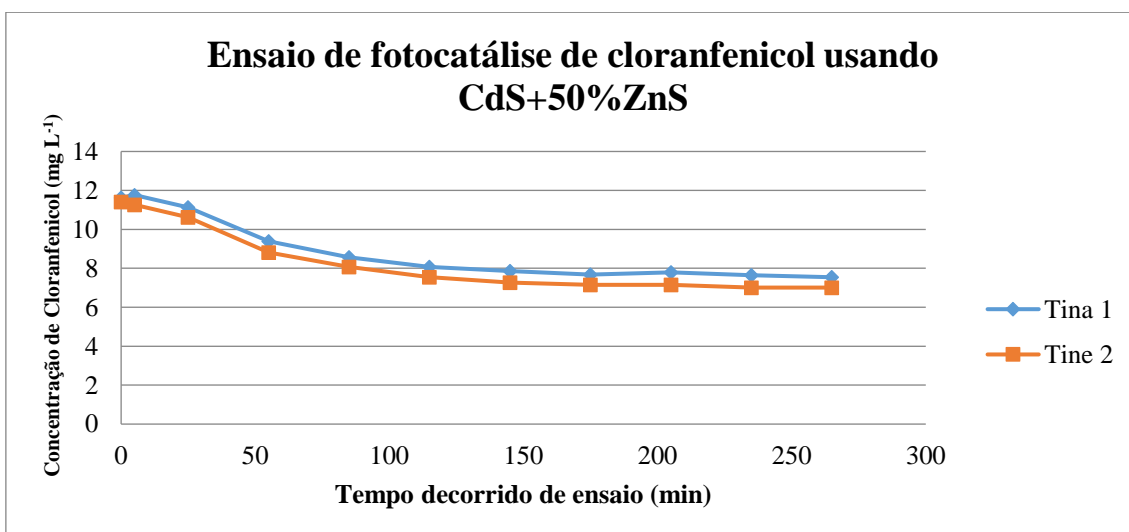


Figura 27: Representação gráfica da variação da concentração de cloranfenicol em função do tempo. Ensaio usando CdS com 50% ZnS e UV=9

Neste ensaio de fotocatalise de cloranfenicol, utilizando nanocompósitos de sulfureto de cádmio com sulfureto de zinco, é visível que nem na tina 1 nem na tina 2 todo o cloranfenicol foi degradado, sendo que as concentrações finais foram 7,54 mg L<sup>-1</sup> e 7,01 mg L<sup>-1</sup>, respetivamente.

Após análise de todos os ensaios, é visível que (tal como o que se concluiu para o paracetamol), o melhor fotocatalizador é o dióxido de titânio. Contudo, no caso do

cloranfenicol, em nenhum ensaio se verificou a degradação completa do poluente. Tal como nos ensaios de degradação do paracetamol, dos fotocatalizadores testados para a degradação do cloranfenicol, os que demonstraram a pior *performance* foram o sulfureto de cádmio e o nanocomposito de sulfureto de cadmio associado a sulfureto de zinco, assim como a fotólise sem recurso a fotocatalizador.

Apresentam-se nas tabelas seguintes um resumo dos resultados obtidos, em termos do tempo necessário para degradar metade ( $t_{50}$ ) e 95% ( $t_{95}$ ) do fármaco, quer para o paracetamol (tabelas 18 e 19), quer para o cloranfenicol (tabelas 20 e 21), e ainda a concentração de fármaco presente na solução no final do tempo de ensaio ( $C_{\text{final}}$ ).

Tabela 17: Resumo dos resultados da fotocatalise de paracetamol realizada na tina 1

Ensaio	$t_{50}$ (min)	$t_{95}$ (min)	$C_{\text{final}}$ (mg L <sup>-1</sup> )
Fotólise	---	---	18,2
CdS TiO <sub>2</sub>	75	235	0
CuS TiO <sub>2</sub>	85	---	0,77
SnS <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	100	265	0,41
PbS TiO <sub>2</sub>	65	235	0,32
ZnS TiO <sub>2</sub>	145	---	5,72
TiO <sub>2</sub>	20	145	0,7
CdS	---	---	12,60
CdS 50% ZnS	---	---	15,76

Tabela 18: Resumo dos resultados da fotocatalise de paracetamol realizada na tina 2

Ensaio	$t_{50}$ (min)	$t_{95}$ (min)	$C_{\text{final}}$ (mg L <sup>-1</sup> )
Fotólise	---	---	20,70
CdS TiO <sub>2</sub>	100	---	3,53
CuS TiO <sub>2</sub>	60	220	0
SnS <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	100	---	2,56
PbS TiO <sub>2</sub>	60	---	1,54
ZnS TiO <sub>2</sub>	85	---	1,44
TiO <sub>2</sub>	10	50	0
CdS	---	250	9,87
CdS 50% ZnS	---	---	14,48

Tabela 19: Resumo dos resultados da fotocatalise de cloranfenicol realizada na tina 1

Ensaio	t <sub>50</sub> (min)	t <sub>95</sub> (min)	C <sub>final</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
Fotólise	---	---	7,45
CdS TiO <sub>2</sub>	130	---	1,88
CuS TiO <sub>2</sub>	70	---	1,01
SnS <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	115	---	1,08
PbS TiO <sub>2</sub>	não visível	---	0,70
ZnS TiO <sub>2</sub>	205	---	4,26
TiO <sub>2</sub>	130	---	1,36
CdS	40	---	2,18
CdS 50% ZnS	---	---	7,54

Tabela 20: Resumo dos resultados da fotocatalise de cloranfenicol realizada na tina 2

Ensaio	t <sub>50</sub> (min)	t <sub>95</sub> (min)	C <sub>final</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
fotólise	---	---	7,67
CdS TiO <sub>2</sub>	160	---	3,91
CuS TiO <sub>2</sub>	115	---	0,29
SnS <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	100	---	1,14
PbS TiO <sub>2</sub>	100	---	5,40
ZnS TiO <sub>2</sub>	145	---	2,55
TiO <sub>2</sub>	110	---	1,99
CdS	---	---	5,46
CdS 50% ZnS	---	---	7,01

Algumas diferenças observadas entre réplicas poderão dever-se a oscilações de temperatura, provavelmente causadas por diferenças no material utilizado em cada duplicado (nomeadamente as tinas de vidro e respetivas tampas, que se verificou apresentarem diferentes espessuras) e ao facto do sistema não ser completamente fechado, existindo sempre perdas de volume de solução por evaporação.

Em geral é observado um aumento no pH após os ensaios de fotocatalise realizados, o que se poderá ficar a dever ao facto das substâncias resultantes da fotocatalise apresentarem caráter básico.

## 4 Conclusão

Ao usar sulfureto gerado biologicamente foi possível sintetizar sulfuretos metálicos, nomeadamente sulfuretos de cádmio, cobre, prata, chumbo e estanho, sob a forma de nanopartículas, bem os seus correspondentes nanocompósitos sobre dióxido de titânio.

Através das análises de DRX, confirmou-se a obtenção de: Covellite (CuS), estrutura cristalina Hexagonal com diâmetro aproximado de 45,3 nm; Acanthite (Ag<sub>2</sub>S), estrutura cristalina Monoclínica com diâmetro aproximado de 44,7 nm de diâmetro; Berndtite (SnS<sub>2</sub>), estrutura cristalina Hexagonal com diâmetro aproximado de 47,2 nm e Greenockite (CdS), estrutura cristalina Hexagonal com diâmetro aproximado de 10,9 nm sendo estes tamanhos estimados pela equação de Scherrer.

Através das análises de TEM/EDS e SEM/EDS confirmou-se a obtenção das seguintes partículas: CuS com partículas esféricas com 30 nm de diâmetro; Ag<sub>2</sub>S, partículas de forma cilíndrica com 75 nm de diâmetro; SnS<sub>2</sub>, partículas em forma de agulhas com 100 nm de comprimento; CdS, partículas com forma cúbica com 100nm de diâmetro.

Os resultados dos estudos de fotólise mostram não ser possível degradar os poluentes paracetamol e cloranfenicol no tempo de ensaio (4h25min) sem o auxílio de fotocatalisadores.

Os nanocompósitos de sulfuretos metálicos sobre TiO<sub>2</sub> apresentam melhor capacidade fotocatalítica para a degradação de paracetamol, comparativamente aos sulfuretos metálicos testados sem TiO<sub>2</sub>, nunca sendo no entanto mais eficientes que o TiO<sub>2</sub> por si só.

Relativamente à fotodegradação do cloranfenicol, verifica-se ser possível obter uma degradação mais rápida e mais eficiente deste poluente com alguns dos nanocompósitos de TiO<sub>2</sub> utilizados, nomeadamente com SnS/TiO<sub>2</sub> e CuS/TiO<sub>2</sub> e particularmente com PbS/TiO<sub>2</sub>, do que a obtida apenas com TiO<sub>2</sub>, o que pode ser economicamente vantajoso.

Estes estudos preliminares permitiram evidenciar as potencialidades destes nanocompósitos para a fotodegradação de poluentes orgânicos em meios aquosos, pelo que será pertinente fazer estudos mais completos, envolvendo uma análise e otimização das condições experimentais, bem como a extensão dos métodos à remediação de outros poluentes.

## 5 Perspetivas futuras

No futuro poder-se-á:

- Testar a capacidade fotocatalítica das nanopartículas e nanocompósitos sintetizadas relativamente a outros compostos orgânicos
- Testar a capacidade fotocatalítica das nanopartículas e nanocompósitos em soluções reais provenientes de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs).
- Realizar testes de fotocatalise variando determinados parâmetros experimentais (nomeadamente aumentando a concentração do poluente e reduzir a concentração de catalisador).
- Fazer ensaios de fotocatalise sob condições menos favoráveis, como por exemplo em dias de índice UV mais baixo) de modo a averiguar a eficiência do método durante o Inverno.
- Sintetizar nanocompósitos contendo diferentes proporções de sulfuretos metálicos (contendo, por exemplo, mais que dois sulfuretos metálicos).
- Estudar os produtos de degradação fotocatalítica poderia ser igualmente realizado.
- Comparar resultados de fotodegradação com biodegradação usando consórcios bacterianos existentes no LTA.

## 6 Bibliografia

- Barnes, L.J., Janssen, F.J., Scheeren, P.J.H., Versteegh, J.H. and Koch, R.O., 1992. Simultaneous Microbial Removal of Sulfate and Heavy-Metals from Waste-Water. *T I Min Metall C*, 101: C183-C189.
- Chatterjee, J., Dasgupta, S., 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 6, 186–205.
- Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T., & Poullos, I. (2008). Photocatalytic Degradation and drug Activity Reduction of Chloranphenicol. *Water Research*, 42: 386-394.
- CHEN Wei-ting, ZHANG Hong-guo, LUO Ding-gui, CHEN Yong-heng. (2014), Research on Treating Acid Wastewater Containing Heavy Metals by Sulfate-Reducing Bacteria. *International Conference on Material and Environmental Engineering*: 112-114.
- Debabov, V. G., *et al*, (2012). Bacterial Synthesis of Silver Sulfide Nanoparticles. *NANOTECHNOLOGIES IN RUSSIA Vol. 8*, 269-276.
- Ernst-Detlef Schulze, Harold A. Mooney .(1993). *Biodiversity and ecosystem function*, Springer-Verlag: 88–90.
- Fujishima A., Tata N. Rao, Donald A. Tryk. (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*: 1-21
- H. Nechamkin (1968). *The Chemistry of the Elements*. New York: McGraw-Hill.
- Lee, Y. *et al*, (2008) Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. *IOP science*, 1-7
- Leroy, P., Tournassat, C., & Bizi, M. (2011). Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442-453.
- Lewis, A. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2): 222-234.
- Lin, L.Y., .1995. Wastewater treatment for inorganics. *Encyclopedia of Environmental Biology*, vol. 3. Academic Press, pp. 479–484.
- Mallick, K., Witcomb, M. J., & Scurrall, M. S. (2007). Self assembly of the metal nanoparticles: Formation of the highly oriented core-shell type, bimetallic gold-silver film. *J Nanopart Res*, 9: 323-330.

- NanoComposix. (September de 2012). Zeta Potential Analysis of Nanoparticles. San Diogo.
- PANalytical. (2009). X'PERT POWDER. *Multipurpose diffraction for everyone*. PANalytical B.V.
- Phillip Elliott, Santo Ragusa, David Catcheside. (1998). Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Water research*: 3724-3730.
- Postgate, J. (1966). Media for sulphur bacteria. *Lab Pract*, 15(11): 1239-1244.
- Qi, Limin, Helmut Cölfen, (2000). Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers. *Nano letters*, 61-65.
- Sathish, M. *et al.* (2012). Ultra-thin SnS<sub>2</sub> Nanoparticles Decorated Graphene Nanosheets as Anode Materials for Superior Li-Ion Storage. *The journal of physical chemistry*, 12475, 12481.
- Scherrer, W. (1922). A Theorem on Lattice and Volumes. *Math Ann*, 86: 99-107.
- Shijin Wu & Lili Zhang & Jianmeng Chen. (2012). Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol*: 875-882
- Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., & Parikh, R. Y. (2009). Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles. Review Article: Medicine. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 6: 257-262.
- Vitor G., Palma T.C., Vieira B., Lourenço J.P., Barros R.J., M.C. Costa. (2015). Start-up, adjustment and long-term performance of a two-stage bioremediation process, treating real acid mine drainage, coupled with biosynthesis of ZnS nanoparticles and ZnS/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Min. Eng.* 1-9
- Yvan Avenas, Laurent Dupont, Zoubir Khatir. (2012). Temperature Measurement of Power Semiconductor Devices by Thermo-Sensitive Electrical Parameters – A Review. HAL.
- Zhang, J., Fu, D., Xu, Y., & Liu, C. (2010). Optimization of Parameters on Photocatalytic Degradation of Chloramphenicol using TiO<sub>2</sub> as Photocatalyst by Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Sciences*, 22: 1281-1289.
- Portugal. Decreto-Lei n° 236/98 1 de Agosto de 1998 Ministério do Ambiente <https://www.ipma.pt/pt/ambiente/uv/locais/> ultima vez visitado a 15 de Agosto de 2015

## 7 Anexos

### 7.1 Metodos analíticos

#### 7.1.1 Difração de raios-X

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica analítica que permite identificar cristais a estrutura cristalina de uma amostra. Tal é feito recorrendo a comparação dos difratogramas obtidos para cada amostra com uma base de dados. Análises usando este método não são destrutivas sendo possível usar a mesma amostra para outras análises (PANalytical, 2009).

O funcionamento deste equipamento tem por base a incidência de um feixe de raios-X numa amostra, que tem a capacidade de penetrar até ao interior das amostras. A radiação é refletida no interior dos cristais, sofrendo refração, criando interferências construtivas e destrutivas. O grau das interferências depende da estrutura cristalina e do ângulo de incidência do feixe difratado. Assim fazendo variar o ângulo de incidência, é possível tirar conclusões sobre a estrutura cristalina da amostra. Os resultados são apresentados como um difratograma. A figura 4 resume o funcionamento do DRX.

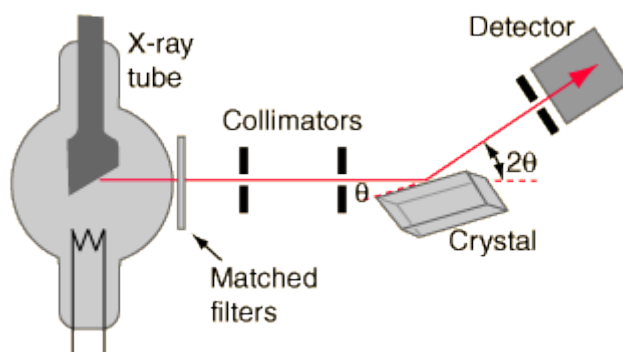


Figura 28: Esquema representativo do funcionamento de um DRX

#### 7.1.2 SEM/EDS

Na microscopia eletrónica de varrimento (*scanning electron microscopy*, SEM) um feixe de eletrões incide na amostra, gerando vários sinais, sendo estes raios X (os quais dão informação sobre a composição elementar da amostra, sendo esta técnica designada por *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* EDS). É fornecida energia aos eletrões de valência de modo a retirá-los dos átomos. Estes eletrões são então utilizados para gerar a imagem, eletrões retro difundidos (que são eletrões provenientes do feixe de incidência e são refletidos ou refratados ou difundidos por elementos presentes no interior da amostra) entre outros sinais, tal este representado na figura 5.

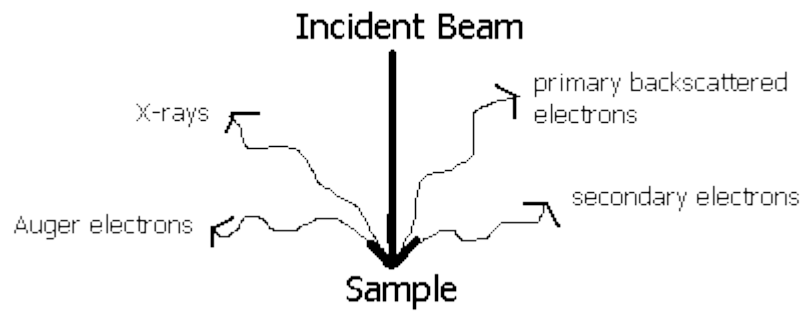


Figura 29: Tipos de radiações geradas ao fazer incidir um feixe de elétrons na amostra

Este tipo de microscopia permite obter imagens de elevada resolução em escalas nanométricas.

### 7.1.3 TEM/EDS

Um feixe de elétrons é emitido sobre uma amostra (em que a sua espessura não pode ultrapassar 100 nm), sendo analisados os elétrons após este terem atravessado a amostra.

### 7.1.4 Potencial Zeta

O potencial zeta é uma técnica que permite determinar a carga elétrica na superfície das partículas assim com a sua capacidade de se manterem dispersas em solução (Leroy *et al*, 2011; NanoComposix, 2012). Se o potencial zeta apresenta valores superiores a 25mV ou inferiores a -25mV (NanoComposix, 2012), é um bom indicador que a amostra apresenta boa estabilidade em solução, pois caso exista muita carga elétrica do mesmo tipo (negativa ou positiva), existirá repulsão entre as partículas, ajudado a que estas se mantenham em suspensão.

## 7.2 Difractogramas de raios X

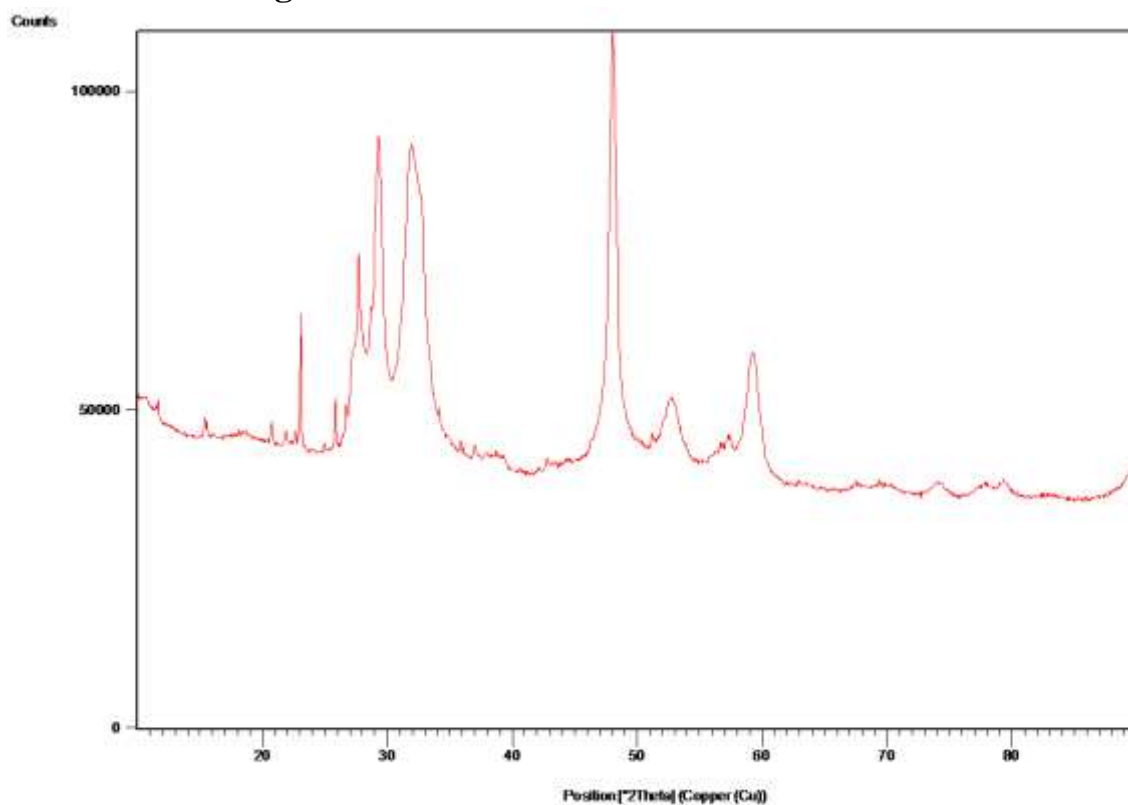


Figura 30: Difractograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CuS. Os picos apresentam elevada similaridade com a Covellite fase hexagonal (Reference code 00-001-1281)

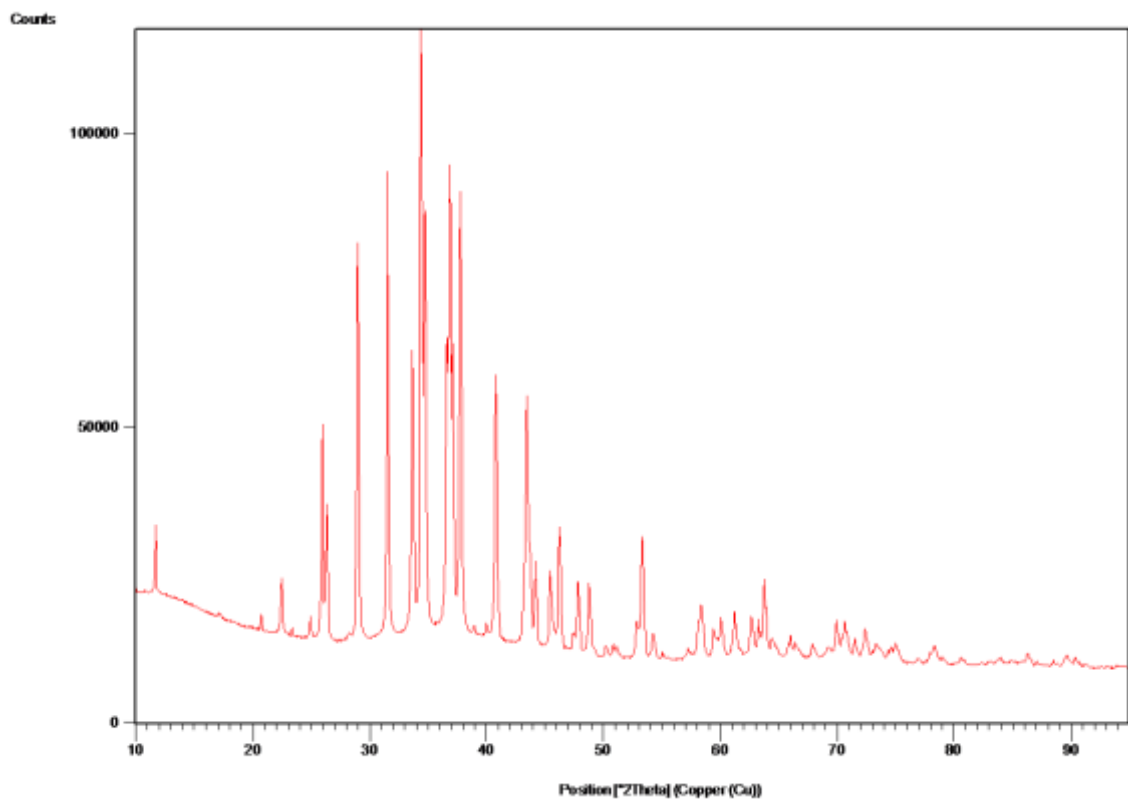


Figura 31: Difractograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de Ag<sub>2</sub>S. Os picos apresentam elevada similaridade com a Acanthite fase monoclinica (Reference code 00-011-0688)

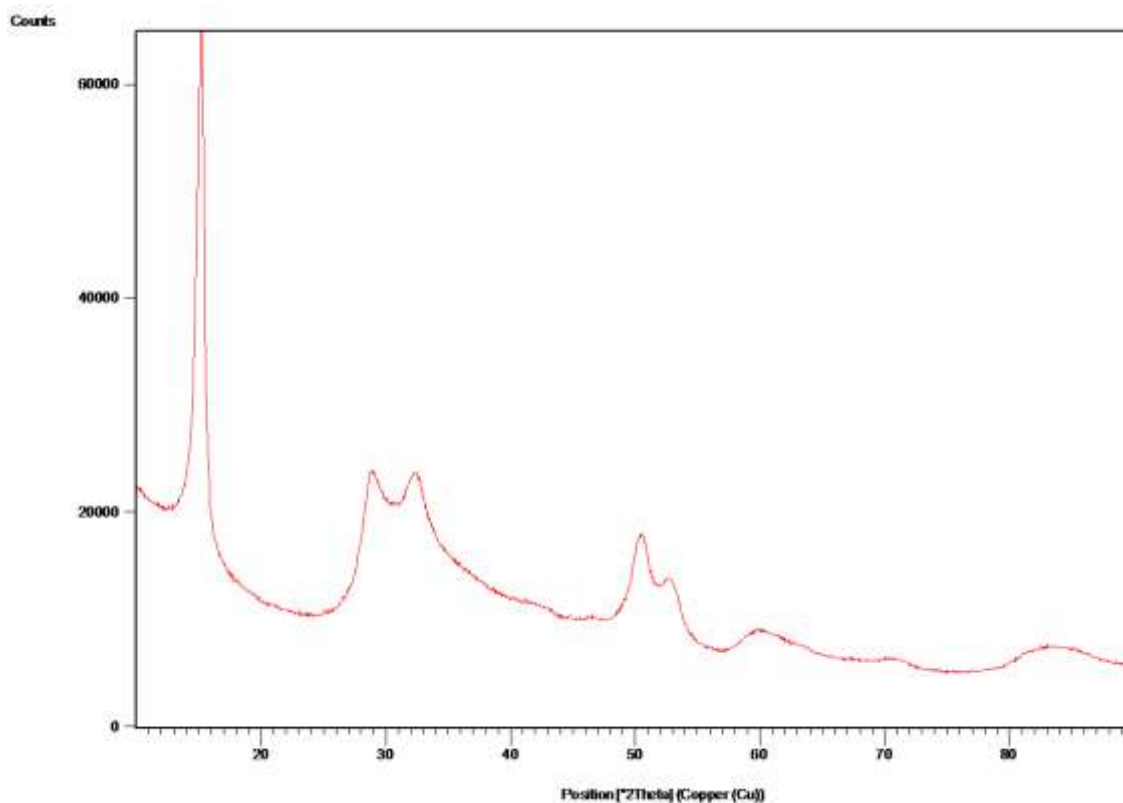


Figura 32: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de SnS<sub>2</sub>. Os picos apresentam elevada similaridade com a Berndtite fase hexagonal (Reference code 00-021-1231)

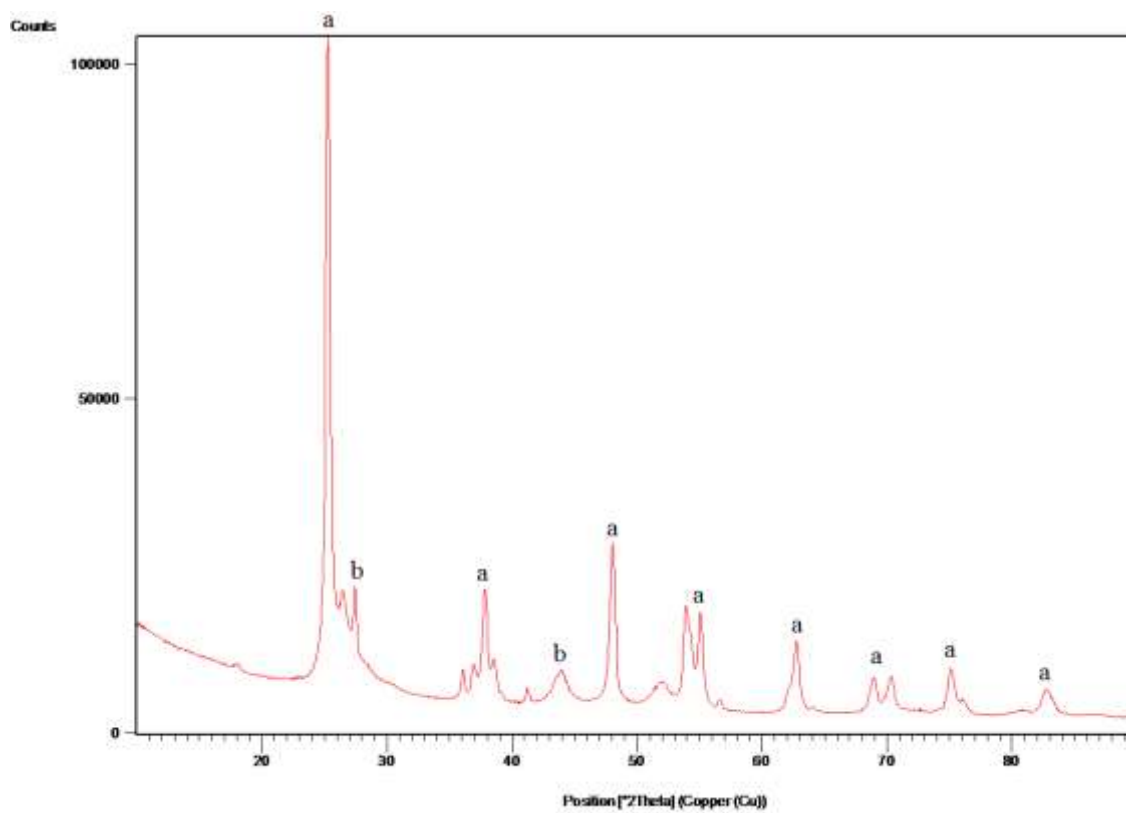


Figura 33: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CdS em presença de TiO<sub>2</sub>. Os picos (a) correspondem a fases de TiO<sub>2</sub>. Picos (b) correspondem a CdS greenockite fase hexagonal (reference code 00-001-0780)

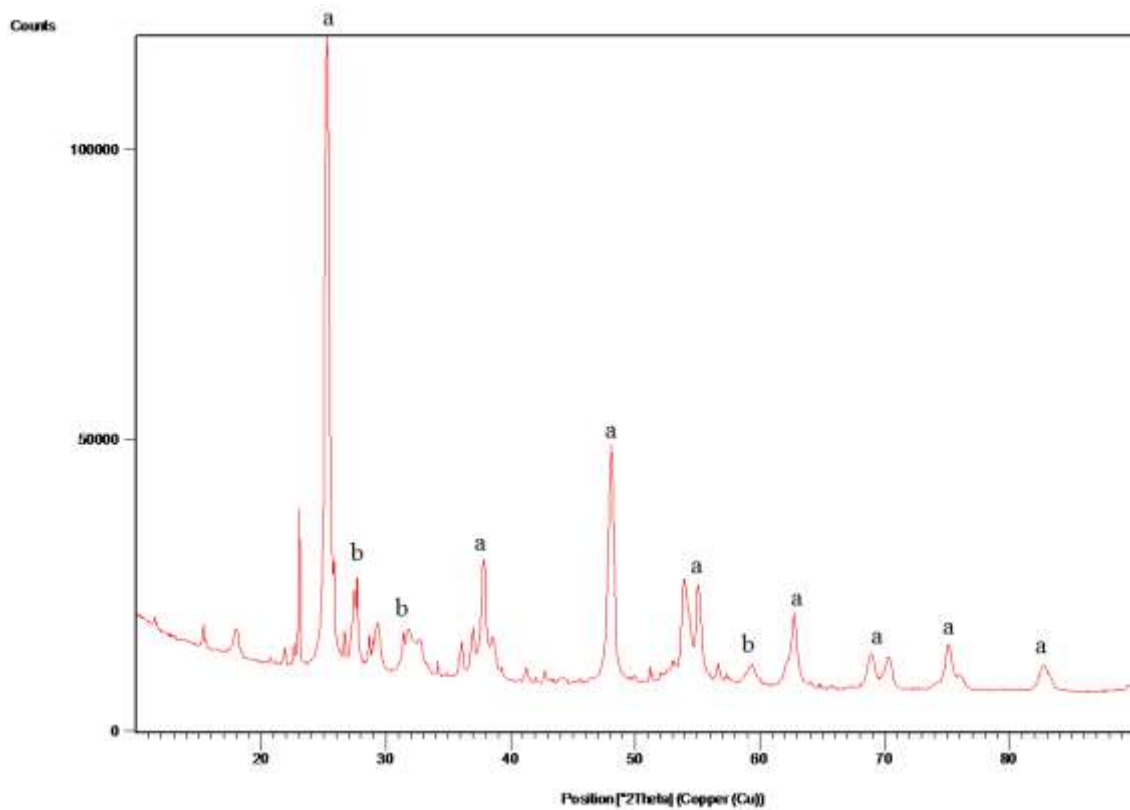


Figura 34: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CdS em presença de TiO<sub>2</sub>. Os picos (a) correspondem a fases de TiO<sub>2</sub>. Picos (b) correspondem a Covellite fase hexagonal (Reference code 00-001-1281)

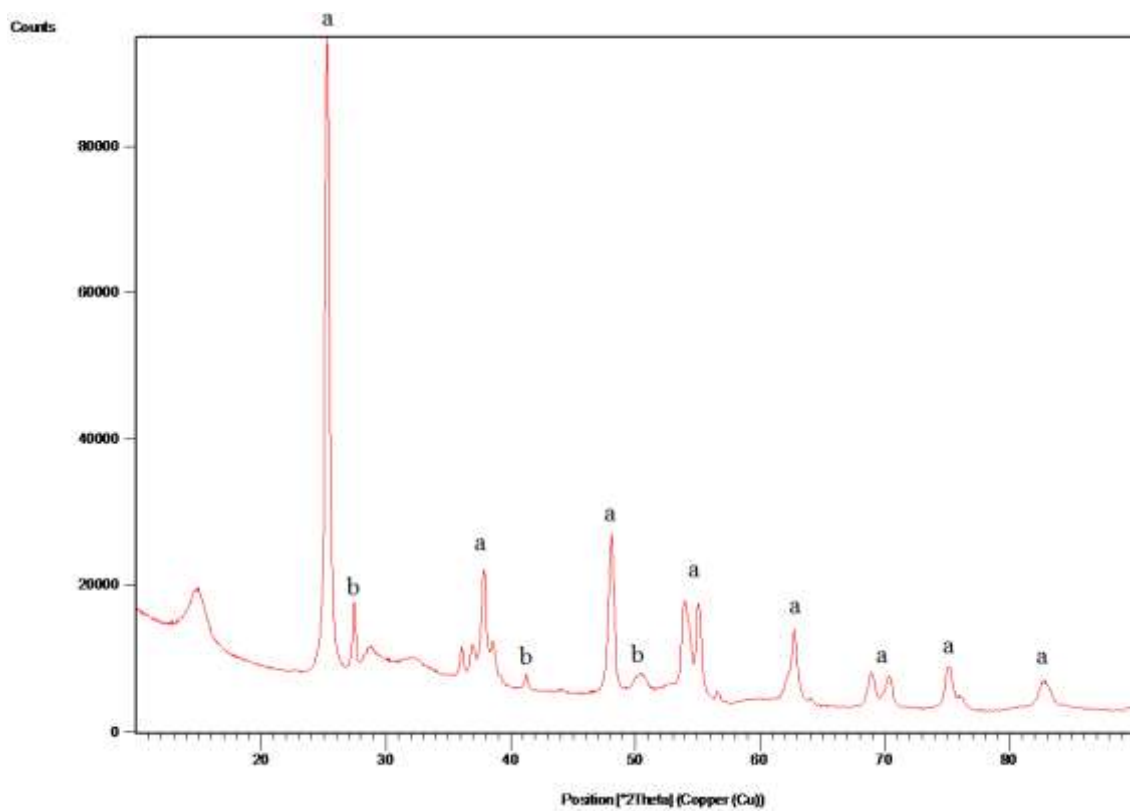


Figura 35: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de SnS<sub>2</sub> em presença de TiO<sub>2</sub>. Os picos (a) correspondem a fases de TiO<sub>2</sub>. Picos (b) correspondem a Berndtite fase hexagonal (Reference code 00-021-1231)

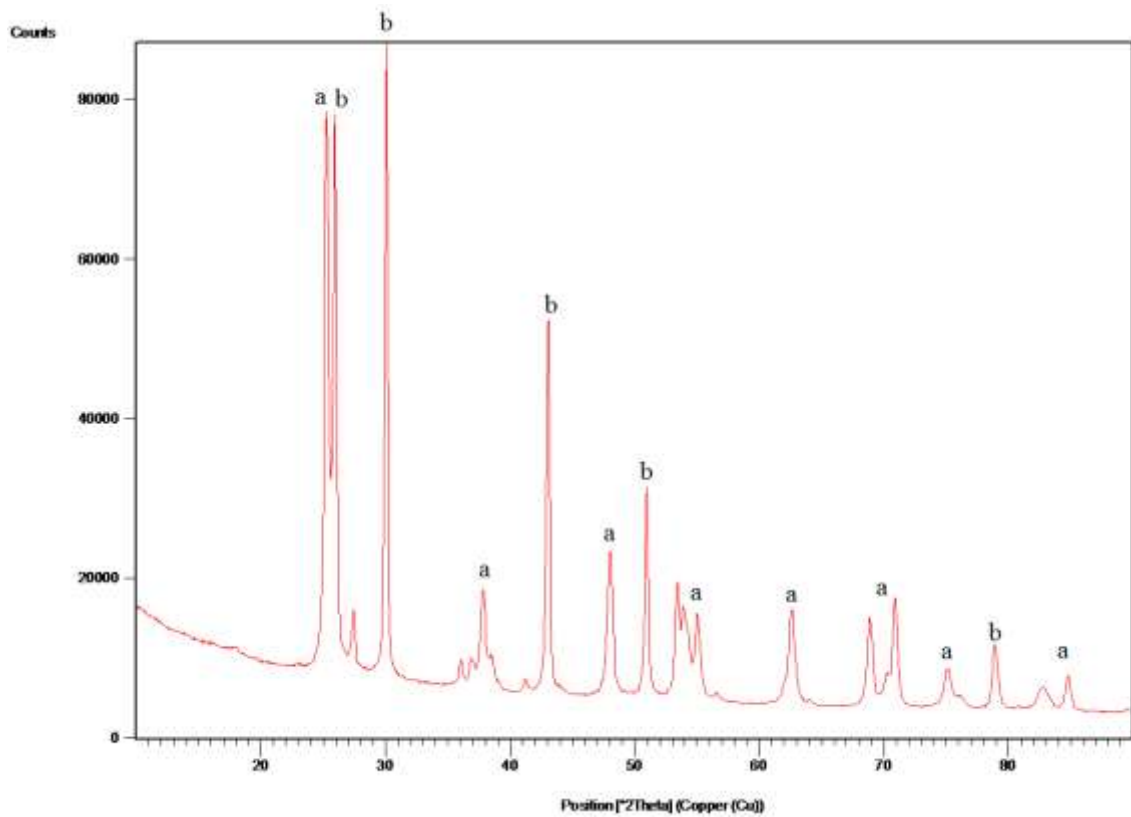


Figura 36: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de PbS em presença de TiO<sub>2</sub>. Os picos (a) correspondem a fases de TiO<sub>2</sub>. Picos (b) correspondem a Galena fase cúbica (Reference code 03-065-0302)

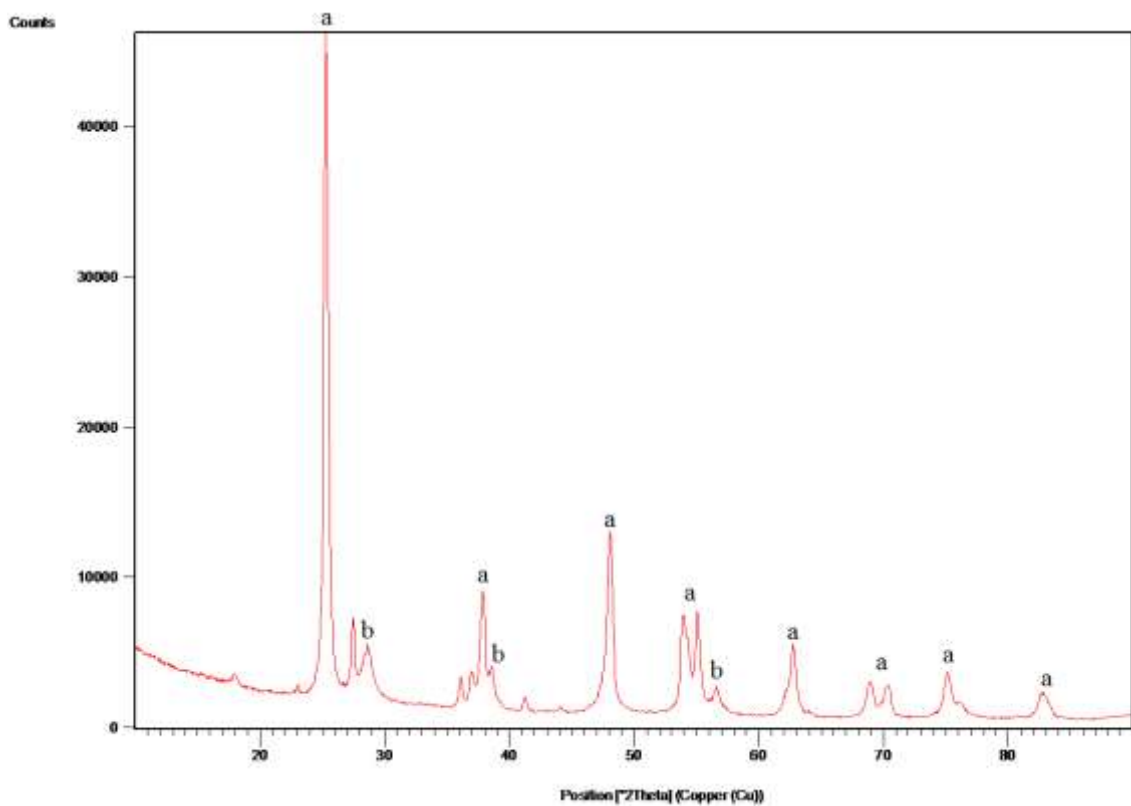


Figura 37: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de ZnS em presença de TiO<sub>2</sub>. Os picos (a) correspondem a fases de TiO<sub>2</sub>. Picos (b) correspondem a Wurtzite-2H fase hexagonal (Reference code 01-075-1534)

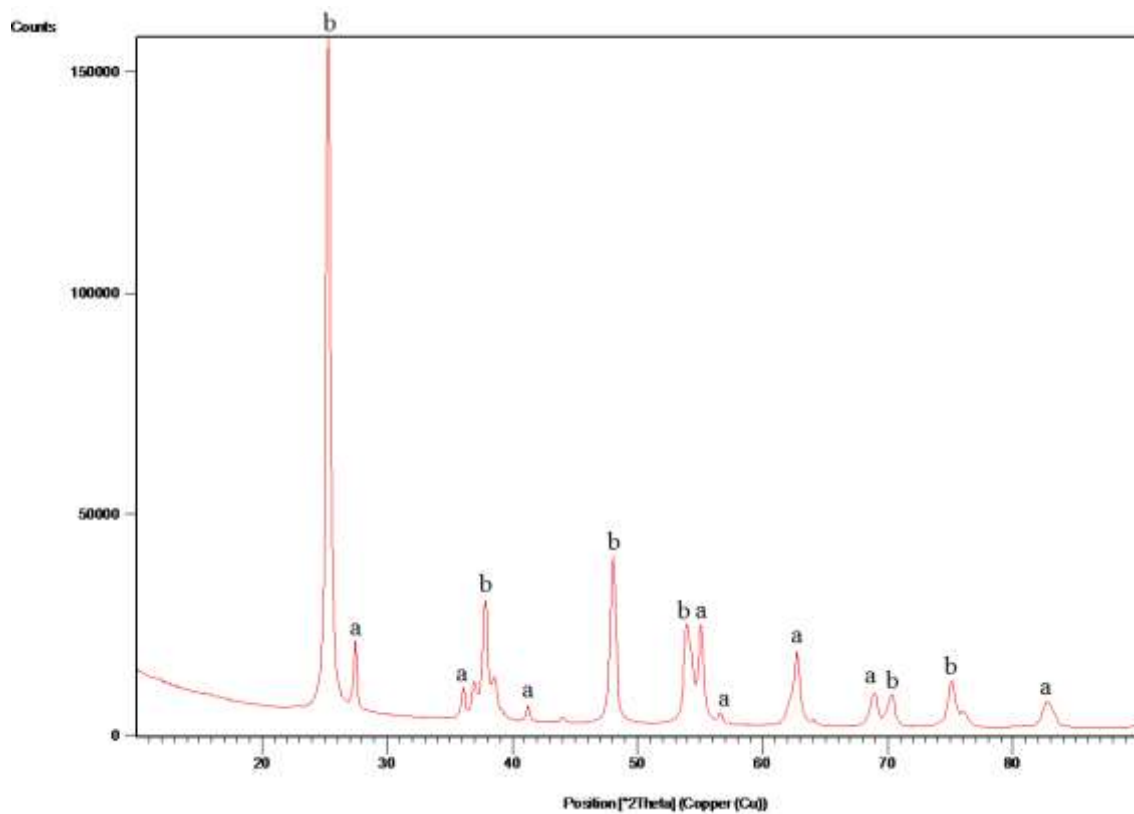


Figura 38: Difractograma obtido de TiO<sub>2</sub> comercial, picos indicados com (a) corresponde a rutilo fase tetragonal (reference code 00-001-1292) e picos indicados com (b) correspondem a anatase tetragonal (reference code 00-001-0562)

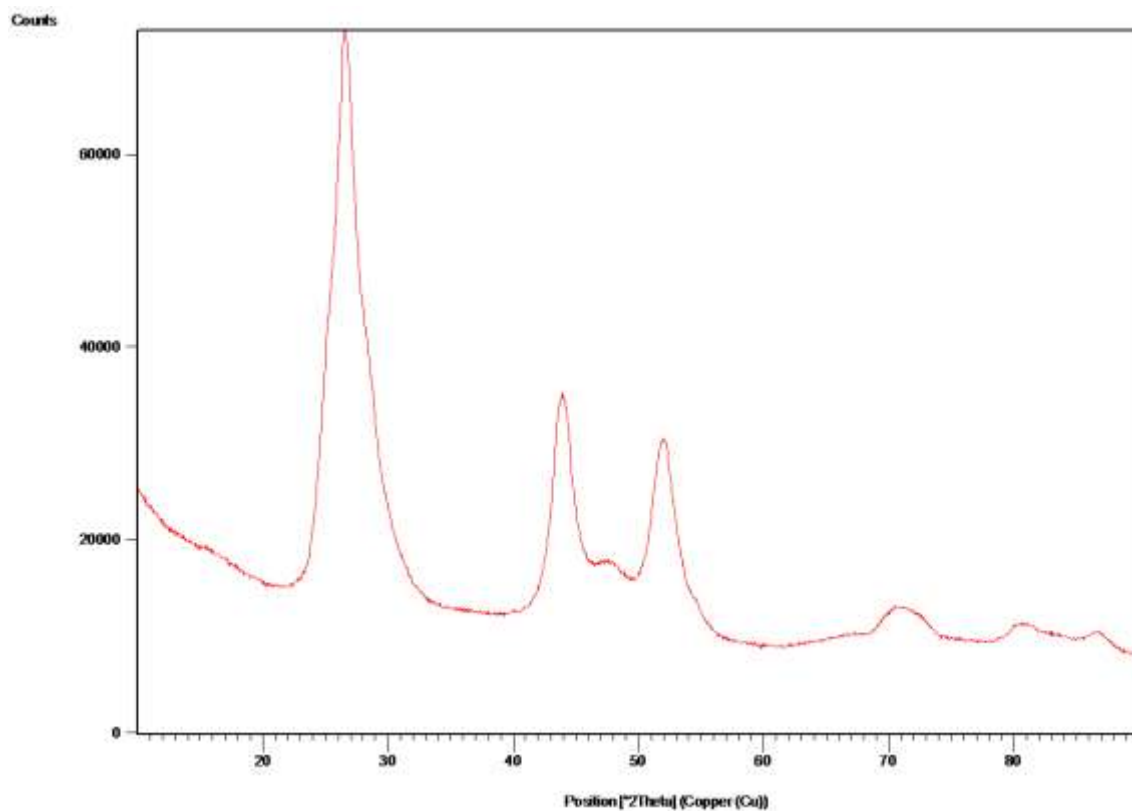


Figura 39: Difractograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CdS. Os picos apresentam similaridade com a greenockite fase hexagonal (reference code 00-001-0780)

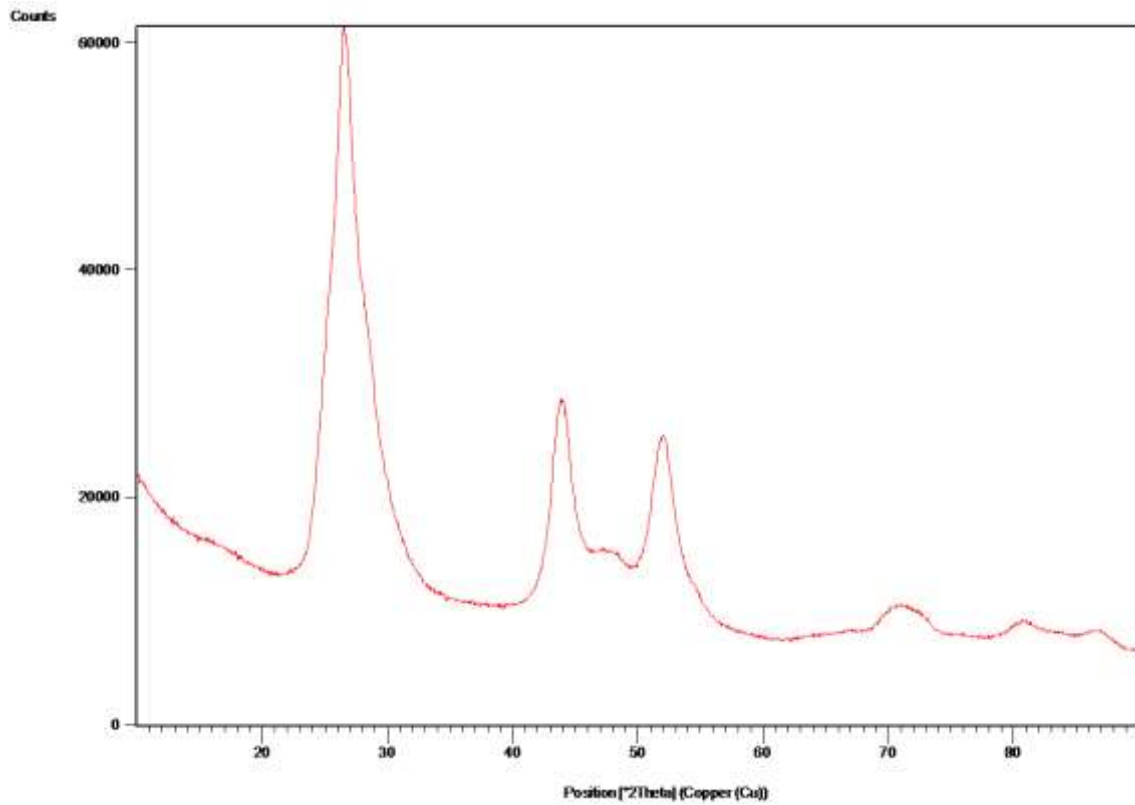


Figura 40: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de CdS em presença de ZnS. Os picos apenas apresentam similaridade com greenockite hexagonal (reference code 00-001-0780) não sendo visível a presença de ZnS

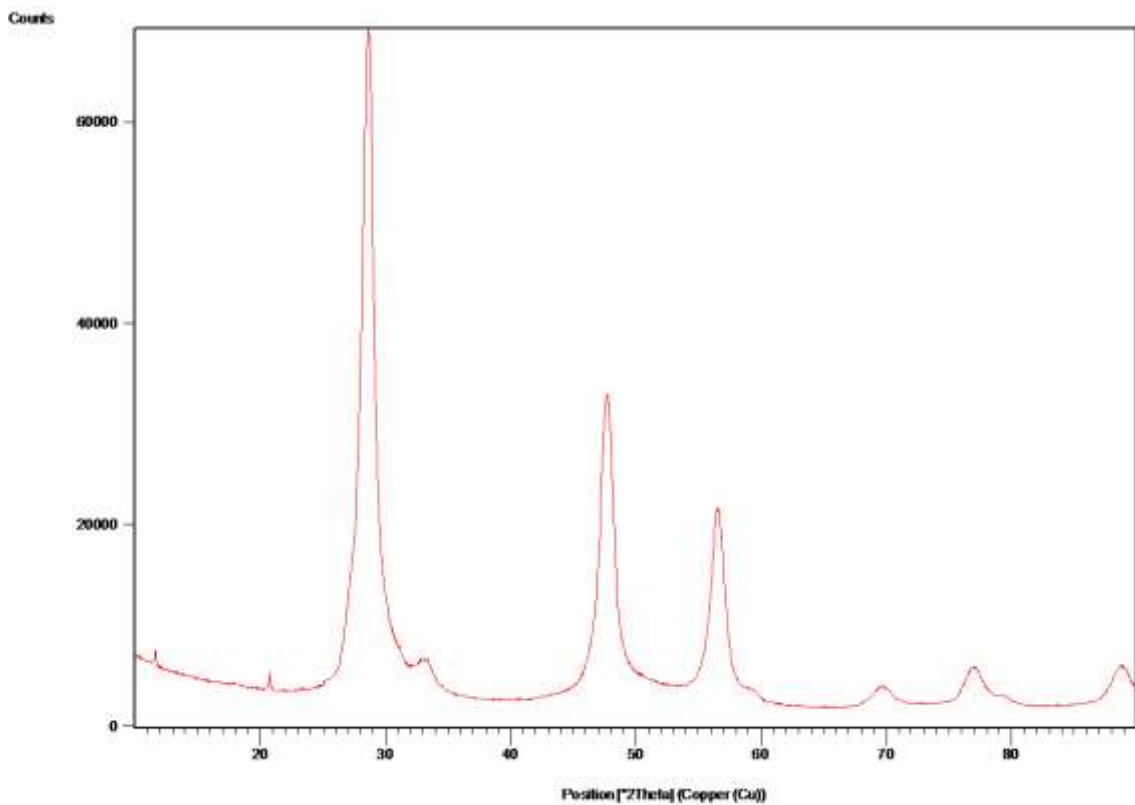


Figura 41: Difratoograma de precipitados obtidos através de síntese biológica de ZnS. Os picos apresentam similaridade com a Wurtzite-2H fase hexagonal (Reference code 01-075-1534)

### 7.3 Resultados obtidos através de microscopias

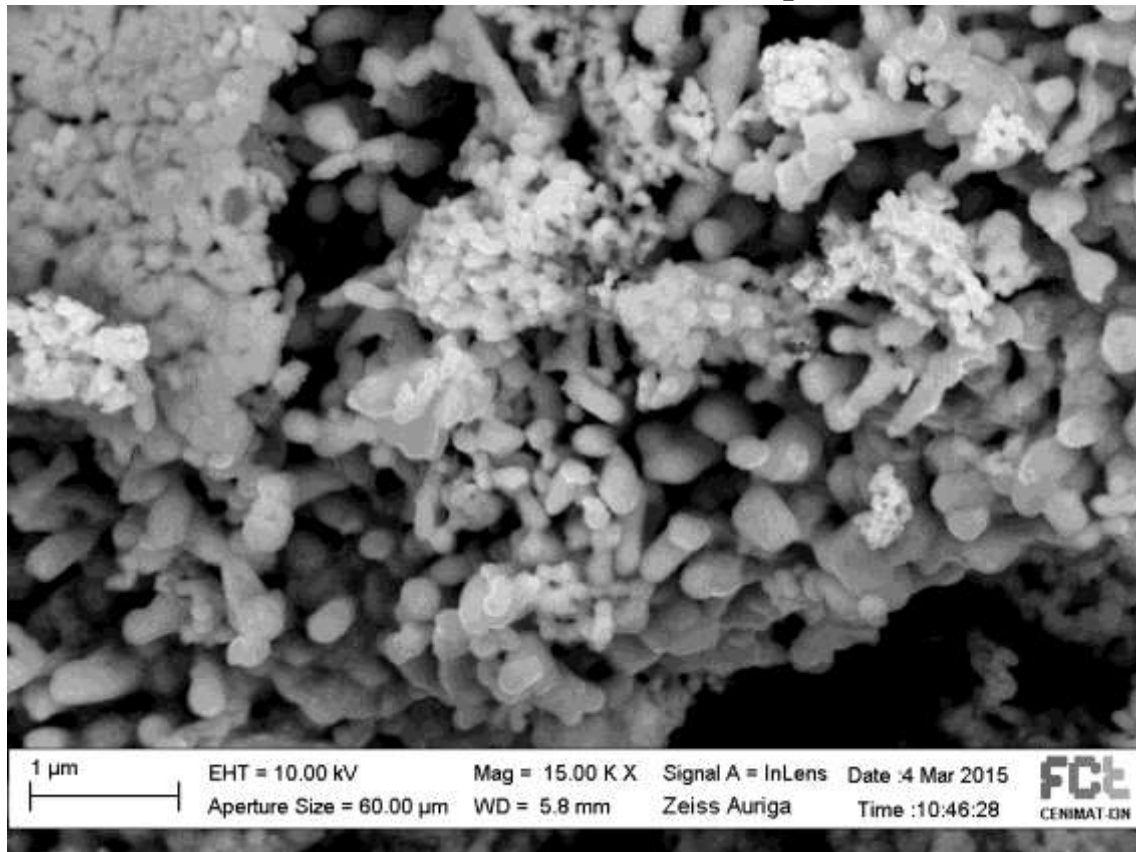


Figura 42: Microfotografia de r SEM de partículas de sulfureto de prata sintetizadas biologicamente.

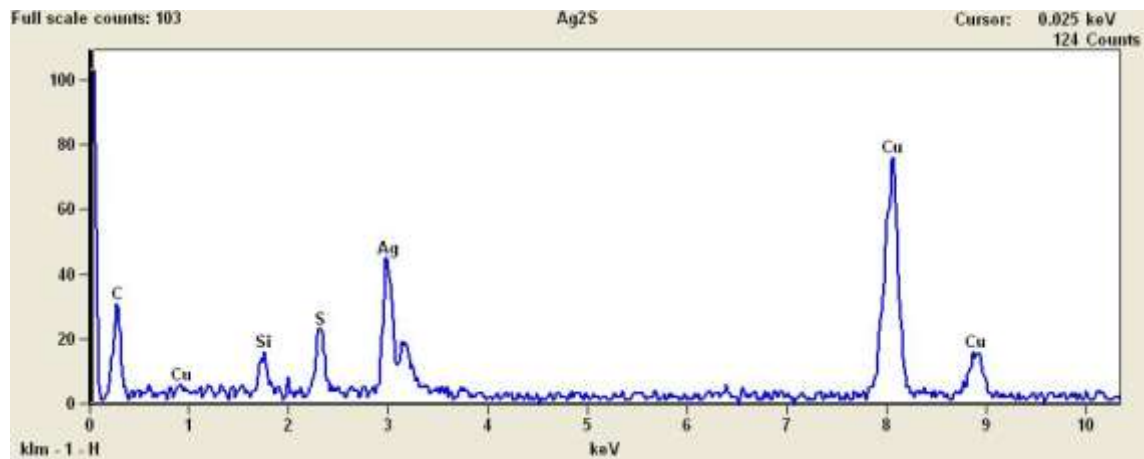
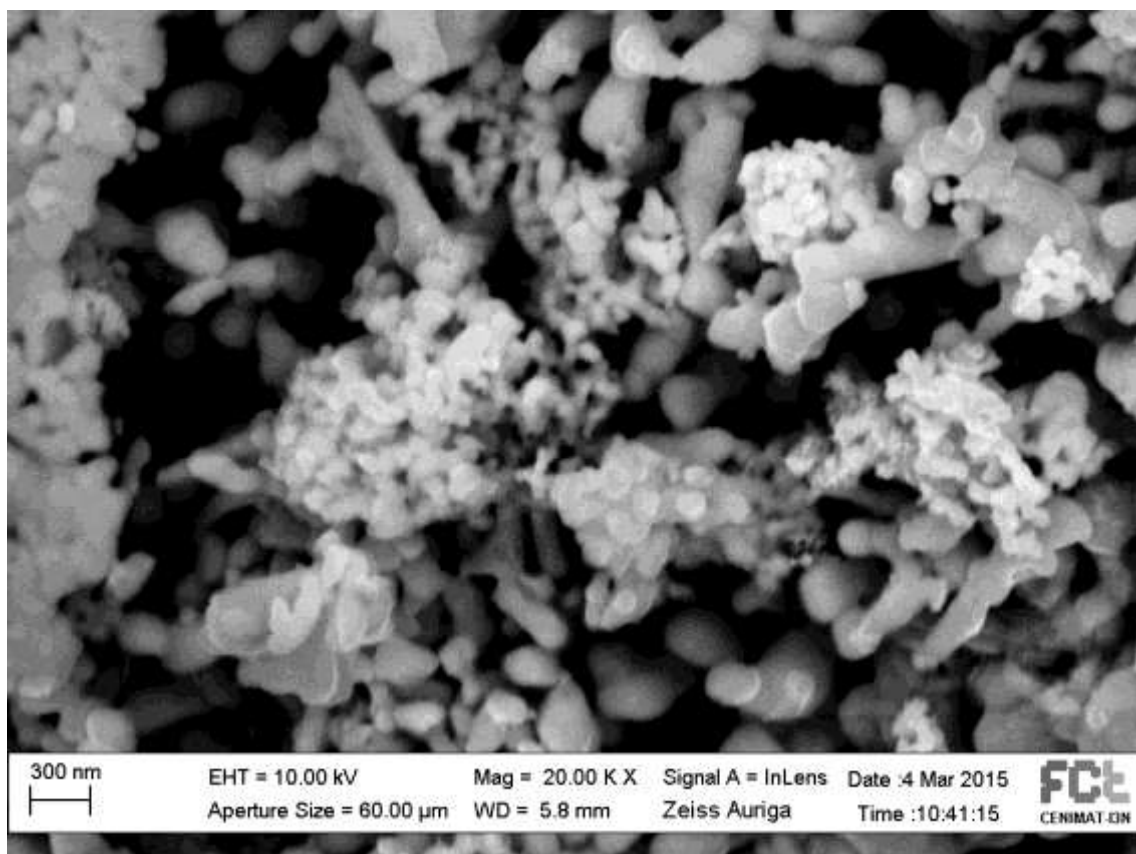


Figura 43: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de prata quando analisados por TEM/EDS



*Figura 44: Microfotografia tirada de SEM de partículas de sulfureto de estanho sintetizadas biologicamente.*

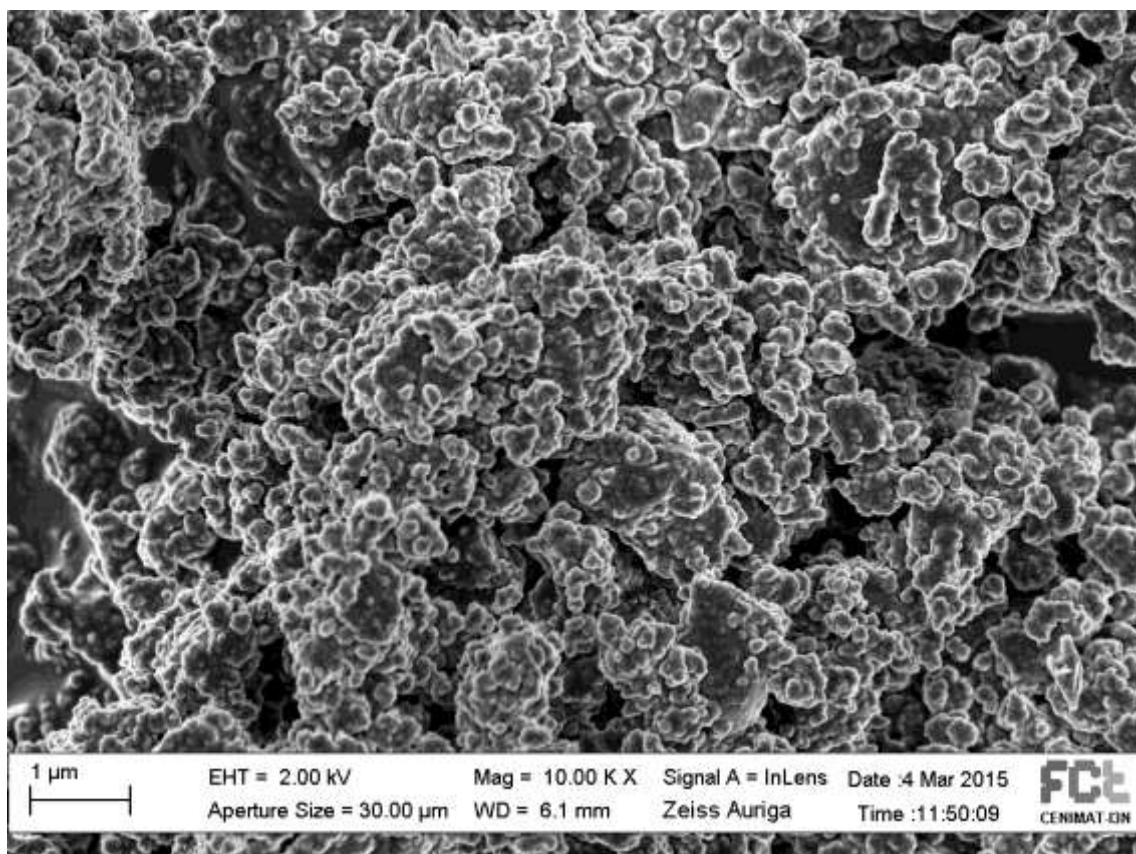


Figura 45: Microfotografia de SEM de partículas de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio.

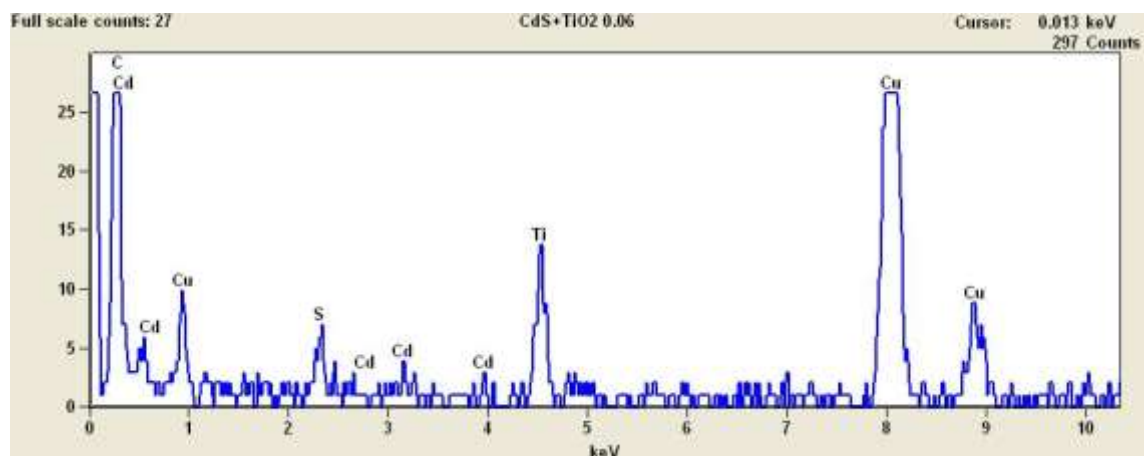


Figura 46: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente na presença de oxido de titânio quando analisados por TEM/EDS

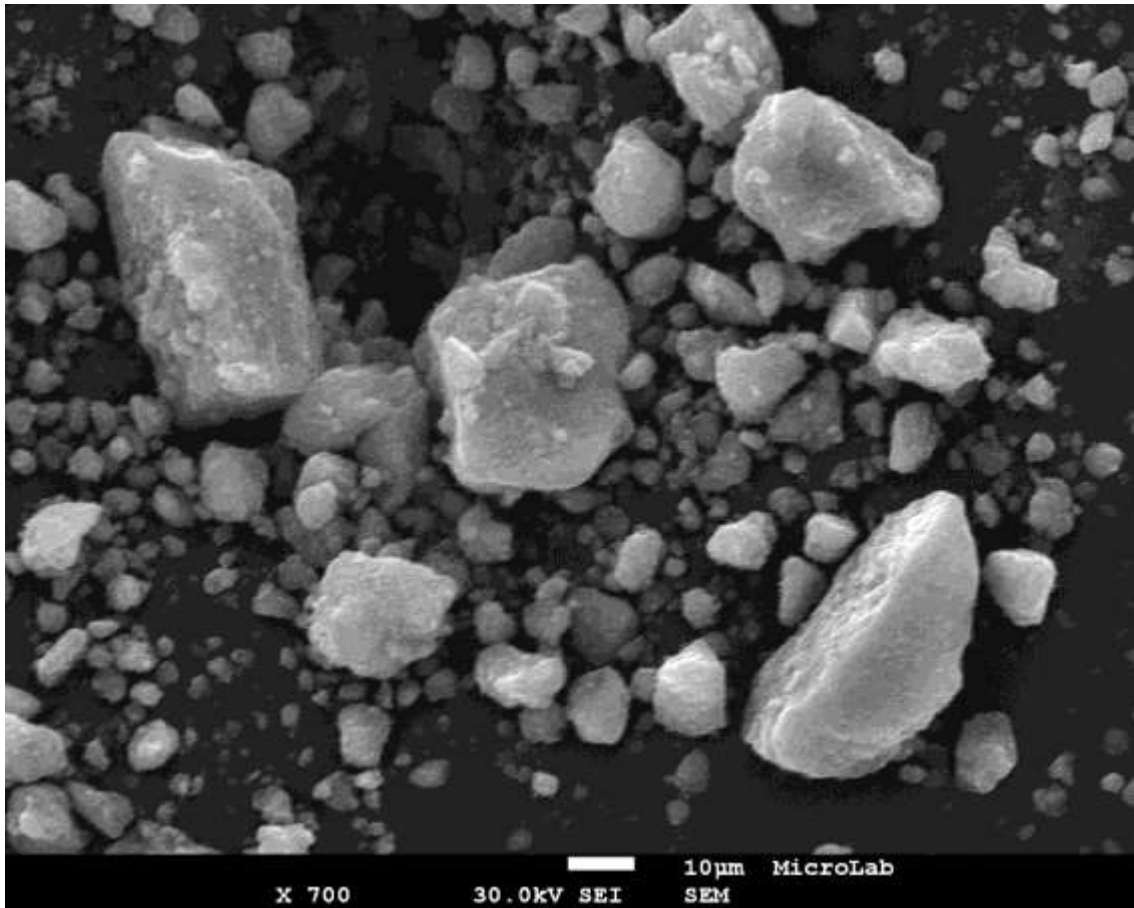


Figura 47: Microfotografia tirada de SEM de partículas de sulfureto de chumbo sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio.

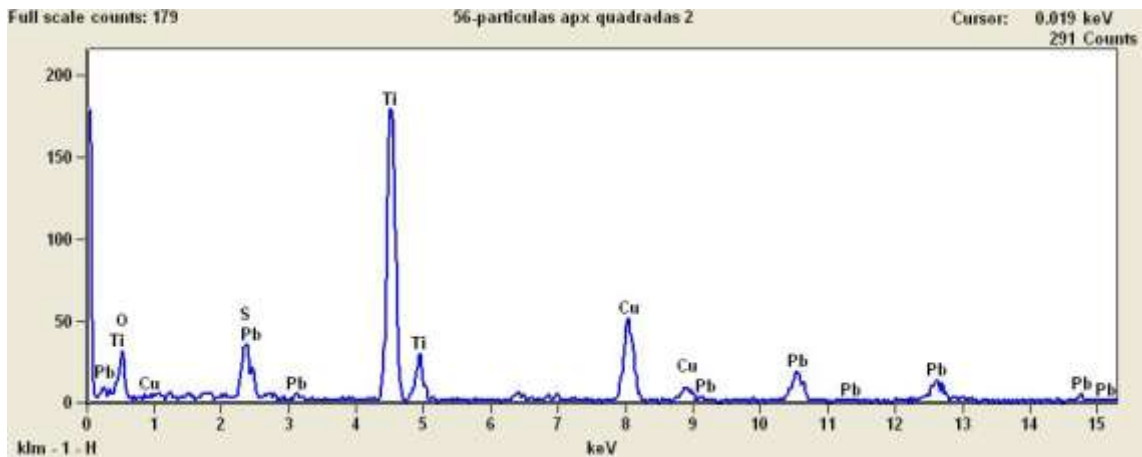


Figura 48: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de chumbo sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio quando analisados por TEM/EDS

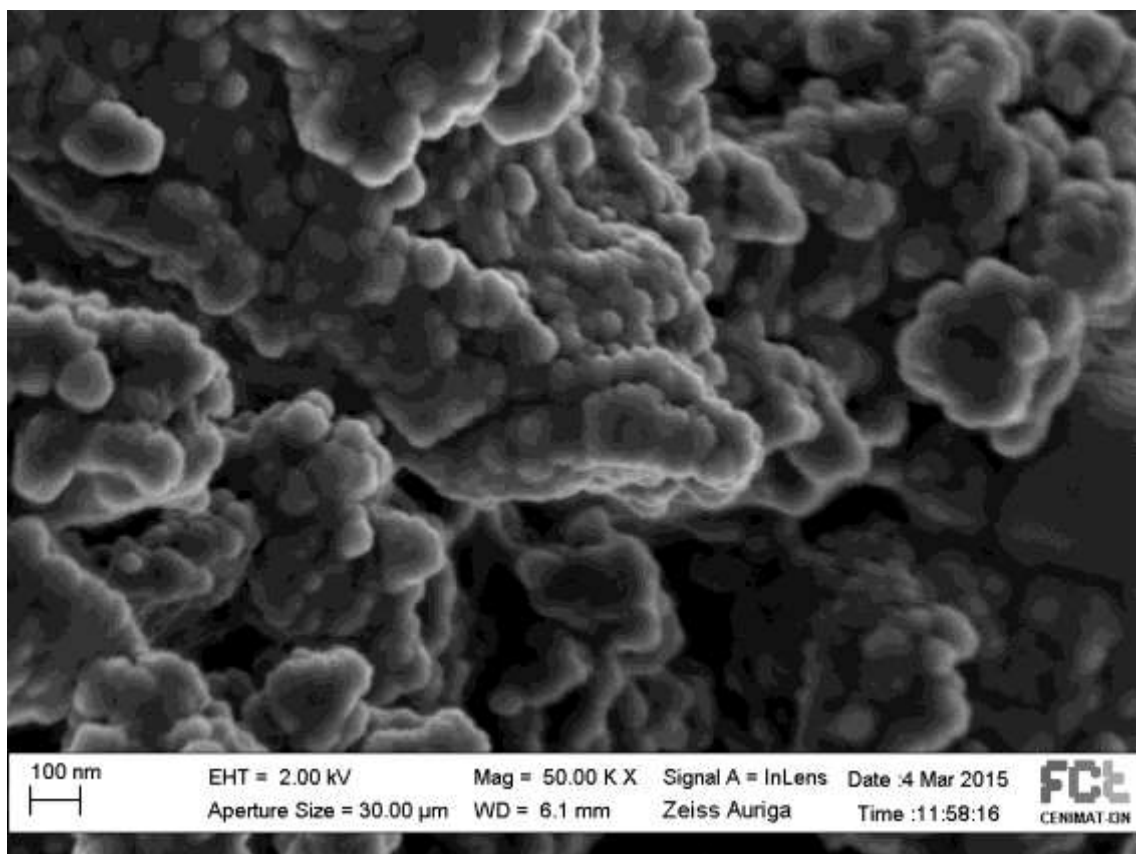


Figura 49: Microfotografia de SEM de partículas de sulfureto de zinco sintetizadas biologicamente na presença de óxido de titânio.

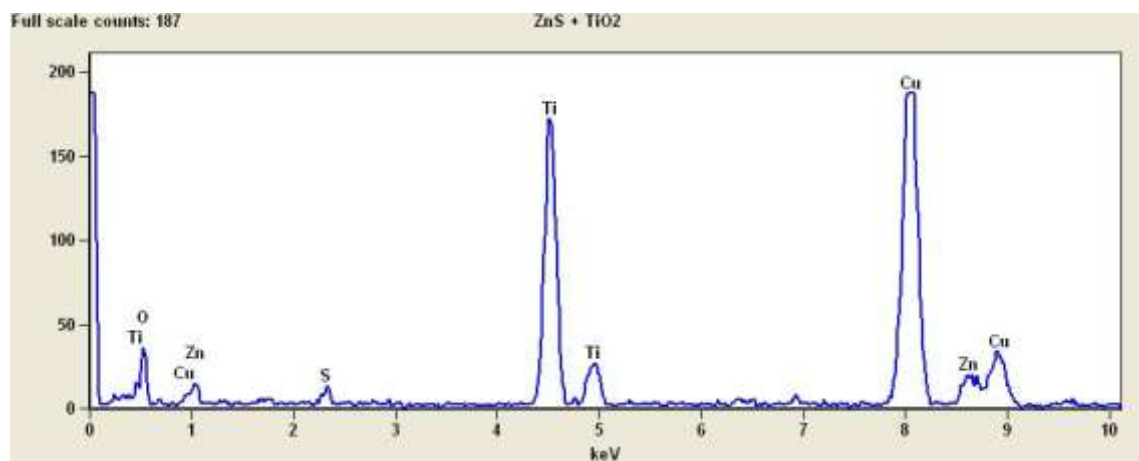


Figura 50: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de zinco sintetizados biologicamente na presença de titânio quando analisados por TEM/EDS

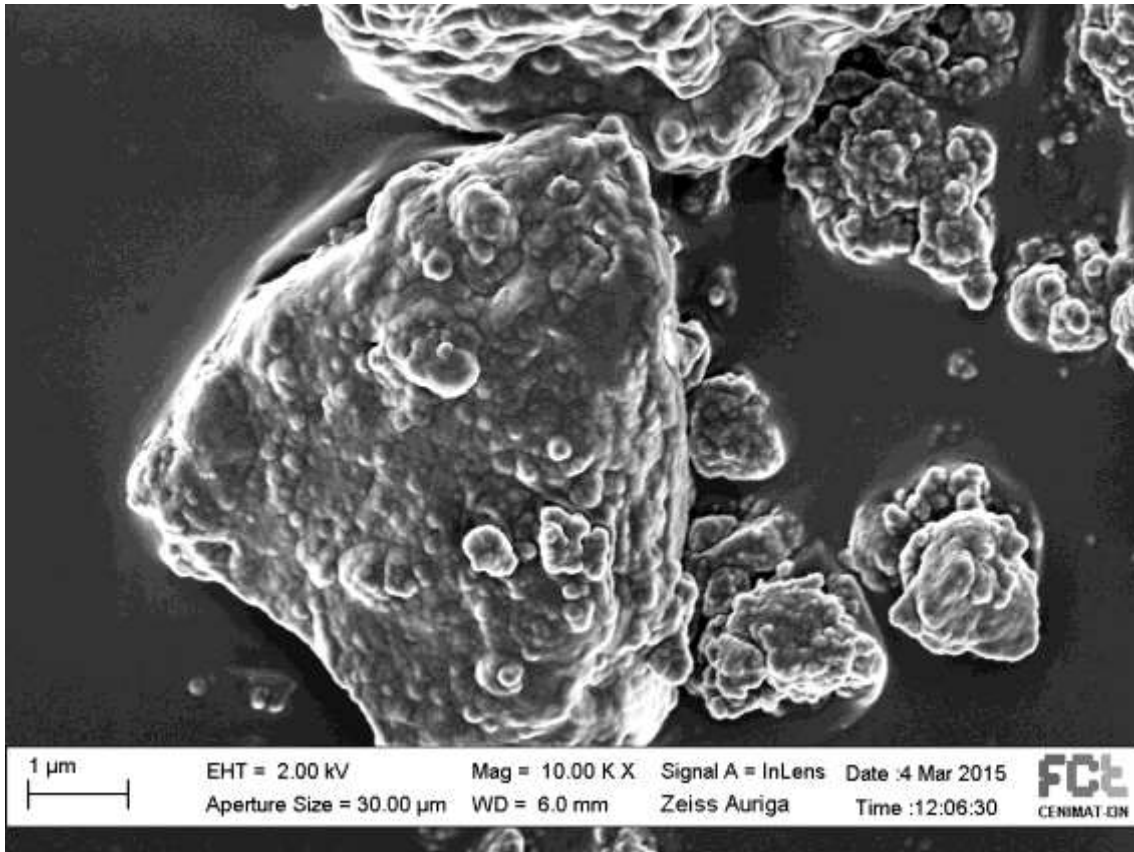


Figura 51: Microfotografia de SEM/EDS de partículas de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente.

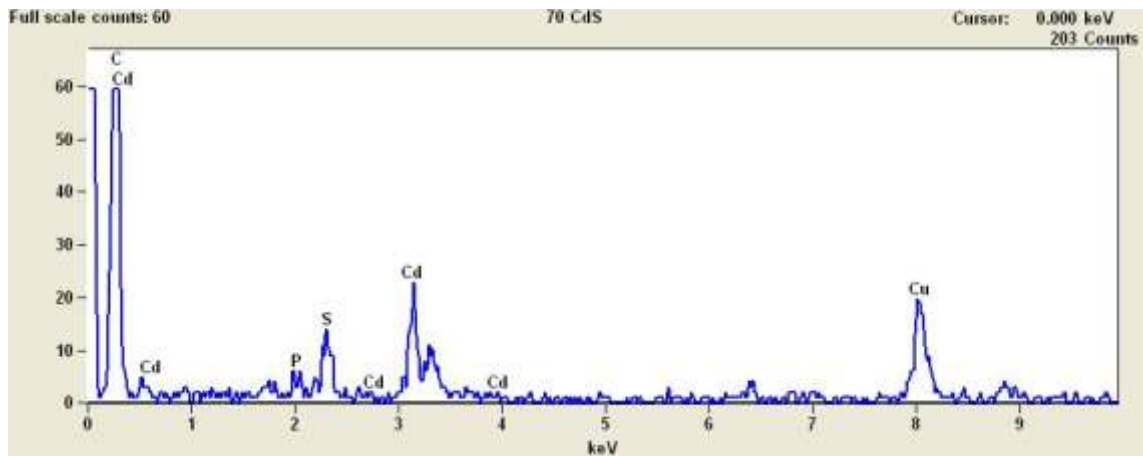


Figura 52: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de cádmio quando analisados por TEM/EDS

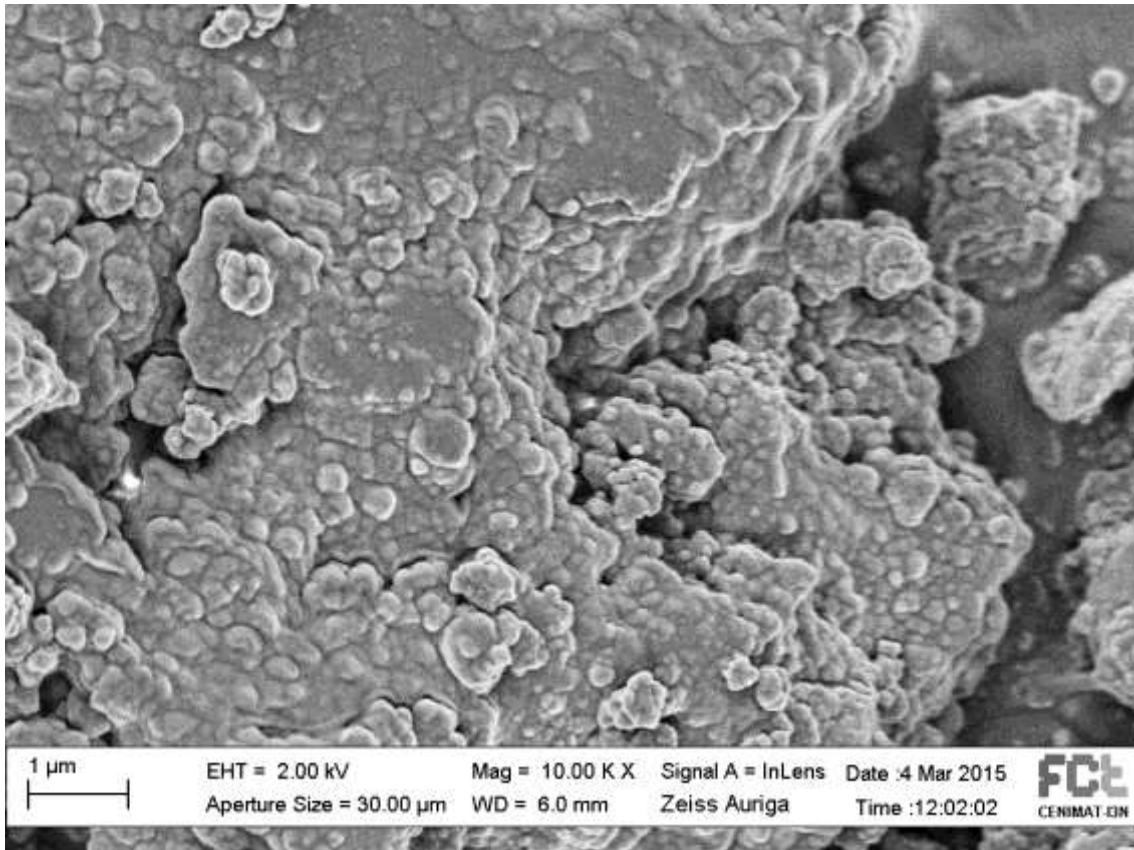


Figura 53: Microfotografia tirada der SEM de partículas de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente na presença de partículas de sulfureto de zinco.

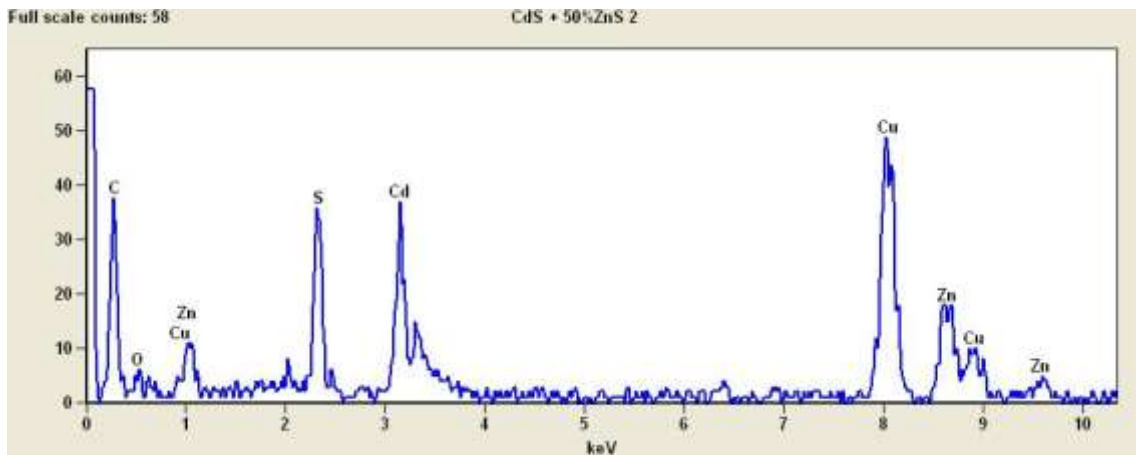


Figura 54: Espectro obtido pela análise de precipitados de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente na presença de partículas de sulfureto de zinco quando analisados por TEM/EDS

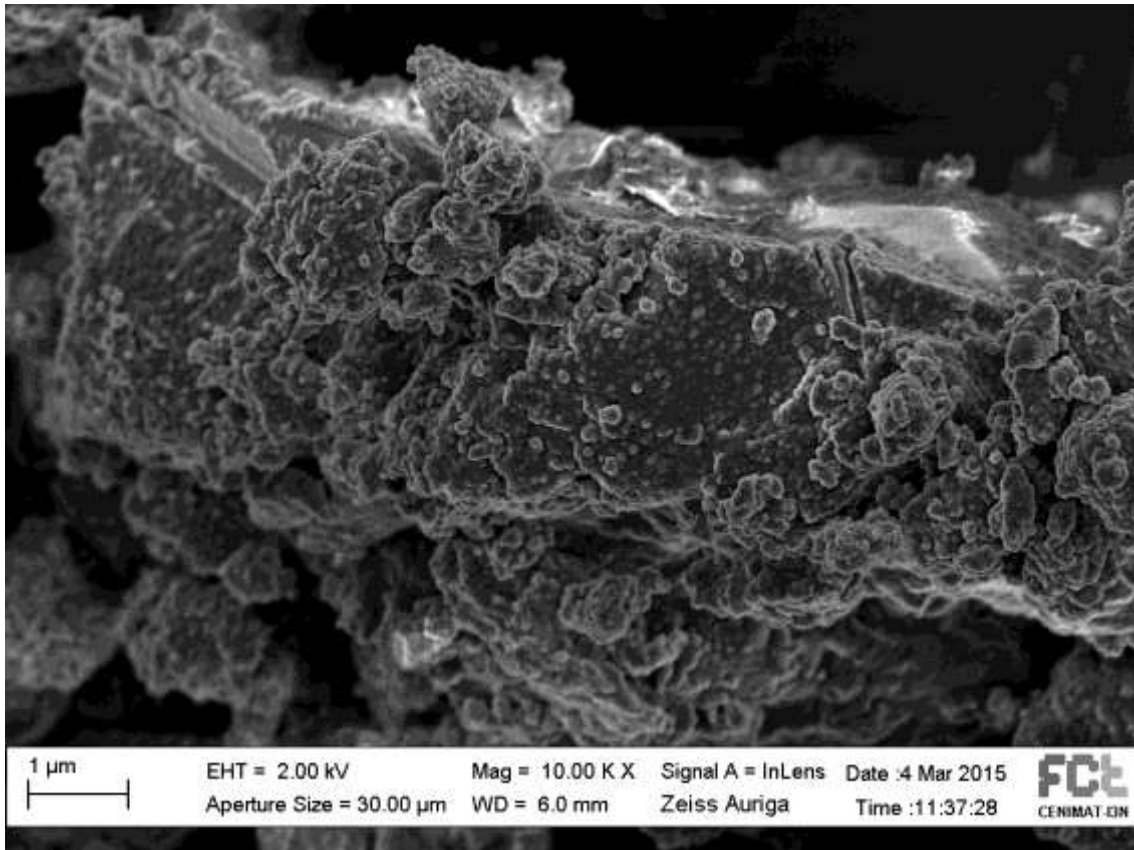


Figura 55: Microfotografía de r SEM de partículas de sulfureto de cádmio sintetizadas biologicamente.

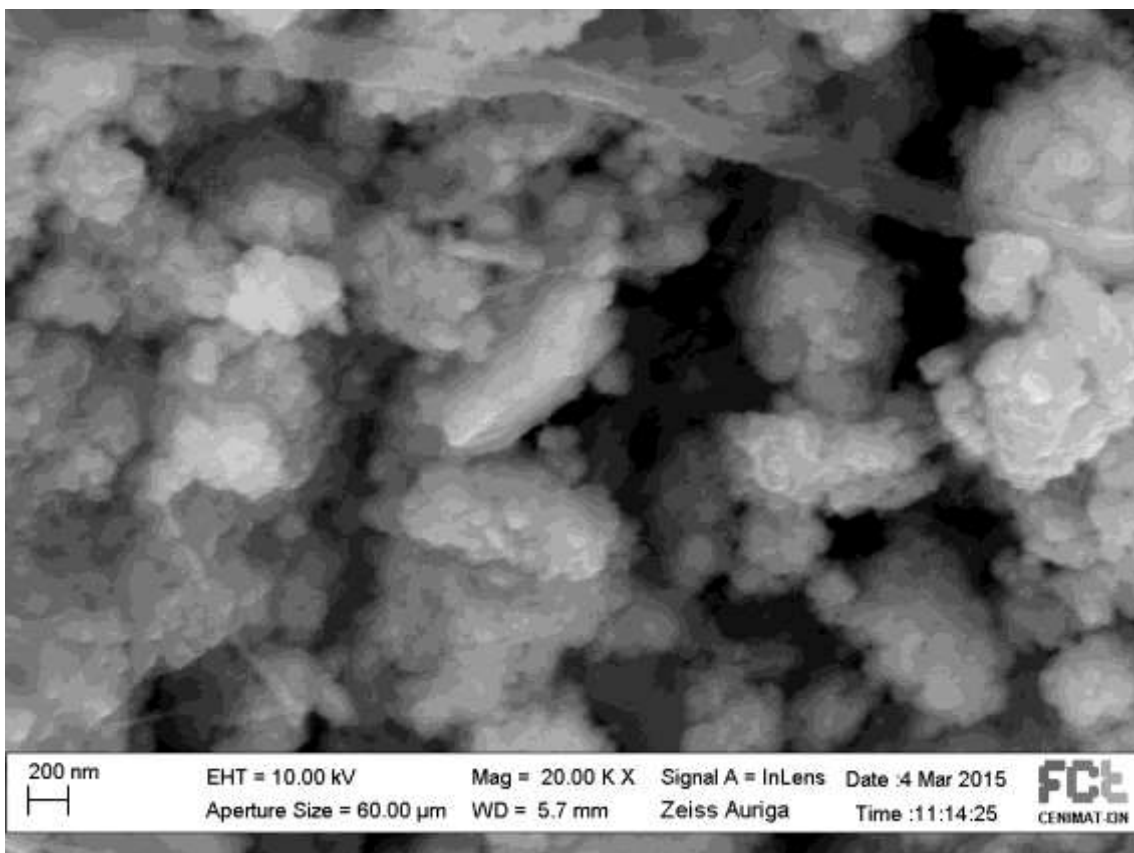


Figura 56: Microfotografía de r SEM de partículas de sulfureto de cobre sintetizadas biologicamente.

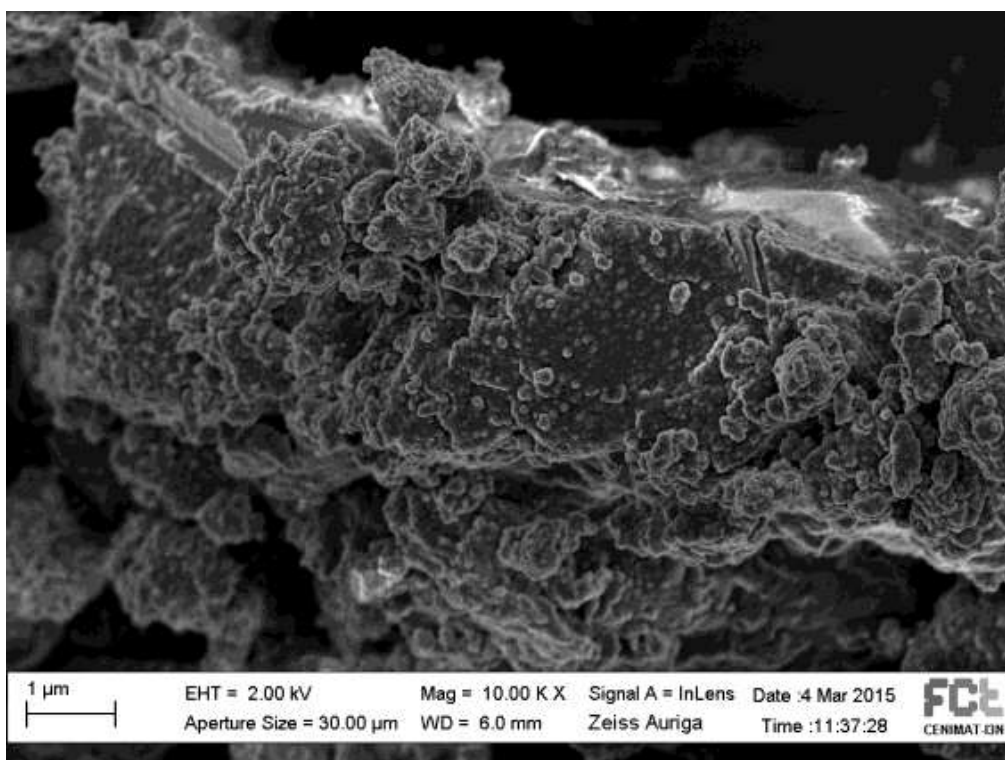


Figura 57: Microfotografia de r SEM de partículas de sulfureto de zinco sintetizadas biologicamente

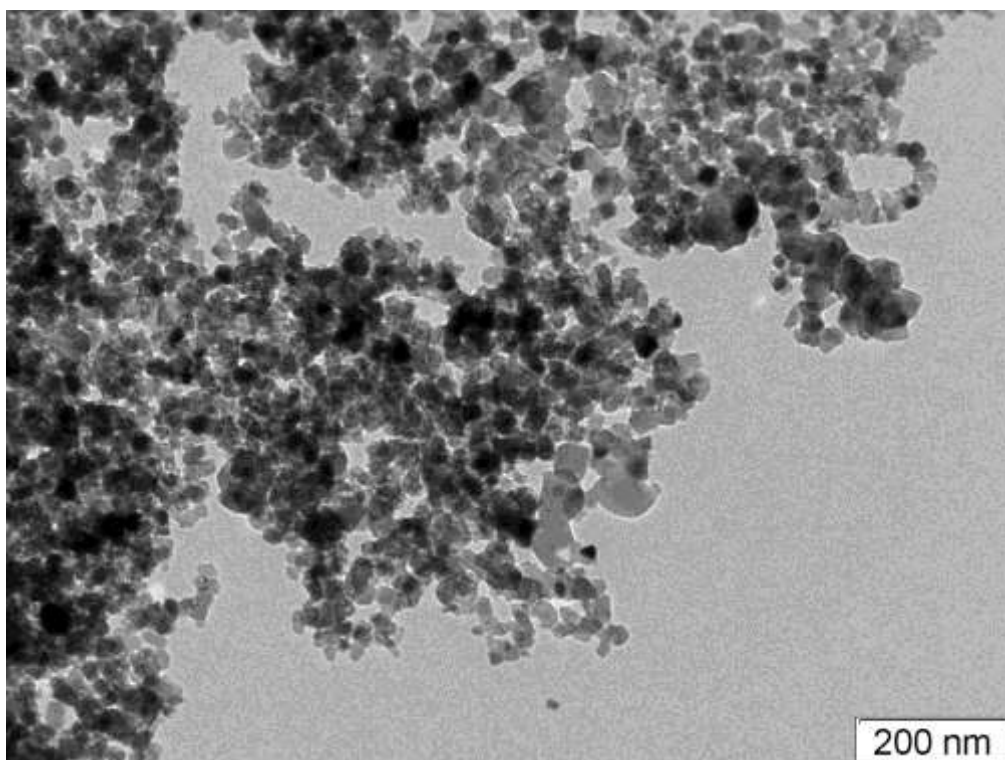


Figura 58: Microfotografia de r SEM de partículas de sulfureto de estanho sintetizadas biologicamente na presença de dióxido de titânio.

## 7.5 Temperaturas e pH iniciais e finais dos ensaios de fotocatalise

Tabela 21: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação

Tempo de reação (min)	Fotólise		TiO <sub>2</sub>		CdS	
	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)
0	32,5	31	27	27	27	28
5	33	34	30	31	31	30
25	36	37	35	35	33	32
55	38	41	37	37	35	34
85	40	42	37	38	34	34
115	33	30	36	36	34	34
145	32	32	36	35	33	32
175	32	34	35	34	32	31
205	33	33	34	34	31	30
235	32	32	33	32	32	31
265	31	34	31	34	31	32
pH inicial	8,04	8,05	8,03	8,1	8,07	8
pH final	8,12	8,16	8,26	8,27	7,5	7,52

Tabela 22: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação

Tempo de reação (min)	CdS+TiO <sub>2</sub>		CuS+TiO <sub>2</sub>		SnS <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub>	
	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)
0	31	30	32	32	32	30
5	33	33	36	37	35	32
25	35	36	43	41	36	34
55	41	39	46	42	37	35
85	42	40	45	41	36	32
115	30	31	40	36	30	32
145	31	31	39	32	29	32,5
175	33	33	39	37	31	33
205	33	32	39	36	32	32
235	32	32	37	35	32	33
265	34	32	36	34	31	33
pH inicial	7,74	7,75	7,8	7,76	7,79	7,8
pH final	7,91	7,91	7,45	7,86	8,01	8,03

Tabela 23: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação

Tempo de reação (min)	PbS+TiO <sub>2</sub>		ZnS+TiO <sub>2</sub>		CdS 50% ZnS	
	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)
0	30	30	30	30	30	30
5	32	31	30	32	35	35
25	34	31	32	31	42	37
55	35	32	33	32	45	38
85	35	32	32	31,5	45	41
115	35	32	32	32	42	38
145	35	32	33	32	41	36
175	36	32,5	33	32	40	35
205	35	33	32	32	37	33
235	34	32	33	32	35	33
265	34	33	33	32	35	32
pH inicial	7,81	7,77	7,73	7,79	7,65	7,61
pH final	8,05	8,06	7,73	7,75	7,63	7,64

Tabela 24: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação

Tempo de reação (min)	Fotólise		TiO <sub>2</sub>		CdS	
	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)
0	26	25	26	25	31	31
5	33	31	33	31	32	32
25	35	33	35	33	37	37
55	39	40	39	40	38	38
85	40,5	40	40,5	40	38	37
115	42	41	42	41	38	39
145	40	41	40	41	39	39
175	40	40	40	40	38	37
205	40	41	40	41	35	34
235	39	39	39	39	35	34
265	39	39	39	39	34	34
pH inicial	7,63	7,65	7,62	7,62	7,61	7,6
pH final	7,69	7,71	7,71	7,69	7,77	7,76

Tabela 25: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação

Tempo de reação (min)	CdS+TiO <sub>2</sub>		CuS+TiO <sub>2</sub>		SnS <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub>	
	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)
0	27	26	27	26	31	31
5	28,5	29	30,5	29,5	34	32
25	31	31	35	36	40	37
55	33	33,5	34	38	41	39
85	32,5	31	33	37	41	39
115	32	33	33	36	41	40
145	31	33	34	37	41	41
175	32	34	33,5	36	43	40
205	32	34	34	37	42	38
235	32	34	35	37	40	37
265	32	34	34	37	38	36
pH inicial	7,67	8,01	8,03	7,98	7,93	8,12
pH final	7,71	8,13	8,2	8,14	7,99	8,18

Tabela 26: Temperaturas e pH inicial e final de ensaios de fotodegradação

Tempo de reação (min)	PbS+TiO <sub>2</sub>		ZnS+TiO <sub>2</sub>		CdS 50% ZnS	
	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)	Tina 1 (°C)	Tina 2 (°C)
0	27	26	26	26	27	26
5	28,5	29	32,5	34,5	28,5	29
25	31	31	35	37	31	31
55	33	33,5	40,5	45	33	33,5
85	32,5	31	41	44	32,5	31
115	32	33	42	45	32	33
145	31	33	41	43	31	33
175	31	34	40	42	32	34
205	32	34	41	43	32	34
235	32	34	39	41	32	34
265	31,5	34	34	39	32	34
pH inicial	8,15	8,22	8,17	8,08	7,83	8,05
pH final	8,28	8,28	8,23	8,15	7,91	8,14