



# Degradação de Compostos Farmacéuticos com Recurso a Nanofotocatalisadores de POM e grafeno

TIAGO ANDRÉ DOS SANTOS VELOSO

Novembro de 2016

Departamento de Engenharia Química

# **Degradação de Compostos Farmacêuticos com Recurso a Nanofotocatalisadores de POM e grafeno.**

Tiago André Santos Veloso

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química

Orientação: Dra. Manuela Correia

Porto 2016



## Agradecimentos

À minha família por todo o apoio e incentivo dado que me permitiram chegar até este ponto da minha vida pessoal e académica.

Quero agradecer à minha orientadora Dr.<sup>a</sup> Manuela Correia por toda a sua disponibilidade e apoio prestado que permitiu levar este trabalho a bom porto. Também quero agradecer à Dra. Sónia Figueiredo pelas suas ideias apresentadas e ao Dr. Gilberto Pinto pelo esclarecimento de dúvidas à última hora que permitiram a conclusão deste trabalho.

No trabalho em laboratório quero agradecer à Dr.<sup>a</sup> Lúcia Santos e à Eng.<sup>a</sup> Paula Paiga do GRAQ por me terem ajudado a trabalhar com os equipamentos e auxiliarem-me com o programa do HPLC para tratamento de dados.



## Sumário

Muitos dos produtos farmacêuticos disponíveis no mercado são altamente persistentes nas águas e muitos deles não são removidos nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR), devido à inexistência de processos e equipamento que permitam a sua remoção, permanecendo no meio ambiente por longos períodos de tempo e causando distúrbios às espécies dos ecossistemas aquáticos.

Atualmente, os nanofotocatalisadores mais utilizados e que a comunidade científica mais tem estudado são o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e os polioxometalatos (POMs) na sua forma pura ou combinada com outros elementos que potenciem o processo de remoção dos poluentes, como o sulfureto de cádmio ( $\text{CdS}$ ) ou o grafeno.

Neste trabalho estudou-se a remoção de venlafaxina em soluções aquosas de concentração inicial de fármaco de cerca de 2 mg/L em presença de vários nanomateriais: grafeno e os POMs na forma de sais de tetrabutílamónio (TBA) dos fosfomolibdatos  $\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{PMo}_{11}\text{V}$  e  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ , bem como os nanocompósitos híbridos correspondentes obtidos por imobilização dos POMs em flocos de grafeno (@GF). Em cada ensaio, os nanomateriais foram testados sob a radiação diurna ambiente do laboratório ao longo de 150 minutos. A análise de venlafaxina foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por fluorescência.

Os vários POMs testados apresentaram eficiências de remoção inferiores às obtidas para o grafeno. Dos catalisadores isolados, o que apresentou melhores resultados foi o TBA  $\text{PMo}_{12}$  a pH 3, tendo sido registada uma eficiência de remoção na ordem dos 30% para uma massa de catalisador de aproximadamente 28 mg. Relativamente aos dois POMs em que há substituição de um ou dois átomos de Mo por átomos de V, observaram-se eficiências de remoção muito inferiores quando comparados com o primeiro. O TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  apresentou taxas de remoção ligeiramente superiores às do TBA  $\text{PMo}_{11}\text{V}$ , podendo ficar a dever-se ao diferente rearranjo atómico na estrutura dos compostos.

Relativamente aos POMs imobilizados em flocos de grafeno, a capacidade de remoção da venlafaxina aumentou quando comparada com os materiais isolados, muito provavelmente devido às excelentes propriedades de adsorção do grafeno, fator que se deve sobrepor à ação dos catalisadores. Os valores de remoção mais elevados foram de 54,48% para TBA  $\text{PMo}_{12}@GF$ , 64,98% para TBA  $\text{PMo}_{11}\text{V}@GF$  e 61,35% para TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ , a pH 6. Nos ensaios realizados só com grafeno a eficiência de remoção foi de 68%, concluindo-se que o processo de remoção do fármaco nas condições testadas deve ocorrer por adsorção e menos por reação fotocatalítica induzida pelos POMs.

No que se refere aos valores de pH estudados, observou-se que para os ensaios com os POMs isolados, de um modo geral, foram obtidos maiores valores de remoção de venlafaxina a pH 3. Relativamente aos POMs combinados com grafeno, as melhores taxas de remoção foram registadas a pH 6.

**Palavras-chave:** Fármaco, venlafaxina, micropoluentes, ETARs, nanofotocatalisadores, grafeno, polioxometalatos, adsorção, cinética.

## Abstract

Many of the pharmaceuticals on the market are highly persistent in water and many of them are not removed in sewage treatment plants (WWTP) due to lack of processes and equipment to enable their removal, remaining in the environment for long periods of time, disturbing the species of aquatic ecosystems.

Currently the most used nanophotocatalysts are the titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and the polyoxometalates (POM) on its pure form, or combined with other materials which enhances the pollutants process removal, such as the cadmium sulphur (CdS) or graphene.

In this work, was studied the removal efficiency of the venlafaxine in aqueous solutions, with an initial concentration of 2 mg/L in the presence of various nanomaterials: graphene and POM in the form of tetrabutylammonium salts (TBA), phosphomolibdates  $\text{PMO}_{11}\text{V}$  and  $\text{PMO}_{10}\text{V}_2$ , and those same hybrid nanomaterials obtained by POM immobilization in graphene flakes (@GF). In each test, the nanomaterials were tested under a natural sunlight irradiation of the laboratory during 150 minutes. The venlafaxine analysis was performed in a high efficiency liquid chromatograph with a fluorescence detector.

The various POM tested, presented lower removal values than the ones obtained for the graphene tests. Of the isolated catalysts, the one who had the best result was the TBA- $\text{PMO}_{12}$  in at pH 3, with a 30% removal efficiency for a catalyst mass of approximately of 28 mg. Relatively to the two POM, who had a substitution of one or two atoms of Mo for V atoms, were observed lower removal values when compared with the other catalyst. The TBA- $\text{PMO}_{10}\text{V}_2$  presented a slightly best removal rate than the  $\text{PMO}_{11}\text{V}$ , due to the possibility of the atomic rearrangement on those two materials.

For the POMs immobilized in graphene flakes, the removal efficiency of the drug in question increased when compared with the values obtained for the isolated materials, due to the excellent adsorption properties of the graphene being that a major factor, outweighing the catalysts action in the process. The removal values for those materials were 54,48% for the TBA- $\text{PMO}_{12}$ @GF, and 64,98% for TBA- $\text{PMO}_{11}\text{V}$ @GF, and 61,35% for TBA- $\text{PMO}_{10}\text{V}_2$  at pH 6. In the tests where the graphene was single tested, the removal percentage was 68%, concluding that the removal process of the pharmaceutical at the tested conditions must occur by adsorption rather than photocatalysis induction by the POMs.

In the studied pH values was observed for the isolated POMs larger removal values for pH 3 levels, and to the POMs combined with graphene, the best removal rates were registered at pH 6.

**Keywords:** Pharmaceutical, venlafaxine, pollutants, WWTP, catalysts, graphene, polyoxometalates, adsorption, kinetics.

## Lista de Abreviaturas

$e^-/h^+$  - par elétron/lacuna

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

GF – flocos de grafeno

HPLC – Cromatografia Líquida de alta eficiência

$K_d$  - coeficiente de partição entre água e sólidos

$K_a$  - constante de dissociação ácida

POM – Polioxometalatos

ppb – Partes por bilião

ppm – Partes por milhão

PPO – Pseudo-primeira ordem

PSO – Pseudo-segunda ordem

$q_e$  – quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

$q_t$  – quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente no instante t (mg/g)

$R^2$  – coeficiente de determinação

TBA - tetrabutílamónio

UE – União Europeia

UV - ultravioleta



# Índice

Sumário.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Abreviaturas .....	ix
Índice de Figuras .....	xiii
Índice de Tabelas .....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Poluição das águas – causas e consequências.....	2
1.2. Tratamento de águas residuais urbanas .....	4
1.2.1. Tratamento Preliminar .....	4
1.2.2. Tratamento Primário.....	4
1.2.3. Tratamento Secundário .....	4
1.2.4. Tratamento Terciário.....	5
1.3. Objetivos e organização da dissertação.....	5
2. Contaminação ambiental por fármacos .....	7
2.1. Fontes de contaminação por fármacos.....	8
2.2. Fármacos Psiquiátricos .....	9
2.3. Ocorrência dos fármacos no meio ambiente.....	11
2.3.1. Solo.....	11
2.3.2. Águas superficiais.....	11
2.3.3. Águas subterrâneas .....	12
2.4. Presença dos micropoluentes nas águas residuais.....	12
2.5. Remoção dos micropoluentes nas águas residuais.....	13
2.5.1. Fatores associados às características dos micropoluentes e sua relação com os microrganismos.....	14
2.5.2. Fatores associados às ETARs .....	14
2.6. Venlafaxina.....	15
3. Tratamentos usados na remoção dos micropoluentes nas ETARs .....	19
3.1. Coagulação/Floculação .....	19
3.2. Adsorção em carvão ativado .....	19
3.3. Processos de Oxidação.....	19
3.4. Processos de Membranas.....	20
4. Fotocatálise .....	21
4.1. Tipos de Fotocatalisadores .....	24

4.1.1.	Dióxido de Titânio – TiO <sub>2</sub> .....	24
4.1.2.	Polioxometalatos.....	25
4.2.	Nanofotocatalisadores .....	26
4.3.	Nanofotocatalisadores à base de grafeno .....	27
4.4.	Estudos recentes sobre a degradação de fármacos .....	29
4.5.	Modelos Cinéticos .....	31
5.	Parte experimental .....	33
5.1.	Reagentes.....	33
5.2.	Materiais e catalisadores.....	33
5.3.	Equipamento .....	33
5.4.	Cromatografia líquida.....	33
5.5.	Construção da curva de calibração .....	34
5.6.	Estudo da adsorção da venlafaxina no grafeno .....	34
5.7.	Estudo da influência do pH .....	35
5.8.	Estudo da remoção da venlafaxina em presença dos POMs e dos seus compósitos com flocos de grafeno .....	35
6.	Resultados e Discussão .....	37
6.1.	Análise da venlafaxina por HPLC - fluorescência .....	37
6.2.	Estudo da adsorção da venlafaxina no grafeno .....	37
6.3.	Estudo da influência do pH na remoção de venlafaxina em presença dos POMs	39
6.4.	Estudo da Influência da massa de catalisador .....	42
6.4.1.	TBA PMo <sub>12</sub> .....	43
6.4.2.	TBA PMo <sub>11</sub> V .....	46
6.4.3.	TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> .....	50
6.4.4.	TBA PMo <sub>12</sub> com grafeno.....	53
6.4.5.	TBA PMo <sub>11</sub> V com grafeno.....	56
6.4.6.	TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> com grafeno .....	59
7.	Conclusões .....	65
	Referências.....	67
	Anexos.....	73

## Índice de Figuras

Figura 1.1:Disponibilidade da água a nível global no ano 2000 (World Resources Institute 2007).....	1
Figura 1.2: Níveis de <i>stress</i> hídrico a nível global (WRI 2000).....	2
Figura 2.1: Fórmula de estrutura da Venlafaxina (Calisto & Esteves, 2009). ....	15
Figura 4.1: Mecanismo de formação foto-induzido do par eletrão-lacuna num semicondutor de TiO <sub>2</sub> na presença de um poluente aquático P (Chong et al., 2010). ....	22
Figura 6.1: Percentagem de remoção da venlafaxina com uma concentração inicial de 2 mg/L para diferentes massas de grafeno. ....	38
Figura 6.2: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de grafeno = 2,6 mg, pH = 6 e T = 20 °C.....	38
Figura 6.3: Eficiência de remoção da venlafaxina em função dos valores de pH testados para uma massa de TBA-PMo <sub>12</sub> ≈ 7 mg. ....	40
Figura 6.4: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para pH 3, com uma massa de TBA-PMo <sub>12</sub> = 6,97 mg e T=20 °C. ....	40
Figura 6.5: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para pH 6, com uma massa de TBA-PMo <sub>12</sub> =6,97 mg e T=20 °C. ....	41
Figura 6.6: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para pH 12, com uma massa de TBA-PMo <sub>12</sub> =7,01 mg e T=20 °C. ....	41
Figura 6.7: Eficiência de remoção da venlafaxina na ausência de catalisador - T = 20°C. ....	42
Figura 6.8: Eficiência de remoção da venlafaxina para as massas de catalisador TBA-PMo <sub>12</sub> estudadas a pH=3 e T = 20°C.....	43
Figura 6.9: Eficiência de remoção da venlafaxina para as massas de catalisador TBA PMo <sub>12</sub> estudadas a pH=6 e T = 20°C.....	43
Figura 6.10: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo <sub>12</sub> = 27,71 mg, pH=3 e T=20 °C.....	44
Figura 6.11: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> = 27,71 mg, pH=6 e T=20 °C.....	45
Figura 6.12: Eficiência de remoção da venlafaxina para as diferentes massas de catalisador TBA-PMo <sub>11</sub> V - pH=3 e T=20°C. ....	46

Figura 6.13: Eficiência de remoção da venlafaxina para as diferentes massas de catalisador TBA-PMo <sub>11</sub> V - pH=6 e T=20°C.....	47
Figura 6.14: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo <sub>11</sub> V m= 27,01 mg, pH=3 e T=20 °C.....	48
Figura 6.15: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo <sub>11</sub> V m= 28,39 mg, pH=6 e T=20 °C.....	48
Figura 6.16: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> estudadas - pH=3 e T = 20°C.....	50
Figura 6.17: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> estudadas - pH=6 e T = 20°C.....	50
Figura 6.18: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> – m= 27,98 mg, pH=3 e T=20 °C.....	51
Figura 6.19: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> – m= 28,46 mg, pH=6 e T=20 °C.....	51
Figura 6.20: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo <sub>12</sub> @GF estudadas – pH=3 e T = 20°C.....	53
Figura 6.21: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo <sub>12</sub> @GF estudadas – pH=3 e T = 20°C.....	53
Figura 6.22: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> combinada com grafeno – m= 27,96 mg, pH=3 e T=20 °C. ....	54
Figura 6.23: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> combinada com grafeno – m= 28,03 mg, pH=6 e T=20 °C. ....	55
Figura 6.24: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo <sub>11</sub> V@GF estudadas – pH=3 e T = 20°C.....	56
Figura 6.25: Eficiência de remoção da venlafaxina na amostra em função das massas de TBA PMo <sub>11</sub> V@GF estudadas – pH=6 e T = 20°C.....	57
Figura 6.26: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de catalisador TBA PMo <sub>11</sub> V@GF - m= 14,5 mg, pH=3; T=20 °C.....	58

Figura 6.27: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA PMo <sub>11</sub> V@GF - m= 14,08 mg, pH=6; T=20 °C. .	58
Figura 6.28: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF estudadas – pH=3; T = 20°C. ....	59
Figura 6.29: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF estudadas – pH=6; T = 20°C. ....	60
Figura 6.30: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF m= 28,46 mg, pH=3; T=20 °C. .	61
Figura 6.31: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF m= 28,11 mg, pH=3; T=20 °C. .	61
Figura I.1: Curva de calibração para a venlafaxina obtida por HPLC-fluorescência. ....	73



## Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Frequência e gama de concentrações em ng/L de venlafaxina detetadas no rio Lis e nas ETARs da cidade de Leiria (Paíga et al., 2016).....	16
Tabela 2.2: Concentrações de venlafaxina em águas residuais (ng/L) e lamas (ng/g peso seco) de duas ETARs da zona de Albany (Subedi & Kannan, 2015).....	17
Tabela 2.3: Resultados da remoção, fração de fármaco sorvida, carga mássica e emissão ambiental da venlafaxina de duas ETARs na cidade de Albany (Subedi & Kannan, 2015). .....	17
Tabela 2.4: Gamas de concentração (ng/L) e frequências de deteção (%) sazonais da venlafaxina em efluentes da ETAR da cidade de Volos (Grécia).....	17
Tabela 4.1 Comparação de estudos de degradação de fármacos por hidrólise e degradação fotocatalítica. ....	31
Tabela 6.1: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos às massas de grafeno testadas.....	39
Tabela 6.2: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos aos valores de pH testados com TBA-PMo <sub>12</sub> .....	42
Tabela 6.3: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos aos valores de massa testados do catalisador TBA-PMo <sub>12</sub> pH=3; T=20°C. ....	45
Tabela 6.4: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos aos valores de massa testados do catalisador TBA-PMo <sub>12</sub> - pH=6; T=20°C.....	46
Tabela 6.5: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo 1ª ordem relativos aos diferentes valores de massa testados do catalisador TBA PMo <sub>11</sub> V – pH=3.....	49
Tabela 6.6: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo 1ª ordem relativos aos diferentes valores de massa testados do catalisador TBA PMo <sub>11</sub> V – pH=6.....	49
Tabela 6.7: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo 1ª ordem relativos aos diferentes valores de massa testados no catalisador TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> – pH=3 e T=20°C. ....	52
Tabela 6.8: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo 1ª ordem relativos aos diferentes valores de massa testados no catalisador TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> – pH=6 e T=20°C. ....	52
Tabela 6.9: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª ordem relativo aos diferentes valores de massa testados no catalisador TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> combinado com grafeno – pH=6;T=20°C. ....	56

Tabela 6.10: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª ordem relativo aos diferentes valores de massa testados de TBA PMo <sub>11</sub> V@GF – pH=6, T=20°C. ....	59
Tabela 6.11: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª ordem relativo aos diferentes valores de massa testados de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF – pH=3; T=20°C. ....	62
Tabela 6.12: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª ordem relativo aos diferentes valores de massa testados TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF – pH=6; T=20°C. ....	62
Tabela 6.13: Eficiência de remoção (%) da venlafaxina obtidas para os diferentes tipos de materiais, massas e valores de pH testados. ....	63
Tabela I.1: Valores de concentração dos padrões de venlafaxina e respectivos tempos de retenção. ....	73
Tabela I.2: Parâmetros da curva de calibração: a - declive; b – ordenada na origem; R – coeficiente de correlação; RF – fator de resposta; RFSD – Desvio padrão do fator de resposta; RSD – Desvio padrão relativo (%) do RF. ....	74
Tabela II.3: Resultados do ensaio de grafeno – pH =6; m = 2,6 mg; T = 20°C. ....	75
Tabela II.4: Resultados do ensaio para o grafeno - pH = 6; m = 6,10 mg; T = 20°C. ....	76
Tabela II.5: Resultados do ensaio para o grafeno - pH = 6; m = 10,12 mg; T = 20°C. ....	77
Tabela II.6: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> - pH =3; m = 6,97 mg; T = 20°C. ....	78
Tabela II.7: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> - pH =6; m = 6,97 mg; T = 20°C. ....	79
Tabela II.8: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> - pH =12; m = 7,01 mg; T = 20°C. ....	80
Tabela II.9: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> - pH =3; m = 13,86 mg; T = 20°C. ....	81
Tabela II.10: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> - pH =6; m = 14,20 mg; T = 20°C. ....	81
Tabela II.11: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> - pH =3; m = 27,71 mg; T = 20°C. ....	82
Tabela II.12: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> - pH =6; m = 28,36 mg; T = 20°C. ....	82
Tabela II.13: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>11</sub> V - pH =3; m = 7,78 mg; T = 20°C. ....	82

Tabela II.14: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{11}\text{V}$ - pH =6; m = 7,50 mg; T = 20°C. ....	83
Tabela II.15: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{11}\text{V}$ - pH =3; m = 14,0mg; T = 20°C. ....	83
Tabela II.16: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{11}\text{V}$ - pH =6; m = 14,9mg; T = 20°C. ....	83
Tabela II.17: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{11}\text{V}$ - pH =3; m = 28 mg; T = 20°C. ....	84
Tabela II.18: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{-PMo}_{11}\text{V}$ - pH =6; m = 28,39 mg; T = 20°C ....	84
Tabela II.19: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{o-PMo}_{10}\text{V}_2$ - pH =6; m = 7,23 mg; T = 20°C. ....	85
Tabela II.20: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ - pH =6; m = 6,80 mg; T = 20°C. ....	85
Tabela II.21: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ - pH =3; m = 14,75 mg; T = 20°C. ....	86
Tabela II.22: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ - pH =6; m = 14,0 mg; T = 20°C. ....	86
Tabela II.23: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ - pH =3; m = 27,98mg; T = 20°C. ....	87
Tabela II.24: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ - pH =6; m = 28,46 mg; T = 20°C. ....	87
Tabela II.25: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA- $\text{PMo}_{12}^{3-}$ com grafeno - pH =3; m = 7,15 mg; T = 20°C.....	88
Tabela II.26: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA- $\text{PMo}_{12}^{3-}$ com grafeno - pH =6; m = 7,06 mg; T = 20°C.....	88
Tabela II.27: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA- $\text{PMo}_{12}^{3-}$ com grafeno - pH =3; m = 14,5 mg; T = 20°C.....	88
Tabela II.28: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA- $\text{PMo}_{12}^{3-}$ com grafeno - pH =6; m = 14,45 mg; T = 20°C.....	89
Tabela II.29: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA- $\text{PMo}_{12}^{3-}$ com grafeno - pH =3; m = 27,96 mg; T = 20°C.....	89

Tabela II.30: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo <sub>12</sub> <sup>3-</sup> com grafeno - pH =6; m = 28,03 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	89
Tabela II.31: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>11</sub> V com grafeno - pH =3; m = 7,26 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	90
Tabela II.32: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>11</sub> V com grafeno - pH =6; m = 7,35 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	90
Tabela II.33: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>11</sub> V com grafeno - pH =3; m = 14,5 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	90
Tabela II.34: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>11</sub> V com grafeno - pH =6; m = 14,08 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	91
Tabela II.35: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>11</sub> V com grafeno - pH =3; m = 28,29 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	91
Tabela II.36: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>11</sub> V com grafeno - pH =6; m = 28,81 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	91
Tabela II.37: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> com grafeno - pH =3; m = 7,11 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	92
Tabela II.38: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> com grafeno - pH =6; m = 7,115mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	92
Tabela II.39: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> com grafeno - pH =3; m = 14,38 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	92
Tabela II.40: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> com grafeno - pH =6; m = 14,55 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	93
Tabela II.41: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> com grafeno - pH =3; m = 28,46 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	93
Tabela II.42: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> com grafeno - pH =6; m = 28,11 mg; T = 20 <sup>o</sup> C.....	93

# 1. Introdução

A preservação e gestão da água potável constituem um dos principais desafios do século XXI. A sua escassez em várias zonas do globo devido às alterações climáticas e à sobreexploração está a afetar severamente vários países onde a maioria da população vê o acesso a água potável restrito ou negado (WRI 2007). A figura 1.1 mostra a disponibilidade de água a nível global no início do novo milénio.

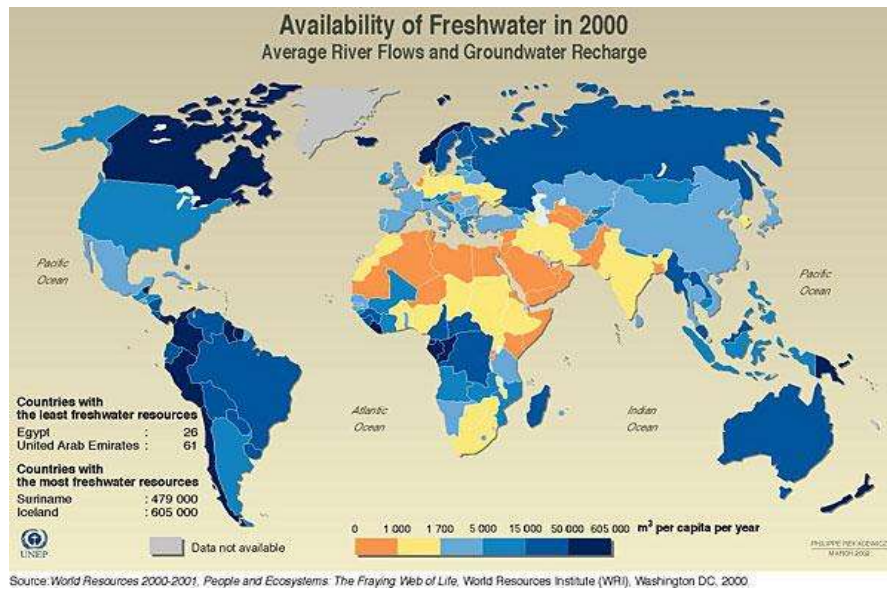


Figura 1.1: Disponibilidade da água a nível global no ano 2000 (World Resources Institute 2007).

No último século, com as melhorias socioeconómicas observadas nos países desenvolvidos, e em alguns países em desenvolvimento, o aumento do consumo global de água potável quase que duplicou, deixando muitas das áreas do globo com índices de *stress* hídrico insustentáveis como demonstra a figura 1.2 (WRI 2007).

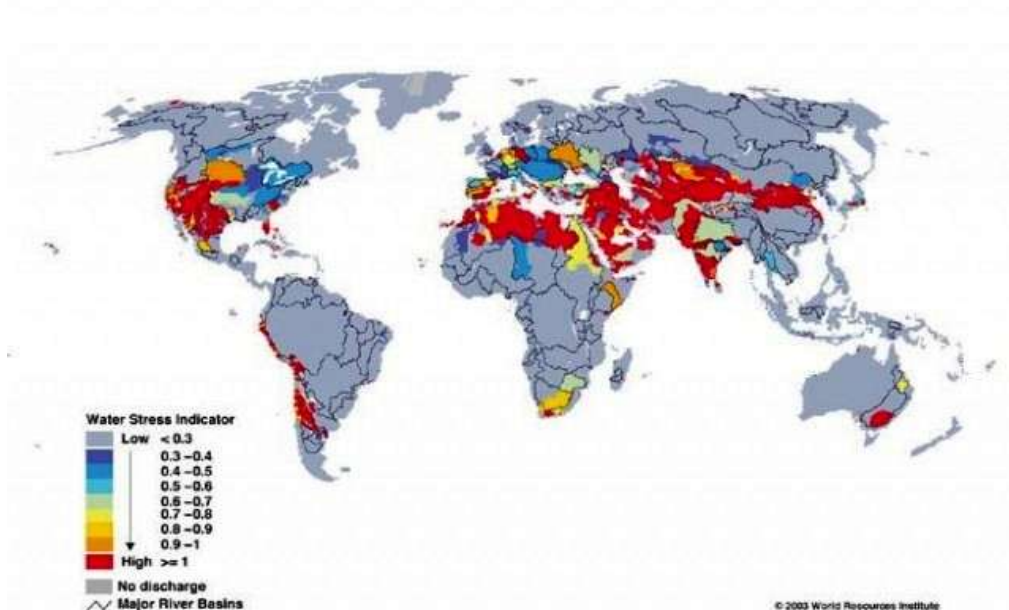


Figura 1.2: Níveis de stress hídrico a nível global (WRI 2000).

O aumento da industrialização e do uso de práticas agrícolas intensivas, aliados ao aumento da população proporcionado pela melhoria das condições de vida, foram de longe os principais fatores que contribuíram para o agravamento desta temática. Esses fenómenos têm estado no centro das preocupações de todos os países, especialmente nos de clima desértico e nos países que não possuem fontes diretas de captação de água (Chong et al., 2010).

### 1.1. Poluição das águas – causas e consequências

A poluição da água constitui um dos principais problemas para a maioria dos países, e decorre maioritariamente do seu uso na agricultura intensiva, criação de gado, uso doméstico e industrial (Cunningham et al., 2005) (WRI 2007). Entende-se por poluição da água, qualquer ação que cause mudanças físicas, químicas ou biológicas que afetem os organismos vivos ou que tornem a água imprópria para consumo humano (Cunningham et al., 2005).

Existem fontes naturais de contaminação das águas como depósitos de minérios, pântanos e acumulação de lodo e sedimentos, contudo é a poluição de origens não naturais, ou seja as que são causadas por ação humana, que mais influenciam o equilíbrio físico, químico e biológico das águas superficiais e subterrâneas. Quanto a este último tipo de poluição as suas fontes podem ser pontuais, através da descarga de poluentes em locais específicos, sendo esses melhor identificados e fáceis de monitorizar, ou fontes não pontuais ou difusas onde não existem locais específicos onde

se realizam as descargas poluentes, sendo mais difíceis de detetar e de monitorizar (Cunningham et al., 2005).

Caso as águas não sejam imediatamente tratadas podem causar graves consequências aos ecossistemas e populações locais pela ação dos contaminantes dispersos na sua matriz (Peavy et al., 1985) (Cunningham et al., 2005), tais como:

- Aparecimento e potenciação de agentes infecciosos que podem gerar doenças mortais como febre tifoide e cólera, estando muito presente em países com fracas ou inexistentes redes de saneamento e sistemas de tratamento;
- Resíduos consumidores de oxigénio, impedindo os organismos e plantas do meio aquático de usarem o oxigénio no seu metabolismo causando a sua morte;
- Eutrofização pelo uso de fertilizantes e resíduos domésticos;
- Contaminação das águas e seres marinhos por poluentes inorgânicos (metais, sais não metálicos, ácidos e bases), sendo alguns deles tóxicos e cancerígenos para o ser humano em determinadas concentrações.

Sendo a água um recurso indispensável à manutenção de todos os seres vivos no planeta, os governos da União Europeia (UE) estabeleceram a diretiva 91/271/CEE do Conselho Europeu, de 21 de Maio, com vista à transposição das leis para os estados-membros, relativas ao controlo dos níveis de poluentes nas águas residuais. Em Portugal, esse controlo foi transposto para o Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto, onde são estabelecidas as normas, critérios e objetivos da qualidade da água com o intuito de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Também nesse diploma, são definidas as normas de descarga relativas às águas residuais no meio hídrico recetor e no solo para garantir a qualidade do meio aquático e a proteção da saúde pública e dos solos. Outro documento transposto para a legislação dos países da UE, com igual relevância, é a Diretiva Quadro da Água (Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro), na qual é estabelecido um enquadramento para a proteção das águas superficiais, de transição, costeiras e subterrâneas, sendo os seus principais objetivos, evitar a contaminação e degradação dos ecossistemas aquáticos, terrestres e zonas húmidas no que respeita às suas necessidades de água; assegurar um fornecimento público de qualidade e sustentado da água captada; reduzir a poluição nas águas superficiais e subterrâneas e mitigar os efeitos das inundações e secas (2000/60/CE, 2000).

## 1.2. Tratamento de águas residuais urbanas

O tratamento das águas residuais em meios urbanos é normalmente realizado em ETAR, cujo processo de tratamento e dimensionamento irá depender do volume diário de efluente a tratar, da composição físico-química do mesmo, localização, e objetivos de qualidade final da água que se pretendem atingir (Ramalho 1983).

Numa ETAR as águas passam por uma série de etapas de tratamento com o objetivo de serem removidos os poluentes orgânicos e inorgânicos, bem como os sólidos suspensos e dissolvidos da sua matriz, de modo a que após tratamento, apresente características físico-químicas similares às do meio hídrico para o qual será descarregada e no qual, idealmente, o seu impacte ambiental seja quase impercetível (Ramalho 1983) (Peavy et al., 1985).

### 1.2.1. Tratamento Preliminar

No tratamento preliminar incluem-se os processos de gradagem e tamisagem onde é feita a remoção dos sólidos suspensos mais grosseiros que contêm uma elevada carga orgânica, com o objetivo de diminuir a carga de sólidos e matéria orgânica no efluente, bem como evitar o possível entupimento e/ou danificação dos equipamentos das fases de tratamento subseqüentes (Ramalho 1983) (Eckenfelder 1999).

### 1.2.2. Tratamento Primário

No tratamento primário o efluente sofre uma série de processos físico-químicos para remover os sólidos suspensos e dissolvidos. Os processos comuns mais utilizados são a decantação, coagulação/floculação, flutuação e neutralização/equalização. Os sólidos que são removidos nesta fase são areias, sólidos suspensos, gorduras e flocos químicos resultantes dos processos de coagulação/floculação (Ramalho 1983) (Peavy et al., 1985) (Eckenfelder 1999).

### 1.2.3. Tratamento Secundário

O tratamento secundário consiste nos processos de tratamento biológicos onde a matéria orgânica poluente é eliminada com recurso a microrganismos. Destes sistemas de tratamento fazem parte os discos biológicos, leitos percoladores e tanques de arejamento. No último caso, o tratamento é realizado em reatores arejados com agitação contínua, num processo que requer elevadas quantidades de oxigénio para promover as condições de aerobiose necessárias ao metabolismo das bactérias para a degradação dos poluentes orgânicos (Ramalho 1983).

#### 1.2.4. Tratamento Terciário

O tratamento terciário é utilizado quando se pretende eliminar os microrganismos ainda existentes no efluente, bem como determinados nutrientes, como é o caso do azoto e do fósforo, uma vez que são suscetíveis de causar fenómenos de eutrofização das águas recetoras (Peavy et al., 1985). Este tratamento permite também a remoção de outros contaminantes, tais como micropoluentes que não são removidos eficientemente nos processos anteriores. Dentro deste tipo de tratamento, existem várias opções para se proceder à desinfeção do efluente como a cloragem, ozonização, ultrafiltração, radiação ultravioleta e osmose inversa (Ramalho 1983).

### 1.3. Objetivos e organização da dissertação

Este trabalho teve como objetivo estudar um conjunto de materiais, entre eles o grafeno e vários polioxometalatos (POMs) e associações de POMs/grafeno que foram fornecidos por um grupo de investigação da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP) envolvido no projeto “Fotocatalisadores baseados em grafeno e semicondutores para um sistema de abastecimento de água sustentável e seguro: uma tecnologia avançada para a remoção de poluentes emergentes”, financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (referência UTAP-ICDT/CTM-NAN/0025/2014), liderado pela Prof<sup>a</sup>. Doutora Cristina Freire (FCUP).

Avaliou-se o efeito destes materiais em soluções aquosas de venlafaxina com uma concentração inicial de cerca de 2000 µg/L, sendo medida a variação da concentração do fármaco ao longo do tempo por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com deteção por fluorescência, tendo os ensaios sido realizados sob incidência de radiação ambiental.

Esta dissertação está dividida em vários capítulos. No capítulo 1 faz-se uma introdução à poluição da água, uma breve referência aos processos de tratamento convencionais e apresentam-se os objetivos e a organização da dissertação.

No capítulo 2 aborda-se a contaminação ambiental por fármacos, nomeadamente, a origem desta contaminação, a ocorrência dos fármacos em vários compartimentos ambientais, a remoção de micropoluentes em águas residuais e ainda é apresentada alguma informação sobre a venlafaxina.

No capítulo 3, descrevem-se alguns processos de tratamento usados na remoção de micropoluentes em ETARs, tais como a adsorção em carvão ativado ou a utilização de membranas.

O capítulo 4 é dedicado à fotocatalise, sendo apresentada informação sobre vários tipos de fotocatalisadores, tal como o seu modo de atuação e fatores que afetam o seu funcionamento. São também referidos estudos sobre a utilização de fotocatalisadores na remoção de fármacos em águas e indicados modelos cinéticos normalmente estudados.

O capítulo 5 descreve a parte experimental do trabalho realizado, enquanto os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 6.

As principais conclusões do trabalho desenvolvido são apresentadas no capítulo 7, a que se seguem as referências bibliográficas consultadas.

## 2. Contaminação ambiental por fármacos

Os “químicos de preocupação emergente”, também designados como compostos ou contaminantes emergentes, têm recebido uma atenção crescente por parte da comunidade científica, ao ser reconhecida a presença excessiva de compostos usados para diferentes propósitos no ambiente. Por exemplo, determinados produtos químicos orgânicos, tais como químicos industriais, pesticidas, produtos farmacêuticos, entre outros, são considerados como os micropoluentes que mais preocupações levantam (Utrilla et al., 2013) (Li 2014) (Luo et al., 2014). A nível europeu, a Comissão Europeia reconhece que a poluição química das águas superficiais constitui uma séria ameaça ao ambiente aquático, com efeitos nos quais se podem destacar a toxicidade crónica e aguda nos organismos aquáticos, acumulação de poluentes nos ecossistemas, a perda de habitats e da consequente biodiversidade, representando também uma ameaça para saúde humana.

Desde meados do século XX, os produtos farmacêuticos têm estado presentes no nosso dia-a-dia, mas só recentemente é que se começou a notar que a sua presença no meio hídrico e nos solos apresenta efeitos nocivos para a fauna e flora aquática, provocando disfunções na saúde e na reprodução dos organismos, causando alterações a nível endócrino e mutações genéticas nos seres afetados. A sua presença é devida ao uso terapêutico humano e veterinário, aos resíduos hospitalares e da indústria farmacêutica (Li 2014).

Os compostos farmacêuticos são detetados no ambiente em muito baixas concentrações, na ordem dos ng/L a µg/L (Best et al., 2014) (Luo et al., 2014) (Boix et al., 2015). Os valores mais elevados estão associados a fármacos de uso mais frequente e com um alto grau de estabilidade no ambiente. O elevado número de compostos presentes e a sua baixa concentração, torna-os difíceis de detetar, dificultando a realização do mapeamento de zonas com maiores focos de contaminação, de modo a serem tomadas as ações necessárias para atenuar o problema. (Luo et al., 2014).

Devido à perigosidade que essas substâncias apresentam para o ser humano bem como para o ambiente, a Comissão Europeia criou a Diretiva 2013/39/EU de 12 de Agosto, a qual estabelece uma categorização prioritária das substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas (PBT) bem como outras que apresentem um comportamento similar, na qual os compostos farmacêuticos a ter em conta são o diclofenaco, 17-beta-estradiol e o 17-alfa-etinilestradiol (2013/39/EU, 2013). Para tal foi estabelecida uma ação conjunta, em que todos os estados-membros da UE deveriam proceder à implementação de medidas de monitorização dos compostos presentes, denotando quaisquer mudanças das suas concentrações, procedendo à realização de um mapa no qual seja possível

identificar as substâncias mais persistentes no meio ambiente, bem como as que apresentam uma maior perigosidade para os organismos em determinado meio (2013/39/EU, 2013). Todos esses passos deverão conjugar-se numa valiosa ferramenta de apoio que permita a todos os países da UE uma melhor percepção sobre a perigosidade, concentração e efeitos nocivos de todos os fármacos e outros poluentes persistentes detetados em cada país, de modo a redirecionar as atuais e futuras investigações no objetivo de um tratamento mais eficiente desses micropoluentes.

O que torna os compostos farmacêuticos diferentes das classes de outros micropoluentes tem a ver como o facto de não existirem dados analíticos suficientes, que atestem o seu grau de perigosidade no ambiente (Schlusener et al., 2014) (Taylor & Senac, 2014). Além disso não apresentam similaridades biológicas, físicas, químicas e estruturais com os químicos industriais, pesticidas e outros micropoluentes, podendo ser moléculas simples alifáticas, ou moléculas de maior complexidade mas de baixo peso molecular (Ex: insulina) (Taylor & Senac, 2014). A razão que leva a comunidade científica a tratar os fármacos como uma classe à parte dos restantes micropoluentes, é devido ao seu elevado potencial bioativo, aumentando os danos que podem causar aos organismos terrestres e aquáticos (Biesi Jr et al., 2013) (Best et al., 2014) (Taylor & Senac, 2014). O principal problema com que a comunidade científica se debate nesta matéria, é a presença de concentrações vestigiais de fármacos e a ausência de dados suficientes sobre a exposição ambiental crónica a esses compostos, uma vez que não se conhecem de todo as potenciais consequências ambientais a essas exposições.

Os fármacos mais utilizados distribuem-se pelas seguintes categorias: analgésicos e anti-inflamatórios, antibióticos, fármacos cardiovasculares, psicostimulantes, antidepressivos, estrogénios e compostos hormonais, antiepiléticos, antidepressivos, betabloqueadores, anti-histamínicos e diuréticos (Petrovic et al., 2013) (Utrilla et al., 2013) (Li 2014) (Papageorgiou et al., 2015).

## 2.1. Fontes de contaminação por fármacos

O modo de ocorrência dos contaminantes no ambiente pode ser subdividido em dois tipos: poluição localizada num local específico ou em poluição difusa dispersando-se por largas áreas (Li 2014). O primeiro tipo é rastreável através do uso de modelos matemáticos que permite criar um perímetro de segurança contendo os poluentes no local afetado.

A principal fonte de entrada dos fármacos nos cursos de água é a partir das residências e unidades hospitalares, pois são nesses locais que a maior parte desses compostos são utilizados e posteriormente excretados entrando diretamente no ambiente. Esta fonte é uma das mais críticas, uma vez que a maior parte destes

poluentes passa pelos tratamentos das ETARs sem que a sua remoção seja concretizada devido à inexistência de instalações ou de metodologias adequadas para a sua neutralização e remoção (Utrilla et al., 2013) (Luo et al., 2014).

Relativamente às fontes pontuais, a maioria dos compostos farmacêuticos vêm principalmente de hospitais, efluentes industriais, tanques de fossas sépticas e de aterros sanitários através dos seus lixiviados (Li 2014). De acordo com Li *et al.* (2014) os aterros sanitários são de longe os locais que contêm os poluentes mais perigosos, uma vez que nos aterros são depositados e compactados resíduos de vários tipos e categorias identificadas pela Lista Europeia de Resíduos (LER), tais como metais pesados, matéria orgânica contaminada, esteroides, fármacos variados que não foram utilizados e eliminados devidamente, desreguladores endócrinos, entre outros. Os lixiviados contendo esses poluentes podem infiltrar-se facilmente no solo e nos cursos de água superficiais, caso o aterro não se encontre devidamente impermeabilizado ou localizado, e podem também existir ocorrências de libertação desses poluentes no caso de derrocada devido a cheias, ventos e precipitação intensa.

No que se refere à poluição difusa, a carga poluente é difícil de se conter num só local, ocorrendo a escalas geográficas significativas. Um exemplo concreto pode ser a descarga de matéria orgânica proveniente de atividades ligadas à criação de gado e pecuária, que quando descarregada ilegalmente nos rios, mesmo com tratamento, os poluentes persistentes vão propagar-se ao longo do curso do rio até esse desaguar no mar (Utrilla et al., 2013). Na utilização veterinária, os fármacos são excretados pelos animais diretamente para o solo chegando às águas superficiais, tornando-se muito difícil o seu controlo e tratamento (Utrilla et al., 2013). Outra fonte de poluição difusa passa pelos contaminantes orgânicos que chegam ao solo e às águas sob a forma de lamas de ETAR difundindo-se facilmente no meio. Essas lamas são usadas como corretores de solo para fins agrícolas devido à carga de nutrientes presentes no composto. Devido à alta carga de fármacos contida nesses produtos, os fármacos com alto potencial de solubilidade podem facilmente passar pelos espaços vazios do solo e contaminar os lençóis freáticos subterrâneos difundindo-se por vários metros em distância e em profundidade (Li 2014).

## 2.2. Fármacos Psiquiátricos

Os fármacos antidepressivos constituem uma subclasse dos fármacos psiquiátricos que apresentam uma grande prescrição médica relativamente aos das restantes categorias. Esse fenómeno está mais presente nos grandes centros urbanos, uma vez que o *stress* e as doenças do foro psicológico como a depressão, distúrbios

obsessivo-compulsivos, ataques de pânico, entre outros, são cada vez mais diagnosticadas (Calisto & Esteves, 2009).

Nas últimas décadas, os distúrbios neurológicos têm emergido como um dos casos mais preocupantes de saúde pública, sendo estimado que no ano de 2020, esse tipo de patologias seja o mais frequente, ultrapassando as doenças cardíacas e respiratórias (Subedi & Kannan, 2015). O seu aumento contrasta com o aumento crescente das vendas deste tipo de medicamentos, tendo sido prescritas em 2008 cerca de 30 milhões de doses em todo o mundo (Subedi & Kannan, 2015). Nos EUA, num período de 10 anos, o aumento das vendas deste tipo de fármacos subiu 78%, gerando para a indústria farmacêutica um lucro bruto de 13 mil milhões de euros (Subedi & Kannan, 2015). Na Europa, a tendência segue o mesmo trajeto, tendo-se também verificado que, na Alemanha, as quantidades de fármacos psicoativos prescritos aumentaram exponencialmente entre 2007 e 2012, nomeadamente no consumo das substâncias antidepressivas como o citalopram e a venlafaxina, as quais registaram um aumento na sua aquisição de 3,4 para 6,8 toneladas e de 6,2 para 14,7 toneladas, respetivamente, nesse mesmo período de tempo (Schlusener et al., 2014).

Atualmente a Itália é o terceiro maior mercado europeu de fármacos para tratamento psiquiátrico, registando 12,5% do total das vendas registadas na UE (Boix et al., 2015). Nos países da Europa de Leste o cenário repete-se, e na Polónia a quantidade de comprimidos de venlafaxina vendidos foi de 2020 kg durante o ano de 2012 (Giebultowicz & Jaweck, 2014). De um modo geral, este cenário apresenta proporções mais gravosas nos países com maiores dificuldades económicas e falta de coesão social, como é o caso de Portugal, Espanha e Grécia. Nestes países as doenças de foro mental ainda não ganharam a mesma importância que as doenças físicas, sendo relegadas para segundo plano, levando as pessoas a um consumo inapropriado de medicamentos psicoativos, algumas vezes sem a supervisão adequada.

De acordo com uma sondagem do Euro barómetro realizada em 2009 sobre a saúde mental, cerca de 7% dos cidadãos entrevistados eram tratados com antidepressivos regularmente, 17% tomavam antidepressivos por um período não superior a quatro semanas, 33% dos inquiridos tomavam a dose recomendada em excesso para o mesmo período de tempo, e 50% das pessoas tomava esses medicamentos sem supervisão médica durante um período de tempo indefinido (dias ou meses), sempre que tal o necessitassem (Giebultowicz & Jaweck, 2014).

Este tipo de fármacos apresenta um grande risco ambiental para os organismos aquáticos, nomeadamente a fluoxetina e a venlafaxina, já que aproximadamente 29% a 48% da quantidade ingerida é excretada pela urina num espaço de 48 horas, podendo

ser frequentemente encontrados nas águas residuais em concentrações na ordem dos ng/L (Boix et al., 2015).

## 2.3. Ocorrência dos fármacos no meio ambiente

### 2.3.1. Solo

Os fármacos mais encontrados em análises de solos em várias regiões do globo subdividem-se nas seguintes categorias (Li 2014):

- Antibióticos (Trimetropim, Sulfadiazina e Triclosan);
- Analgésicos (Ibuprofeno e Diclofenaco);
- Antiepiléticos (Carbamazepina);

A sua entrada dá-se através da irrigação de campos agrícolas e de espaços verdes de lazer (Li 2014).

### 2.3.2. Águas superficiais

A descarga dos efluentes após tratamento nas ETARs constitui a principal causa de poluição das águas superficiais por fármacos e outros micropoluentes, alguns dos quais não sendo degradados por completo, permanecem na composição das águas descarregadas para o meio hídrico (Luo et al., 2014). Contudo esses poluentes sofrem uma diluição nos rios e lagos tornando a maioria dos poluentes quase impercetíveis, numa gama de concentração muito reduzida, na ordem dos ng/L ou dos µg/l, se forem persistentes. Logo, apesar da sua presença nas águas superficiais, a sua concentração é muito inferior à observada na ETAR. Isso deve-se a uma cadeia de processos de biotransformação, fotólise, sorção, volatilização e difusão que ocorre após a descarga no meio hídrico (Li, 2014) (Luo et al., 2014). Li (2014) também mostra que as concentrações dos fármacos e micropoluentes seguem uma trajetória descendente desde as ETARs, passando pelas águas superficiais até às águas subterrâneas onde se verificam os valores mais baixos de concentração destes poluentes. Luo et al. (2014) verificou através de análises realizadas em certas zonas da China, a existência de variações na concentração destes micropoluentes nas águas ao longo do ano. Durante o tempo seco as concentrações de micropoluentes diminuem, verificando-se um padrão inverso durante o tempo húmido, podendo-se dever à promoção da biodegradação dos fármacos a temperaturas mais elevadas e à elevada diluição desses compostos durante os verões húmidos (Luo et al., 2014).

### 2.3.3. Águas subterrâneas

As águas subterrâneas são as menos suscetíveis de poderem estar contaminadas com micropoluentes, não existindo grande ênfase na investigação sobre o estado e o tipo de contaminantes nelas presentes (Luo et al., 2014). As principais fontes de contaminação passam pelos lixiviados dos aterros, interfaces entre água superficial e água subterrânea, infiltração de águas não tratadas resultantes de práticas agrícolas, fossas sépticas e sistemas de esgotos. No caso da contaminação por lixiviação de aterros e fossas sépticas, as concentrações de micropoluentes andam na ordem dos  $10^4$  ng/L e nos  $10^3$  ng/L, respetivamente (Luo et al., 2014).

## 2.4. Presença dos micropoluentes nas águas residuais

Luo et al. (2014) referem que as concentrações de micropoluentes nas ETARs apresentam variações no tempo e no espaço devido a uma série de fatores tais como: taxa de produção, práticas de comércio e vendas, interdição de produtos, novos produtos, metabolismo (taxa de excreção), consumo de água por pessoa diariamente, dimensão da ETAR, persistência dos compostos no ambiente, eficiência de eliminação e eficácia dos processos de tratamento. O grau de produção, uso e consumo de determinado produto que se comporta como micropoluente, determina a quantidade que chega às ETARs.

Relativamente a certos produtos farmacêuticos, concentrações médias anuais mais baixas podem não significar que a concentração desses seja baixa nas águas residuais brutas. Pode ocorrer um uso mais intenso desses fármacos em certas alturas do ano onde existem picos de doenças sazonais, como a gripe e alergias, que induzem a um maior consumo de fármacos sendo a sua presença nas águas residuais mais intensa nesses períodos (Luo et al., 2014).

A maioria dos micropoluentes apresenta concentrações na gama dos  $0,1 \mu\text{g/L}$  até  $10 \mu\text{g/L}$ , sendo os fármacos os compostos que apresentam os maiores níveis de concentração, como o ibuprofeno, cafeína, naproxeno e o ácido salicílico (Luo, et al., 2014).

## 2.5. Remoção dos micropoluentes nas águas residuais

As ETARs têm como principal função controlar, neutralizar e eliminar compostos orgânicos e inorgânicos considerados perigosos para o ambiente, pois alteram o equilíbrio dos ecossistemas causando danos graves à fauna e flora afetadas (Luo et al., 2014). Contudo, os micropoluentes não são facilmente eliminados pelos processos de tratamento convencionais devido à capacidade limitada da instalação e porque a maioria dos compostos farmacêuticos não conseguem ser metabolizados pelos microrganismos como fonte de carbono e podem, em certos casos, inibir a sua atividade, ou bioacumularem na cadeia alimentar, dificultando o tratamento global do efluente. Por este motivo, devem ser empregues métodos alternativos mais eficazes e específicos que consigam remover na totalidade ou em grande parte os micropoluentes presentes no efluente (Utrilla et al., 2013) (Luo et al., 2014).

O principal obstáculo para a monitorização e controlo dos níveis dos micropoluentes nas ETARs deve-se à falta de legislação que imponha valores limites de descarga para o ambiente, embora seja bem sabido o risco ambiental que esses compostos apresentam para o ambiente e para a saúde humana (Utrilla et al., 2013).

Luo et al. (2014) recolheram informação em vários estudos publicados, tendo verificado que os micropoluentes cuja remoção nas ETARs é mais investigada são as drogas não-esteroidais e anti-inflamatórias (NSAIDs) como o ibuprofeno, naproxeno e ketoprofeno que mostraram taxas de remoção moderadas a elevadas, com uma eficiência de remoção de 91,4%, 75,5% e 51,7%, respetivamente. No caso dos antibióticos, as taxas de remoção variavam entre baixas para a eritromicina (30,2%) a ligeiramente moderadas para o sulfametoxazol (64,6%). No que diz respeito às substâncias psicoativas, a cafeína é facilmente removida a uma taxa de aproximadamente 89%, enquanto as hormonas esteroides também apresentavam taxas de remoção muito satisfatórias entre os 72% a 100%.

No tratamento das águas residuais existem fatores-chave que influenciam o comportamento e a consequente remoção dos micropoluentes nas ETARs, incluindo características associadas à molécula, tais como a hidrofobicidade, biodegradabilidade e volatilidade. Há duas categorias que vale a pena mencionar que são os fatores associados aos microrganismos e às ETARs.

### 2.5.1. Fatores associados às características dos micropoluentes e sua relação com os microrganismos

Para os micropoluentes os processos de sorção dependem da hidrofobicidade do composto, onde baixos coeficientes de hidrofobicidade ( $\log K_{ow} < 2,5$ ) indicam geralmente um baixo potencial de sorção. Outro fator importante é a constante de dissociação ácida do composto ( $K_a$ ), traduzida através do valor de  $pK_a$ , que influencia a quimisorção e a adsorção eletroestática do composto.

Nos processos de lamas ativadas, o coeficiente de partição entre água e sólidos ( $K_d$ ), ou seja a distribuição do composto entre a lama (fase sólida) e a fase aquosa determina o potencial de remoção do composto por sorção. Para compostos com um  $K_d$  baixo ( $\log K_d < 2,48$ ) na ordem dos 300 L/kg, a sorção nas lamas secundárias pode ser considerada insignificante, já os poluentes com um  $K_d$  elevado ( $\log K_d > 3,2$ ) são facilmente removidos (Luo et al., 2014)

A biodegradabilidade dos micropoluentes pelos microrganismos depende da sua biodisponibilidade na primeira fase da biodegradação, onde há a captação dos micropoluentes pela célula, que leva à afinidade do composto com as enzimas das bactérias. A biodegradabilidade depende da complexidade química do composto, e dos seus grupos funcionais. De um modo geral, as substâncias mais fáceis de degradar são as que apresentam uma geometria linear com ligações curtas, compostos alifáticos insaturados e compostos com grupos funcionais doadores de elétrons. No outro lado, os compostos mais difíceis de serem biodegradados são os que apresentam cadeias longas com várias ramificações, compostos saturados ou policíclicos, e compostos com sulfatos, halogênio ou grupos funcionais captadores de elétrons (Luo et al., 2014).

### 2.5.2. Fatores associados às ETARs

Os fatores associados às ETARs que auxiliam a remoção dos micropoluentes passam pela presença de bactérias nitrificantes, o tempo de retenção hidráulico, as condições redox, e outras características da fase líquida, como o pH, alcalinidade e temperatura (Luo et al., 2014). Os micropoluentes com baixos tempos de retenção hidráulica (5 a 14 h), bem como a inexistência de condições favoráveis à redução dos compostos, e ausência de bactérias nitrificantes nos processos de tratamento, resultam em baixas taxas de biodegradação. O pH e a alcalinidade influenciam a eliminação dos micropoluentes nas águas residuais uma vez que interferem na fisiologia dos microrganismos, podendo por em causa a atividade enzimática e a solubilidade dos micropoluentes nas águas residuais. A temperatura também influencia o processo de remoção podendo afetar as condições biodegradabilidade e partição (sorção e volatilização) dos compostos (Luo et al., 2014).

## 2.6. Venlafaxina

A venlafaxina é um inibidor recaptador de serotonina e norepinefrina com uma ação terapêutica melhorada, de modo a atenuar os efeitos causados pelo seu predecessor, a fluoxetina (Best et al., 2014). O seu principal propósito é a modulação dos níveis dos neurotransmissores cerebrais, através do bloqueio dos transportadores desses neurotransmissores nos neurónios pré-sinápticos atenuando o mecanismo negativo desses transportadores (Biesi Jr et al., 2013). A fórmula de estrutura da venlafaxina é apresentada na Figura 2.1 e algumas das suas características físico-químicas são as seguintes (Papageorgiou et al., 2015):

- Fórmula química:  $C_{17}H_{27}NO_2$ ;
- Massa molar (g/mol): 277,402;
- pKa: 10,07;
- Log Kow: 3,28;
- PV (mm Hg):  $2,46^{-7}$ ;
- Log kd: 2 – 2,5;

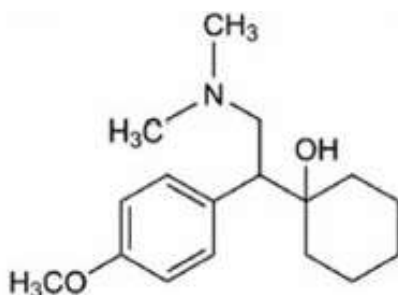


Figura 2.1: Fórmula de estrutura da Venlafaxina (Calisto & Esteves, 2009).

A venlafaxina é um dos medicamentos da classe dos antidepressivos mais vendidos a nível mundial, nomeadamente nos países desenvolvidos, sendo prescrito em caixas com 10 a 30 comprimidos, onde as suas doses individuais podem ser de 37,5 mg, 75 mg ou 150 mg (Infarmed 2016).

A venlafaxina quando excretada sofre poucas alterações na sua estrutura química. Normalmente 1 a 10% da substância ativa é excretada pela urina, 30% é excretado sob a forma do metabólito O-desmetilvenlafaxina, 6 a 19% sai sob a forma do metabólito N,O- didesmetilvenlafaxina, 1% sob o metabólito N-desmetilvenlafaxina e 2% é excretado na matéria fecal (Calisto & Esteves, 2009).

Como já foi referido anteriormente, a maioria dos fármacos não são removidos na sua totalidade nos processos de tratamento das ETARs, sendo a venlafaxina altamente

estável, tornando-se assim bastante difícil de remover. Contudo, as ETARs que apresentam sistemas de tratamento terciários têm normalmente uma eficiência superior às que possuem apenas sistemas de tratamento primário e secundário (Calisto & Esteves, 2009) (Papageorgiou et al., 2015).

Poucos estudos foram realizados acerca do impacto da venlafaxina no ambiente, saúde e nos organismos aquáticos. Em Portugal, os estudos sobre esta temática são escassos, porém há investigações a decorrer de modo a se conseguir ter uma perceção sobre as concentrações deste fármaco nas águas superficiais, bem como nos cursos de água a montante e a jusante das ETARs. Um estudo realizado por Paíga et al. (2016) teve como objetivo verificar a presença de fármacos no curso do rio Lis, na proximidade da cidade de Leiria, tendo-se realizado amostragens em vários locais nomeadamente nos cursos de água, à entrada e saída das ETARs que servem a cidade e as suas indústrias. Os resultados obtidos para a venlafaxina podem ser consultados na tabela 2.1.

**Tabela 2.1: Frequência e gama de concentrações em ng/L de venlafaxina detetadas no rio Lis e nas ETARs da cidade de Leiria (Paíga et al., 2016).**

Pontos de amostragem	Frequência (%)	Concentrações médias de venlafaxina no rio Lis e respetivas ETARs (ng/L)			
		Mínimo	Máximo	Média	
Rio Lis	21,8	ND	159	40,1	
ETAR 1	Influente	77,8	0	39,4	11,5
	Efluente	100	63,8	327	166
ETAR 2	Influente	88,9	ND	66,7	49,6
	Efluente	100	86,6	374	198

ND – não detetado

Neste estudo, observou-se que a concentração da maioria dos fármacos era maior no efluente do que no influente. Tal pode ser explicado na entrada dos fármacos para as ETARs sob a forma de conjugados que são divididos pelas enzimas durante os processos de tratamento da ETAR, sendo posteriormente convertidos na sua forma molecular inicial ou similar a essa, com maior estabilidade (Paíga et al., 2016).

Os países que estão na vanguarda da pesquisa acerca deste fármaco são a Espanha, Áustria, Noruega e Alemanha (Schlusener et al., 2014). Dos estudos efetuados nos últimos anos, foram detetadas nos Estados Unidos da América (EUA) concentrações de venlafaxina na ordem dos  $600 \pm 200$  ng/L,  $1000 \pm 400$  ng/L, e  $900 \pm 300$  ng/L, tendo-se realizado colheitas de amostras em vários pontos a jusante de uma ETAR no estado do Texas (Calisto & Esteves, 2009). Em ambiente urbano foram também realizados ensaios para determinação das concentrações da venlafaxina, a jusante de duas ETARs

que servem a cidade de Albany no estado de Nova Iorque (Subedi & Kannan, 2015). Os resultados obtidos podem ser consultados nas tabelas 2.2 e 2.3.

**Tabela 2.2: Concentrações de venlafaxina em águas residuais (ng/L) e lamas (ng/g peso seco) de duas ETARs da zona de Albany (Subedi & Kannan, 2015).**

ETAR 1				ETAR 2				Valores médios da literatura		
Influente	Efluente Primário	Efluente	Lamas (n=7)	Influente	Efluente Primário	Efluente	Lamas (n=7)	Influente	Efluente	Lamas
415	471	480	129	336	359	339	84.2	1343 <sup>1</sup>	1087 <sup>1</sup>	8.94 <sup>2</sup>

**Tabela 2.3: Resultados da remoção, fração de fármaco sorvida, carga mássica e emissão ambiental da venlafaxina de duas ETARs na cidade de Albany (Subedi & Kannan, 2015).**

Eficiência de Remoção (%)	Porcentagem Sorvida (P <sub>SPM</sub> )	Carga mássica (mg/dia por 1000 habitantes)	Emissão ambiental (mg/dia por 1000 habitantes)
0	10,8	122	255

A nível europeu também foram realizados ensaios para determinação de venlafaxina. Na Grécia foram retiradas amostras durante um ano, para avaliar a eficiência da ETAR da cidade de Volos (Papageorgiou et al., 2015) tendo-se obtidos os resultados apresentados na tabela 2.4.

**Tabela 2.4: Gamas de concentração (ng/L) e frequências de deteção (%) sazonais da venlafaxina em efluentes da ETAR da cidade de Volos (Grécia).**

Primavera		Verão		Outono		Inverno		Total	
Gama (média)	Frequência (%)	Gama (média)	Frequência (%)	Gama (média)	Frequência (%)	Gama (média)	Frequência (%)	Gama (média)	Frequência (%)
0 - 70,1 (26,8)	83,3	0-40,0 (< LOQ)	67,7	0- LOQ	33,3	0- 23,9 (< LOQ)	67,7	0-70,1 (< LOQ)	62,5
0 - 125 (40,2)	67,7	0 - 48,4 (26)	83,3	0 - 71,4 (47,2)	83,3	47,9 - 56 (53,25)	100	0 - 125 (41,7)	83,3
3,4-30,4	14,6	5,1-10,5	7,5	11,4-16,4	12,9	11,3-13,4	12,3	3,4-30,4	11,8

LOQ – Limite de quantificação

Também foram realizadas investigações para a deteção da venlafaxina e dos seus metabólitos em vários pontos do rio Reno, na Alemanha, bem como nos influentes e efluentes de ETARs ao longo das suas margens. Os resultados obtidos indicaram uma concentração de venlafaxina de  $260 \pm 6$  ng/L no influente e de  $220 \pm 22$  ng/L no efluente, com uma taxa de remoção média entre de 18% e 27%, respetivamente. Relativamente à concentração de metabólitos foram detetados para N,O-didesmetilvenlafaxina  $150 \pm 3$  ng/L no influente e  $140 \pm 14$  ng/L no efluente; para o metabólito O-desmetilvenlafaxina as concentrações encontradas foram de  $640 \pm 14$  ng/L no influente e de  $610 \pm 62$  ng/L no efluente (Schlusener, et al., 2015). Estes resultados são consistentes com análises realizadas anteriormente em 2012 no mesmo local, tendo-se obtido concentrações entre

1 Valores médios de 5 ETAR's no Canadá

2 Valor obtido em 16 ETAR's na Coreia do Sul

35 ng/L e 261 ng/L para a venlafaxina e 23 ng/L a 743 ng/L para o metabólito O-desmetilvenlafaxina, sendo as suas taxas de remoção muito reduzidas situando-se nos 2,9% e 3,1% respetivamente (Gómez & Puttmann, 2013).

A perigosidade da venlafaxina para o ambiente é manifestada nos efeitos tóxicos que apresenta para os organismos aquáticos. Verificou-se que a venlafaxina em concentrações de 0,5 µg/L pode afetar a capacidade de perceção a predadores nos peixes vairão e é tóxica para as plantas em concentrações iguais ou superiores a 0,1 µg/L (Giebultowicz & Jawecki, 2014). Esses ensaios também permitiram descobrir que a exposição prolongada dos organismos aquáticos à venlafaxina, nomeadamente alguns tipos de peixe de pequeno e médio porte, leva à diminuição da sua capacidade de atenção predatória, falta de apetite e baixa locomoção (Biesi Jr et al., 2013), e pode também diminuir a capacidade metabólica dos mesmos em situações de *stress* ambiental (Best et al., 2014).

### 3. Tratamentos usados na remoção dos micropoluentes nas ETARs

Embora os processos de tratamento mais usuais nas ETARs não assegurem uma remoção completa dos micropoluentes, devido às diferentes propriedades que esses apresentam, o uso de metodologias especializadas para remoção de micropoluentes pode reduzir o seu impacto ambiental no meio ambiente, cumprindo as metas impostas pela legislação (Utrilla et al., 2013).

#### 3.1. Coagulação/Floculação

Luo et al. (2014) analisaram estudos sobre coagulação/floculação, verificando que as percentagens de remoção dos micropoluentes variavam entre taxas imperceptíveis (0%) até 50%. Relativamente à remoção de compostos farmacêuticos, os que mostraram resultados mais promissores foram o diclofenaco (46%), o naproxeno (42%), e o ibuprofeno (23%).

#### 3.2. Adsorção em carvão ativado

Para a remoção da maioria dos micropoluentes, nomeadamente os compostos farmacêuticos, metabolitos e produtos químicos industriais, os melhores resultados foram obtidos com dosagens de carvão ativado na ordem dos 8, 23 e 43 mg/L, respetivamente, com um tempo de retenção de 48 horas (Luo et al., 2014). No uso do carvão ativado granulado (GAC) aplicado a processos de remoção dos micropoluentes à escala industrial, foram detetadas remoções consideráveis de compostos hormonais (esteroides, estrogénios esteroides) durante o tratamento terciário. Relativamente aos restantes compostos farmacêuticos, as taxas de remoção eram variadas, desde 84%-99% para o diclofenaco, mebeverina, e indometacina, até 17%-23% para a carbamazepina e propranolol (Luo, et al., 2014).

#### 3.3. Processos de Oxidação

No uso de ozono e outros processos de oxidação avançados (AOPs) a maioria dos micropoluentes testados apresentavam uma taxa de remoção igual ou superior a 79%. Com dosagens de ozono na ordem dos 5 mg/L, a maioria dos micropoluentes tinham taxas de remoção elevadas, nomeadamente fármacos como a carbamazepina, diclofenaco, indometacina, sulprido e o trimetropim, cuja remoção nas águas residuais superava os 95% (Luo et al., 2014).

No tratamento por intermédio de radiação ultravioleta (UV), combinada com a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7,8 mg/L) para a eliminação de 41 compostos farmacêuticos, conseguiu-

se aumentar a eficácia do processo quando comparado com o uso único da radiação UV. As taxas de remoção obtidas foram iguais ou superiores a 90% pela combinação destes dois elementos, conseguindo-se remover 39 dos 41 fármacos iniciais. O principal fator que levou à melhoria significativa do processo foi o aumento do tempo de retenção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Luo et al., 2014).

### 3.4. Processos de Membranas

A adsorção em membranas poliméricas permitiu taxas de remoção superiores a 80% para o ibuprofeno e estradiol e apresenta as seguintes vantagens (Luo et al., 2014):

- São capazes de reter lamas às quais muito dos compostos aderem;
- Captura dos micropoluentes nas suas superfícies;
- Elevado tempo de retenção, permitindo degradar substancialmente os micropoluentes.

## 4. Fotocatálise

Os processos de degradação fotocatalítica ou fotoquímica têm estado a ganhar muita importância na área do tratamento de águas residuais, uma vez que esses processos realizam uma mineralização completa dos poluentes em condições de pressão e temperatura ambiente (Gogate & Pandit, 2004). De acordo com estes autores, os principais desafios para a aplicação desta tecnologia nos processos de tratamento de águas residuais em grande escala são: a otimização do elemento catalisador, utilização de radiação no espectro visível, a qual é muitas vezes incompatível com as propriedades dos catalisadores usados, reatores que assegurem uma elevada eficiência fotocatalítica, pesquisa de técnicas para recuperação e imobilização de catalisadores e seletividade das reações.

A reação geral da fotocatálise pode ser dividida em cinco passos independentes (Chong et al., 2010):

- Transferência de massa dos contaminantes orgânicos em fase líquida para a superfície do catalisador;
- Adsorção dos contaminantes orgânicos nos centros ativos na superfície do catalisador;
- Reação fotocatalítica da fase adsorvida no catalisador;
- Desorção dos compostos intermédios formados na superfície do catalisador;
- Transferência de massa dos compostos intermédios da região de interface para a massa do fluido.

Essas reações fotocatalíticas envolvem condições difíceis para o desencadeamento dos processos reativos, como por exemplo, elevados estados oxidativos ou redutores, condições do meio muito ácidas ou muito alcalinas, etc. (Qu & Duan, 2013). De um modo geral, a reação só ocorre quando a separação das cargas é induzida num semicondutor com uma grande lacuna na sua banda, através da excitação das cargas por radiação numa gama de comprimento de onda tolerada pelo catalisador, gerando um par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), com a lacuna na banda de valência e o elétron na banda condutora (Pera-Titus et al., 2003).

A oxidação fotocatalítica é um processo de oxidação avançado para a remoção de contaminantes residuais de natureza orgânica com elevada persistência ambiental e microrganismos patogénicos (Qu, Alvarez, & Li, 2013). Esse processo segue uma série de reações de oxidação-redução em cadeia que ocorrem na superfície ativa dos fotocatalisadores seguindo os seguintes passos (Pera-Titus et al., 2003) (Chong et al., 2010):

- Fotoexcitação do catalisador pela radiação incidente formando os pares  $e^-/h^+$ ;
- Aprisionamento dos transportadores de carga eletrônicos;
- Aprisionamento dos transportadores de  $h^+$ ;
- Recombinação dos pares  $e^-/h^+$ ;
- Fotoexcitação dos elétrons e limpeza dos mesmos através da adsorção do  $O_2$  à superfície do catalisador;
- Oxidação dos íons  $OH^-$ ;
- Fotodegradação dos poluentes pelos íons  $OH^-$  levando à mineralização total ou parcial dos poluentes.

Na figura 4.1 é demonstrado como se processa esse mecanismo de foto-indução na superfície do catalisador, na presença de um poluente.

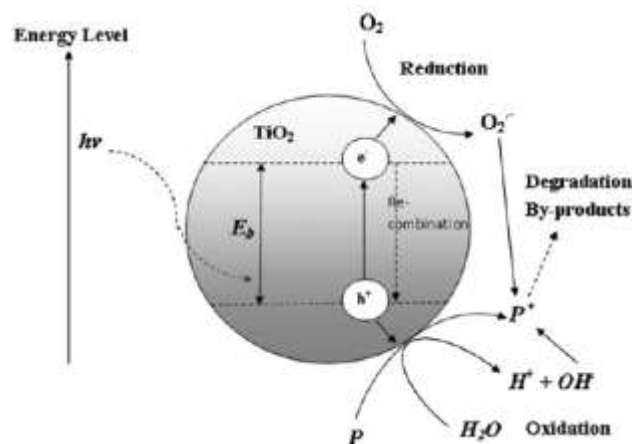


Figura 4.1: Mecanismo de formação foto-induzido do par elétron-lacuna num semicondutor de  $TiO_2$  na presença de um poluente aquático P (Chong et al., 2010).

Esse processo de oxidação avançada pode consistir num pré-tratamento para eliminação de contaminantes não biodegradáveis e de poluentes perigosos, ou também pode ser usado no tratamento de compostos orgânicos altamente persistentes devido à extensa matriz de ligações químicas dos mesmos (Qu et al., 2013).

As vantagens dos processos de oxidação fotocatalítica são: a possibilidade de trabalhar em condições operatórias à pressão e temperatura ambiente, uso de recursos energéticos renováveis (luz solar), baixo custo da maioria dos semicondutores metálicos catalíticos, pode ser aplicada a baixas concentrações de poluentes sem necessidade de usar aditivos e consegue-se uma total mineralização para a maioria dos poluentes orgânicos a remover (Gogate & Pandit, 2004). Contudo este método apresenta algumas desvantagens que são: a falta de estratégias e de modelos de reatores para processos em grande escala, velocidade de reação muito lenta, necessidade de fornecer grandes quantidades de catalisador ao reator, incrustação dos catalisadores que leva à baixa do

rendimento do processo e a dispersão não uniforme da radiação no reator (Gogate & Pandit, 2004).

Os processos fotocatalíticos podem ser desencadeados por processos diretos, através dos modelos de Langmuir-Hinshelwood ou pelo modelo de Eley-Rideal, e por processos indiretos sendo iniciados com a fotogeração dos pares ( $e^-/h^+$ ) na superfície das partículas do catalisador, através de mecanismos de fotoexcitação, onde depois o oxigênio é adsorvido na superfície do catalisador, o  $h^+$  é aprisionado pelas moléculas de água levando à formação de radicais  $OH\cdot$  e  $H\cdot$ , onde posteriormente os eletrões permitem a formação de  $H_2O_2$ . Esse por sua vez ir-se-á decompor em mais radicais  $OH\cdot$  com o oxigênio fornecido ao meio, para que esses possam degradar os poluentes em compostos intermédios até à sua completa mineralização (Pera-Titus et al., 2003) (Sikarwar & Jain, 2015).

Nos processos fotocatalíticos devem-se ter em conta os seguintes parâmetros de otimização que influenciam grandemente os resultados do processo: quantidade e tipo de catalisador, configuração do reator, comprimento de onda da radiação incidente, concentração inicial dos poluentes, temperatura, taxa de radiação, pH, arejamento e efeito das espécies iónicas (Gogate & Pandit, 2004) (Pera-Titus et al., 2003).

Relativamente ao tipo de reatores a utilizar para os processos fotocatalíticos, é comum o uso de um reator de lamas ativadas para conduzir o processo com irradiação direta ou indireta da luz UV nas paredes do reator (Gogate & Pandit, 2004) (Chong et al., 2010). Nesses reatores é imprescindível que as suas paredes sejam transparentes de modo a deixar passar a radiação incidente, e o revestimento das suas paredes com catalisadores de suporte imobilizados de modo a impedir a dispersão dos mesmos no fluido, devido ao seu tamanho se situar na ordem dos nanómetros, evitando custos desnecessários na posterior ultrafiltração dessas partículas (Gogate & Pandit, 2004) (Chong et al., 2010).

## 4.1. Tipos de Fotocatalisadores

Um fotocatalisador para ser eficaz deve apresentar três componentes básicos: uma antena para captação de energia luminosa e dois catalisadores redox para facilitar as reações químicas desejadas (Qu & Duan, 2013).

### 4.1.1. Dióxido de Titânio – TiO<sub>2</sub>

Atualmente os fotocatalisadores mais utilizados, são os óxidos metálicos como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (Gogate & Pandit, 2004) (Yang et al., 2004) (Qu et al., 2013). O TiO<sub>2</sub> tem sido bastante usado devido à sua habilidade em conseguir degradar eficazmente poluentes orgânicos na zona de radiação UV/Visível numa gama de comprimentos de onda inferiores a 387 nm (Yang et al., 2004), conseguir induzir uma série de reações de oxidação-redução na sua superfície conduzindo à completa mineralização dos poluentes, ser relativamente fiável e fácil de ativar sob a exposição à radiação UV (Chong et al., 2010). Esse catalisador é o mais utilizado para o tratamento de águas residuais, pois apresenta uma baixa toxicidade para o meio ambiente, é quimicamente estável, economicamente viável e encontra-se em abundância no meio natural (Chong et al., 2010). A sua forma comercial mais utilizada para o desenvolvimento de trabalhos de investigação é o P 25 Degussa composto por 80% anatase (forma mineral do TiO<sub>2</sub>) e 20% rútilo (Sousa, et al., 2012) (Laoufi, et al., 2013).

O principal problema no uso do TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador prende-se com o facto de só funcionar na gama de radiação ultravioleta que corresponde apenas a 3% a 5% da radiação solar, levando à limitação das suas propriedades catalíticas e a um rendimento bastante baixo dos processos de fotocatalização (Yang et al., 2004) (Park et al., 2012).

De modo a contornar esse problema, têm sido realizados trabalhos de investigação que sugerem o acoplamento do TiO<sub>2</sub> com um material semiconductor com lacunas de banda mais curtas como o Sulfureto de Cádmio (CdS), alargando assim a absorção da radiação para a região do espectro visível (Lv, et al., 2012).

Há também o uso de certos elementos não metálicos como o azoto, carbono, flúor, enxofre, entre outros que podem melhorar a atividade dos fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub>. Porém ainda se trata de uma investigação muito recente, necessitando de ser mais aprofundada de modo a se conseguir aumentar substancialmente a eficiência dos processos de fotoxidação nos processos de tratamentos das águas residuais (Chong et al., 2010).

#### 4.1.2. Polioxometalatos

Outros fotocatalisadores bastante estudados são os polioxometalatos (POM) que se inserem numa vasta classe de aglomerados moleculares de óxidos metálicos, normalmente formados por reações de oligo-condensação a partir de pequenos precursores à base de oxometalatos na presença de determinados aniões como o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), ou o anião silicato ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ) (Streb 2012), capazes de trabalhar em condições homogêneas e heterogêneas (Yang et al., 2004) (Dolbecq et al., 2012). Estes apresentam um baixo impacto ambiental, são mais economicamente acessíveis que certos óxidos metálicos e exibem um comportamento similar a um fotocatalisador semiconductor (Yang et al., 2004). As subclasses de POM mais utilizadas são formadas por um grupo de 5 e 6 oxoaniões com principal destaque para vanadatos, molibdatos e tungstatos, podendo apresentar várias geometrias que variam de acordo com os átomos de oxigénio presentes na sua estrutura: tetraédrica, com 4 átomos de  $\text{O}_2$ , piramidal, com 5 átomos de  $\text{O}_2$  e octaédrica, com 6 átomos de  $\text{O}_2$  (Streb 2012).

Os POM apresentam várias propriedades que permitem tornar os seus processos fotocatalíticos mais eficientes do que a maioria dos elementos semicondutores metálicos, tais como: ativação sob incidência de radiação visível, geração de uma fotoredução multieletrónica, seguida por uma troca reversível com um substrato e heterogeneização sem perderem as suas propriedades iniciais (Dolbecq et al., 2012). De forma geral, o processo reativo inicia-se com a irradiação dos POM na transferência do oxigénio para as bandas condutoras dos semicondutores metálicos, realizado na presença de um dador de eletrões, resultando na formação de um POM apresentado na sua forma redutora acompanhado ao mesmo tempo pela oxidação do elemento dador devido à perda dos seus eletrões. Posteriormente o POM redutor irá reagir com o oxigénio transferindo-lhe os seus eletrões o qual levará à formação do radical dioxigénio ( $\text{O}_2^{\cdot}$ ). Esse radical vai depois reagir com o ião  $\text{H}^+$  formando o radical hidroperóxido ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ) em meio ácido que irá oxidar e mineralizar os poluentes (Dolbecq, Mialane, Keita, & Nadjo, 2012). Na reação do POM redutor com o  $\text{O}_2^{\cdot}$ , dá-se uma reoxidação do POM que irá permitir a reutilização do POM num novo processo de degradação fotocatalítica (Dolbecq et al., 2012).

Além da sua fácil fotoexcitação na presença de radiação ultravioleta ou visível, os POM apresentam as seguintes vantagens como fotocatalisadores homogêneos (Streb 2012):

- Forte absorção de luz com coeficientes elevados de absorção molecular;
- Compostos altamente ativo-redutores podendo ser submetidos a reações fotoredutores induzidas por uma fonte luminosa;
- Preservação da sua integridade estrutural durante o processo fotoredutor, permitindo transferência reversível das reações com elétrons, possibilitando a aplicação do POM como uma espécie catalítica;
- O elevado número de centros metálicos presentes, permite aos POM serem submetidos a múltiplos processos redutores eletrônicos, sendo ideais para o desenvolvimento de processo fotoredutores mais complexos;
- Possibilidade de reoxidação das espécies reduzidas, através do uso de oxigênio molecular ou de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), mantendo a integridade do sistema, mesmo em condições extremas.

No que diz respeito ao processo da oxidação do substrato, neste caso dos poluentes, a principal questão que se põe quando se usam os POM como fotocatalisadores é qual será o mecanismo e o tipo de radical que induzem a oxidação do substrato (Dolbecq et al., 2012) (Streb 2012). Atualmente existem dois mecanismos aceitos na literatura científica: na presença de água as moléculas são pré-associadas com o grupo POM-Substrato por ligações de hidrogênio, onde após a fotoexcitação desse grupo, a pré-associação permite a fácil formação do radical hidroxilo  $OH\cdot$ ; na ausência de moléculas de água, o substrato pré-associa-se com o grupo POM, e sob a fotoexcitação ocorre a libertação dos átomos de hidrogênio do substrato, eliminando a necessidade de radical hidroxilo intermediário (Streb 2012).

## 4.2. Nanofotocatalisadores

Os nanofotocatalisadores envolvem o uso de nanopartículas nos fotocatalisadores, sendo os materiais à base de carbono, nomeadamente o grafeno, um dos mais utilizados nesses processos.

Os materiais nanoestruturados têm recentemente atraído uma atenção considerável no estudo dos fotocatalisadores, devido às suas propriedades físicas e químicas ímpares. Essas diversas nanoestruturas como as nanopartículas, nanoesferas porosas, nanotubos, nanofios, entre outras estruturas de grande complexidade, vão demonstrando propriedades extraordinárias que podem grandemente enriquecer a

seleção de materiais, abrindo um novo caminho para a concepção e construção de um sistema fotocatalítico eficiente (Qu & Duan, 2013).

As nanopartículas são partículas com tamanho na gama de 1 nm a 100 nm, com uma elevada área superficial por unidade de volume e capazes de gerar uma grande proporção de átomos na sua superfície e nas camadas de superfície dos fotocatalisadores. Apresentam um conjunto interessante de propriedades óticas, desde a absorção e emissão em comprimentos de onda inacessíveis à maioria dos fotocatalisadores em estados isolados, onde a absorção e emissão da radiação é controlada pelo tamanho das partículas, à funcionalidade da superfície das mesmas (Nagarajan 2008).

O catalisador de  $\text{TiO}_2$  em dimensões nanométricas sofre uma recombinação da sua superfície por causa do aumento substancial da sua área superficial, levando a um melhoramento das suas propriedades físicas e químicas. Contudo, essa redução de dimensão pode levar à diminuição da sua atividade fotocatalítica, tornando difícil a sua recuperação quando se encontra em difusão num meio aquoso (Park et al., 2012).

Uma solução para esse problema passa pelo uso de nanotubos de carbono incorporados com nanocristais de  $\text{TiO}_2$  na sua matriz. Os nanotubos de carbono têm de longe uma eficiência mais acentuada na sua atividade fotocatalítica, pois conseguem criar caminhos mais curtos para o transporte dos eletrões e uma maior difusão nas paredes dos nanotubos, assegurando uma maior rapidez de transferência de massa dos reagentes para a superfície dos nanotubos. Os nanotubos também impedem a recombinação das cargas eletrónicas nos processos de transferência de eletrões, quando é usada a associação dos catalisadores  $\text{CdS-TiO}_2$  nos processos fotocatalíticos, aumentando o rendimento do processo (Tu et al., 2013).

### 4.3. Nanofotocatalisadores à base de grafeno

O grafeno é um substrato de suporte bidimensional que tem sido usado com sucesso, quando acoplado a vários semicondutores metálicos e a espécies fotocatalíticas (Tu et al., 2013) (Yang & Xu, 2013). A sua boa condutividade, mobilidade eletrónica, estabilidade química superior e razão de maior área superficial por unidade de volume, permitem ao grafeno atuar como um excelente material transportador e aceitador de eletrões (Yang et al., 2004).

Desde que o grafeno foi obtido a partir de processos de clivagem mecânica, foram descobertas outras propriedades importantes desse material tais como: estrutura altamente flexível, elevada transparência (grau de transmissividade ótica de 97,7%) e elevada condutividade térmica (5000 W/m K), fazendo do grafeno um material alvo de estudo na ciência dos materiais (Tu et al., 2013).

De acordo com Yang et. al (2013), as suas principais aplicações no âmbito de investigação são as seguintes:

- Separação fotocatalítica da água;
- Degradação e oxidação de contaminantes orgânicos;
- Conversão de CO<sub>2</sub> para ser usado como combustível renovável;
- Eliminação de bactérias e metais pesados de águas superficiais e residuais.

A forma híbrida do grafeno permite auxiliar na resolução do problema de captação da radiação do espectro visível no TiO<sub>2</sub>, uma vez que o grafeno é um excelente captador de elétrons; impede a recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> aumentando o rendimento do processo fotocatalítico; a sua associação a semicondutores metálicos aumenta a taxa de absorção de luz bem como a extensão da sua gama de absorção na região do espectro visível, e a elevada área superficial leva ao aumento da área superficial dos nanocompostos, providenciando um maior número de centros ativos e aumentando a capacidade de adsorção de reagentes (Yang & Xu, 2013).

Nos processos de fotocatalise com o grafeno a servir de material de suporte, ocorrem os seguintes benefícios (Yang & Xu, 2013):

- A folga de banda dos semicondutores permitirá a absorção da luz incidente da região do espectro visível para gerar pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>;
- Os pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> separar-se-ão mais facilmente um do outro, e vai existir uma minimização da recombinação dos mesmos;
- Os fotocatalisadores fornecerão uma quantidade e qualidade adequada de radiação aos centros ativos, disponibilizando maiores centros ativos de adsorção e de reação fotocatalítica;
- O fundo de banda de condução apresenta um potencial negativo superior ao valor do potencial de redução na base da banda de condução e, no topo da banda de valência, apresenta um potencial mais positivo que o potencial de oxidação, tornando as reações termodinamicamente favoráveis.

Num estudo realizado por Wang et al. (2014), no qual se testou a introdução de nanocristais de grafeno num catalisador semimetálico de CuS, verificou-se um aumento significativo das propriedades fotocatalíticas nas amostras analisadas, incluindo a sua morfologia e natureza ótica, quando comparadas com as amostras onde esse fotocatalisador se encontrava num estado isolado. A atividade fotocatalítica das partículas sugeriu que a associação dos nanocompostos de grafeno com o CuS, mostrou uma forte habilidade de fotoabsorção da radiação incidente e uma maior degradação fotocatalítica

dos poluentes corados, tornando o uso desse nanomaterial bastante promissor para ser aplicado no tratamento de água residuais altamente poluídas (Wang, et al., 2014).

#### 4.4. Estudos recentes sobre a degradação de fármacos

No âmbito do estudo sobre a ação dos fotocatalisadores no processo da degradação dos compostos farmacêuticos em águas residuais, têm surgido recentemente vários estudos onde foram testadas diversas metodologias, bem como a análise de fatores internos e externos ao processo e influência das propriedades dos compostos em estudo.

Em reações de hidrólise e adsorção com catalisadores, alguns fármacos não são degradados, logo não há um desencadear significativo de redução da sua massa à concentração a que é testado (Sousa et al., 2012). Essas fracas reações geram uma adsorção insuficiente do poluente aos centros ativos, minimizando a importância dos efeitos da hidrólise no processo, levando à conclusão que a reação de degradação do composto só se verifica por intermédio de processos fotocatalíticos (Sousa et al., 2012). Tal resultado pode dever-se à estrutura molecular do fármaco impedir o desencadeamento das reações de hidrólise, contudo outras concentrações do fármaco em estudo devem ser testadas para atestar a veracidade dessas conclusões.

A eficiência da degradação dos poluentes depende grandemente de uma série de fatores nomeadamente pH (Sikarwar & Jain, 2015) (Farzadkia et al., 2015) (Laoufi et al., 2013), concentração inicial de fármaco (Sikarwar & Jain, 2015) (Farzadkia et al., 2015), temperatura (Sikarwar & Jain, 2015) e tempo de reação (Sikarwar & Jain, 2015). Relativamente à influência do pH, como a reação normalmente ocorre na superfície do catalisador por processos de adsorção aos centros ativos, a eficiência do processo torna-se dependente do pH (Sikarwar & Jain, 2015). Sikarwar et al. (2015) conduziram estudos onde se verificou que as maiores taxas de degradação de um agente anti-inflamatório se situavam na gama de valores de pH entre 7 e 14, em que quanto mais alcalino fosse o pH da solução, maiores seriam as taxas de degradação observadas. Um caso contrário é demonstrado por Laoufi et al. (2013), onde para um antibiótico de uso veterinário, as taxas de degradação variaram entre 74,4% e 97,6% para valores de pH ácido.

No caso da temperatura, Sikarwar et al. (2015) constataram que a eficiência da degradação dos compostos farmacêuticos é diretamente proporcional ao aumento da temperatura tendo essa sido testada num intervalo de temperatura entre 20°C e 40°C.

Relativamente à concentração inicial de fármaco (Sikarwar & Jain, 2015) (Laoufi et al., 2013) verificou-se em certos casos, que o aumento da concentração inicial leva à diminuição da eficiência do processo. Esse fenómeno é explicado pelo aumento da sua concentração nos centros ativos causar uma diminuição dos pares  $e^-/h^+$  (Sikarwar & Jain,

2015) (Farzadkia et al., 2015), ou parte dos fótons libertados pela radiação luminosa serem interceptados pelas moléculas do fármaco antes de conseguirem chegar à superfície do catalisador, limitando a quantidade da mesma que poderia chegar aos centros ativos diminuindo assim a eficiência do processo (Laoufi, et al., 2013) (Farzadkia et al., 2015).

Outros fatores como o tempo de irradiação podem também beneficiar o processo uma vez que, se o processo reativo só se desenvolver com a ação da radiação, as taxas de degradação serão tanto maiores quanto maior for tempo de exposição à radiação incidente (Sousa et al., 2012) (Sikarwar & Jain, 2015). Esse tempo pode ser superior a mais de 7 horas (Laoufi et al., 2013), dependendo do volume de efluente a tratar, tipo de fármaco a degradar, concentração inicial do catalisador, etc. Porém em vários trabalhos realizados, o período ótimo de irradiação para a degradação completa do fármaco situa-se entre os 30 e 90 minutos (Sun et al., 2014) (Gholamvande et al., 2012) (Sousa et al., 2012).

A cinética da reação é totalmente dependente dos fatores anteriormente mencionados, uma vez que o processo de fotodegradação pode ser tanto mais rápido ou mais lento dependendo das condições iniciais que a amostra apresenta, devendo-se realizar vários ensaios até se conseguir encontrar os valores ideais, que permitam a conjugação de todos esses fatores, para a cinética de reação do processo ser a mais rápida possível.

Na tabela 4.1 estão representados alguns estudos realizados recentemente onde são evidenciados o sistema, tipo e concentração de catalisador, tipo e concentração de fármaco, tempo de ensaio e eficiência de remoção do processo.

Tabela 4.1 Comparação de estudos de degradação de fármacos por hidrólise e degradação fotocatalítica.

Sistema	Tipo de Catalisador	Concentração de Catalisador	Concentração de fármaco	Tipo de fármaco	Tempo (min)	Remoção (%)	Referência
Hidrólise	-	-	200 µg/L	Lorazepam (Lorenin) Ansiolítico	120	0	(Sousa et al., 2012)
Hidrólise	TiO <sub>2</sub> (P 25 Degussa, 80% anatase e 20% rútilo)	200 mg/L	200 µg/L		120	0	
UV (500nm)		200 mg/L	200 µg/L		8	≈98	
UV (280-330nm)		200 mg/L	200 µg/L		20	≈100	
UV	TiO <sub>2</sub> - Nanopartículas	0,5 mg/L	40 mg/L	Esomeprazol - Antiácido	150	60 em COD (mg/l)	(Bhuva & Bhatti, 2015)
UV	TiO <sub>2</sub> - Nanopartículas	0,5 mg/L	40 mg/L	Azitromicina - Antibiótico	150	67 em COD (mg/l)	
UV	TiO <sub>2</sub> - grafeno	0,5 g/L	100 mg/L	Famotidina – Recetor de H <sub>2</sub> com ação histamínica	45	90	(Gholamvande et al., 2012)
UV (254 nm)	NTD <sup>1</sup>	0,5 g/L	400 µg/L	Naproxeno – Anti-Inflamatório	30	97,42 - 100	(Sun et al., 2014)
UV (254 nm)	NTD	0,5 g/L	400 µg/L	Diclofenaco – Anti Inflamatório	30	≈100	
Hidrólise	TiSiO <sub>4</sub>	0,12 g/L	0,045 mg/mL	Balsazide – Anti inflamatório	15	9,47	(Sikarwar & Jain, 2015)
UV (254 nm)	-	-	0,045 mg/mL		15	10,8	
UV (254 nm)	TiSiO <sub>4</sub>	0,12 g/L	0,045 mg/mL		15	69,8	
UV	TiO <sub>2</sub> (P 25 Degussa, 80% anatase e 20% rútilo)	ND	ND	Tilosina – Antibiótico veterinário	400	96	(Laoufi et al., 2013)
UV	TiO <sub>2</sub>	0,5 g/L	40- 120 mg/L	Metronidazol – Anti-infecioso	180	97,61	(Farzadkia et al., 2015)

<sup>1</sup>Nanocatalisador de TiO<sub>2</sub> e diatomite.

## 4.5. Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos servem para averiguar a rapidez com que um dado processo/transformação ocorre, como por exemplo a adsorção das moléculas dos poluentes aos centros ativos de um catalisador, sendo estes uma ferramenta com elevado potencial para o tratamento e purificação de água (Simonin 2016).

O processo de remoção/degradação via adsorção pode ser mais rápido ou mais lento dependendo do tipo de fármaco, tempo de irradiação, pH, temperatura, concentração de catalisador e as interações entre o soluto e o material adsorvente. Logo, o estudo dos modelos cinéticos que melhor se ajustam aos dados experimentais obtidos são cruciais para se conseguir proceder a uma análise crítica dos resultados, de modo a tomar uma decisão fundamentada sobre a melhor abordagem dos parâmetros que influenciam a reação para os ensaios seguintes.

Neste trabalho, os modelos cinéticos a ensaiar serão os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) descreve

a sorção num sistema líquido/sólido, baseando-se na capacidade do sólido. Este modelo considera que o soluto (molécula ou íão) é fixado num sítio de adsorção e que a cobertura inicial da superfície do adsorvente é nula. A modelação que traduz a cinética de pseudo-primeira ordem é a que está descrita nas equações 4.1 e 4.2 (Tseng et al., 2013) (Simonin 2016) onde,  $K_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g) e  $q_t$  representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante  $t$  (mg/g).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 * (q_e - q_t) \quad \text{(Equação 4-1)}$$

$$q_t = q_e * [1 - \exp(-K_1 * t)] \quad \text{(Equação 4-2)}$$

Para determinar o valor dos parâmetros do modelo PPO, o cálculo é realizado para um valor de  $q_e$  conhecido e após linearização através do método dos mínimos quadrados. Vários cálculos iterativos são feitos de modo a conseguir obter o valor de  $k_1$  conseguindo-se o valor da cinética mais aproximado ao processo experimental.

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) é representado pela equação 4.3 (Tseng et al., 2013) que traduz o processo de adsorção na sua forma não linear o qual, de acordo com a literatura, é mais adequada para os processos de adsorção que envolvem pontos experimentais. Os parâmetros envolvidos são semelhantes aos da equação de pseudo-primeira ordem à exceção de  $K_2$  que representa a constante de velocidade para o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo o método de determinação idêntico ao de  $K_1$ .

$$q_t = \frac{q_e^2 * K_2 * t}{1 + q_e * K_2 * t} \quad \text{(Equação 4-3)}$$

A análise da equação PSO é igual à equação PPO linear, contudo neste modelo o ajuste linear tende a dar valores de mínimos quadrados maiores quando comparado com outros modelos cinéticos como o modelo PPO o qual, é mais utilizado para trabalhos de investigação que envolvem fenómenos de adsorção pura uma vez que, apresenta uma melhor adaptabilidade aos pontos experimentais (Tseng et al., 2013).

## 5. Parte experimental

### 5.1. Reagentes

No decurso do trabalho experimental foram utilizados os seguintes reagentes e soluções: HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M, Ácido Fórmico a 0,1%, acetonitrilo e cloridrato de venlafaxina.

### 5.2. Materiais e catalisadores

Nos ensaios de degradação do fármaco foram estudados os seguintes materiais e catalisadores: grafeno, os POMs na forma de sais de tetrabutylamónio (TBA) dos fosfomolibdatos  $\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{PMo}_{11}\text{V}$  e  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ , bem como os nanocompósitos híbridos correspondentes obtidos por imobilização dos POMs em flocos de grafeno (GF).

### 5.3. Equipamento

As pesagens foram realizadas numa balança analítica Mettler-Toledo New Classic MS. No acerto do pH das soluções utilizou-se um medidor de pH Crison 2002. Os eluentes usados na cromatografia líquida foram filtrados através de filtros de membrana de nylon de 0,22  $\mu\text{m}$  (Supelco) usando uma bomba de vácuo Dinko D-95. A água ultrapura (18,2  $\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ ) foi produzida num sistema de purificação Simplicity 185 (Millipore).

Os ensaios de remoção/degradação do fármaco foram efetuados numa placa de multi-agitação (Velp Scientific).

Na preparação das soluções padrão e de trabalho de venlafaxina foram utilizadas pipetas automáticas com as seguintes gamas de volumes: 2  $\mu\text{l}$  – 20  $\mu\text{l}$ ; 10  $\mu\text{l}$  – 100  $\mu\text{l}$  e 100  $\mu\text{l}$  – 1000  $\mu\text{l}$  (Eppendorf Research Plus).

As amostras de solução de venlafaxina retiradas ao longo do tempo foram guardadas em frascos de vidro âmbar (Supelco) com tampas de rosca (Specanalítica).

### 5.4. Cromatografia líquida

A análise cromatográfica foi efetuada num HPLC Prominence Shimadzu LC (Shimadzu Corporation) equipado com uma bomba LC 20AB, um degasificador DGU-20A5, um injetor automático SIL 20A, um forno para coluna CTO-20AC, um controlador do sistema CBM-20A e um detetor de fluorescência RF-10A<sub>XL</sub>. O *software* LCsolution (Shimadzu Corporation) foi utilizado para controlar o sistema cromatográfico e adquirir e tratar os dados.

A separação foi realizada numa coluna Luna C18 (4,6 × 150 mm, tamanho de partícula 5 µm) (Phenomenex) a uma temperatura configurada para 35°C. A fase móvel utilizada consistiu em duas soluções: uma solução de ácido fórmico 0,1% preparada com água ultrapura (eluente A) e uma solução de acetonitrilo (eluente B) a um caudal de 1 mL/min. O volume de amostra injetado foi de 20 µL, com realização de duplicados, tendo o amostrador automático operado a uma temperatura de 4°C. O tempo de corrida foi de aproximadamente 14 minutos. A deteção do composto em estudo realizou-se a comprimento de onda de excitação de 274 nm (zona Ultravioleta) e de emissão a 610 nm (zona Visível) sendo depois lido pelo software sob a forma de pico cromatográfico.

### 5.5. Construção da curva de calibração

Para o traçado da curva de calibração foram preparadas oito soluções padrão com uma concentração de venlafaxina na gama de µg/L com os seguintes valores: 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000, com um volume final de 1 mL. As soluções foram preparadas a partir da diluição de volumes apropriados de duas soluções padrão de venlafaxina com concentrações de 2 mg/L e 20 mg/L com água ultrapura.

### 5.6. Estudo da adsorção da venlafaxina no grafeno

Foram preparadas três soluções de venlafaxina com um volume de 200 mL e concentração de fármaco de 2 mg/L, a partir de uma solução de cloridrato de venlafaxina com uma concentração de 600 mg/L. As soluções foram transferidas para matrizes com capacidade de 250 mL, sendo adicionado a cada solução uma massa de grafeno distinta, com valores aproximados de 2,5 mg, 6 mg e 10 mg. O pH de todas as soluções foi ajustado para 6. Posteriormente, os matrizes foram colocados numa placa de multi-agitação, com um agitador magnético em cada um dos matrizes, operando numa gama de rotações entre 600 rpm e 800 rpm. Os ensaios decorreram durante 150 minutos, tendo-se retirado amostras a cada minuto até aos 10 minutos, a cada 10 minutos até aos 60 minutos e, posteriormente, com um intervalo de 30 minutos até ao tempo final.

## 5.7. Estudo da influência do pH

Os ensaios sobre o efeito do pH no processo de remoção/degradação da venlafaxina em presença dos materiais em estudo foi efetuado de forma semelhante à descrita no ponto anterior. O pH em cada uma das soluções foi estabelecido nos valores 3, 6 e 12. O intervalo de tempo considerado manteve-se nos 150 minutos. Os tempos de recolha das amostras mantiveram-se os mesmos do ponto anterior.

## 5.8. Estudo da remoção da venlafaxina em presença dos POMs e dos seus compósitos com flocos de grafeno

Após se verificar qual o pH que melhor favoreceu o processo, foram testadas as variações de massa de POM isolado e de POM combinado com grafeno na solução de fármaco com um valor de pH pré-definido. As massas de catalisador testado foram de aproximadamente 7 mg, 14 mg e 28 mg para cada espécie. As amostras de solução foram recolhidas de 10 em 10 minutos até aos 60 minutos e, posteriormente, foram retiradas amostras a cada 30 minutos até aos 150 minutos. Nos ensaios realizados a pH 6, devido a constrangimentos relacionados com a análise das soluções por HPLC, foram somente retiradas amostras nos tempos 0, 30, 90 e 150 minutos.



## 6. Resultados e Discussão

### 6.1. Análise da venlafaxina por HPLC - fluorescência

A avaliação da concentração de venlafaxina ao longo dos ensaios de remoção/degradação foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por fluorescência, tendo sido construídas curvas de calibração na gama 50 – 2000 µg/L. Uma das curvas representativas é apresentada no Anexo I (Figura I.1), assim como os respectivos parâmetros estatísticos.

A curva de calibração apresentou boa linearidade na gama de concentrações estudada ( $R^2 = 0,9997$ ), sendo usada como modelo para determinar os valores das concentrações das amostras analisadas. A validade da curva de calibração era sempre verificada no dia da análise das amostras, através da injeção de padrões de controlo de concentração 50, 250, 750 e 2000 µg/L.

### 6.2. Estudo da adsorção da venlafaxina no grafeno

De modo a estudar as propriedades de adsorção do grafeno e o efeito da massa desse material, foram preparadas três soluções com os valores de massa descritos no capítulo 5, e com valor de pH 6, à temperatura de 20 °C. As massas usadas foram bastante pequenas (2,5; 6 e 10 mg), dado que a quantidade de material disponível era muito limitada. Os resultados das capacidades de adsorção do grafeno e eficiência de remoção da venlafaxina para um tempo de 150 minutos são apresentados no gráfico da figura 6.1.

Para uma concentração inicial de cerca de 2000 µg/L, a remoção da venlafaxina aumentou com a massa de grafeno adicionada. A remoção máxima observada foi na ordem de 60%, para uma massa de grafeno de 10 mg.

A figura 6.2 mostra o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos dados experimentais de massa de venlafaxina adsorvida na massa de grafeno testada.

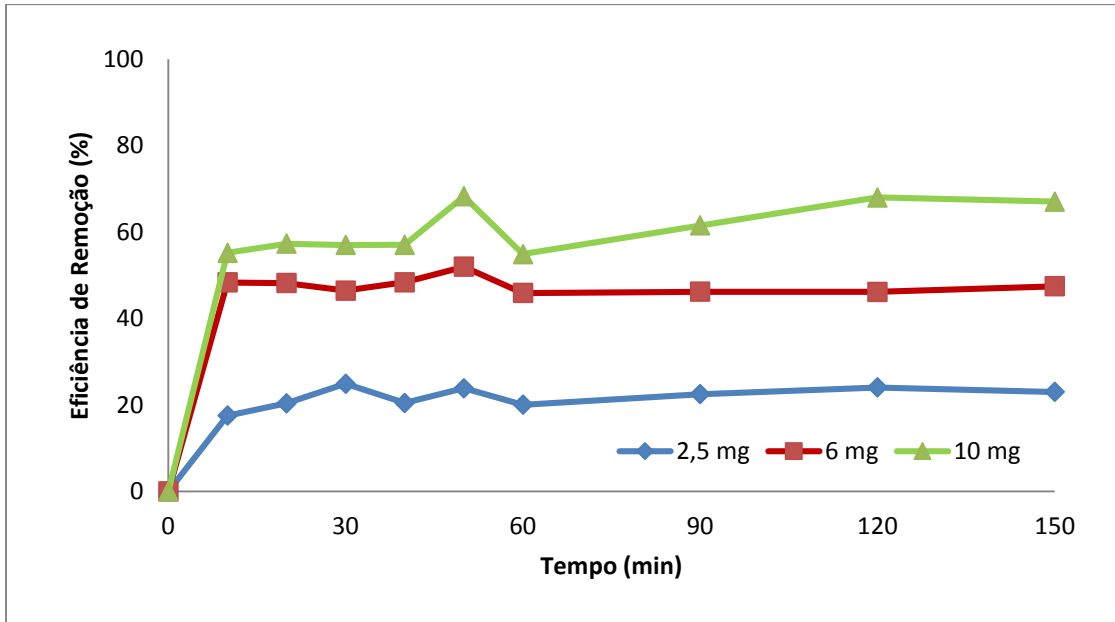


Figura 6.1: Percentagem de remoção da venlafaxina com uma concentração inicial de 2 mg/L para diferentes massas de grafeno.

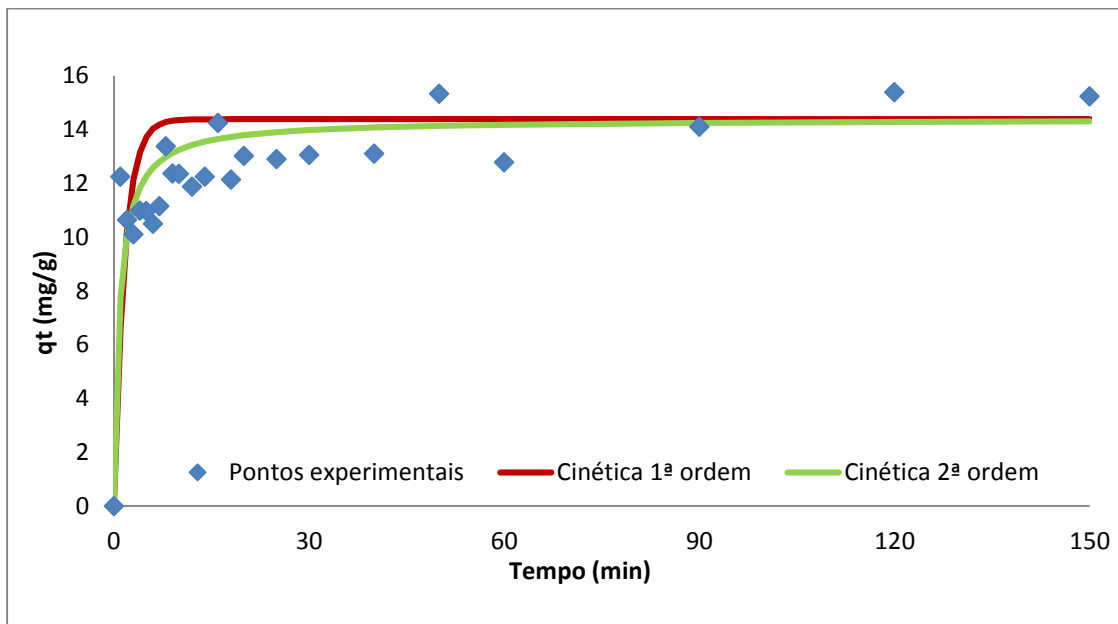


Figura 6.2: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de grafeno = 2,6 mg, pH = 6 e T = 20 °C.

Pela análise do gráfico da Figura 6.2 observa-se que os dados experimentais apresentam alguma dispersão, principalmente para tempos inferiores a 30 minutos, parecendo contudo o modelo cinético de pseudo 2ª ordem apresentar um melhor ajuste.

Verificou-se que a adsorção é muito rápida nos instantes iniciais, existindo logo uma remoção significativa do fármaco, mantendo-se relativamente estável a partir dos 60 minutos, indicando que a adsorção atingiu as condições de equilíbrio.

A tabela 6.1 mostra os parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo 2ª ordem relativamente às massas de grafeno testadas.

**Tabela 6.1: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos às massas de grafeno testadas.**

Massa de grafeno (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2,6	32,46	0,013	0,929
6,1	32,41	0,128	0,996
10,12	14,38	0,081	0,922

Os dados da tabela 6.1 indicam que há uma diminuição do valor de q<sub>e</sub> (mg/g), em especial do segundo para o terceiro valor de massa, uma vez que o aumento da massa de grafeno gera uma maior quantidade de centros ativos disponíveis na sua área superficial para adsorver a venlafaxina, diminuindo assim a proporção de fármaco adsorvida por unidade de massa de grafeno. O valor da constante cinética foi mais elevado para o ensaio em presença de 6,1 mg de grafeno, para o qual o coeficiente de correlação do modelo também foi o mais elevado.

### 6.3. Estudo da influência do pH na remoção de venlafaxina em presença dos POMs

Foram realizados ensaios com TBA PMo<sub>12</sub>, tendo sido usada uma massa de 7 mg do mesmo em cada matraz, sendo testada a eficiência de remoção da venlafaxina, em função do pH. Os valores de pH avaliados foram de 3, 6 e 12.

Na figura 6.3 mostra-se a eficiência de remoção (%), em função dos valores de pH testados para uma massa de catalisador constante.

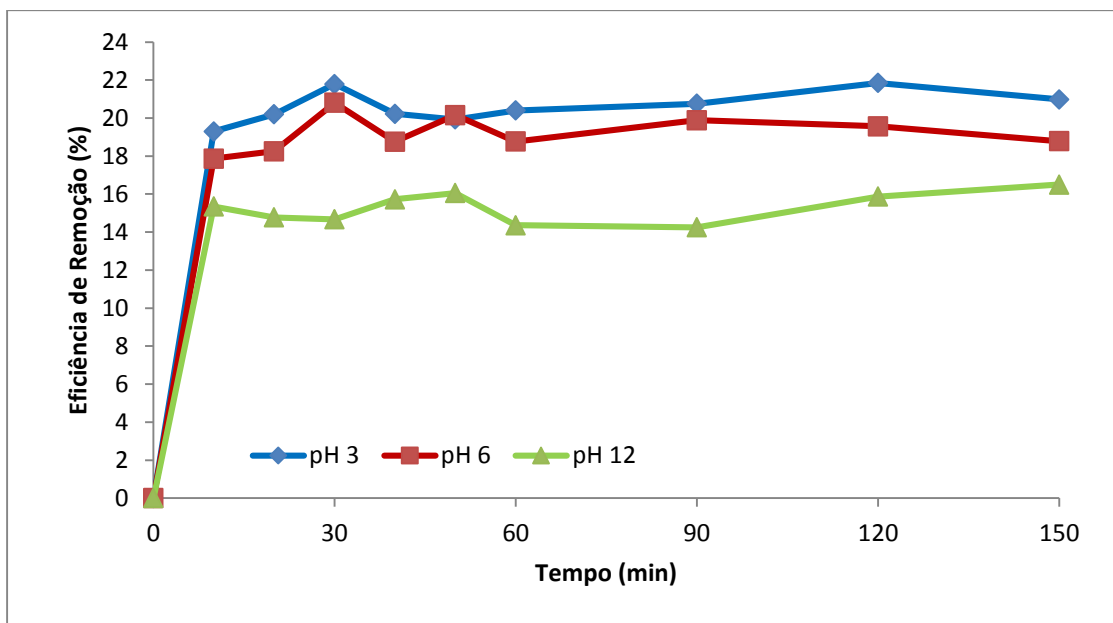


Figura 6.3: Eficiência de remoção da venlafaxina em função dos valores de pH testados para uma massa de TBA- $PM_{0.12} \approx 7$  mg.

A venlafaxina apresentou uma maior eficiência de remoção a pH 3, mas próxima dos valores registrados a pH 6 (Figura 6.3). As percentagens de remoção médias foram de 20,3%, 18,1% e 14,9% para os ensaios realizados a pH 3, 6 e 12, respetivamente.

As figuras 6.4 a 6.6 evidenciam o comportamento dos dados experimentais e o seu ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem para cada um dos valores de pH testados.

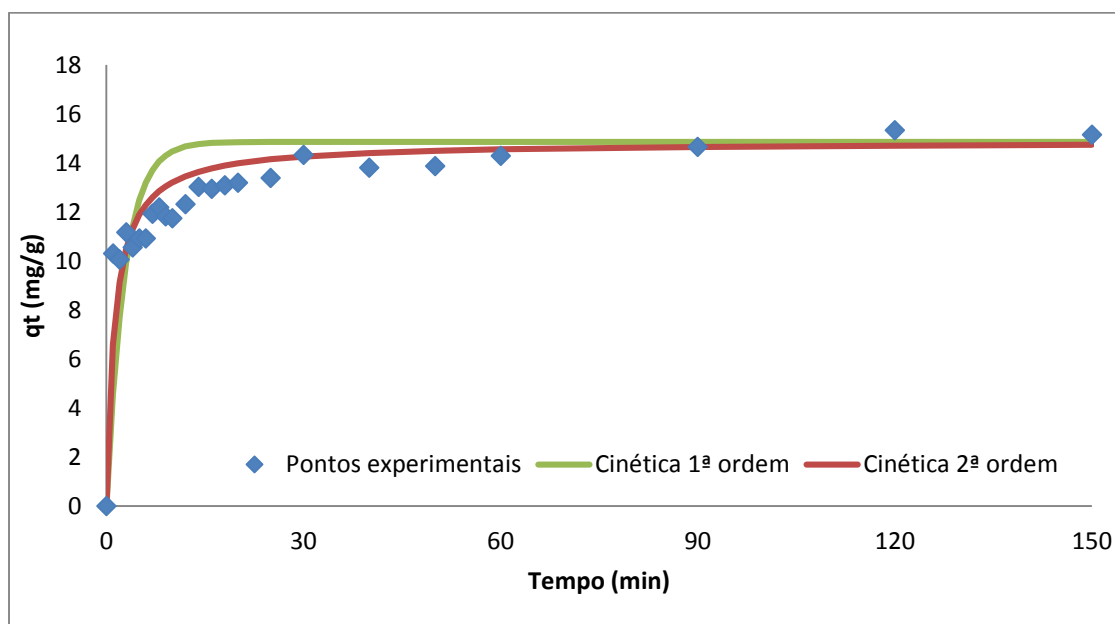


Figura 6.4: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para pH 3, com uma massa de TBA- $PM_{0.12} = 6,97$  mg e  $T=20$  °C.

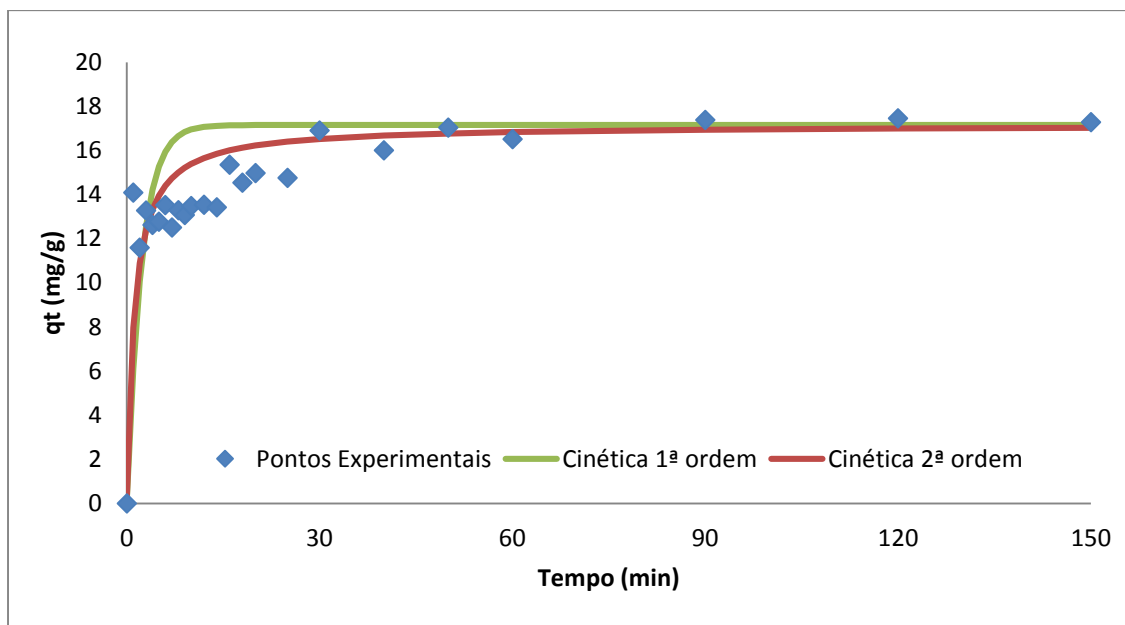


Figura 6.5: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para pH 6, com uma massa de TBA-PMO<sub>12</sub>=6,97 mg e T=20 °C.

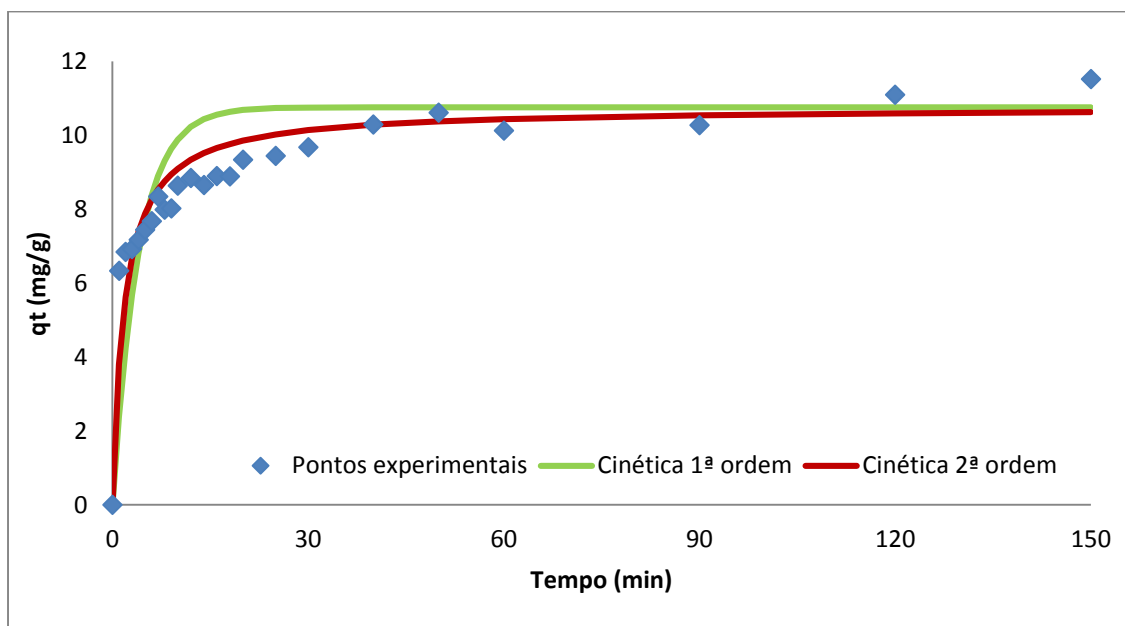


Figura 6.6: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para pH 12, com uma massa de TBA-PMO<sub>12</sub>=7,01 mg e T=20 °C.

Através da observação das Figuras 6.4 a 6.6 conclui-se que os dados experimentais dos diferentes ensaios, de um modo geral, são melhor ajustados por um modelo cinético de pseudo 2ª ordem, atingindo-se um equilíbrio de adsorção por volta dos 40 minutos, em especial para os ensaios realizados a pH 3 e 6.

A massa de venlafaxina adsorvida por grama de catalisador foi maior a pH 6, embora a eficiência de remoção (Figura 6.3) tenha sido ligeiramente inferior quando comparada com a análise a pH 3. Esta observação pode estar relacionada com o facto

de, apesar de os três ensaios serem preparados com a mesma concentração inicial de venlafaxina, de cerca de 2000 µg/L, na realidade os valores determinados para a concentração inicial, por HPLC, se afastaram por vezes desse valor, sendo ligeiramente diferentes de ensaio para ensaio. Na tabela 6.2 são apresentados os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos aos valores de pH estudados.

**Tabela 6.2: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos aos valores de pH testados com TBA-PMo<sub>12</sub>.**

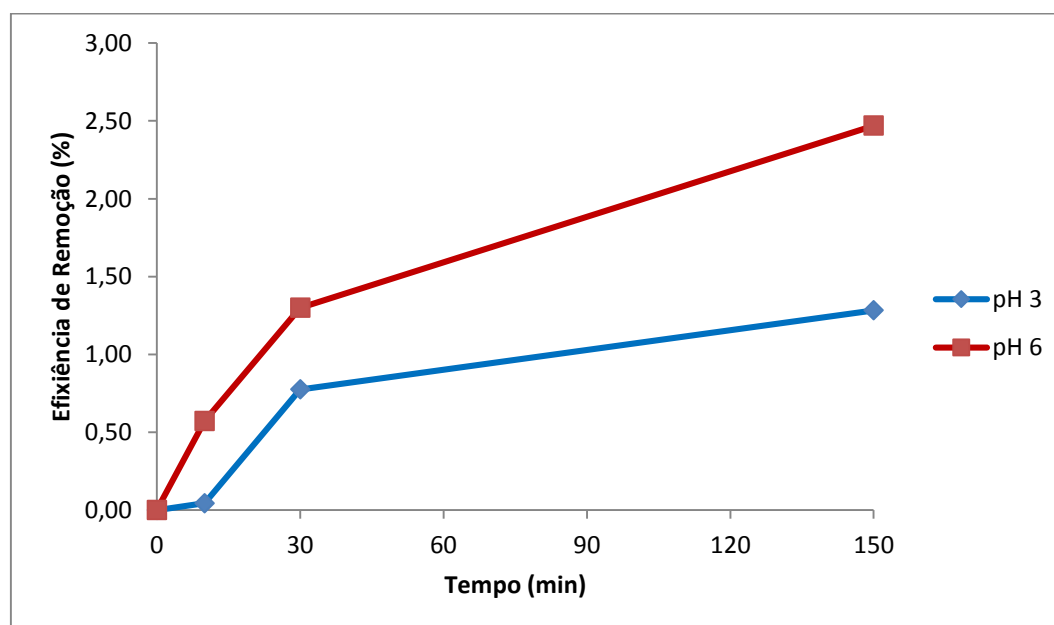
pH	Massa de TBA-PMo <sub>12</sub> (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
3	6,97	14,86	0,054	0,917
6	6,97	17,16	0,051	0,919
12	7,01	10,76	0,051	0,926

O valor da constante cinética foi muito semelhante para as três situações estudadas, sendo ligeiramente superior a pH 3. Os valores do coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) também foram bastante próximos e iguais ou superiores a 0,917.

#### 6.4. Estudo da Influência da massa de catalisador

Neste subcapítulo, apresentam-se os resultados do estudo da influência da massa de catalisador na remoção de venlafaxina, tendo sido selecionados os valores de pH que apresentaram melhores eficiência de remoção (pH 3 e pH 6).

Foram também realizados ensaios sem a presença de catalisador, para verificar a possibilidade de degradação do fármaco nas condições usadas. A figura 6.7 apresenta os resultados obtidos para os dois valores de pH testados.



**Figura 6.7: Eficiência de remoção da venlafaxina na ausência de catalisador - T = 20°C.**

Como se pode verificar na Figura 6.7, a remoção do fármaco sem qualquer material catalisador adicionado é muito reduzida, tendo-se verificado um valor de remoção de aproximadamente 2,5% para pH 6 e de 1,3 % para pH 3.

#### 6.4.1. TBA PMO<sub>12</sub>

As figuras 6.8 e 6.9 apresentam a eficiência de remoção da venlafaxina para as diferentes massas de TBA PMO<sub>12</sub> estudadas a pH 3 e 6, respetivamente.

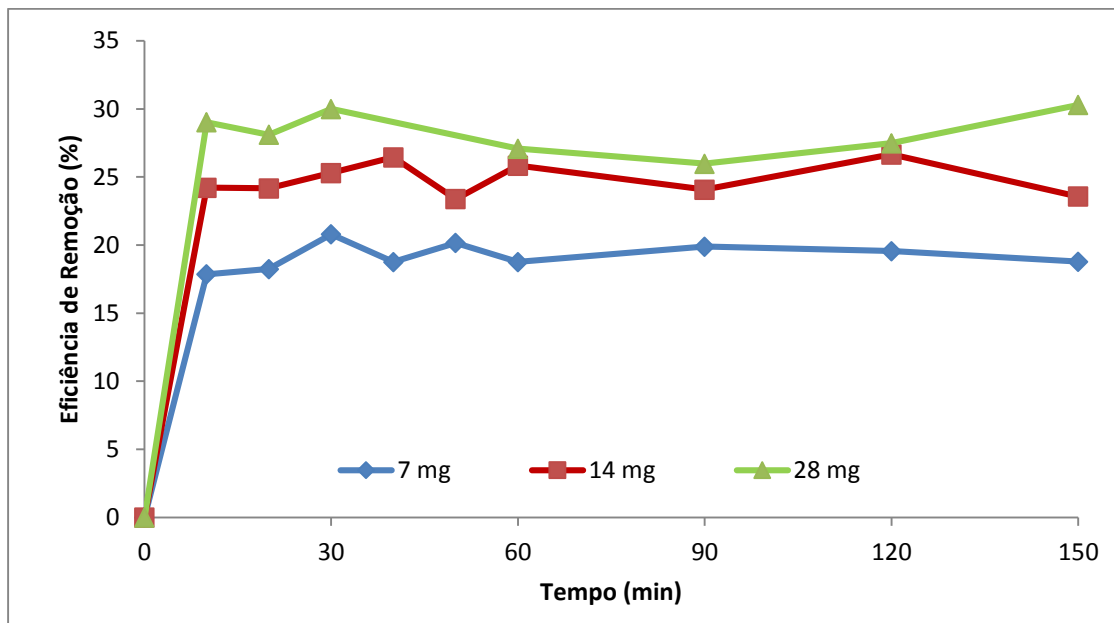


Figura 6.8: Eficiência de remoção da venlafaxina para as massas de catalisador TBA-PMO<sub>12</sub> estudadas a pH=3 e T = 20°C.

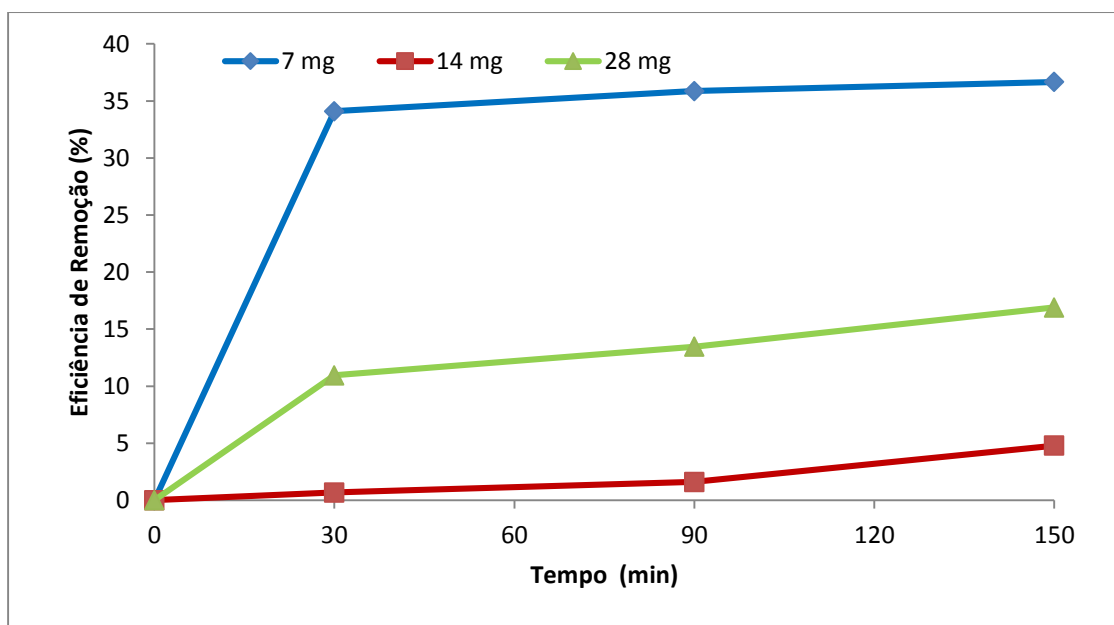


Figura 6.9: Eficiência de remoção da venlafaxina para as massas de catalisador TBA PMO<sub>12</sub> estudadas a pH=6 e T = 20°C.

A pH 3, a remoção do fármaco foi maior quanto maior o valor da massa de catalisador adicionado, tendo-se registado valores médios de remoção de 20,4%, 24,9% e 32,6% para massas de catalisador de aproximadamente 7 mg, 14 mg e 28 mg, respetivamente (Figura 6.8). A remoção dá-se nos primeiros 15 minutos, mantendo-se a concentração de venlafaxina sensivelmente constante até ao final do ensaio (150 minutos). O aumento da massa de catalisador não conduziu a um aumento proporcional na eficiência de remoção da venlafaxina.

Nos ensaios efetuados a pH 6 (Figura 6.9), houve uma discordância dos resultados obtidos face ao que seria de esperar, observando-se uma eficiência de remoção do fármaco superior para o ensaio com a massa de 7 mg (35,5%). Os valores de remoção obtidos para a massa de 14 mg não chegaram a atingir os 5%, próximos da percentagem de remoção para a amostra sem presença de catalisador (2,5%), enquanto a massa de 28 mg permitiu obter uma remoção de fármaco de cerca de 15%.

As Figuras 6.10 e 6.11 mostram o ajuste dos resultados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-1ª e pseudo-2ª ordem, respetivamente.

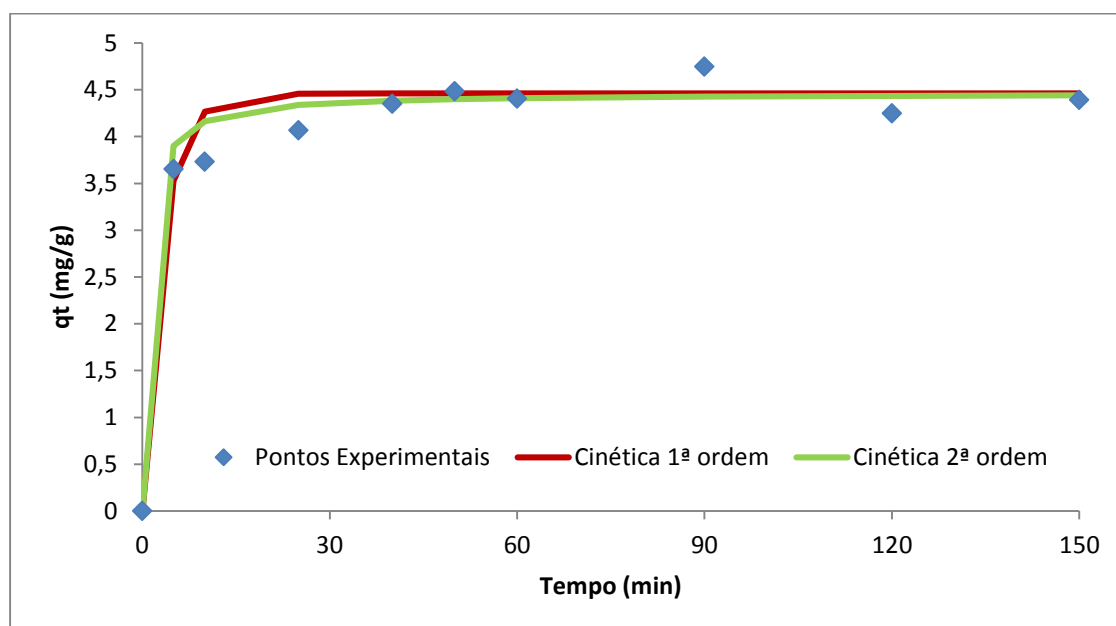


Figura 6.10: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMO<sub>12</sub> = 27,71 mg, pH=3 e T=20 °C.

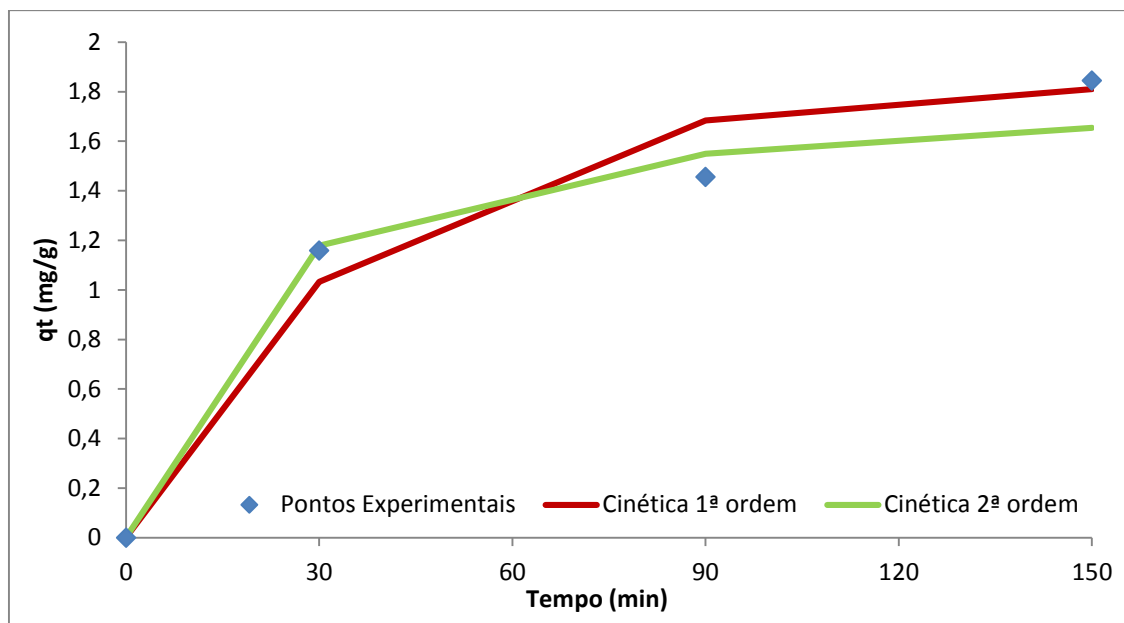


Figura 6.11: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> = 27,71 mg, pH=6 e T=20 °C.

A pH 3 (Figura 6.10), os pontos experimentais de remoção da venlafaxina mantêm-se relativamente em linha com as curvas dos dois modelos cinéticos, havendo porém uma melhor aproximação dos mesmos pelo modelo cinético de pseudo 2ª ordem. A ausência de pontos de amostragem para tempos inferiores a 10 minutos condiciona o ajuste dos modelos aos valores experimentais. A pH 6 (Figura 6.11), o reduzido número de pontos experimentais também não permite retirar muitas conclusões sobre o ajuste.

A observação das tabelas 6.3 e 6.4 permite concluir que os valores de massa de fármaco adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de catalisador ( $q_e$ ) diminuem com o aumento da massa de catalisador, indicando uma maior disponibilidade da área superficial do mesmo para captar as moléculas de fármaco. Observaram-se diferenças na quantidade de fármaco adsorvido para os diferentes valores de pH testados, podendo-se constatar que para o ensaio a pH 3 há uma maior adsorção de fármaco quando comparado com os ensaios realizados a pH 6 (Tabelas 6.3 e 6.4).

Tabela 6.3: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos aos valores de massa testados do catalisador TBA-PMo<sub>12</sub> pH=3; T=20°C.

Massa de TBA-PMo <sub>12</sub> (mg)	$q_e$ (mg/g)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
6,97	14,86	0,054	0,917
13,86	8,75	0,125	0,943
27,71	4,46	0,310	0,943

**Tabela 6.4: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 2ª ordem relativos aos valores de massa testados do catalisador TBA-PMO<sub>12</sub> - pH=6; T=20°C.**

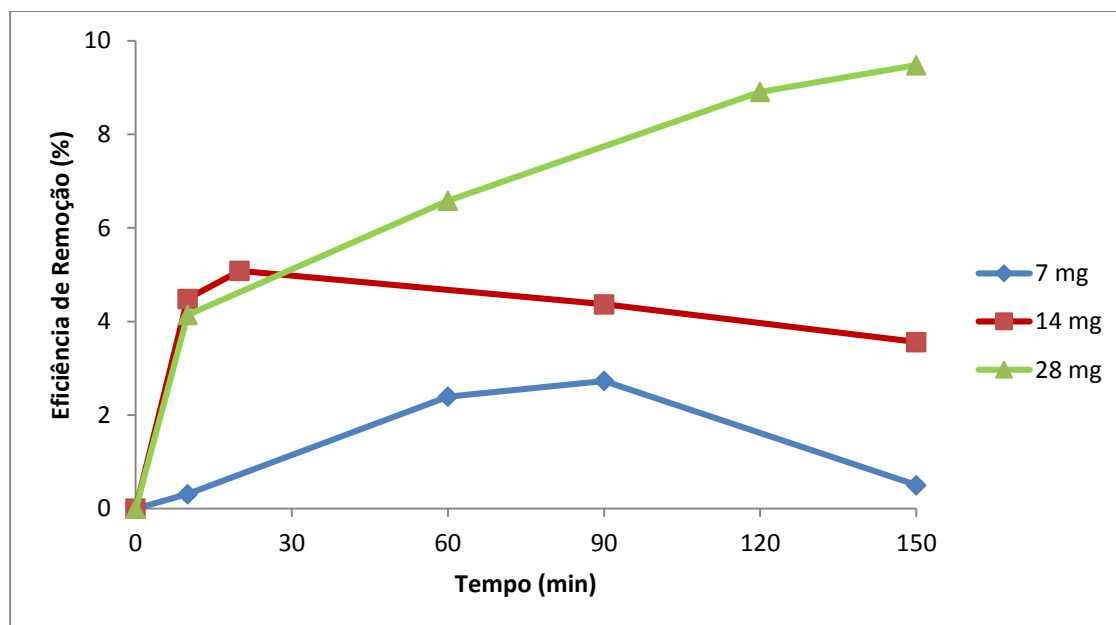
Massa de TBA-PMO <sub>12</sub> (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
6,95	0,65	0,088	0,886
14,20	0,35	0,015	0,953
28,36	0,15	0,038	0,967

Nos ensaios efetuados a pH 3 (Tabela 6.3), o valor da constante cinética tende a aumentar com o aumento da massa de catalisador adicionada. O coeficiente de correlação apresentou valores superiores a 0,917.

Nos ensaios realizados a pH 6 (Tabela 6.4), a constante cinética apresentou um valor maior para o ensaio com 7 mg, que foi onde se notou a maior eficiência de remoção, diminuindo drasticamente para os ensaios subsequentes os quais apresentaram uma eficiência de remoção quase residual.

#### 6.4.2. TBA PMO<sub>11</sub>V

Os gráficos das figuras 6.12 e 6.13 mostram os resultados obtidos para a eficiência de remoção de venlafaxina em presença do catalisador TBA PMO<sub>11</sub>V a pH 3 e 6, respetivamente.



**Figura 6.12: Eficiência de remoção da venlafaxina para as diferentes massas de catalisador TBA-PMO<sub>11</sub>V - pH=3 e T=20°C.**

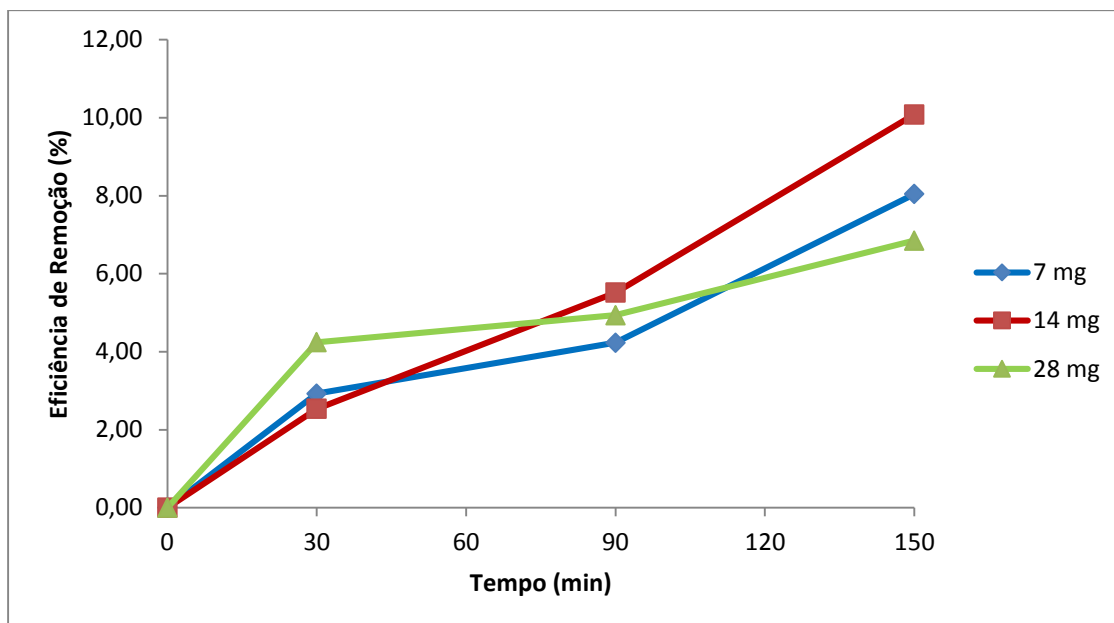


Figura 6.13: Eficiência de remoção da venlafaxina para as diferentes massas de catalisador TBA-PMO<sub>11</sub>V - pH=6 e T=20°C.

Para os ensaios realizados em presença do catalisador TBA PMO<sub>11</sub>V a pH 3 (Figura 6.12), as percentagens de remoção de venlafaxina foram muito baixas, não chegando a ultrapassar os 10%, sendo que o maior valor foi registado para a massa de 28 mg do catalisador em estudo. Para as massas de 7 mg e 14 mg observou-se um decréscimo da remoção da venlafaxina ao longo do tempo, podendo dever-se a flutuações dos valores da concentração de fármaco determinadas por HPLC nas amostras, já que as variações, na ordem de 2 e 4% podem estar ao nível do erro da determinação analítica.

Para os ensaios realizados a pH 6 (Figura 6.13), os resultados de remoção do fármaco para as diferentes massas apresentaram valores próximos entre si, com a massa de 28 mg a registar menor eficiência de remoção quando comparada com as restantes massas.

Para este catalisador, as remoções de venlafaxina nas condições estudadas foram muito baixas e inferiores a 10%.

Os gráficos das figuras 6.14 e 6.15 mostram o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem para os valores de massa de catalisador TBA PMO<sub>11</sub>V de cerca de 27 mg, a pH 3 e 6, respetivamente.

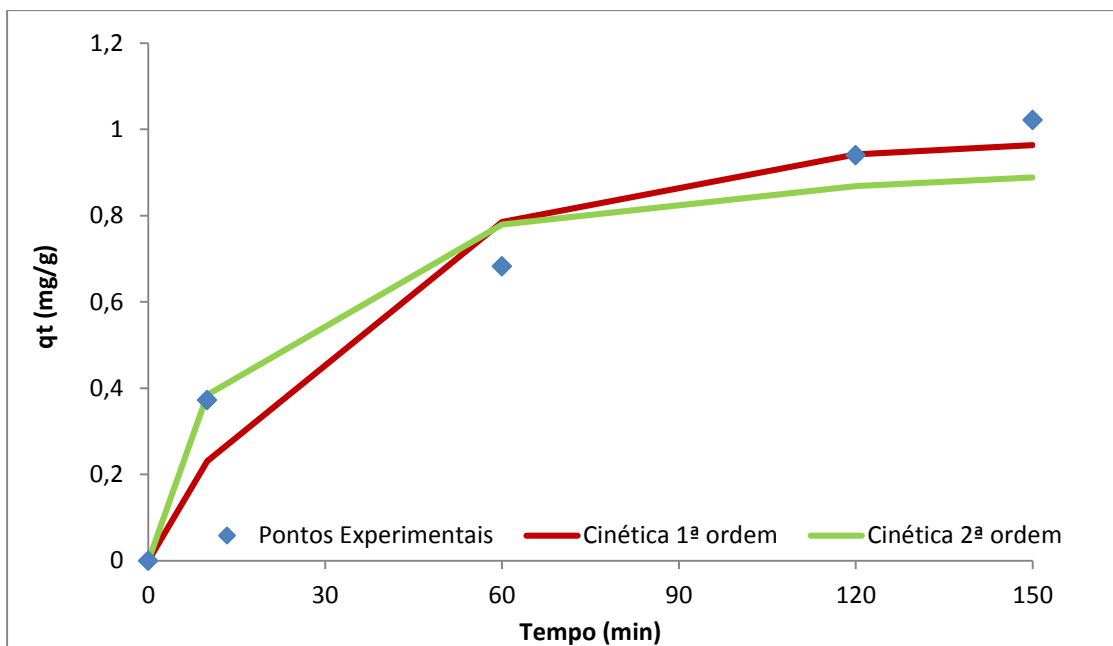


Figura 6.14: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo<sub>11</sub>V m= 27,01 mg, pH=3 e T=20 °C.

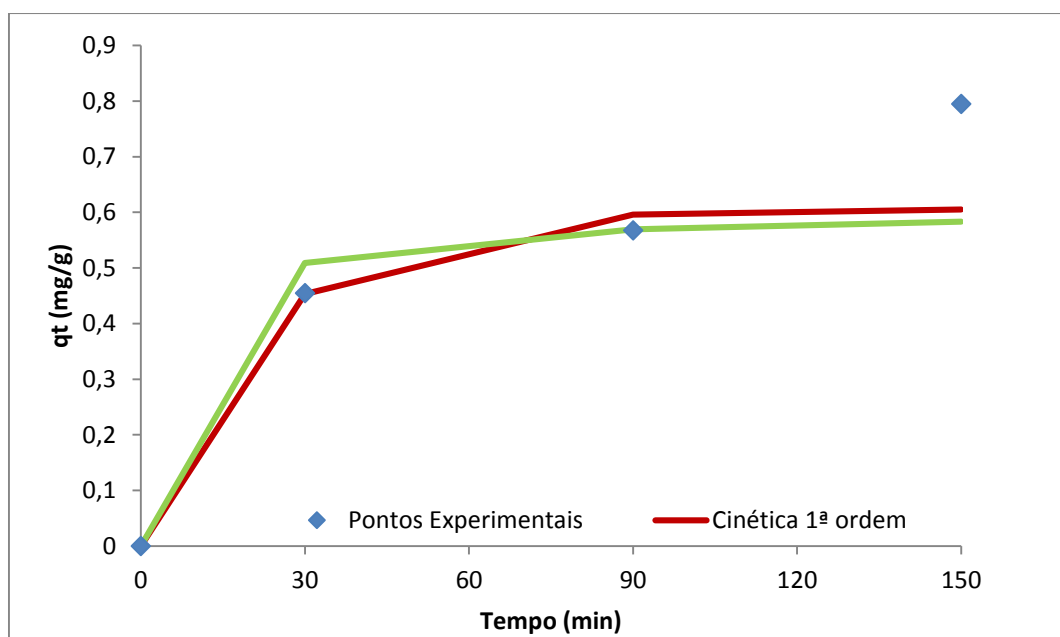


Figura 6.15: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo<sub>11</sub>V m= 28,39 mg, pH=6 e T=20 °C.

Constata-se que os dados experimentais ajustam-se melhor ao modelo cinético de pseudo 1ª ordem havendo um distanciamento desses a partir dos 150 minutos onde a curva do modelo de 1ª ordem tende a estabilizar ao passo que a curva dos pontos experimentais continua a subir. Tal pode ficar a dever-se à capacidade de adsorção do catalisador que apresenta valores ligeiramente maiores para esse intervalo de tempo dando indícios de que o processo de remoção continua a dar-se, ao passo que o modelo

cinético de 1ª ordem sugere que a partir de um determinado tempo, atinge-se o equilíbrio, estabilizando os valores de remoção de fármaco.

Nas tabelas 6.5 e 6.6 são apresentados os parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-1ª ordem obtidos para este catalisador.

**Tabela 6.5: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo 1ª ordem relativos aos diferentes valores de massa testados do catalisador TBA PMO<sub>11</sub>V – pH=3.**

Massa de TBA PMO <sub>11</sub> V (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
7,78	1,48	Não existe	
14	1,41	0,012	0,992
28	0,98	0,027	0,993

**Tabela 6.6: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo 1ª ordem relativos aos diferentes valores de massa testados do catalisador TBA PMO<sub>11</sub>V – pH=6.**

Massa de TBA PMO <sub>11</sub> V (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
7,50	3,44	0,021	0,875
14,90	2,09	0,018	0,959
28,39	0,61	0,04	0,998

Nos ensaios realizados a pH 3 e pH 6 verifica-se que os valores de q<sub>e</sub> são relativamente baixos e em linha com as baixas remoções de fármaco alcançadas com este material. Estes resultados quando comparados com os obtidos anteriormente para o material TBA PMO<sub>12</sub> e para o grafeno, mostram que o TBA PMO<sub>11</sub>V não é tão eficaz quando os outros dois materiais, facto comprovado pelas baixas taxas de remoção. Tal pode ficar a dever-se à presença do vanádio na composição do catalisador que parece não favorecer o processo de remoção/degradação da venlafaxina.

### 6.4.3. TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub>

Nos gráficos das figuras 6.16 e 6.17 pode ser observada a eficiência de remoção da venlafaxina em presença de diferentes massas de TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub>, a pH 3 e 6, respectivamente.

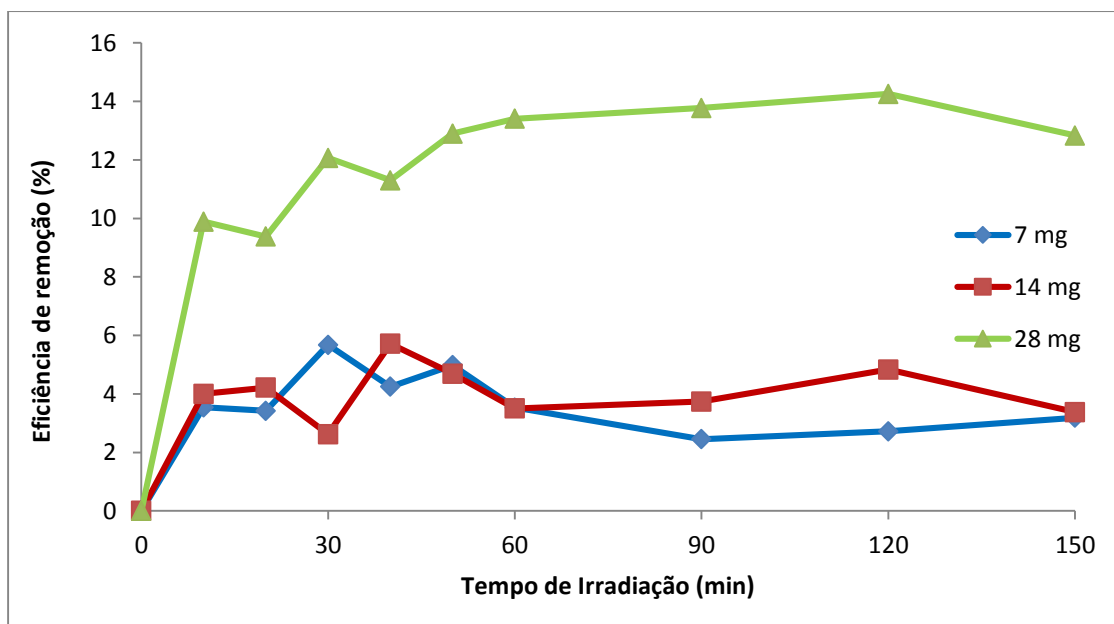


Figura 6.16: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> estudadas - pH=3 e T = 20°C.

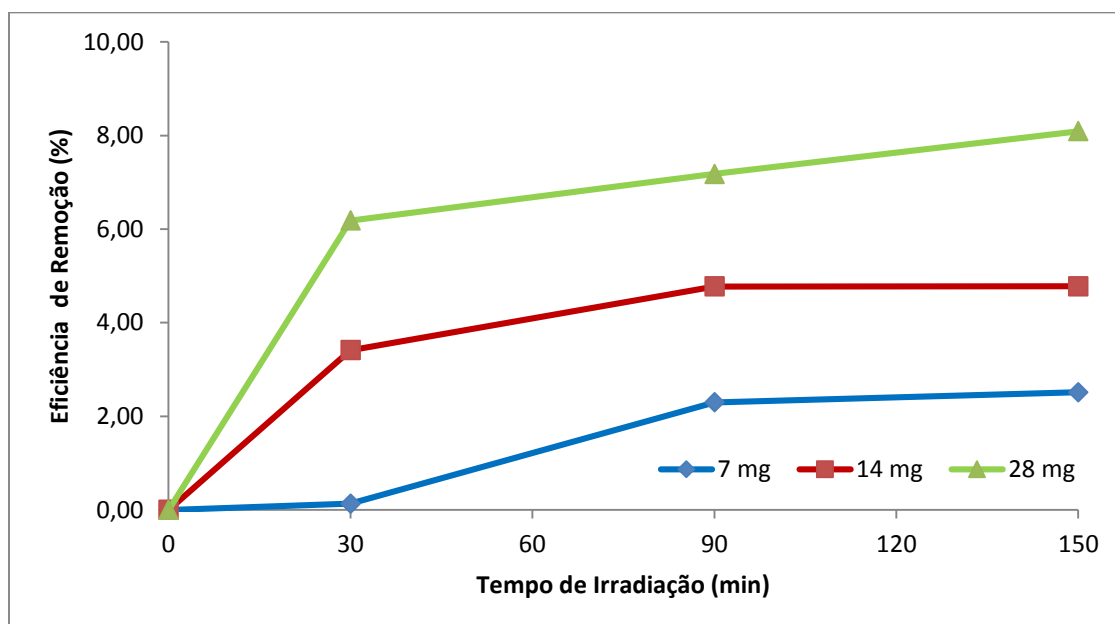


Figura 6.17: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> estudadas - pH=6 e T = 20°C.

Pela análise dos gráficos das figuras 6.16 e 6.17 nota-se que as remoções de venlafaxina são pouco significativas para as massas de 7 e 14 mg de catalisador para os

ensaios realizados nos dois valores de pH estudados ( $\leq 4\%$ ). A maior percentagem de remoção foi obtida para a massa de 28 mg a pH 3, que apresentou um valor máximo de de 14%.

Os gráficos das figuras 6.18 e 6.19 mostram o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem para os valores de massa de catalisador TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  de cerca de 27 mg, a pH 3 e 6, respetivamente.

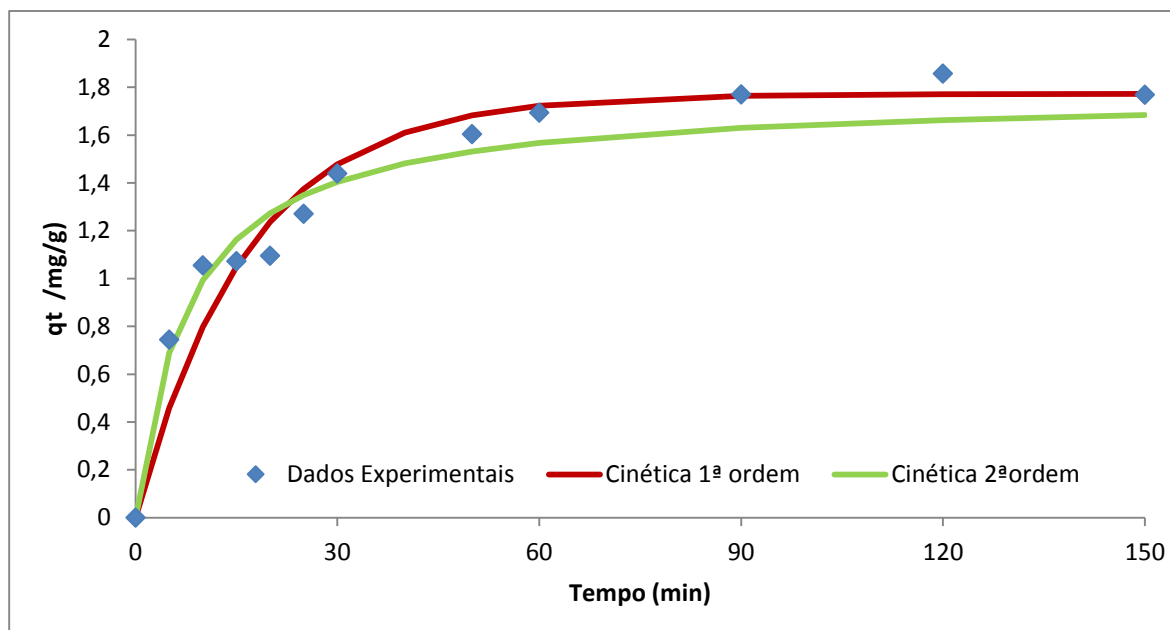


Figura 6.18: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  –  $m= 27,98$  mg, pH=3 e  $T=20$  °C.

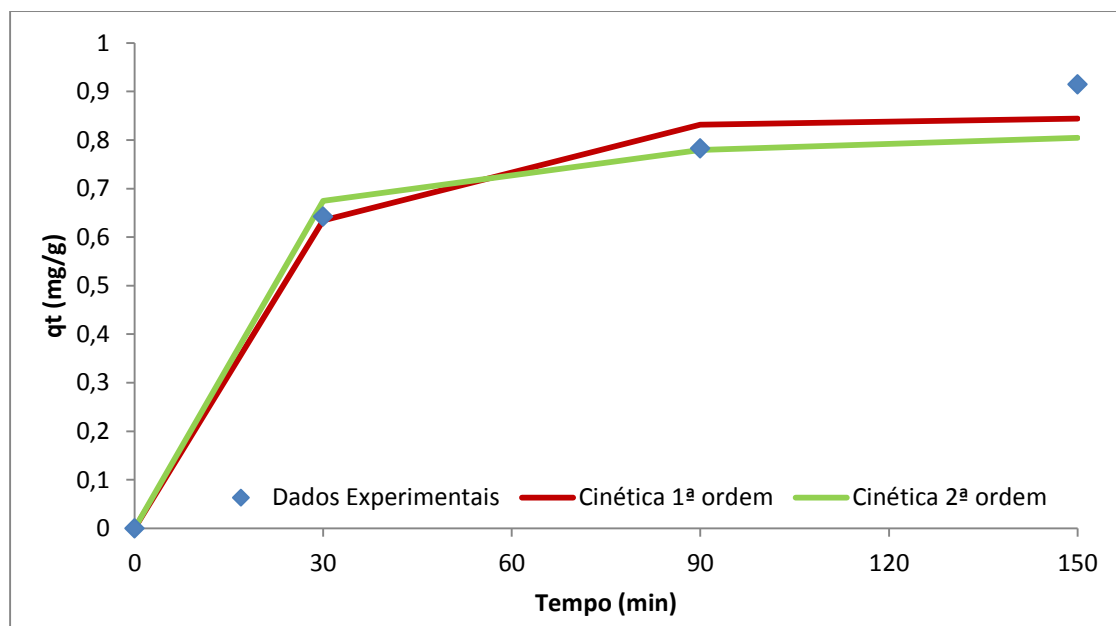


Figura 6.19: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  –  $m= 28,46$  mg, pH=6 e  $T=20$  °C.

Pela observação do gráfico da figura 6.18, verifica-se que a curva do modelo cinético de 1ª ordem traduz melhor a tendência dos dados experimentais. Para o gráfico da figura respeitante aos dados obtidos para pH 6 (Figura 6.19), o comportamento das curvas dos dois modelos cinéticos avaliados é muito similar e próximo dos resultados obtidos para o catalisador. No entanto, o ajuste dos modelos fica prejudicado pelo facto de nestes ensaios se terem retirado muito poucas amostras ao longo do tempo, apenas três se excluirmos o tempo 0.

A capacidade de adsorção do catalisador é maior no ensaio a pH 3 do que a pH 6, voltando a provar que as condições em meio ácido são mais favoráveis para a degradação do fármaco para este tipo de catalisador (Tabelas 6.7 e 6.8).

**Tabela 6.7: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo 1ª ordem relativos aos diferentes valores de massa testados no catalisador TBA PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> – pH=3 e T=20°C.**

Massa de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
7,23	3,28	Não existe	
14,75	1,62	Não existe	
27,98	1,77	0,059	0,995

**Tabela 6.8: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo 1ª ordem relativos aos diferentes valores de massa testados no catalisador TBA PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> – pH=6 e T=20°C.**

Massa de TBA PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
6,80	1,48	Não existe	
14,00	1,15	0,035	0,989
28,46	1,45	0,046	0,998

#### 6.4.4. TBA PMo<sub>12</sub> com grafeno

As figuras 6.20 e 6.21 mostram a eficiência de remoção de venlafaxina para os ensaios realizados com diferentes massas do catalisador TBA PMo<sub>12</sub> imobilizado em flocos de grafeno (TBA PMo<sub>12</sub>@GF), a pH 3 e pH 6, respectivamente.

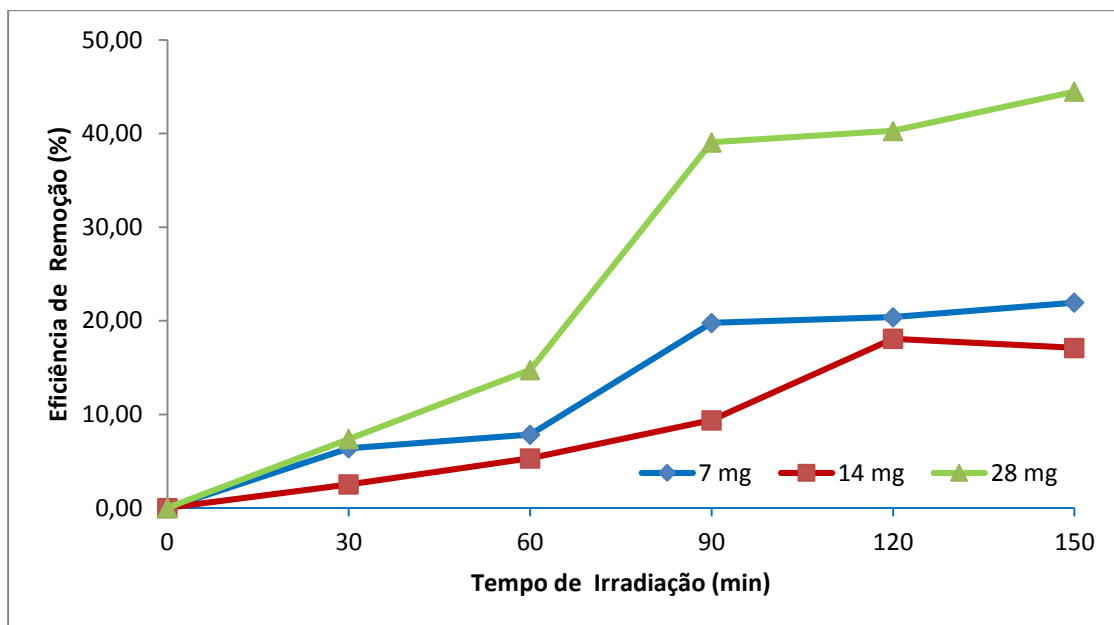


Figura 6.20: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo<sub>12</sub>@GF estudadas – pH=3 e T = 20°C.

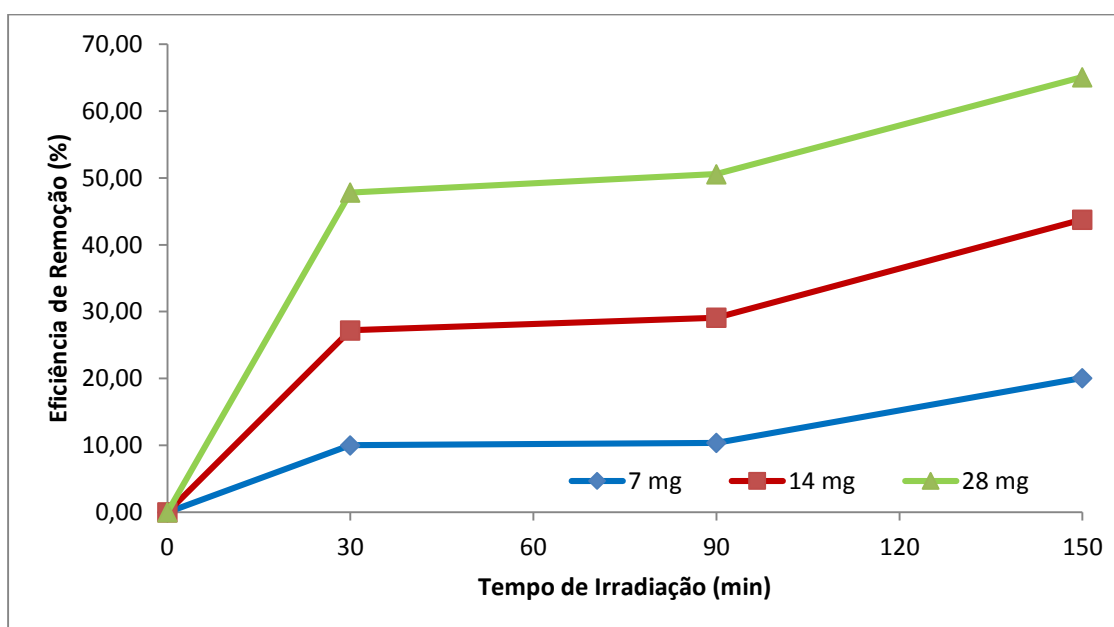


Figura 6.21: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo<sub>12</sub>@GF estudadas – pH=6 e T = 20°C.

Para os ensaios realizados a pH 3 (Figura 6.20), a remoção da venlafaxina apresenta um perfil diferente daquele que foi obtido nos ensaios anteriores, isto é, o

processo não foi tão rápido nos tempos iniciais, sendo mais acentuado a partir dos 60 minutos, em especial para a massa de 28 mg, para a qual se obteve a remoção de fármaco mais elevada. A partir dos 90 minutos, o processo de remoção tende a estabilizar. As taxas de remoção médias foram de 15,27% para a massa de 7 mg, 12,47% para a massa de 14 mg e 34,65 % para 28 mg de material.

A pH 6 (Figura 6.21), as curvas de remoção da venlafaxina apresentaram um perfil similar, diferenciando-se somente pela eficiência da remoção do fármaco. Os valores médios de remoção para as curvas das massas de 7 mg, 14 mg e 28 mg foram de 13,49%, 33,36% e 54,48%, respectivamente.

O ajuste dos resultados experimentais aos modelos cinéticos, para uma massa de catalisador de cerca de 14 mg, nos diferentes valores de pH estudados é mostrado nas figuras 6.22 e 6.23.

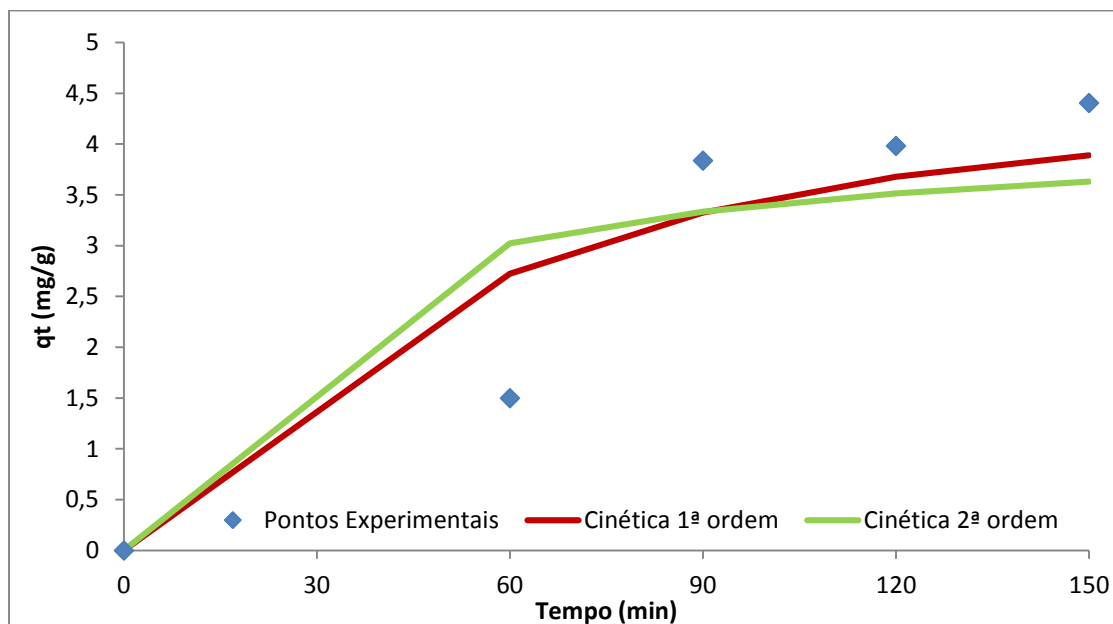


Figura 6.22: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> combinada com grafeno – m= 27,96 mg, pH=3 e T=20 °C.

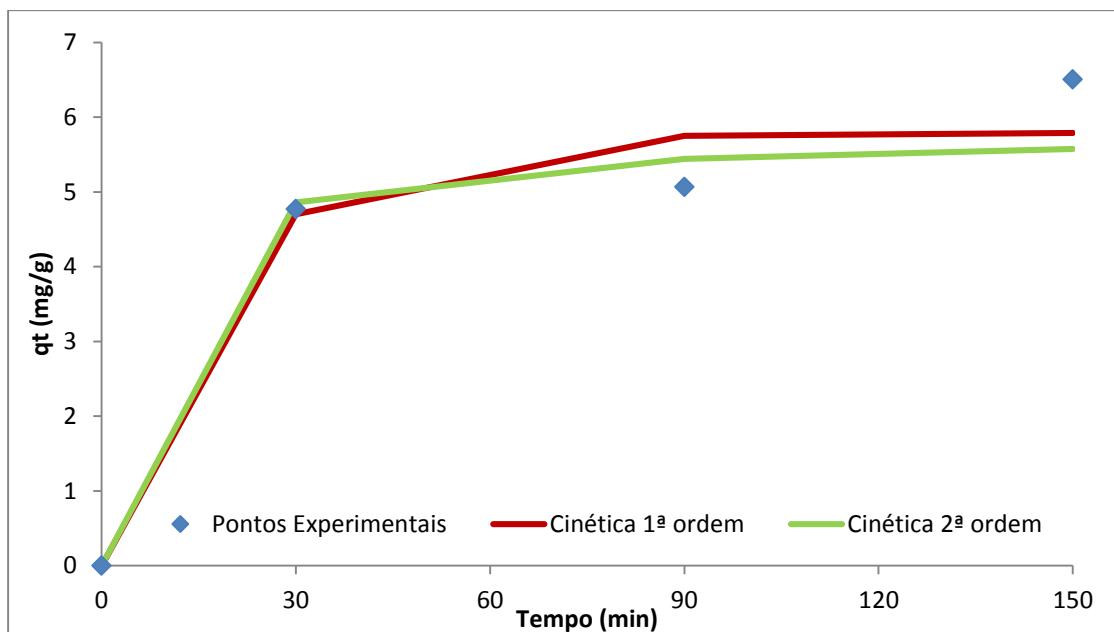


Figura 6.23: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> combinada com grafeno – m= 28,03 mg, pH=6 e T=20 °C.

Nos ensaios realizados a pH 3, os pontos apresentam uma grande dispersão relativamente às curvas dos modelos cinéticos apresentados, acabando por ter uma ligeira aproximação à curva do modelo cinético de pseudo 1ª ordem a partir dos 90 minutos. Nos ensaios realizados a pH 6, dada a limitação do muito reduzido número de pontos experimentais, os dois modelos acabam por conduzir a valores muito próximos entre si e relativamente próximos dos valores experimentais, embora os modelos estabilizem para valores inferiores ao do último ponto experimental.

A quantidade de fármaco adsorvida por grama de catalisador é ligeiramente maior a pH 6, uma vez que a eficiência de remoção é maior, pelo que a variação de pH de 3 para 6 parece favorecer o processo de adsorção, em especial para os ensaios realizados com 14 e 28 mg.

A tabela 6.9 mostra os parâmetros do modelo cinético de pseudo-1ª ordem para os ensaios realizados a pH 6. A quantidade de fármaco adsorvida no equilíbrio diminuiu com o aumento da massa de catalisador, devido ao aumento da área disponível do mesmo para adsorver o fármaco. O valor da constante cinética aumentou com o aumento da massa de catalisador. Não são apresentados valores para os ensaios de pH 3 porque os pontos experimentais não coincidem com a trajetória dos modelos cinéticos apresentados na figura 6.8.

Tabela 6.9: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª ordem relativo aos diferentes valores de massa testados no catalisador TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> combinado com grafeno – pH=6;T=20°C.

Massa de Catalisador (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
7,06	6,51	0,028	0,900
14,45	7,88	0,036	0,982
28,03	5,79	0,056	0,975

Comparando os resultados obtidos para este material com os observados apenas com o grafeno e com o catalisador, podemos concluir que as remoções são próximas das observadas para o grafeno e superiores às que se obtiveram para o catalisador isolado, evidenciando assim a importância do grafeno no processo de remoção do fármaco por adsorção.

#### 6.4.5. TBA PMo<sub>11</sub>V com grafeno

As figuras 6.24 e 6.25 mostram a variação da eficiência de remoção da venlafaxina para os valores das diferentes massas de TBA PMo<sub>11</sub>V imobilizado em flocos grafeno (TBA PMo<sub>11</sub>V@GF) testadas a pH 3 e pH 6, respectivamente.

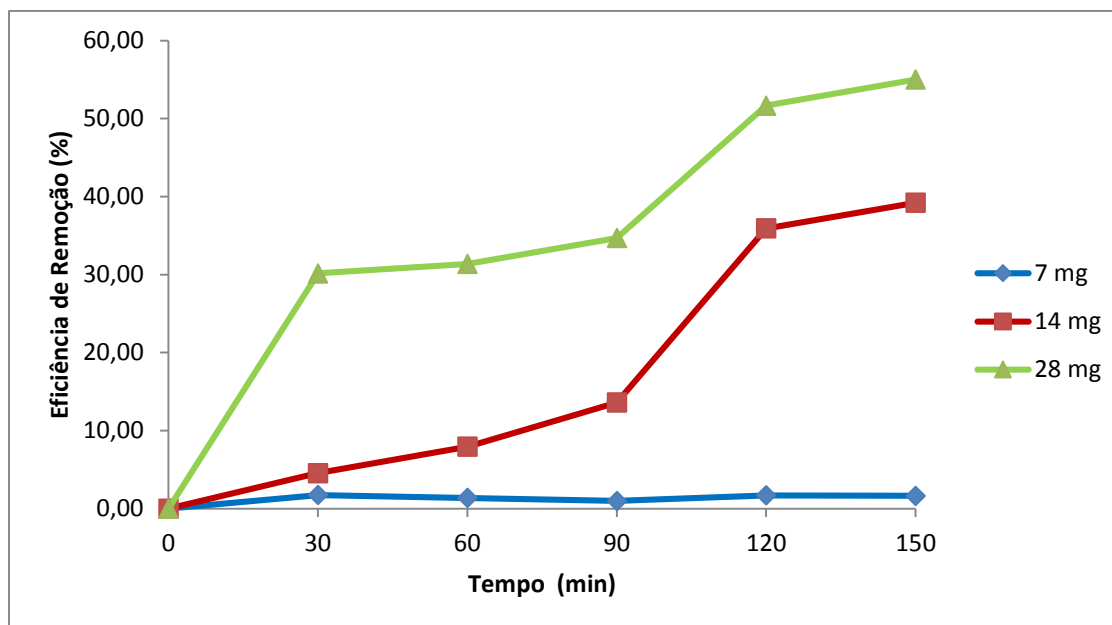


Figura 6.24: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMo<sub>11</sub>V@GF estudadas – pH=3 e T = 20°C.

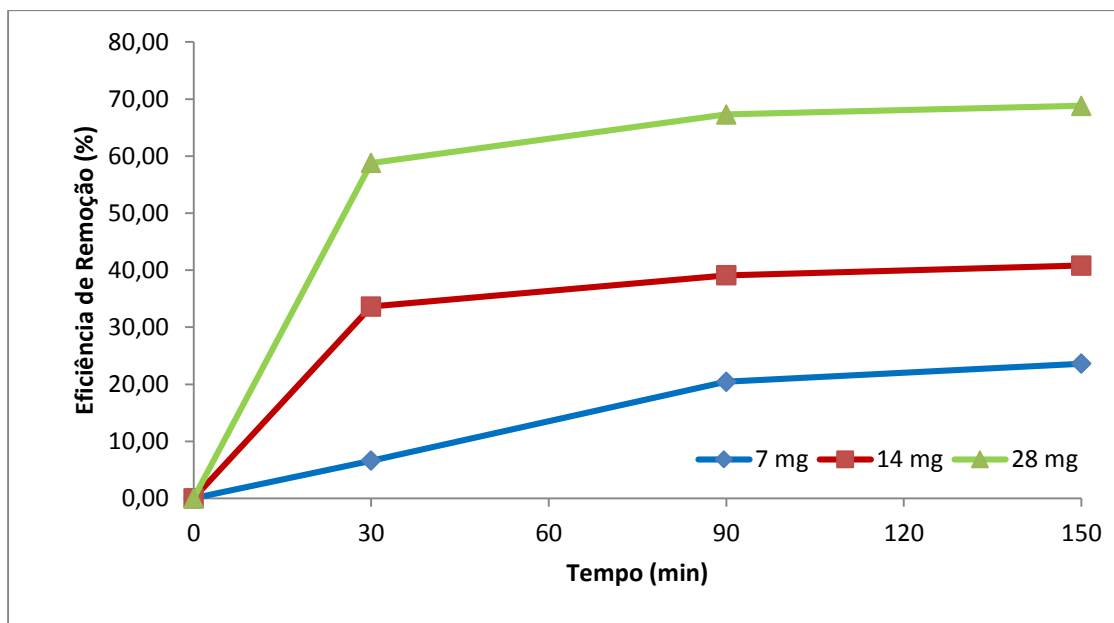


Figura 6.25: Eficiência de remoção da venlafaxina na amostra em função das massas de TBA  $PMo_{11}V@GF$  estudadas – pH=6 e T = 20°C.

Para os ensaios realizados a pH 3 (Figura 6.24), com uma massa de material de 7 mg a remoção da venlafaxina foi quase inexistente. Tal como observado para o material combinado anterior, o perfil das curvas é um pouco diferente dos obtidos com os materiais isolados, observando-se variações significativas da remoção de venlafaxina a partir dos 90 minutos. A taxa de remoção mais elevada foi registada para a massa de 28 mg com um valor máximo de 55%.

Nos ensaios realizados a pH 6 (Figura 6.25), os perfis obtidos para a remoção do fármaco parecem mostrar uma remoção mais acentuada para tempos inferiores aos obtidos a pH 3. A eficiência de remoção aumentou com o aumento da massa de catalisador. Nos primeiros 30 minutos ocorreram taxas de remoção acentuadas nas curvas das massas de 14 e 28 mg, registando nesse intervalo de tempo uma remoção na ordem dos 30% e 60%, respetivamente.

As figuras 6.26 e 6.27 mostram o ajuste dos dados experimentais às curvas dos modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem para uma massa de material de cerca de 14 mg, aos dois valores de pH estudados.

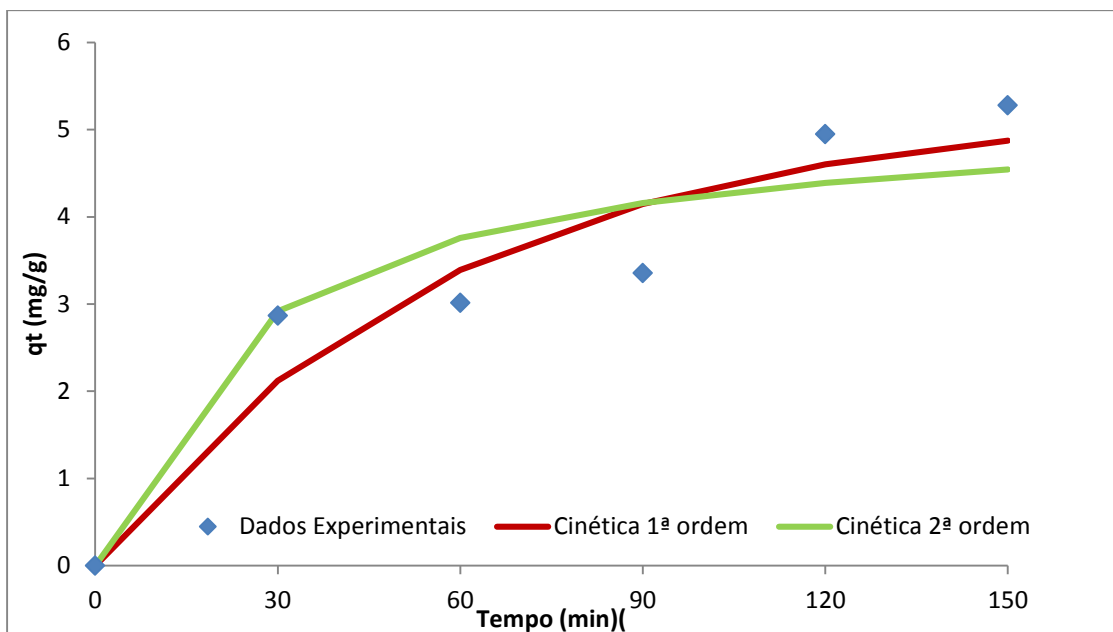


Figura 6.26: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de catalisador TBA  $\text{PMo}_{11}\text{V@GF}$  -  $m= 14,5$  mg,  $\text{pH}=3$ ;  $T=20$  °C.

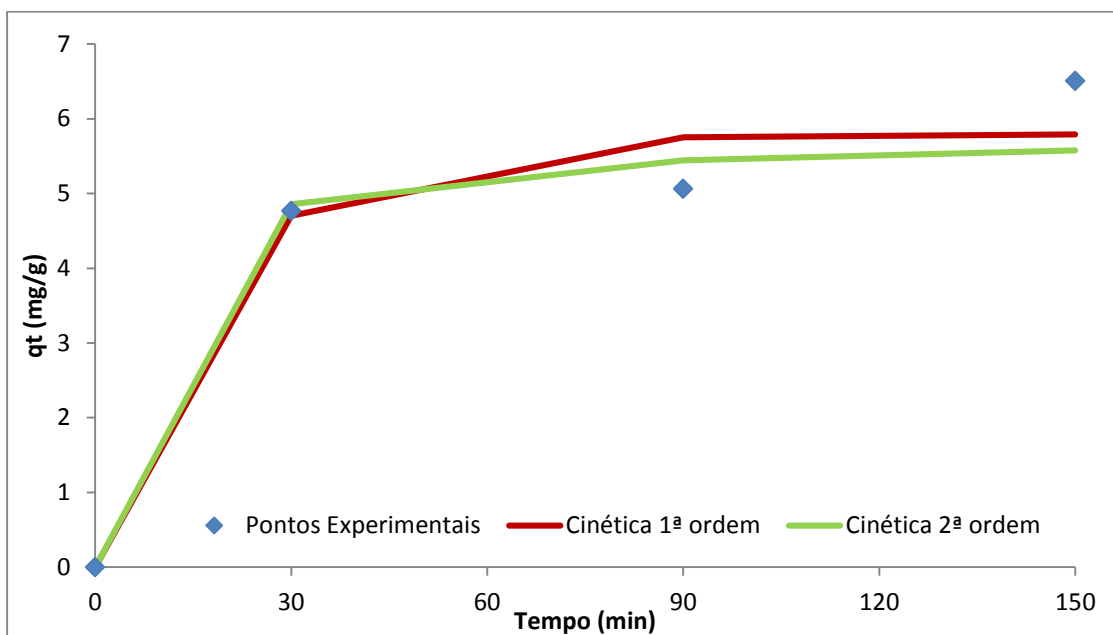


Figura 6.27: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA  $\text{PMo}_{11}\text{V@GF}$  -  $m= 14,08$  mg,  $\text{pH}=6$ ;  $T=20$  °C.

No ensaio realizado a pH 3, os pontos experimentais seguem um perfil diferente dos dos modelos cinéticos apresentados, pelo que não faz sentido apresentar os parâmetros cinéticos para estes modelos.

No ensaio realizado a pH 6, e tal como referido para o material apresentado no ponto anterior, dado o reduzido número de pontos experimentais, os dois modelos

conduzem a valores muito próximos entre si e próximos dos valores experimentais, embora estabilizem para valores de  $q_e$  inferiores ao do último ponto experimental.

Na tabela 6.10 mostram-se os parâmetros para o ajuste dos resultados experimentais ao modelo cinético de pseudo 1ª ordem.

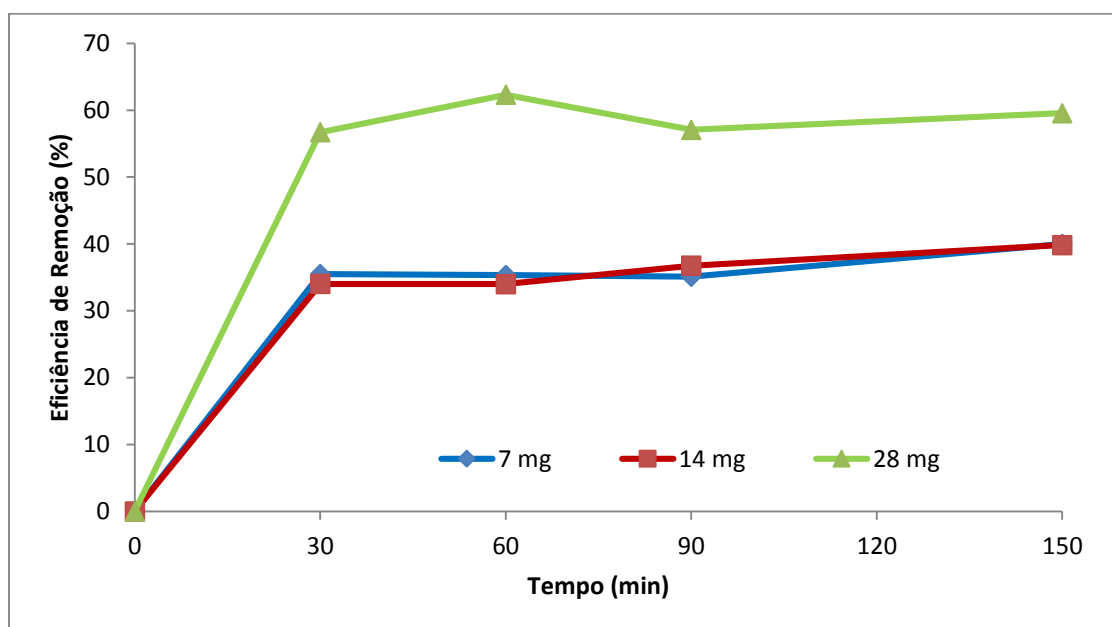
**Tabela 6.10: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª ordem relativo aos diferentes valores de massa testados de TBA PMO<sub>11</sub>V@GF – pH=6, T=20°C.**

Massa de POM <sub>11</sub> V @GF (mg)	$q_e$ (mg/g)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
7,35	8,66	0,019	0,998
14,08	7,94	0,059	0,949
28,81	6,79	0,073	0,982

O valor de  $q_e$  diminuiu ligeiramente com o aumento da massa de material testado, enquanto o valor da constante cinética aumentou. O valor de  $R^2$  é quase o mesmo entre as massas testadas, descendo ligeiramente no ensaio intermédio.

#### 6.4.6. TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno

Os gráficos das figuras 6.28 e 6.29 mostram a eficiência de remoção da venlafaxina ao longo do tempo para as diferentes massas de TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> imobilizado em flocos de grafeno (TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub>@GF) testadas a pH 3 e pH 6, respetivamente.



**Figura 6.28: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub>@GF estudadas – pH=3; T = 20°C.**

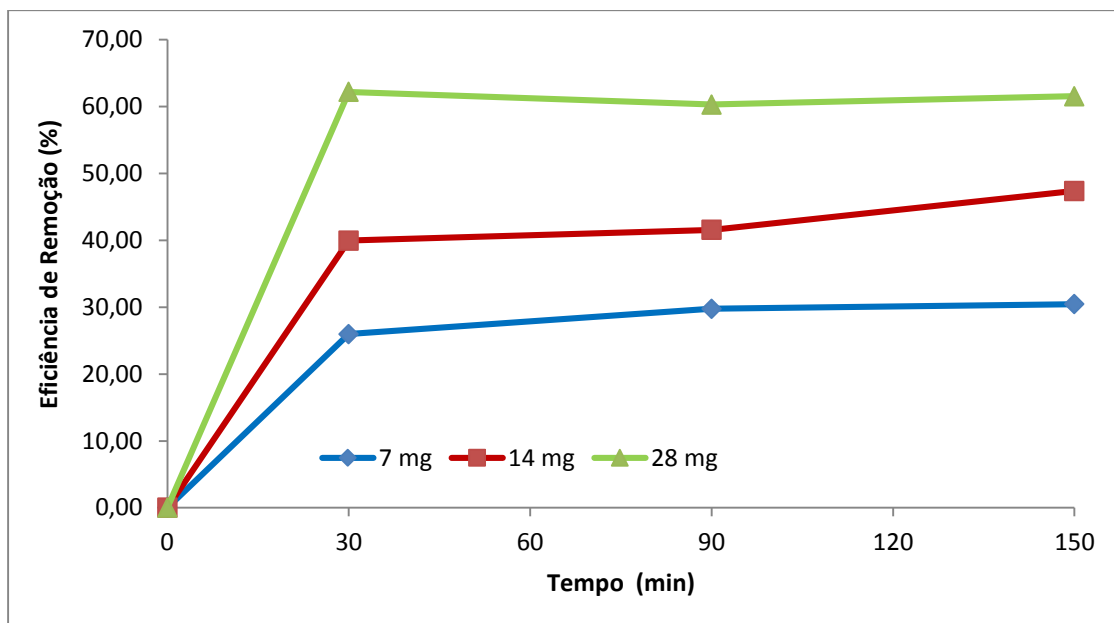


Figura 6.29: Eficiência de remoção da venlafaxina em função das massas de TBA  $PMO_{10}V_2@GF$  estudadas – pH=6; T = 20°C.

Nos ensaios realizados a pH 3 (Figura 6.28), as remoções de venlafaxina respeitantes às massas de 7 e 14 mg foram idênticas, apresentando um valor final de 36%. Para a curva de 28 mg a taxa de remoção atingiu um valor final de 59%.

Relativamente aos ensaios realizados a pH 6 (figura 6.29), os perfis das curvas obtidas para a remoção do fármaco ao longo do tempo são muito similares entre si, não apresentando grandes perturbações. Os valores médios de remoção obtidos para as massas de 7 mg, 14 mg e 28 mg foram de 28,7%, 43,0% e 61,3%, respetivamente.

As figuras 6.30 e 6.31 mostram o ajuste dos dados experimentais às curvas dos modelos cinéticos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem para uma massa de material de cerca de 28 mg, para os dois valores de pH estudados.

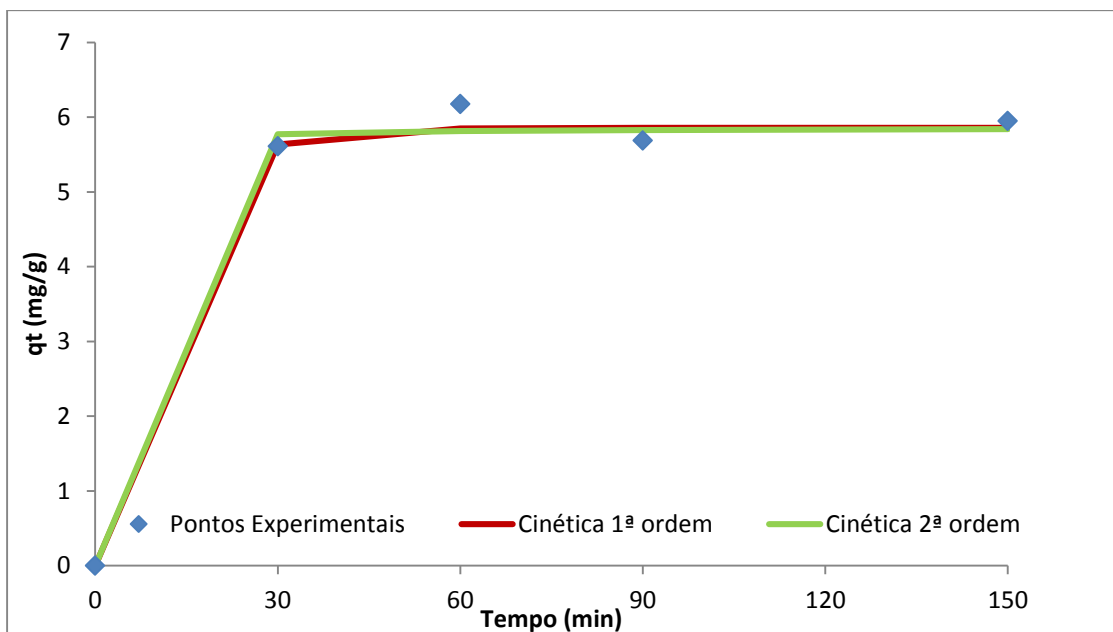


Figura 6.30: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{@GF}$   $m = 28,46$  mg,  $\text{pH} = 3$ ;  $T = 20$  °C.

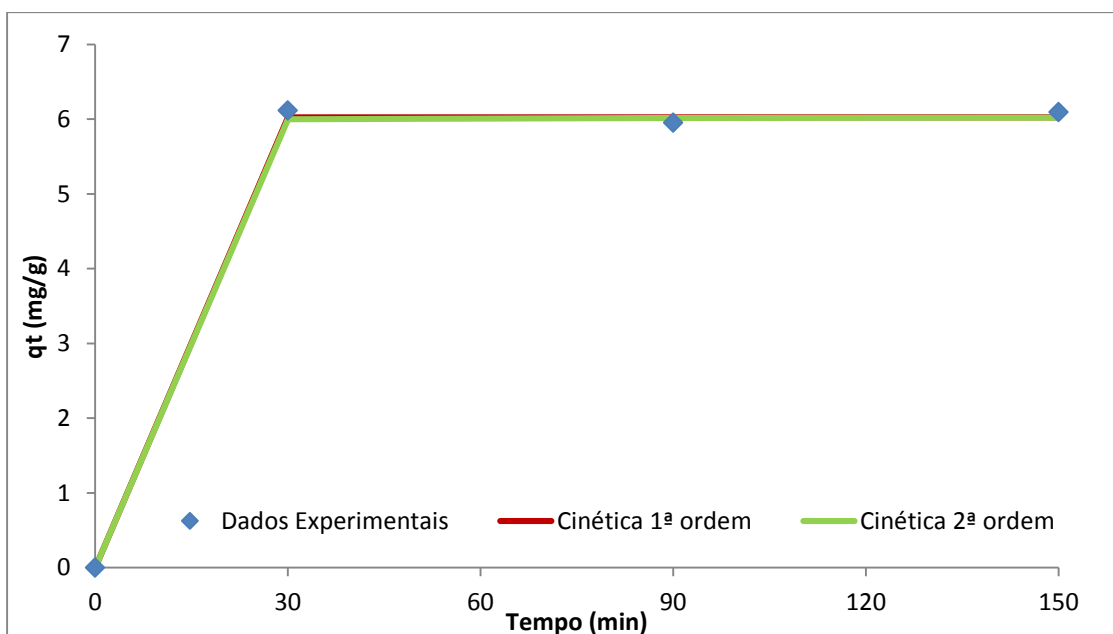


Figura 6.31: Ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais, para uma massa de TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{@GF}$   $m = 28,11$  mg,  $\text{pH} = 3$ ;  $T = 20$  °C.

Através da análise dos gráficos das figuras 6.30 e 6.31 conclui-se que os dois modelos cinéticos acabam por conduzir a curvas praticamente coincidentes entre si e com boa concordância com os pontos experimentais. O comportamento das curvas lembra os gráficos obtidos anteriormente para o grafeno no qual a maioria dos pontos converge para as linhas das cinéticas dos modelos de adsorção, pelo que se pode dizer que o principal interveniente no processo é o grafeno.

Nas tabelas 6.11 e 6.12 apresentam-se os valores dos parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo 1ª ordem relativo às diferentes massas e valores de pH testados.

**Tabela 6.11: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª ordem relativo aos diferentes valores de massa testados de TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub>@GF – pH=3; T=20°C.**

Massa de TBA-POM <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
7,11	18,74	0,095	0,997
14,38	7,16	0,061	0,993
28,46	5,86	0,11	0,997

**Tabela 6.12: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª ordem relativo aos diferentes valores de massa testados TBA PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub>@GF – pH=6; T=20°C.**

Massa de TBA-POM <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
7,15	11,75	0,063	0,970
14,55	7,47	0,073	0,993
28,11	6,10	0,083	0,999

Para todos os ensaios realizados observou-se, tal como seria esperado, uma diminuição do valor de q<sub>e</sub> com a massa de catalisador. A pH 3, os valores de k não seguiram uma tendência, enquanto a pH 6 observou-se um aumento do seu valor com o aumento da massa de material adicionada à solução.

A tabela 6.13 mostra todas as remoções obtidas para os diferentes tipos de catalisador ensaiados. Verifica-se que os melhores valores de remoção obtidos foram de 64,38% para PMO<sub>11</sub>V com grafeno, 61,35% para PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno em pH 6 com uma massa de 28,81 mg e 28,11 mg respectivamente, e 58,91% para PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno em pH 3, com uma massa de catalisador de 28,46 mg.

**Tabela 6.13: Eficiência de remoção (%) da venlafaxina obtidas para os diferentes tipos de materiais, massas e valores de pH testados.**

Material	pH = 3		pH = 6	
	Massa (mg)	Remoção (%)	Massa (mg)	Remoção (%)
Grafeno	ND	ND	2,6	24,90
	ND	ND	6,10	51,97
	ND	ND	10,12	68,28
TBA-PMo <sub>12</sub>	6,97	20,35	6,95	35,54
	13,86	24,87	14,2	5,59
	28,27	29,31	28,36	13,77
TBA-PMo <sub>11</sub> V	7,78	1,07	7,5	5,07
	14	4,37	14,9	6,05
	28	6,5	28,39	5,34
TBA-PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub>	7,23	3,56	6,8	1,65
	14,75	5,28	14	4,32
	27,98	11,44	28,46	7,15
TBA-PMo <sub>12</sub> @GF	7,15	15,27	7,06	13,49
	14,5	12,47	14,45	35,74
	27,96	34,65	28,03	54,48
TBA-PMo <sub>11</sub> V@GF	7,26	1,49	7,35	16,88
	14,5	20,24	14,08	37,84
	28,29	40,58	28,81	64,98
TBA-PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> @GF	7,11	36,49	7,15	28,73
	14,38	36,15	14,55	42,97
	28,46	58,91	28,11	61,35

ND – Não Disponível



## 7. Conclusões

Neste trabalho estudou-se a remoção de venlafaxina em soluções aquosas de concentração inicial de fármaco de cerca de 2 mg/L em presença de diferentes materiais, nomeadamente, grafeno e três POMs diferentes, na forma de sais de TBA, quer isolados quer imobilizados em flocos de grafeno. Os POMs foram testados sob a radiação diurna ambiente do laboratório, durante um intervalo de 150 minutos. As massas usadas foram selecionadas após consulta da bibliografia para outros fotocatalisadores usados na degradação de outros fármacos.

Os vários POMs testados apresentaram eficiências de remoção inferiores às obtidas para o grafeno. Dos catalisadores isolados, o que apresentou melhores resultados foi o TBA  $\text{PMo}_{12}$  a pH 3, tendo sido registada uma eficiência de remoção na ordem dos 30% para uma massa de catalisador de aproximadamente 28 mg. Relativamente aos dois POMs em que há substituição de um ou dois átomos de Mo por átomos de V, observaram-se eficiências de remoção muito inferiores quando comparados com o primeiro. O TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  apresentou taxas de remoção ligeiramente superiores Às do TBA  $\text{PMo}_{11}\text{V}$ , podendo ficar a dever-se ao diferente rearranjo atómico na estrutura dos compostos.

Relativamente aos POMs imobilizados em flocos de grafeno, a capacidade de remoção da venlafaxina aumentou quando comparada com os materiais isolados, muito provavelmente devido às excelentes propriedades de adsorção do grafeno, fator que se deve sobrepor à ação dos catalisadores. Os maiores valores de remoção foram de 54,48% para TBA  $\text{PMo}_{12}@GF$ , 64,98% para TBA  $\text{PMo}_{11}\text{V}@GF$  e 61,35% para TBA  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ , todos registados a pH 6. As diferenças entre estes valores não são muito significativas para os POM testados, o que pode indicar a sua fraca influência no processo nas condições estudadas. Nos ensaios realizados só com grafeno a eficiência de remoção foi de 68%, concluindo-se que o processo de remoção do fármaco deve ocorrer por adsorção e menos por reação fotocatalítica induzida pelos POMs.

No que se refere aos valores de pH testados, observou-se que para os ensaios com os POMs isolados, de um modo geral, foram obtidos maiores valores de remoção de venlafaxina a pH 3. Relativamente aos POMs combinados com grafeno, as melhores taxas de remoção foram registadas a pH 6.

Ao comparar os ensaios realizados nesta tese com os restantes discutidos no estado da arte da mesma, vê-se que as experiências feitas com  $\text{TiO}_2$  isolado ou combinado com grafeno são mais eficazes, notando-se tempos de reação mais curtos e com taxas de remoção totais do poluente em estudos numa gama de comprimentos de onda na zona do ultravioleta. Contudo há que fazer uma distinção entre esses e o

trabalho aqui feito, pois não foi possível estudar outros fatores que se julgavam essenciais como a utilização de radiação UV. Se tal fosse conseguido ter-se-ia seguramente conseguido outro tipo de resultados os quais poderiam dar uma outra perspectiva quanto ao modo de atuação dos POM testados quando expostos a um outro tipo de radiação e condições de ensaio. Por tudo aqui mencionado essas mudanças seriam um bom caminho a seguir na projeção de trabalhos futuros a realizar nesta temática.

## Referências

- 2000/60/CE. (23 de Outubro de 2000). Directive 2000/60/CE. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, 327, pp. 1-72.
- 2013/39/EU. (12 de Agosto de 2013). Directive 2013/39/EU. *Official Journal of the European Union*, 226, pp. 1-17.
- Best, C., Lamont, N., Gesto, M., & Vijayan, M. (2014). Aquatic Toxicology . *Environmental levels of the antidepressant venlafaxine impact the metabolic capacity of rainbow trout.*, 155, pp. 190-198.
- Bhuva, A., & Bhatti, D. (2015). Photocatalytic Degredation of Pharmaceutical Compounds Using Titanium Dioxide Nano Particles. *International Journal of Advance Engineering and Research Development*, 2, pp. 118-122.
- Biesi Jr, J., Bridges, W., & Klaine, S. (2014). Aquatic Toxicology . *Effects of the antidepressant venlafaxine on fish brain serotonin and predation behaviour.*, pp. 130-138.
- Boix, C., Ibanez, M., Bagnati, R., Zuccato, E., Sancho, J., Hernandez, F., & Castiglioni, S. (2016). Journal of Harzardous Materials . *High resolution mass spectrometry to investigate omeprazole and venlafaxine metabolites in wastewater.*, 302, pp. 332-340.
- Calisto, V., & Esteves, V. I. (2009). Chemosphere. *Psychiatric pharmaceuticals in the environment.*, 77, pp. 1257-1274.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Water Research. *Recent developments in photocatalytic water treatment tecnology: A review.*, 44, pp. 2997-3027.
- Cunningham, W. P., Cunningham, M. A., & Saigo, B. (2005). Em *Enviornmental Science - A Global Concern* (p. 600). EUA: McGraw - Hill.
- Dolbecq, A., Mialane, P., Keita, B., & Nadjo, L. (2012). Journal of Materials Chemistry. *Poltoxometalate-based materials for efficient solar and visible light harvesting: application to the photocatalytic degregation of azo dyes.*, 22, pp. 24509-24521.
- Eckenfelder, W. (1999). Em *Industrial Water Pollution Control* (p. 389). McGraw-Hill Science/Engineering/Math.

- Farzadkia, M., Bazrafshan, E., Esrafil, A., Yang, J.-K., & Siboni, S. (2015). Journal of Environmental Health Science and Engineering. *Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO<sub>2</sub> nanoparticles.*, pp. 1-8.
- Gholamvande, Z., Morissey, A., Nolan, K., & Tobin, J. (2012). Graphene/TiO<sub>2</sub> nano-composite for photocatalytic removal of pharmaceuticals from water. *World Congress on Water, Climate and Energy*, pp. 1-4.
- Giebultowicz, J., & Jawecki, G. (2014). Ecotoxicology and Environmental Safety. *Occurrence of antidepressant residues in the sewage-impacted Vistula and Utrata rivers and in tap water in Warsaw (Poland).*, 104, pp. 103-109.
- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). Advances in Environmental Research. *A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions.*, 8, pp. 501-551.
- Gómez, P., & Puttmann, W. (2013). Chemosphere . *Degradation of lidocaine, tramadol, venlafaxine, and the metabolites O-desmethyltramadol and O-desmethylvenlafaxine in surface waters.*, 90, pp. 1952-1959.
- Infarmed. (11 de Março de 2016). [www.infarmed.pt](http://www.infarmed.pt). Obtido de [http://www.infarmed.pt/infomed/download\\_ficheiro.php?med\\_id=43056&tipo\\_doc=f](http://www.infarmed.pt/infomed/download_ficheiro.php?med_id=43056&tipo_doc=f)  
i
- Laoufi, N., Hout, S., Tassalit, D., Ounnar, A., Djouadi, A., Chekir, N., & Bentahar, F. (2013). Chemical Engineering Transactions. *Removal of a Persistent Pharmaceutical Micropollutant by UV/TiO<sub>2</sub> Process Using an Immobilized Titanium Dioxide Catalyst: A Parametric Study*, 32, pp. 1951-1956.
- Li, W. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, pp. 193-201.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., Nghiem, L., Hai, F., Zhang, J., . . . Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of Total Environment*, 473-474, pp. 619-641.
- Lv, T., Pan, L., Liu, X., Lu, T., Zhu, G., Sun, Z., & Sun, C. Q. (2012). Catalysis Science and Technology. *One-step synthesis of CdS-TiO<sub>2</sub>- chemically reduced graphene oxide composites via microwave-assisted reaction for visible-light photocatalytic degradation of methyl orange.*, 2, pp. 754-758.

- Nagarajan, R. (2008). American Chemical Society. *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology.*, pp. 2-9.
- Paíga, P., Santos, L. H., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J. G., & Delerue-Matos, C. (2016). Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. *Science of Total Environment*, 573, 164-177.
- Papageorgiou, M., Kosma, C., & Lambropoulou, D. (2016). Science of the Total Environment. *Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece.*, 543, pp. 547-569.
- Park, H., Park, Y., Kim, W., & Choi, W. (2013). Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 15 (2013). *Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications.*, 15, pp. 1-20.
- Peavy, H. S., Rowe, D. R., & Tchobanoglous, G. (1985). Water Resources and Environmental Engineering. Em H. S. Peavy, D. R. Rowe, & G. Tchobanoglous, *Water Resources and Environmental Engineering* (p. 699). EUA: McGraw-Hill Incorporated.
- Pera-Titus, M., Molina, V. G., Baños, M. A., Gimenez, J., & Esplugas, S. (2004). Applied Catalysis B: Environmental 47 (2004). *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review.*, 47, pp. 219-256.
- Petrovic, M., Skrbic, B., Zivancev, J., Climent, L., & Barcelo, D. (2014). Science of the Total Environment. *Determination of 81 pharmaceuticals drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia.*, 468-469, pp. 415-428.
- Qu, X., Alvarez, P. J., & Li, Q. (2013). Water Research. *Application of nanotechnology in water and wastewater treatment.*, 47, pp. 3931-3946.
- Qu, Y., & Duan, X. (2013). Chem. Soc. Rev. *Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts.*, 42, pp. 2568-2580.
- Ramalho, R. (1983). Em *Introduction to Wastewater Treatment Process* (p. 588). San Diego, California: Academic Press Incorporated.

- Schlusener, M., Hardenbicker, P., Nilson, E., Schulz, M., Viergutz, C., & Ternes, T. (2015). *Environmental Pollution . Occurrence of venlafaxine, other antidepressants and selected metabolites in the Rhine catchment in the face of climate change.*, 196, pp. 247-256.
- Sikarwar, S., & Jain, R. (2015). *Water Air Soil Pollution. Nano Photo Catalytic Degredation of the Pharmaceutical Agent Balsalazide Under UV Slurry Photo Reactor.*, 277, pp. 1-12.
- Simonin, J.-P. (2016). *Chemical Engineering Journal. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics.*, 300, pp. 254-263.
- Sousa, M., Gonçalves, C., Pereira, J., Vilar, J., Boaventura, R., & Alpendurada, M. (2012). *Photolytic and TiO<sub>2</sub>- assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug lorazepam (Lorenin pills) under artificial light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study. Solar Energy*, 87, pp. 219-228.
- Streb, C. (2012). *Dalton Transactions. New trends in polyoxometalate photoredox chemistry: From photosensitisation to water oxidation catalysis.*, 41, pp. 1651-1659.
- Subedi, B., & Kannan, K. (2015). *Science of the Total Environment . Occurrence and fate of select psychoactive pharmaceuticals and antihypertensives in two wastewater treatment plants in New York.*, 514, pp. 273-280.
- Sun, W., Chu, H., Dong, B., Cao, D., & Zheng, S. (2014). *International Journal of Electrochemical Science. The Degradation of Naproxen and Diclofenac by a Nano-TiO<sub>2</sub>/diatomite Photocatalytic Reactor.*, 9, pp. 4566-4573.
- Taylor, D., & Senac, T. (2014). *Human pharmaceutical products in the environment - The "problem in perspective. Chemosphere*, 115, pp. 95-99.
- Tseng, R.-L., Wu, P.-H., Wu, F.-C., & Juan, R.-S. (2014). *Chemical Engineering Journal. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption process by nonlinear regression of pseudo-nth order equation.*, 237, pp. 153-161.
- Tu, W., Zhou, Y., & Zou, Z. (2013). *Advanced Functional Materials. Versatile Graphene-Promoting Photocatalytic Performance of Semiconductors: Basic Principles, Synthesis, Solar Energy Conversion, and Environmental Applications.*, 23, pp. 4996-5008;

- Utrilla, J., Polo, M., García, M., Joya, G., & Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93, pp. 1268-1287.
- Wang, Y., Zhang, L., Jiu, H., Li, N., Sun, & Yixin. (2014). *Applied Surface Science* . *Depositing of CuS nanocrystals upon the graphene scaffold and their photocatalytic activities.*, 303, pp. 54-60.
- WRI. (2007). <http://www.arlingtoninstitute.org/wbp/global-water-crisis/441#>. Obtido em 21 de Dezembro de 2015, de World Biggest Problems: <http://www.arlingtoninstitute.org/wbp/global-water-crisis/441#>
- Yang, M.-Q., & Xu, Y.-J. (2013). *Phys Chem. Chem. Phys.*,. *Selective photoredox using graphene-based composite photocatalysts*, 15, pp. 19102-19107.
- Yang, Y., Wu, Q., Guo, Y., Hu, C., & Wang, E. (2005). *Journal of Molecular Catalysis*. *Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible light irradiation.*, 225, pp. 203-212.



## Anexos

### Anexo I. Curva de calibração da venlafaxina por HPLC-fluorescência

Tabela I.1: Valores de concentração dos padrões de venlafaxina e respectivos tempos de retenção.

Concentração teórica (ppb)	Concentração detetada (ppb)	Tempo de retenção médio (min)
50,00	65,42	4,341
100,0	102,9	4,341
250,0	249,7	4,354
500,0	502,4	4,354
750,0	770,0	4,36
1000	991,2	4,355
1500	1504	4,36
2000	1994	4,354

A curva de calibração obtida pode ser visualizada na figura I.1.

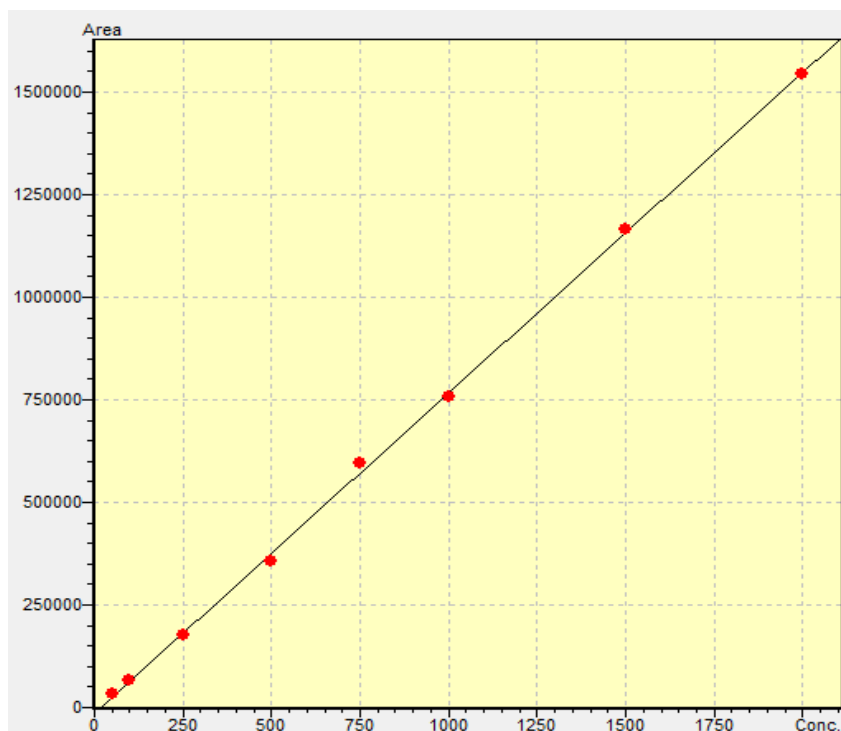


Figura I.1: Curva de calibração para a venlafaxina obtida por HPLC-fluorescência.

Os parâmetros estatísticos associados à curva de calibração encontram-se descritos na tabela I.2.

**Tabela I.2: Parâmetros da curva de calibração: a - declive; b – ordenada na origem; R – coeficiente de correlação; RF – fator de resposta; RFSD – Desvio padrão do fator de resposta; RSD – Desvio padrão relativo (%) do RF.**

Parâmetros	Valores
a	781,0244
b	-14096,64
R	0,999442
R <sup>2</sup>	0,999721
RF médio	728,2044
RF SD	54,01598
RF %RSD	7,4176

## Anexo II – Tabelas de Resultados dos materiais analisados

Tabela II.3: Resultados do ensaio de grafeno – pH =6; m = 2,6 mg; T = 20°C.

Tempo (min)	Concentração teórica (mg/l)	Concentração detetada (ppb)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina em solução (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de grafeno (mg/g)
0	2	1378,19	0	1	0,199	274,26	-	-
1	1,67	1148,02	16,70	2	0,198	227,31	46,95	18,06
2	1,69	1164,01	15,54	3	0,197	229,31	44,95	17,29
3	1,66	1145,04	16,92	4	0,196	224,43	49,83	19,17
4	1,65	1138,89	17,36	5	0,195	222,08	52,18	20,07
5	1,67	1149,28	16,61	6	0,194	222,96	51,30	19,73
6	1,65	1136,89	17,51	7	0,193	219,42	54,84	21,09
7	1,64	1131,16	17,92	8	0,192	217,18	57,08	21,95
8	1,62	1117,69	18,90	9	0,191	213,48	60,78	23,38
9	1,53	1055,56	23,41	10	0,19	200,56	73,70	28,35
10	1,65	1136,82	17,51	11	0,189	214,86	59,40	22,85
12	1,62	1117,35	18,93	12	0,188	210,06	64,20	24,69
14	1,56	1074,07	22,07	13	0,187	200,85	73,41	28,23
16	1,59	1098,31	20,31	14	0,186	204,29	69,97	26,91
18	1,59	1098,99	20,26	15	0,185	203,31	70,95	27,29
20	1,59	1097,15	20,39	16	0,184	201,88	72,38	27,84
25	1,56	1077,35	21,83	17	0,183	197,16	77,10	29,66
30	1,50	1034,97	24,90	18	0,182	188,36	85,89	33,04
40	1,59	1096,26	20,46	19	0,181	198,42	75,84	29,17
50	1,52	1049,46	23,85	20	0,18	188,90	85,36	32,83
60	1,60	1102,17	20,03	21	0,179	197,29	76,97	29,60
90	1,55	1068,40	22,48	22	0,178	190,17	84,08	32,34
120	1,52	1046,64	24,06	23	0,177	185,25	89,00	34,23
150	1,54	1060,89	23,02	24	0,176	186,72	87,54	33,67

**Tabela II.4: Resultados do ensaio para o grafeno - pH = 6; m = 6,10 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração teórica (mg/l)	Concentração detetada (ppb)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina presente (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de grafeno (mg/g)
0	2	1903,06	0	1	0,199	378,71	0	-
1	1,12	1063,87	44,10	2	0,198	210,65	168,064	27,55
2	1,09	1036,96	45,51	3	0,197	204,28	174,428	28,59
3	1,06	1011,64	46,84	4	0,196	198,28	180,428	29,58
4	1,08	1027,08	46,03	5	0,195	200,28	178,429	29,25
5	1,05	994,92	47,72	6	0,194	193,01	185,695	30,44
6	1,00	951,05	50,03	7	0,193	183,55	195,156	31,99
7	1,01	964,74	49,31	8	0,192	185,23	193,479	31,72
8	1,08	1028,15	45,97	9	0,191	196,38	182,333	29,89
9	1,05	1000,06	47,45	10	0,19	190,01	188,698	30,93
10	1,03	982,75	48,36	11	0,189	185,74	192,969	31,63
12	1,08	1025,41	46,12	12	0,188	192,78	185,932	30,48
14	1,11	1051,73	44,73	13	0,187	196,67	182,035	29,84
16	1,05	996,19	47,65	14	0,186	185,29	193,419	31,71
18	1,06	1011,66	46,84	15	0,185	187,16	191,553	31,40
20	1,04	985,51	48,21	16	0,184	181,33	197,376	32,36
25	1,05	996,50	47,64	17	0,183	182,36	196,350	32,19
30	1,07	1019,05	46,45	18	0,182	185,47	193,243	31,68
40	1,03	982,20	48,39	19	0,181	177,78	200,932	32,94
50	0,96	914,03	51,97	20	0,18	164,53	214,184	35,11
60	1,08	1029,63	45,90	21	0,179	184,30	194,405	31,87
90	1,08	1023,58	46,21	22	0,178	182,20	196,513	32,22
120	1,08	1024,78	46,15	23	0,177	181,39	197,324	32,35
150	1,05	1000,18	47,44	24	0,176	176,03	202,677	33,23

**Tabela II.5: Resultados do ensaio para o grafeno - pH = 6; m = 10,12 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração teórica (mg/l)	Concentração detetada (ppb)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (mg/l)	Massa de venlafaxina presente (mg/l)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de grafeno (mg/g)
0	2	1093,86	0	1	0,199	217,68	0	-
1	0,86	472,95	56,76	2	0,198	93,64	124,03	12,26
2	1,02	558,01	48,99	3	0,197	109,93	107,75	10,65
3	1,08	588,56	46,19	4	0,196	115,36	102,32	10,11
4	1,00	546,30	50,06	5	0,195	106,53	111,15	10,98
5	1,00	549,31	49,78	6	0,194	106,57	111,11	10,98
6	1,06	577,26	47,23	7	0,193	111,41	106,27	10,50
7	1,00	545,56	50,13	8	0,192	104,75	112,93	11,16
8	0,79	430,49	60,64	9	0,191	82,22	135,45	13,38
9	0,89	486,72	55,50	10	0,19	92,48	125,20	12,37
10	0,90	490,06	55,20	11	0,189	92,62	125,06	12,36
12	0,95	518,15	52,63	12	0,188	97,41	120,26	11,88
14	0,92	500,96	54,20	13	0,187	93,68	124,00	12,25
16	0,72	395,11	63,88	14	0,186	73,49	144,19	14,25
18	0,94	512,19	53,18	15	0,185	94,76	122,92	12,15
20	0,85	467,00	57,31	16	0,184	85,93	131,75	13,02
25	0,87	475,93	56,49	17	0,183	87,09	130,58	12,90
30	0,86	470,18	57,02	18	0,182	85,57	132,11	13,05
40	0,86	469,84	57,05	19	0,181	85,04	132,64	13,11
50	0,63	347,03	68,28	20	0,18	62,46	155,21	15,34
60	0,90	493,24	54,91	21	0,179	88,29	129,39	12,79
90	0,77	420,58	61,55	22	0,178	74,86	142,81	14,11
120	0,64	350,03	68,00	23	0,177	61,95	155,72	15,39
150	0,66	360,52	67,04	24	0,176	63,45	154,23	15,24

**Tabela II.6: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> - pH =3; m = 6,97 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina em solução (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1762,44	1,76	-	1	0,199	350,72	0	0
1	1408,66	1,41	20,07	2	0,198	278,91	71,810	10,30
2	1424,60	1,42	19,17	3	0,197	280,65	70,079	10,05
3	1392,24	1,39	21,01	4	0,196	272,88	77,847	11,17
4	1421,22	1,42	19,36	5	0,195	277,14	73,588	10,56
5	1415,63	1,42	19,68	6	0,194	274,63	76,093	10,92
6	1422,91	1,42	19,26	7	0,193	274,62	76,104	10,92
7	1393,70	1,39	20,92	8	0,192	267,59	83,134	11,93
8	1391,58	1,39	21,04	9	0,191	265,79	84,934	12,19
9	1412,18	1,41	19,87	10	0,19	268,31	82,410	11,82
10	1422,39	1,42	19,29	11	0,189	268,83	81,894	11,75
12	1409,05	1,41	20,05	12	0,188	264,90	85,824	12,31
14	1390,26	1,39	21,12	13	0,187	259,98	90,746	13,02
16	1400,69	1,40	20,53	14	0,186	260,53	90,196	12,94
18	1402,855	1,40	20,40	15	0,185	259,53	91,196	13,08
20	1406,45	1,41	20,20	16	0,184	258,79	91,938	13,19
25	1406,61	1,41	20,19	17	0,183	257,41	93,315	13,39
30	1378,36	1,38	21,79	18	0,182	250,86	99,863	14,33
40	1405,96	1,41	20,23	19	0,181	254,48	96,246	13,81
50	1411,17	1,41	19,93	20	0,18	254,01	96,714	13,88
60	1402,85	1,40	20,40	21	0,179	251,11	99,614	14,29
90	1396,675	1,40	20,75	22	0,178	248,61	102,116	14,65
120	1377,355	1,38	21,85	23	0,177	243,79	106,933	15,34
150	1392,72	1,39	20,98	24	0,176	245,12	105,606	15,15

**Tabela II.7: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> - pH =6; m = 6,97 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa presente em solução (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	2148,26	2,15	0	1	0,199	427,50	0,00	0
1	1663,16	1,66	22,58	2	0,198	329,30	98,20	14,09
2	1759,94	1,76	18,08	3	0,197	346,71	80,80	11,59
3	1708,79	1,71	20,46	4	0,196	334,92	92,58	13,28
4	1741,07	1,74	18,95	5	0,195	339,51	88,00	12,62
5	1744,85	1,74	18,78	6	0,194	338,50	89,00	12,77
6	1726,57	1,73	19,63	7	0,193	333,23	94,28	13,53
7	1772,31	1,77	17,50	8	0,192	340,28	87,22	12,51
8	1753,42	1,75	18,38	9	0,191	334,90	92,60	13,29
9	1770,40	1,77	17,59	10	0,19	336,38	91,13	13,07
10	1764,54	1,76	17,86	11	0,189	333,50	94,01	13,49
12	1771,76	1,77	17,53	12	0,188	333,09	94,41	13,55
14	1785,55	1,79	16,88	13	0,187	333,90	93,61	13,43
16	1723,16	1,72	19,79	14	0,186	320,51	107,00	15,35
18	1763,02	1,76	17,93	15	0,185	326,16	101,35	14,54
20	1756,23	1,76	18,25	16	0,184	323,15	104,36	14,97
25	1773,76	1,77	17,43	17	0,183	324,60	102,91	14,76
30	1701,41	1,70	20,80	18	0,182	309,66	117,85	16,91
40	1745,34	1,75	18,76	19	0,181	315,91	111,60	16,01
50	1715,19	1,72	20,16	20	0,18	308,73	118,77	17,04
60	1745,11	1,75	18,77	21	0,179	312,37	115,13	16,52
90	1721,03	1,72	19,89	22	0,178	306,34	121,16	17,38
120	1727,96	1,73	19,56	23	0,177	305,85	121,65	17,45
150	1744,78	1,74	18,78	24	0,176	307,08	120,42	17,28

**Tabela II.8: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> - pH =12; m = 7,01 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1553,30	1,55	-	1	0,199	309,1067	-	-
1	1336,74	1,34	13,94	2	0,198	264,67	44,432	6,34
2	1325,51	1,33	14,66	3	0,197	261,13	47,981	6,84
3	1329,40	1,33	14,41	4	0,196	260,56	48,545	6,93
4	1327,03	1,33	14,57	5	0,195	258,77	50,336	7,18
5	1324,36	1,32	14,74	6	0,194	256,93	52,181	7,44
6	1322,6	1,32	14,85	7	0,193	255,26	53,845	7,68
7	1305,07	1,31	15,98	8	0,192	250,57	58,533	8,35
8	1325,195	1,33	14,69	9	0,191	253,11	55,994	7,99
9	1330,785	1,33	14,33	10	0,19	252,85	56,258	8,03
10	1314,89	1,31	15,35	11	0,189	248,51	60,592	8,64
12	1314,215	1,31	15,39	12	0,188	247,07	62,034	8,85
14	1328,535	1,33	14,47	13	0,187	248,44	60,671	8,65
16	1326,445	1,33	14,60	14	0,186	246,72	62,388	8,90
18	1333,78	1,33	14,13	15	0,185	246,75	62,357	8,90
20	1323,865	1,32	14,77	16	0,184	243,59	65,516	9,35
25	1327,125	1,33	14,56	17	0,183	242,86	66,243	9,45
30	1325,42	1,33	14,67	18	0,182	241,23	67,880	9,68
40	1309	1,31	15,73	19	0,181	236,93	72,178	10,30
50	1303,925	1,30	16,05	20	0,18	234,71	74,400	10,61
60	1330,18	1,33	14,36	21	0,179	238,10	71,004	10,13
90	1331,855	1,33	14,26	22	0,178	237,07	72,037	10,28
120	1306,85	1,31	15,87	23	0,177	231,31	77,794	11,10
150	1297,045	1,30	16,50	24	0,176	228,28	80,827	11,53

**Tabela II.9: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> - pH =3; m = 13,86 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	2106,53	2,11	-	1	0,199	419,20	0,00	0
5	1580,76	1,58	24,96	2	0,198	312,99	106,21	7,66
10	1596,46	1,60	24,21	3	0,197	314,50	104,70	7,55
15	1581,43	1,58	24,93	4	0,196	309,96	109,24	7,88
20	1479,35	1,48		5	0,195	288,47	130,73	9,43
25	1597,34	1,60	24,17	6	0,194	309,88	109,32	7,89
30	1573,73	1,57	25,29	7	0,193	303,73	115,47	8,33
40	1549,48	1,55	26,44	8	0,192	297,50	121,70	8,78
50	1613,995	1,61	23,38	9	0,191	308,27	110,93	8,00
60	1562,365	1,56	25,83	10	0,19	296,85	122,35	8,83
90	1599,495	1,60	24,07	11	0,189	302,30	116,89	8,43
120	1544,825	1,54	26,66	12	0,188	290,43	128,77	9,29
150	1610,12	1,61	23,57	13	0,187	301,09	118,11	8,52

**Tabela II.10: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> - pH =6; m = 14,20 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg/)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1516,3	1,52	2,00	0	1	0,199	301,7	-	-
30	1459,715	1,46	1,93	3,73	2	0,198	289,02	12,72	0,90
90	1443,05	1,44	1,90	4,83	3	0,197	284,28	17,46	1,23
150	1391,695	1,39	1,84	8,22	4	0,196	272,7	28,97	2,04

**Tabela II.11: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> - pH =3; m = 27,71 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1906,40	1,91	-	1	0,199	379,37	0	0
5	1394,53	1,39	26,85	2	0,198	276,12	103,25	3,65
10	1390,26	1,39	27,07	3	0,197	273,88	105,49	3,73
15	1202,365	1,20	36,93	4	0,196	235,66	143,71	5,08
20	1245,075	1,25	34,69	5	0,195	242,79	136,58	4,83
25	1363,05	1,36	28,50	6	0,194	264,43	114,94	4,07
30	1287,15	1,29	32,48	7	0,193	248,42	130,95	4,63
40	1335,375	1,34	29,95	8	0,192	256,39	122,98	4,35
50	1322,48	1,32	30,63	9	0,191	252,59	126,78	4,48
60	1341,13	1,34	29,65	10	0,19	254,81	124,55	4,41
90	1297,32	1,30	31,95	11	0,189	245,19	134,18	4,75
120	1379,26	1,38	27,65	12	0,188	259,30	120,07	4,25
150	1364,97	1,36	28,40	13	0,187	255,25	124,12	4,39

Nota: Os valores destacados não foram contados nos cálculos por serem díspares dos restantes.

**Tabela II.12: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> - pH =6; m = 28,36 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1447,94	1,45	2,00	0	1	0,199	288,14	-	-
30	1289,385	1,29	1,78	10,95	2	0,198	255,29	32,84	1,16
90	1253,1	1,25	1,73	13,46	3	0,197	246,8	41,27	1,46
150	1203,235	1,20	1,66	16,90	4	0,196	235,83	52,30	1,84

**Tabela II.13: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo<sub>11</sub>V - pH =3; m = 7,78 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1446,95	1,45	2,00		1	0,199	287,94	-	-
10	1442,415	1,44	1,99	0,31	2	0,198	285,59	2,34	0,30
60	1439,68	1,44	1,99	0,50	8	0,192	276,41	11,52	1,48
90	1412,315	1,41	1,95	2,39	5	0,195	275,40	12,54	1,61
150	1407,435	1,41	1,95	2,73	6	0,194	273,04	14,90	1,92

**Tabela II.14: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V - pH =6; m = 7,50 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1373,52	1,37	2,00	0	1	0,199	273,3	-	-
30	1333,325	1,33	1,94	2,93	2	0,198	263,9	9,33	1,24
90	1315,365	1,32	1,92	4,23	3	0,197	259,1	14,20	1,89
150	1263,035	1,26	1,84	8,04	4	0,196	247,5	25,77	3,44

**Tabela II.15: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V - pH =3; m = 14,0mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (mg/l)	Massa de venlafaxina adsorvida (mg/l)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1442,04	1,44	2,00	-	1	0,199	286,9	-	-
10	1377,355	1,38	1,91	4,49	2	0,198	272,7	14,250	1,02
20	1368,73	1,37	1,90	5,08	3	0,197	269,6	17,326	1,24
90	1379,035	1,38	1,91	4,37	6	0,194	267,5	19,433	1,39
150	1390,71	1,39	1,93	3,56	8	0,192	267,0	19,950	1,42

**Tabela II.16: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V - pH =6; m = 14,9mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1370,46	1,37	2,00	0	1	0,199	272,72	-	-
30	1335,675	1,34	1,95	2,54	2	0,198	264,46	8,25	0,55
90	1294,87	1,29	1,89	5,52	3	0,197	255,08	17,63	1,18
150	1232,27	1,23	1,80	10,08	4	0,196	241,52	31,19	2,09

**Tabela II.17: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V - pH =3; m = 28 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1134,99	1,13	2,00	-	1	0,199	225,86	-	-
10	1088,015	1,09	1,92	4,14	2	0,198	215,43	10,44	0,37
60	1060,26	1,06	1,87	6,58	5	0,195	206,75	19,11	0,68
90	1096,37	1,10	1,93	3,40	6	0,194	212,70	13,17	0,47
120	1033,855	1,03	1,82	8,91	7	0,193	199,53	26,33	0,94
150	1027,4	1,03	1,81	9,48	8	0,192	197,26	28,60	1,02

Nota: Os valores destacados não foram contados nos cálculos por serem díspares dos restantes.

**Tabela II.18: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o -PMO<sub>11</sub>V - pH =6; m = 28,39 mg; T = 20°C**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1373,02	1,37	2,00	0	1	0,199	273,23	-	-
30	1314,75	1,31	1,92	4,24	2	0,198	260,32	12,91	0,45
90	1305,22	1,31	1,90	4,94	3	0,197	257,13	16,10	0,57
150	1278,955	1,28	1,86	6,85	4	0,196	250,68	22,56	0,79

**Tabela II.19: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o-PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> - pH =6; m = 7,23 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1452,34	1,45	2,00	-	1	0,199	289,02	0,00	-
5	1387,22	1,39	1,91	4,48	2	0,198	274,67	14,35	1,98
10	1400,11	1,40	1,93	3,60	3	0,197	275,82	13,19	1,83
15	1411,36	1,41	1,94	2,82	4	0,196	276,63	12,39	1,71
20	1401,84	1,40	1,93	3,48	5	0,195	273,36	15,66	2,17
25	1434,93	1,43	1,98	1,20	6	0,194	278,38	10,64	1,47
30	1369,09	1,37	1,89	5,73	7	0,193	264,23	24,78	3,43
40	1389,85	1,39	1,91	4,30	8	0,192	266,85	22,17	3,07
50	1379,23	1,38	1,90	5,03	9	0,191	263,43	25,58	3,54
60	1400,27	1,40	1,93	3,59	10	0,19	266,05	22,97	3,18
90	1415,92	1,42	1,95	2,51	11	0,189	267,61	21,41	2,96
120	1412,02	1,41	1,94	2,78	12	0,188	265,46	23,56	3,26
150	1405,28	1,41	1,94	3,24	13	0,187	262,79	26,23	3,63

Nota: Os valores destacados não foram contados nos cálculos por serem díspares dos restantes.

**Tabela II.20: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> - pH =6; m = 6,80 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1387,83	1,39	2,00	0	1	0,199	276,18	-	-
30	1385,96	1,39	2,00	0,14	2	0,198	274,42	1,76	0,26
90	1355,92	1,36	1,95	2,30	3	0,197	267,12	9,06	1,33
150	1352,95	1,35	1,95	2,51	4	0,196	265,18	11,00	1,62

**Tabela II.21: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> - pH =3; m = 14,75 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1343,00	1,34	2,00	-	1	0,199	267,26	-	-
5	1256,81	1,26	1,87	6,42	2	0,198	248,85	18,410	1,25
10	1289,25	1,29	1,92	4,00	3	0,197	253,98	13,275	0,90
15	1160,17	1,16	1,73	13,61	4	0,196	227,39	39,864	2,70
20	1286,41	1,29	1,92	4,21	5	0,195	250,85	16,407	1,11
25	1253,46	1,25	1,87	6,67	6	0,194	243,17	24,087	1,63
30	1307,76	1,31	1,95	2,62	7	0,193	252,40	14,859	1,01
40	1266,24	1,27	1,89	5,72	8	0,192	243,12	24,140	1,64
50	1280,02	1,28	1,91	4,69	9	0,191	244,48	22,774	1,54
60	1295,97	1,30	1,93	3,50	10	0,19	246,23	21,023	1,43
90	1292,79	1,29	1,93	3,74	11	0,189	244,34	22,921	1,55
120	1278,10	1,28	1,90	4,83	12	0,188	240,28	26,975	1,83
150	1297,64	1,30	1,93	3,38	13	0,187	242,66	24,598	1,67

Nota: Os valores destacados não foram contados nos cálculos por serem díspares dos restantes.

**Tabela II.22: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> - pH =6; m = 14,0 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1354,93	1,35	2,00	0	1	0,199	269,63	-	-
30	1308,695	1,31	1,93	3,41	2	0,198	259,12	10,51	0,75
90	1290,25	1,29	1,90	4,77	3	0,197	254,18	15,45	1,10
150	1290,18	1,29	1,90	4,78	4	0,196	252,88	16,76	1,20

**Tabela II.23: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> - pH =3; m = 27,98mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1374,00	1,37	2,00	-	1	0,199	273,43	-	-
5	1275,75	1,28	1,86	7,15	2	0,198	252,60	20,83	0,74
10	1238,12	1,24	1,80	9,89	3	0,197	243,91	29,52	1,05
15	1242,06	1,24	1,81	9,60	4	0,196	243,44	29,98	1,07
20	1245,12	1,25	1,81	9,38	5	0,195	242,80	30,63	1,09
25	1226,20	1,23	1,78	10,76	6	0,194	237,88	35,54	1,27
30	1208,20	1,21	1,76	12,07	7	0,193	233,18	40,24	1,44
40	1218,71	1,22	1,77	11,30	8	0,192	233,99	39,43	1,41
50	1196,75	1,20	1,74	12,90	9	0,191	228,58	44,85	1,60
60	1189,79	1,19	1,73	13,41	10	0,19	226,06	47,37	1,69
90	1184,75	1,18	1,72	13,77	11	0,189	223,92	49,51	1,77
120	1178,10	1,18	1,71	14,26	12	0,188	221,48	51,94	1,86
150	1197,64	1,20	1,74	12,84	13	0,187	223,96	49,47	1,77

Nota: Os valores destacados não foram contados nos cálculos por serem díspares dos restantes.

**Tabela II.24: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> - pH =6; m = 28,46 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1380,01	1,38	2,00	0	1	0,199	274,62	-	-
30	1294,67	1,29	1,88	6,18	2	0,198	256,34	18,28	0,64
90	1280,96	1,28	1,86	7,18	3	0,197	252,35	22,27	0,78
150	1268,35	1,27	1,84	8,09	4	0,196	248,60	26,03	0,91

**Tabela II.25: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup>com grafeno - pH =3; m = 7,15 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1335,09	1,34	2,00	-	1	0,199	265,68	-	-
30	1249,84	1,25	1,87	6,39	2	0,198	247,47	18,22	2,55
60	1230,34	1,23	1,84	7,85	3	0,197	242,38	23,31	3,26
90	1071,16	1,07	1,60	19,77	4	0,196	209,95	55,74	7,80
120	1062,84	1,06	1,59	20,39	5	0,195	207,25	58,43	8,17
150	1042,15	1,04	1,56	21,94	6	0,194	202,18	63,51	8,88

**Tabela II.26: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup>com grafeno - pH =6; m = 7,06 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1418,66	1,42	2,00	0	1	0,199	282,31	-	-
30	1276,6	1,28	1,80	10,01	2	0,198	252,77	29,55	4,19
90	1271,39	1,27	1,79	10,38	3	0,197	250,46	31,85	4,51
150	1133,93	1,13	1,60	20,07	4	0,196	222,25	60,06	8,51

**Tabela II.27: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup>com grafeno - pH =3; m = 14,5 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1299,77	1,30	2,00	-	1	0,199	258,65	0,00	-
60	1230,81	1,23	1,89	5,31	3	0,197	242,47	16,18	1,12
90	1177,94	1,18	1,81	9,37	4	0,196	230,88	27,78	1,92
120	1064,86	1,06	1,64	18,07	5	0,195	207,65	51,01	3,52
150	1077,32	1,08	1,66	17,11	6	0,194	209,00	49,65	3,42

**Tabela II.28: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> com grafeno - pH =6; m = 14,45 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1403,72	1,40	2,00	0	1	0,199	279,34	-	-
30	1021,68	1,02	1,46	27,22	2	0,198	202,29	77,05	5,33
90	895,33	0,90	1,28	36,22	3	0,197	176,38	102,96	7,13
150	789,29	0,79	1,12	43,77	4	0,196	154,70	124,64	8,63

**Tabela II.29: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> com grafeno - pH =3; m = 27,96 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1348,36	1,35	2,00	-	1	0,199	268,32	0	-
60	1149,41	1,15	1,70	14,75	3	0,197	226,43	41,89	1,50
90	821,70	0,82	1,22	39,06	4	0,196	161,05	107,27	3,84
120	804,98	0,80	1,19	40,30	5	0,195	156,97	111,35	3,98
150	748,56	0,75	1,11	44,48	6	0,194	145,22	123,10	4,40

**Tabela II.30: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o TBA-PMo<sub>12</sub><sup>3-</sup> com grafeno - pH =6; m = 28,03 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1397,52	1,40	2,00	0	1	0,199	278,11	-	-
30	729,22	0,73	1,04	47,82	2	0,198	144,39	133,72	4,77
90	690,89	0,69	0,99	50,56	3	0,197	136,10	142,00	5,07
150	488,14	0,49	0,70	65,07	4	0,196	95,67	182,43	6,51

**Tabela II.31: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V com grafeno - pH =3; m = 7,26 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1319,70	1,32	2,00	-	1	0,199	262,62	-	-
30	1296,67	1,30	1,97	1,74	2	0,198	256,74	5,88	0,81
60	1301,67	1,30	1,97	1,37	3	0,197	256,43	6,19	0,85
90	1306,68	1,31	1,98	0,99	4	0,196	256,11	6,51	0,90
120	1297,26	1,30	1,97	1,70	5	0,195	252,96	9,65	1,33
150	1298,18	1,30	1,97	1,63	6	0,194	251,85	10,77	1,48

**Tabela II.32: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V com grafeno - pH =6; m = 7,35 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1389,99	1,39	2,00	0	1	0,199	276,61	-	-
30	1298,18	1,30	1,87	6,60	2	0,198	257,04	19,57	2,66
90	1105,84	1,11	1,59	20,44	3	0,197	217,85	58,76	7,99
150	1062,04	1,06	1,53	23,59	4	0,196	208,16	68,45	9,31

**Tabela II.33: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V com grafeno - pH =3; m = 14,5 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1347,54	1,35	2,00	-	1	0,199	268,16	-	-
30	1286,16	1,29	1,91	4,55	2	0,198	254,66	13,50	0,93
60	1240,68	1,24	1,84	7,93	3	0,197	244,41	23,75	1,64
90	1164,40	1,164	1,73	13,59	4	0,196	228,22	39,94	2,75
120	863,46	0,86	1,28	35,92	5	0,195	168,37	99,78	6,88
150	819,06	0,82	1,22	39,22	6	0,194	158,90	109,26	7,54

**Tabela II.34: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V com grafeno - pH =6; m = 14,08 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1379,43	1,38	2,00	0	1	0,199	274,51	-	-
30	915,76	0,92	1,33	33,61	2	0,198	181,32	93,19	6,62
90	840,07	0,84	1,22	39,10	3	0,197	165,49	109,01	7,74
150	816,35	0,82	1,18	40,82	4	0,196	160,00	114,50	8,13

**Tabela II.35: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V com grafeno - pH =3; m = 28,29 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1336,59	1,34	2,00	-	1	0,199	265,98	-	-
30	933,52	0,93	1,40	30,16	2	0,198	184,84	81,14	2,87
60	917,35	0,92	1,37	31,37	3	0,197	180,72	85,26	3,01
90	872,86	0,8729	1,31	34,69	4	0,196	171,08	94,90	3,35
120	646,04	0,6460	0,97	51,66	5	0,195	125,98	140,00	4,95
150	601,25	0,60	0,90	55,02	6	0,194	116,64	149,34	5,28

**Tabela II.36: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>11</sub>V com grafeno - pH =6; m = 28,81 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1436,30	1,44	2,00	0	1	0,199	285,82	-	-
30	591,68	0,59	0,82	58,81	2	0,198	117,15	168,67	5,85
90	469,60	0,47	0,65	67,31	3	0,197	92,51	193,31	6,71
150	447,88	0,45	0,62	68,82	4	0,196	87,78	198,04	6,87

**Tabela II.37: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno - pH =3; m = 7,11 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1773,35	1,77	2,00	-	1	0,199	352,90	-	-
30	1143,74	1,14	1,29	35,50	2	0,198	226,46	126,44	17,78
60	1146,43	1,15	1,29	35,35	3	0,197	225,85	127,05	17,87
90	1151,20	1,15	1,30	35,08	4	0,196	225,64	127,26	17,90
150	1063,95	1,06	1,20	40,00	5	0,195	207,47	145,43	20,45

**Tabela II.38: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno - pH =6; m = 7,115mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1362,04	1,36	2,00	0	1	0,199	271,04	-	-
30	1008,18	1,01	1,48	25,98	2	0,198	199,62	71,43	9,99
90	956,73	0,96	1,40	29,76	3	0,197	188,48	82,57	11,55
150	947,21	0,95	1,39	30,46	4	0,196	185,65	85,39	11,94

**Tabela II.39: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno - pH =3; m = 14,38 mg; T = 20°C**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1312,90	1,31	2,00	-	1	0,199	261,27	-	-
30	866,41	0,87	1,32	34,01	2	0,198	171,55	89,72	6,24
60	866,49	0,87	1,32	34,00	3	0,197	170,70	90,57	6,30
90	830,61	0,83	1,27	36,73	4	0,196	162,80	98,47	6,85
150	789,88	0,79	1,20	39,84	5	0,195	154,03	107,24	7,46

**Tabela II.40: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno - pH =6; m = 14,55 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1209,50	1,21	2,00	0	1	0,199	240,69	-	-
30	726,26	0,73	1,20	39,95	2	0,198	143,80	96,89	6,66
90	706,75	0,71	1,17	41,57	3	0,197	139,23	101,46	6,97
150	636,32	0,64	1,05	47,39	4	0,196	124,72	115,97	7,97

**Tabela II.41: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno - pH =3; m = 28,46 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1409,63	1,41	2,00	-	1	0,199	280,52	-	-
30	610,14	0,61	0,87	56,72	2	0,198	120,81	159,71	5,61
60	531,30	0,53	0,75	62,31	3	0,197	104,67	175,85	6,18
90	605,07	0,61	0,86	57,08	4	0,196	118,59	161,92	5,69
150	570,24	0,57	0,81	59,55	5	0,195	111,20	169,32	5,95

**Tabela II.42: Resultados obtidos ao longo do tempo experimental para o PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> com grafeno - pH =6; m = 28,11 mg; T = 20°C.**

Tempo (min)	Concentração detetada (ppb)	Concentração detetada (mg/l)	Concentração teórica (mg/l)	% remoção	Extrações de volume (1 ml)	Volume (ml)	Massa remanescente após extração (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida (µg)	Massa de venlafaxina adsorvida por grama de POM (mg/g)
0	1385,57	1,39	2,00	0	1	0,199	275,73	-	-
30	523,84	0,52	0,76	62,19	2	0,198	103,72	172,01	6,12
90	550,02	0,55	0,79	60,30	3	0,197	108,35	167,37	5,95
150	532,55	0,53	0,77	61,56	4	0,196	104,38	171,35	6,10