

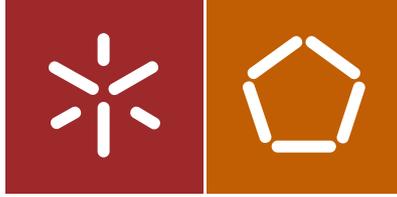


Daniela Filipa Fernandes Dias

Filtração reativa em
meios porosos foto-oxidativos.

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Daniela Filipa Fernandes Dias

Filtração reativa em
meios porosos foto-oxidativos.

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professor Doutor António Armando Lima Sampaio
Duarte
Professora Doutora Maria Teresa Sousa Pessoa Amorim

AGRADECIMENTOS

As palavras que se seguem são destinadas àqueles que contribuíram para a realização da presente dissertação. A todos deixo aqui o meu sincero e humilde agradecimento.

Aos meus orientadores científicos, Professor Doutor António Armando de Lima Sampaio Duarte e Professora Doutora Maria Teresa Pessoa Amorim pela competência, dedicação, incentivo, apoio, disponibilidade e cordialidade com que sempre me receberam. Estarei imensamente grata pela transmissão de conhecimentos científicos, críticas, correções e sugestões que em muito contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e académico.

Ao Professor Doutor Carlos Augusto Leal Gomes do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho pela sua colaboração e apoio. Ao Márcio Dinis Pereira, ao Pedro Araújo e em especial ao Sr. António Saúl Sendas pela disponibilidade, apoio e imprescindível ajuda que em muito me ajudaram na fase inicial da concretização da presente dissertação.

À Universidade do Minho e aos Departamentos de Engenharia Civil e Têxtil pelo material disponibilizado. Um especial agradecimento ao Sr. Rui pelo apoio, ajuda incondicional e conhecimentos técnicos que em muito ajudaram à concretização da parte laboratorial da presente dissertação.

Ao Manuel Pereira, um obrigada pela disponibilidade, contactos e apoio no arranque da presente dissertação.

À Sofia Nogueira pela disponibilidade, palavras de consolo, momentos de distração e companhia no café da manhã. Um especial carinho pela amizade genuína construída ao longo deste ano de trabalho.

Ao Filipe Alves pelo carinho, apoio moral, otimismo e incansável paciência. Um muito obrigado por tudo que fazes e fizeste por mim. É um privilégio ter-te a meu lado.

Aos meus pais pelo enorme amor, esforço económico e pela qualidade de vida a todos os níveis que sempre me proporcionaram na concretização deste nosso sonho. Aos meus irmãos, em especial há minha irmã Marta, pelos momentos de descontração, apoio, e incansável paciência.

RESUMO

O crescente aparecimento de micropoluentes orgânicos refratários às tecnologias convencionais instaladas na grande maioria das estações de tratamento de águas existentes (ETA e ETAR) e a sua introdução contínua no ambiente representam um risco latente para a saúde pública, agravado pelo seu caráter de bioacumulação e persistência, sendo já conhecidos efeitos nefastos nos seres vivos, tais como disfunções nos sistemas endócrino e reprodutivo, a ocorrência de abortos espontâneos, a incidência de neoplasias malignas e a indução de bactérias mais resistentes aos antibióticos. Neste contexto, o presente trabalho de investigação pretende dar um contributo para o desenvolvimento e aplicação de filtros foto-oxidativos na remoção de antibióticos (neste caso, o cloridrato de oxitetraciclina (OTC)), em meio aquoso, através da avaliação das eficiências do processo de fotocatalise heterogénea promovido durante a filtração. O método utilizado para a funcionalização do meio poroso concebido baseia-se na utilização de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) imobilizadas em grãos de quartzo pelo método sol-gel. Nesta dissertação são apresentadas as metodologias desenvolvidas e aplicadas, bem como os resultados experimentais relativos aos ensaios de degradação da OTC efetuados em colunas de filtração expostas à radiação solar, com e sem o contributo de nanopartículas de TiO_2 , usado como catalisador. A determinação da concentração da OTC foi realizada por espectrometria UV – visível. No sentido de se avaliar se os subprodutos do processo de oxidação induzem ou não uma toxicidade acrescida nas soluções aquosas, foi ainda efetuada uma análise ecotoxicológica através da realização de bioensaios a amostras retiradas antes e após esse processo. As eficiências e cinéticas de degradação de OTC foram definidas através dos resultados dos ensaios efetuados num reator fotocatalítico de fluxo contínuo, para diferentes caudais e concentrações iniciais de OTC, usando uma matriz de água sintética (diluição do composto em água destilada). A melhor eficiência de degradação de OTC com o contributo das nanopartículas foi de 99%, obtida para uma concentração inicial de 20 mg L^{-1} de OTC, um caudal de 6 L h^{-1} em circuito fechado e uma quantidade de energia solar acumulada de 805 kJ L^{-1} . Os testes de toxicidade realizados mostraram que as soluções resultantes do tratamento por fotocatalise heterogénea (FH) com TiO_2 não incrementam nem induzem toxicidade na água filtrada.

Palavras – chave: filtros fotocatalíticos, cinéticas de fotoxidação; TiO_2 imobilizado; remoção de antibióticos; oxitetraciclina.

ABSTRACT

The increasing incidence of refractory organic micropollutants to conventional technologies installed in most existing water treatment plants and its continued introduction into the environment represent a latent risk to public health. This exposure is compounded by its bioaccumulation and persistence nature, being known adverse effects in living beings such as dysfunction in the endocrine and reproductive systems, in the spontaneous abortions, the incidence of malignant neoplasms and the induction of more antibiotic resistant bacteria. In this context, the present research work aims to contribute to the development and application of photo-oxidative filters in removing antibiotics (in this case, oxytetracycline hydrochloride (OTC)) in aqueous environment, by evaluating the process efficiencies of heterogeneous photocatalysis promoted during filtration. The method used for the functionalization of the designed porous medium is based on the use of titanium dioxide nanoparticles (TiO_2) immobilized on quartz fragments by sol-gel method. This thesis presents the developed and applied methodologies, as well as the experimental results for the OTC degradation runs during filtration columns exposure to solar radiation, with and without the contribution of TiO_2 nanoparticles, used as a catalyst. The OTC concentration measurement was performed by spectrometry UV- visible. In order to assess whether the by-products of the oxidation process induce or not an increased toxicity in the aqueous solutions, was further performed an ecotoxicological analysis by carrying out the bioassay to samples taken before and after this process. The efficiencies and kinetics of OTC degradation were established using the results of tests carried out in a photocatalytic reactor with continuous flow, at different flow rates and initial concentrations of OTC using a matrix of synthetic water (dilution of the compound in distilled water). The best OTC degradation efficiency with the help of the nanoparticles was 99%, obtained for an initial concentration of 20 mg L^{-1} of TBT, a flow rate of 6 L h^{-1} in loop and a quantity of stored solar energy 805 kJ L^{-1} . The toxicity tests carried out showed that the resulting solutions from the treatment by photocatalysis heterogeneous (FH) with TiO_2 do not increase or induce toxicity in the filtered water.

Keywords: Photocatalytic filters; photooxidation kinetics; immobilized TiO_2 ; removal of antibiotics; oxytetracycline.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Enquadramento e relevância do tema	3
1.2. Objetivos	6
1.3. Estrutura da dissertação	7
2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE	11
2.1. Generalidades.....	11
2.2. Micropoluentes emergentes presentes no meio ambiente e riscos associados	13
2.3. Sistemas de filtração granulares	22
2.4. Processos de oxidação avançada.....	26
2.4.1. Fotocatálise heterogénea com TiO ₂ : fundamentos e mecanismo	28
2.4.2. Reatores fotocatalíticos	36
2.4.3. Formas de imobilização do TiO ₂	39
2.4.4. Impactos nos seres vivos da exposição às nanopartículas de TiO ₂	41
3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO	45
3.1. Instalação piloto: conceção e funcionamento	45
3.1.1. Caracterização do filtro fotocatalítico.....	47
3.1.2. Condições hidráulicas da filtração.....	53
3.2. Ensaio laboratoriais	55
3.2.1. Material de suporte ao desenvolvimento dos ensaios laboratoriais.....	55
3.2.2. Determinação de curvas de calibração.....	56
3.2.3. Ensaio de adsorção	58
3.2.4. Ensaio de degradação foto-oxidação da OTC.....	58

3.2.4.1.	Cenários de análise	59
3.2.4.2.	Quantificação da energia solar acumulada	61
3.2.5.	Ensaio de toxicidade.....	62
4.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	67
4.1.	Síntese das condições hidráulicas de filtração	67
4.2.	Espetro de absorção e curva de calibração da OTC	68
4.3.	Quantificação da adsorção de OTC no meio poroso.....	70
4.4.	Ensaio preliminar para otimização das condições de funcionalização.....	72
4.5.	Degradação da OTC por fotocatalise com TiO ₂ imobilizado no filtro reativo	76
4.5.1.	Cinética de degradação de OTC	81
4.5.2.	Quantidade de energia solar acumulada.....	83
4.5.3.	Bioensaio com utilização de sementes <i>Lactuca Sativa</i> : determinação dos indicadores de toxicidade	86
4.6.	Regeneração do meio poroso	88
5.	CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	95
5.1.	Conclusões.....	95
5.2.	Desenvolvimentos futuros.....	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	ANEXOS	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Vias de poluição do meio ambiente por fármacos e seus metabolitos.....	5
Figura 2 – Esquema conceitual do mecanismo da fotocatalise heterogénea com TiO ₂	30
Figura 3 – Esquema de degradação de matéria orgânica.	31
Figura 4 – Velocidade da reação em função da intensidade luminosa.....	35
Figura 5 – Reator solar cilíndrico parabólico.....	37
Figura 6 – Reator fotocatalítico.....	38
Figura 7 – Coletor Parabólico Composto. (a) Reflexão solar num CPC; (b) reflexão num CCP.	38
Figura 8 – Esquema da instalação experimental concebida para realização de ensaios em colunas de filtração à escala piloto.....	45
Figura 9 – Equipamento utilizado para trituração do quartzo (homogeneização da granulometria).	48
Figura 10 – Amostras dos grãos de quartzo rósea (esquerda) e branco (direita) após trituração.	49
Figura 11 – Propriedades óticas do vidro DURAN® usado nas colunas de filtração.....	52
Figura 12 – Instalação experimental empregue nos ensaios fotocatalíticos preliminares.....	59
Figura 13 – Germinação das sementes de <i>Lactuca Sativa</i> , após 72 horas de incubação.	63
Figura 14 – Correlação entre a velocidade angular da bomba e o caudal nas colunas de filtração.	68
Figura 15 – Espectro de absorção da OTC em água sintética.....	69
Figura 16 – Curva de calibração da OTC para o comprimento de onda 276 e 354 nm.	70
Figura 17 – Perfil de adsorção de OTC pelo quartzo em ensaios sem radiação solar ([OTC] ₀ = 20 mg L ⁻¹).	71

Figura 18 – Pormenor do aspeto final do meio poroso: a) quartzo sem TiO ₂ ; b) quartzo com TiO ₂ ; c) quartzo com TiO ₂ saturado; d) quartzo sem TiO ₂ após ensaio de adsorção.	72
Figura 19 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise com quartzo branco (G ₁), sob radiação solar.....	73
Figura 20 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise com quartzo rosa (G ₁), sob radiação solar.....	73
Figura 21 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise com quartzo rosa (G ₂), sob radiação solar.....	74
Figura 22 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise com quartzo branco (G ₂), sob radiação solar.....	74
Figura 23 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise da réplica do ensaio G1_R_150.....	76
Figura 24 – Perfil de degradação de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito fechado.....	77
Figura 25 – Perfil de concentração de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito misto (1 ^a parte: sistema aberto).....	78
Figura 26 – Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito misto (2 ^a parte: sistema fechado).....	79
Figura 27 – Cinética de decaimento de OTC ao longo do tempo de reação (circuito fechado).	82
Figura 28 – Cinética de decaimento de OTC ao longo do tempo de reação (circuito misto: fechado).....	83
Figura 29 – Perfil de evolução do rácio C/C ₀ em função da quantidade de energia solar (450 – 950 nm) acumulada por litro de água para os ensaios realizados num único circuito.....	84
Figura 30 – Perfil de evolução do rácio C/C ₀ em função da quantidade de energia solar (450 – 950 nm) acumulada por litro de água para os ensaios realizados (1 ^a parte: circuito aberto)...	85

Figura 31 – Perfil de evolução do rácio C/C0 em função da quantidade de energia solar (450 – 950 nm) acumulada por litro de água para os ensaios realizados em circuito (2ª parte: circuito fechado).	86
Figura 32 – Aspeto da amostra de quartzo revestido após ensaio fotocatalítico para remoção da OTC: a) quartzo rosa; b) quartzo branco.	88
Figura 33 – Aspeto da amostra de quartzo revestida após ensaio fotocatalítico para remoção da OTC e posterior colocação ao sol: a) quartzo rosa; b) quartzo branco.....	89
Figura 34 – Evolução da capacidade fotocatalítica do meio poroso funcionalizado.	89
Figura 35 – Evolução da regeneração do meio poroso funcionalizado ao longo do ensaio “E8_20_4_SF” realizado no filtro reativo.	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – ME detetados em matrizes de água distintas.	15
Tabela 2 – Concentração máxima de ME detetados em águas residuais e sistemas hídricos portugueses.	19
Tabela 3 – Síntese de alguns estudos realizados em processos de filtração reativa.	25
Tabela 4 – Compostos orgânicos degradáveis por FH.	27
Tabela 5 – Síntese do estado do conhecimento relativo à fotocatalise com TiO ₂	28
Tabela 6 – Características da radiação UV.	35
Tabela 7 – Degradação de várias substâncias obtidas para diferentes métodos e materiais de suporte usados na imobilização do catalisador TiO ₂ em POA.	40
Tabela 8 – Propriedades de cada tipo de quartzo usado como meio filtrante.	48
Tabela 9 – Equipamentos utilizados no processo de revestimento do quartzo com TiO ₂	50
Tabela 10 – Composição química do vidro DURAN® aplicado nas colunas de filtração.	51
Tabela 11 – Propriedades físicas principais do vidro DURAN® aplicado nas colunas de filtração.	51
Tabela 12 – Taxas de filtração utilizadas nos ensaios de degradação da OTC.	54
Tabela 13 – Tempos de retenção hidráulica correspondentes aos caudais de ensaio.	54
Tabela 14 – Equipamentos utilizados na realização e controlo dos ensaios de degradação da OTC.	55
Tabela 15 – Propriedades físico-químicas do cloridrato de oxitetraciclina.	56
Tabela 16 – Valores das concentrações de OTC utilizadas para definição da curva de calibração.	57
Tabela 17 – Condições de operação durante os ensaios de adsorção.	58

Tabela 18 – Caracterização das condições dos ensaios fotocatalíticos preliminares realizados com TiO ₂ imobilizado (cenários).....	60
Tabela 19 – Caracterização das condições dos ensaios fotocatalíticos realizados (cenários de análise).	61
Tabela 20 – Definição dos caudais correspondentes a diferentes velocidades angulares da bomba peristáltica.	67
Tabela 21 – Caracterização da variação do peso inicial e final das amostras de quartzo em análise.....	75
Tabela 22 – Resumo das eficiências de degradação de OTC obtidas nos ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental, sob radiação solar.	80
Tabela 23 – Caracterização das condições dos ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental com TiO ₂ imobilizado para estudo da cinética de degradação de OTC.....	81
Tabela 24 – Caracterização da degradação de OTC nos ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental.	81
Tabela 25 – Caracterização das condições dos ensaios realizados para os quais se avaliou a toxicidade da OTC e seus subprodutos.	87
Tabela 26 – Percentagem de inibição registadas antes e após a foto-oxidação com TiO ₂	87
Tabela 27 – Resultados obtidos da pesagem o meio poroso antes e depois dos ensaios.	91

NOMENCLATURA

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CI₅₀	Concentração que causa inibição a 50% dos organismos em teste
DE	Desreguladores Endócrinos
EH	Efluente Hospitalar
ERO	Espécies Reativas do Oxigênio
FH	Fotocatálise Heterogenia
K	Coefficiente de absorção da matéria
k	Constante de velocidade da reação
Kapp	Constante de velocidade aparente de 1ª ordem
ME	Micropoluente Emergente
OTC	Oxitetraciclina
PE	Poluente Emergente
POA	Processos de Oxidação Avançados
POE	Poluentes Orgânicos Emergentes
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
Ppb	Parte Por Bilião
r	Velocidade inicial da foto-oxidação
SQBA	Substâncias Químicas Biologicamente Ativas
TiO₂	Dióxido de titânio
λ	Comprimento de onda (nm)

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento e relevância do tema

A água, elemento de primeira necessidade, é um bem público essencial à sobrevivência dos seres vivos e às atividades desenvolvidas pelo Homem, com uma grande diversidade de usos (doméstico, fonte de energia, matéria-prima de indústrias, via de transporte, lazer e recreio, suporte dos ecossistemas aquáticos). A importância socioeconómica e ambiental deste imprescindível recurso natural requer uma exigência crescente na gestão, proteção e conservação deste património comum, visando a sustentabilidade ambiental dos ecossistemas.

O aumento da população mundial fomentou o desenvolvimento da atividade industrial e com ele a produção, por vezes descontrolada, de resíduos. Atualmente, na Europa, são produzidos cerca de 2 000 milhões de toneladas de resíduos anuais, onde mais de 40 milhões de toneladas são classificados como perigosos (CE, 2000).

A eliminação/inativação de poluentes e contaminantes tem sido alvo de investigação contínua por parte da comunidade científica devido ao seu impacto na saúde pública. A poluição gerada por estes compostos e seus derivados é uma realidade nas sociedades mundiais, à qual se vem juntando o crescente consumo dos produtos farmacêuticos, tais como antibióticos, analgésicos, desreguladores endócrinos, entre outros.

Ao longo dos últimos anos, a indústria farmacêutica tem aumentado o seu potencial em produzir substâncias químicas biologicamente ativas (SQBA) (Kümmerer, 2009; Christen *et al.*, 2010). Porém, a sua presença no ambiente só recentemente começou a ser quantificada e reconhecida como potencialmente perigosa para os ecossistemas (Kolpin *et al.*, 2002; Fent *et al.*, 2006; Focazio *et al.*, 2008).

Fundamentais na prevenção e tratamento de diversas patologias, os fármacos podem, no entanto, ocasionar efeitos indesejados sobre organismos não alvo, quer terrestres quer aquáticos, interferindo no equilíbrio dos diferentes níveis das cadeias tróficas e, consequentemente, na saúde pública (Kümmerer, 2001; Heberer, 2002; Santos *et al.*, 2010).

As principais fontes responsáveis pela emissão de SQBA têm origem em processos antrópicos e podem ser classificadas como pontuais (tais como descargas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR), indústrias, hospitais) ou difusas (tais como explorações agrícolas e

pecuárias) (Thomaidis, 2012). Investigações dedicadas a este tema apontam os efluentes hospitalares (EH) como uma das principais fontes poluidoras devido às descargas efetuadas nas redes de águas residuais públicas sem qualquer pré-tratamento ou com pré-tratamentos insuficientes (Kümmerer, 2009b; Verlicchi *et al.*, 2012; Santos, 2013).

Geralmente, estas SQBA são uma parcela significativa dos designados micropoluentes emergentes (ME) e correspondem a substâncias não regulamentadas, cuja legislação urge ser produzida e implementada. Os ME, uma vez disseminados no meio recetor (solo/meio hídrico), mesmo em concentrações vestigiais, podem exercer efeitos nefastos sobre a componente biótica dos ecossistemas (Kolpin *et al.*, 2002). No entanto, pouco se sabe ainda sobre a extensão da sua ocorrência ambiental, transporte e destino final e degradação destes medicamentos, em particular, dos antibióticos (Kümmerer, 2003; Kümmerer, 2009).

Entre as principais vias de disseminação dos produtos farmacêuticos, direta ou indireta, destacam-se: a emissão de resíduos durante o processo de fabrico, a excreção decorrente da sua administração terapêutica, a eliminação inadequada de fármacos fora do prazo de validade e a utilização crescente de bio-sólidos como fertilizantes (Henschel *et al.*, 1997; Kim e Aga, 2007; Kümmerer, 2009b).

Na **Figura 1** esquematizam-se diferentes origens e fluxos de ME no meio ambiente, associada à poluição dos meios recetores (terrestres e/ou aquáticos), gerada pelos fármacos e seus metabolitos (adaptada de Heberer, 2002a).

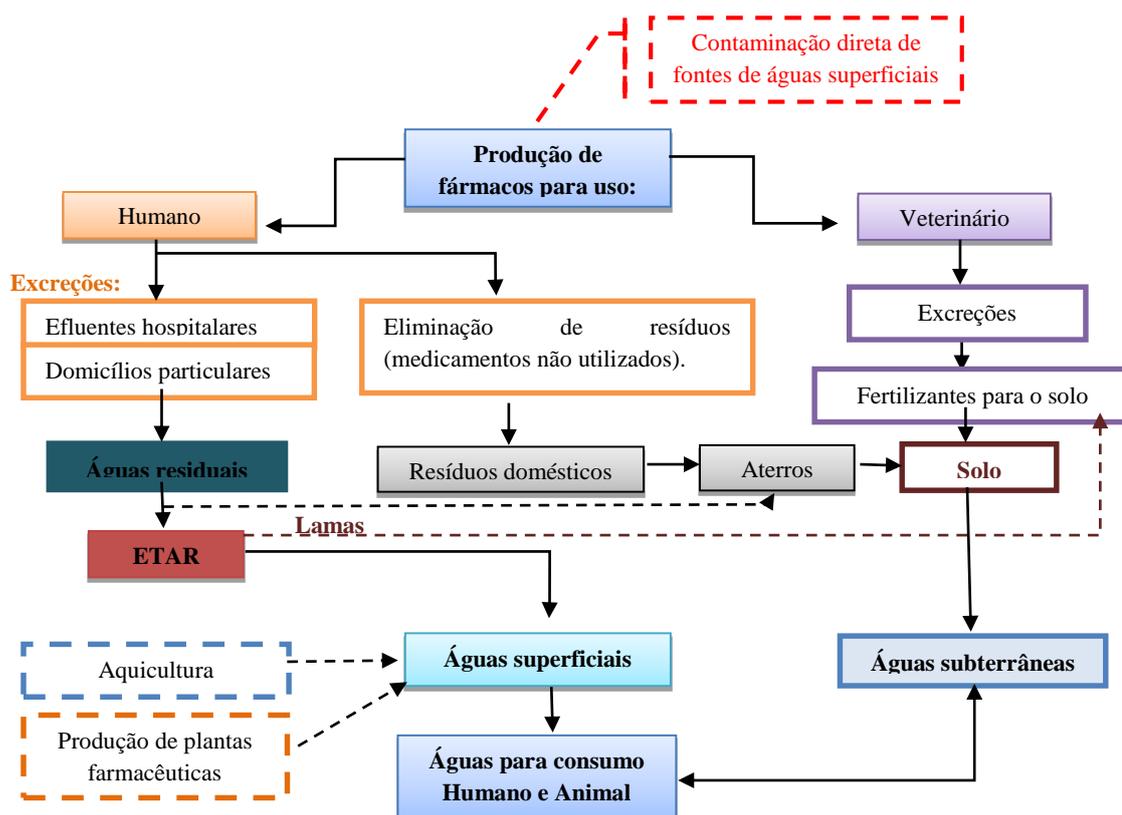


Figura 1 – Vias de poluição do meio ambiente por fármacos e seus metabolitos.

A utilização de medicamentos de uso veterinário representa, regra geral, um problema agravado comparativamente com o uso de fármacos para consumo humano, devido ao facto de, comumente serem administrados em doses maiores e de os efluentes agropecuários serem depositados no solo sem qualquer tipo de tratamento prévio, poluindo diretamente as águas subterrâneas (Caliman e Gavrilescu, 2009). Acresce, ainda, que alguns fármacos não são metabolizados pelo organismo, o que origina a sua excreção como forma ativa aumentado assim o seu possível impacto nas cadeias tróficas (Fent *et al.*, 2006).

No que diz respeito à utilização preventiva e/ou terapêutica de fármacos pelos humanos, este processo é mais controlado, na medida em que parte dos medicamentos ou produtos resultantes da sua metabolização, quando excretados, são encaminhados pelos sistemas de drenagem de águas residuais para as ETAR (Stackelberg *et al.*, 2004). Todavia, na maioria dos casos, estes compostos afluentes às ETAR são submetidos a processos convencionais de tratamento geralmente ineficazes, que origina a sua descarga quase integral no meio recetor (Kümmerer, 2003; Stackelberg *et al.*, 2004).

Atualmente, sabe-se que os fármacos surgem frequentemente no meio ambiente embora geralmente em quantidades (ainda) vestigiais (Heberer, 2002b; Focazio *et al.*, 2008; Lin e Tsai, 2009). Porém, tal só se tornou perceptível com o desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de determinar concentrações reduzidas na ordem dos ppb e ppt, outrora não detetáveis. Refere-se que as ETAR convencionais foram projetadas para remover apenas macropoluentes e cargas bacteriológicas cujas concentrações afluentes apresentam uma ordem de grandeza de ppm (Fent *et al.*, 2006; Christen *et al.*, 2010).

Apesar de a maioria dos estudos recentes indicarem que as concentrações dos fármacos detetados no meio ambiente são vestigiais, outras evidenciam o seu efeito cumulativo, pois grande parte destes compostos apresentam um carácter de bioacumulação e persistência (Kim e Aga, 2007; Melo *et al.*, 2009; Christen *et al.*, 2010), dado que o tratamento biológico nas ETAR promove apenas uma degradação parcial dos ME insuficiente para evitar a sua presença nos meios hídricos, muitas vezes origem de água para abastecimento público.

Neste contexto, urge desenvolver, com base no conhecimento das propriedades físico-químicas destes ME, processos de tratamento mais eficazes e económicos no tratamento das águas, contribuindo para a proteção da saúde pública e o desenvolvimento sustentável das comunidades.

1.2. Objetivos

A presente dissertação tem como objetivo geral o estudo, à escala piloto, da remoção de poluentes orgânicos em filtros reativos através de processos de oxidação por fotocatalise heterogénea (FH) com utilização de nanopartículas de TiO_2 imobilizadas na dopagem do meio poroso (revestimento das partículas).

De forma a atingir esse propósito, estabelecem-se os seguintes objetivos específicos:

- Estudo e desenvolvimento de técnicas de filtração reativa em meios porosos inovadores eficazes na remoção de micropoluentes emergentes, nomeadamente antibióticos;
- Estudo da evolução da capacidade adsortiva da instalação experimental com colunas de filtração reativa, na ausência da radiação solar, com e sem o contributo catalisador das nanopartículas de TiO_2 imobilizadas, na remoção de OTC;

- Análise da degradação da OTC e respetiva cinética de fotodegradação à escala laboratorial, por efeito da radiação solar como fonte de energia na ativação das nanopartículas de TiO₂ imobilizadas no meio poroso em análise no processo de FH;
- Identificação e avaliação dos parâmetros abióticos que possam influenciar o processo de oxidação do micropolvente (intensidade de radiação, concentração inicial do micropolvente);
- Avaliar a eventual toxicidade induzida pelo micropolvente e pela FH com TiO₂ através de ensaios aos subprodutos desse processo avançado de oxidação;
- Avaliar a capacidade regenerativa do meio poroso filtrante reativo.

1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos. O presente capítulo inclui uma breve exposição da relevância do tema em estudo, sintetiza os objetivos, gerais e específicos, do trabalho de investigação e descreve a estrutura e conteúdos de cada capítulo da dissertação.

No Capítulo 2 apresenta-se uma síntese da pesquisa bibliográfica para melhor compreender o estado de conhecimento nesta temática. Referem-se, em particular, alguns conceitos base dos processos químicos de oxidação avançada (POA), o processo de FH e os fatores que a influenciam bem como os potenciais impactos ecológicos e na saúde humana associados à presença na água de partículas de TiO₂.

O Capítulo 3 é dedicado à exposição dos procedimentos e meios (equipamentos e materiais) necessários à execução dos trabalhos laboratoriais. Nele é descrita a metodologia empregue para: a calibração do funcionamento hidráulico das colunas de filtração; a elaboração das curvas de calibração “absorvância vs. concentração de OTC”; a funcionalização do meio poroso; os ensaios de adsorção e fotodegradação da OTC, com e sem o contributo catalítico das nanopartículas de TiO₂ (imobilizadas); os bioensaios de toxicidade efetuados ao fármaco e aos subprodutos da oxidação. Adicionalmente, são ainda apresentados os equipamentos laboratoriais utilizados na realização dos ensaios experimentais e na medição de parâmetros de qualidade da água.

A compilação dos resultados experimentais e a respetiva análise crítica são apresentados no Capítulo 4. O primeiro subcapítulo corresponde à caracterização hidráulica do funcionamento do reator, seguido da definição da curva de calibração “absorvância vs. concentração de OTC”

utilizada neste estudo. As partes subsequentes correspondem à análise dos resultados dos ensaios de adsorção e de fotodegradação da OTC por radiação solar, com e sem o contributo das nanopartículas de TiO_2 immobilizadas no meio poroso, bem como dos testes de toxicidade aos subprodutos do processo de oxidação da OTC por FH com TiO_2 .

Por último, no Capítulo 5, apresentam-se as principais conclusões decorrentes da análise dos resultados do trabalho experimental efetuado. Sugerem-se ainda alguns tópicos, considerados relevantes, a desenvolver em futuros trabalhos de investigação e que poderão constituir um contributo muito útil para o avanço do conhecimento científico neste domínio de filtração reativa e sua aplicação na remoção eficaz de poluentes refratários emergentes.

CAPÍTULO 2

Revisão do Estado da Arte

2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

No presente capítulo é realizada e apresentada uma síntese da pesquisa bibliográfica efetuada com o objetivo de verificar o estado do conhecimento sobre o tema desta dissertação, fazendo-se um enquadramento e contextualização de diversos conceitos que são abordados ao longo deste trabalho de investigação.

2.1. Generalidades

A produção de novos produtos químicos, em especial dos medicamentos, tem sido incrementada desde que começou a ser feita à escala industrial. Em todo o mundo, enormes quantidades de fármacos são produzidas e consumidas sendo lançadas no meio ambiente de forma contínua, fruto da eliminação fisiológica (excreção) e/ou pelo descarte inadequado de compostos embalados já fora do prazo de validade.

Os fármacos têm um papel importante na prevenção e tratamento de doenças, tanto no Homem como nos animais, sendo desenvolvidos de forma a serem suficientemente ativos, estáveis e resistentes. Tal facto, somado com outras propriedades físico-químicas, confere a estes compostos elevada tendência para a bioacumulação no meio recetor. Geralmente, esta acumulação ocorre de forma lenta, só sendo frequentemente notada após várias gerações afetando, conseqüentemente, a sustentabilidade populacional dos organismos aquáticos cuja assimilação se deu nos tecidos adiposos (Santos *et al.* 2010).

Por isso, a segurança dos consumidores está protegida pela legislação que obriga a indústria farmacêutica a realizar estudos preliminares para avaliar reações adversas ao medicamento e outros efeitos secundários nos seus utentes. Em contraste, pouco se sabe acerca dos possíveis efeitos nefastos que estes compostos e para que quantidades, possam gerar nos ecossistemas aquáticos e/ou terrestres quando, “acidentalmente”, entram nas cadeias tróficas.

O crescente número de estudos e publicações científicas sobre o impacto ambiental dos fármacos e seus derivados têm demonstrado a necessidade de uma avaliação efetiva como poluentes ambientais, dado a sua crescente presença em diversos ecossistemas aquáticos (marinhos e dulçaquícolas) e, principalmente, nos afluentes às ETAR tem vindo a ser reportada e quantificada (Ferrari *et al.*, 2004; Nikolaou *et al.*, 2007; Caliman e Gavrilescu, 2009; Madureira *et al.*, 2010).

Atualmente, na União Europeia, o licenciamento de novos fármacos requer a avaliação dos potenciais riscos ambientais associados à sua utilização, bem como a aprovação de aspetos relacionados com a sua qualidade, segurança e eficácia (Laenge *et al.*, 2006; União Europeia, 2010). Na verdade, são vários os fármacos que surgem no meio ambiente tais como antibióticos, analgésicos, diuréticos, agentes de contraste de raios-X, agentes desinfetantes, entre outros (Verlicchi *et al.*, 2010; Knacker e Metcalfe, 2010; Deblonde *et al.*, 2011; Straub, 2013). Só a nível europeu, circulam no mercado mais de 3000 produtos ativos (Caliman e Gavrilescu, 2009; Christen *et al.*, 2010; Johnson *et al.*, 2013). No entanto, outros aspetos necessitam de um esclarecimento e estudo mais detalhado num melhor conhecimento do destino e dos efeitos dos reais fármacos a nível do seu impacto ambiental nomeadamente sobre os mais diversos organismos.

Os medicamentos podem ser libertados no meio ambiente das mais várias formas (como já foi ilustrado na *Figura 1*) com a agravante de várias destas SQBA surgirem e persistirem no meio ambiente, dado que só numa pequena porção é removida nas estações de tratamento (ET) existentes (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013; Gadipelly *et al.*, 2014).

De facto, embora a maioria dos fármacos tenha resistência à bio-conversão, eles podem ser excretados na sua forma ativa podendo exercer o seu efeito germicida, neste caso nocivo, a vários organismos do meio ambiente, provocando o desenvolvimento de espécies de microrganismos resistentes a esses fármacos, o que, num futuro próximo, pode tornar alguns antibióticos atualmente utilizados ineficazes no tratamento futuro de certas doenças (McKeon *et al.*, 1995; Bila e Dezotti, 2003). Tal situação provoca uma espécie de ciclo vicioso, como por exemplo, quando o Homem consome animais que foram sujeitos a fármacos a nível veterinário ou usufrui de água poluída através de tratamentos efetuados em atividades como a aquacultura e a pecuária. (Boxall *et al.*, 2003).

Atualmente, a preocupação com a presença de compostos emergentes em ambientes aquáticos e seus possíveis impactos ambientais é cada vez maior. Urge adequar a legislação vigente à necessidade de preservação do meio ambiente bem como desenvolver métodos analíticos e técnicas suficientemente sensíveis, mas economicamente sustentáveis, para determinar e remover eficazmente estas SQBA e respetivos metabolitos mitigando assim os riscos ambientais associados. Refira-se que a sensibilidade dos métodos analíticos aumenta aproximadamente de um fator 10, a cada década que passa, tornando possível detetar novos

poluentes outrora de presença não perceptível, o que constitui um desafio contínuo para a investigação científica (Schriks *et al.*, 2010).

2.2. Micropoluentes emergentes presentes no meio ambiente e riscos associados

Nos últimos anos, a presença e persistência de ME nos meios hídricos têm suscitado um número crescente de estudos e publicações científicas acerca do seu impacto ambiental e risco para a saúde humana (Pham e Proulx, 1997; Vogelsang *et al.*, 2006; Rosal *et al.*, 2010).

Os ME persistem em concentrações baixas (por vezes vestigiais) nas diversas matrizes ambientais e abrangem uma vasta gama de substâncias agrupadas, geralmente, em classes de acordo com o seu grupo químico, utilização ou modo de ação (Pereira, 2013). Três dessas classes com maior relevo em termos da sua crescente presença em meios hídricos são:

- i. **Produtos farmacêuticos:** segundo a legislação portuguesa (D.L. N.º 176/2006, de 30/08) um produto farmacêutico/medicamento é definido como *toda a substância ou associação de substâncias apresentada como possuindo propriedades curativas ou preventivas de doenças em seres humanos ou dos seus sintomas ou que possa ser utilizada ou administrada no ser humano com vista a estabelecer um diagnóstico médico ou, exercendo uma ação farmacológica, imunológica ou metabólica, a restaurar, corrigir ou modificar funções fisiológicas.*
- ii. **Produtos de cuidado e higiene pessoais (PCHP):** referem-se a produtos de uso diário pessoal como por exemplo cosméticos, perfumes/fragâncias, champôs (responsáveis, por exemplo, pela presença de selénio (Coutinho, 2009)), entre outros.
- iii. **Desreguladores Endócrinos (DE):** tratam-se de substâncias presentes no ambiente capazes de se acumular e alterar a função do sistema hormonal dos organismos, aumentando o risco de efeitos nocivos na saúde dos seres vivos. Alguns destes DE ocorrem naturalmente, enquanto outros podem ser encontrados nos pesticidas, produtos eletrónicos, produtos de higiene pessoal, cosméticos, aditivos alimentares e descargas nas águas residuais.

O ascendente número de famílias designadas de poluentes emergentes (PE) cresce de ano para ano e inclui produtos como medicamentos, detergentes, aditivos alimentares, PCHP, conservantes, e outros, cuja listagem pode ser consultada *online* na plataforma estatística *NORMAN Network*. Sucintamente, os PE e, em particular os ME, podem ser definidos como compostos que nunca tenham estado presentes no meio ambiente ou como produtos químicos que estão presentes há algum tempo mas, devido à limitação de quantificação dos métodos analíticos até agora existente, não foram detetados, face às suas concentrações reduzidas/vestigiais.

Na **Tabela 1** apresenta-se uma síntese de alguns dos principais estudos realizados em diferentes países (Verlicchi *et al.*, 2010; Thomaidis, 2012; Mons *et al.*, 2013; Berlioz-Barbier *et al.*, 2014) reportando a presença de produtos farmacêuticos (ME) em vários meios hídricos (e.g. águas superficiais e subterrâneas, solo, água para consumo humano).

Segundo a Diretiva 98/83/CE, os critérios de qualidade para água potável na UE estabelecem que *a água destinada ao consumo humano é salubre e limpa se está livre de quaisquer microrganismos, parasitas nem quaisquer substâncias em quantidades ou concentrações que constituam um perigo potencial para a saúde humana*. Porém, como se demonstra nos estudos citados na **Tabela 1**, a presença de ME no ambiente é incontestável e um problema cada vez maior para a preservação da qualidade dos recursos hídricos e da saúde pública.

Tabela 1 – ME detetados em matrizes de água distintas.

Referência bibliográfica	Local	Meio hídrico	Compostos detetados	Concentração (ng L ⁻¹)
(Heberer e Reddersen, 2001)	Alemanha	ETAR Ruhleben, Schonerlinde e Waßmannsdorf (água residual efluente)	Carbamazepina	1630 ¹
			Ácido clofíbrico	480
			Diclofenac	2510
			Caféina	180
(Calamari e Zuccato, 2003)	Itália	Rio Lambro e Po	Ciprofloxacina	14 – 26 ²
			Oxitetraciclina	0,2 – 19
(Brown <i>et al.</i> , 2006)	Novo México, EUA	Rio Grande	Sulfametaxazol	300
(Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> , 2008)	Reino Unido	Rio Taff	Amoxicilina	128 – 622
			Paracetamol	185 – 1530
			Gabapentina	91 – 1879
			Tramadol	731 – 7731
(Feitosa-Felizzola e Chiron 2009)	França	Rio Arc	Ciprofloxacina	370 – 9660
			Oxitetraciclina	320 – 650
			Carbamazepina	450 – 6720
(Yoon <i>et al.</i> , 2010)	Coreia do Sul	Seul	Sulfametaxazol	0,3 – 61
			Trimetoprim	5 – 17
(Xu <i>et al.</i> , 2011)	Singapura	Bacia da Marina	Nonilfenol	110 – 3910
			Octilfeno	1 – 590
			Estrona	1 – 304
			Bisfenol A	30 – 625
(Rodil <i>et al.</i> , 2012)	Espanha	Corunha e Ponteceso (água residual afluente)	Ibuprofeno	2400
			Ácido salicílico	7500
			Atenolol	900
			Naproxeno	750
(Borchardt e Ibisch, 2013)	Israel	Vale do Jordão (águas subterrâneas)	Gemfibrozil	20 – 70
			Carbamazepina	20 – 180
			Iopromida	20 – 1600
			Iomeprol	20 – 48
			Bisfenol A	10 – 140
(Vanderford <i>et al.</i> , 2014)	Nevada, EUA	River Mountains Water Treatment Facility em Henderson; Las Vegas Bay of Lake Mead (água potável)	4-nonilfenol	95 – 550
			Triclosan	10,5 – 85
			Bisfenol A	14,5 – 110
			Acetaminofeno	13,5 – 62,5
			Eritromicina	15 – 85
			4-terc-octilfenol	27,5 – 599

¹ Valor da concentração média.² Intervalos de variação registados.

Em Portugal, também têm sido realizados vários trabalhos de monitorização da presença de ME em águas superficiais cujo propósito e objetivos se resumem de seguida de forma cronológica:

- Ao longo de um ano de amostragem, Ribeiro *et al.* (2008), analisaram nove estações de amostragem ao longo do estuário do rio Douro para avaliar a presença de DE, com o intuito de determinar as principais fontes de poluição e prever quais os riscos de poluição no ecossistema aquático. As amostras recolhidas mostraram a existência de estrona, *17 α -etinilestradiol*, *bisfenol A*, *fitoestrogénos* (*daidzeína*; *genisteína*; *biochanina A*) no estuário sendo que a estrona (112,9 ng L⁻¹) e o *17 α -etinilestradiol* (101,9 ng L⁻¹) apresentaram concentrações biologicamente perigosas durante o Inverno. Além disso, a evolução das concentrações dos *fitoestrogénos* sugerem um padrão de flutuação sazonal onde a *daidzeína* (até 888,4 ng L⁻¹) e a *genisteína* (183,6 ng L⁻¹) foram máximas no início do Verão enquanto a *biochanina A* (até 191,4 ng L⁻¹) atingiu o seu pico no Inverno. Relativamente ao *bisfenol A* (10,7 ng L⁻¹) este também surge com maior frequência durante o Inverno. Em suma, este estudo mostrou que a presença de estrógenos naturais e farmacêuticos, *fitoestrógenos* e poluentes industriais nas águas estuarinas do Douro alertam para a necessidade de se realizar novos estudos de monitorização ecotoxicológica a fim de avaliar os possíveis efeitos dos DE na fauna local.

Outros estudos da mesma natureza identificaram igualmente a presença de DE nas águas do rio Mondego (Ribeiro, Pardal, Martinho, *et al.*, 2009; Rocha *et al.*, 2014), do rio Sado (Ribeiro, Pardal, Tiritan, *et al.*, 2009), do rio Leça (Rocha, Ribeiro, *et al.*, 2012) e do rio Ave (Rocha *et al.*, 2013).

- Um estudo-piloto realizado na cidade de Coimbra demonstrou que os EH são uma contribuição importante para as concentrações do antibiótico tetraciclina (TC) encontradas nas ETAR. A partir dos resultados obtidos, a presença de antibióticos nos meios hídricos analisado é evidente, variando entre 6 – 531,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos EH e entre 95,8 – 915,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas ETAR, sendo que os níveis encontrados nas amostras recolhidas são maiores na Primavera do que no Outono. Além disso, foram obtidos dados sobre a eficiência de remoção nas ETAR que variaram entre 89,5 – 100% para este composto. Contudo, estes resultados são ainda preliminares (Pena *et al.*, 2010).

- Por sua vez, Madureira *et al.* (2010), analisaram a quantidade e a distribuição espaço-temporal de compostos farmacêuticos ao longo do canal de navegação do estuário do rio Douro tendo sido identificados e quantificados seis compostos em que, pelo menos uma vez surgiram em concentrações da ordem dos ppt. O antidepressivo *carbamazepina* foi o fármaco detetado com maior frequência e concentração (178 ppt) em todos os pontos de amostragem. A distribuição espacial dos compostos identificados revelaram uma tendência geral de maiores concentrações na foz do rio Douro, correspondente à área mais urbanizada. Todavia, existem pontos críticos ao longo do trecho estudado que são fortemente influenciados pela localização de algumas ETAR, por descargas ilegais de efluentes não tratados e por afluentes cujo nível de poluição superior ao Douro, como é o caso do rio Sousa. Não sendo os níveis de concentração encontrados suscetíveis de provocar efeitos agudos nos organismos aquáticos, o facto de existirem misturas complexas é motivo de preocupação no que diz respeito ao potencial dos riscos ecotoxicológicos.
- Na sequência dos seus estudos, Rocha *et al.* (2012) afirmam que este tipo de poluição é um problema duradouro e não um fenómeno ocasional podendo mesmo afetar o uso recreativo nas praias afetadas pela qualidade das águas no estuário do Douro. Este estudo revela a presença contínua de estrógenos naturais e poluentes orgânicos persistentes (POP) cujas concentrações estão na faixa considerada insegura em termos de riscos tanto para os seres aquáticos como para os humanos, alertando, assim, para a necessidade de medidas urgentes no combate a este tipo de poluição.
- Paíga *et al.* (2013) investigaram a presença de ibuprofeno presente nas águas dos rios Douro, Minho, Ave, Lima, Leça e Tâmega. Os níveis máximos deste fármaco estavam compreendidos entre 204 e 723 ng L⁻¹, sendo a maior concentração referente ao rio Lima, devido a uma descarga de água residual não tratada. Por sua vez, Santos *et al.* (2013) detetaram a presença de paracetamol nos rios Leça e Ave em concentrações 250 e 170 ng L⁻¹, respetivamente.
- Recentemente, Almeida *et al.* (2014) efetuaram, pela primeira vez, uma avaliação do uso de antibióticos, por meio dos dados oficiais de vendas portuguesas, tanto na medicina humana como na veterinária, juntamente com a sua ocorrência ambiental, a

fim de classificar e destacar os antibióticos que podem representar um potencial risco ambiental. Cada antibiótico escolhido foi correlacionado com a sua percentagem de excreção e ocorrência no ambiente como composto original. No total foram recolhidas e categorizadas 59 substâncias como se segue: (1) antibióticos usados apenas na medicina humana; (2) antibióticos com uso exclusivo em medicina veterinária; (3) antibióticos usados em ambos os setores. Comparando a quantidade de produtos farmacêuticos vendidos em cada prática, os mais consumidos na medicina humana pertencem à classe penicilina e na medicina veterinária à classe tetraciclina. Com efeito, é necessário investir na realização de estudos científicos sobre a ocorrência e impacto de um número considerável de antibióticos autorizados em Portugal bem como na sua farmacocinética que pode ser um fator importante e decisivo no controlo e mitigação da ocorrência de antibióticos e seus metabólitos no ambiente.

- Silva *et al.* (2014) analisaram a ocorrência, a variação sazonal e o risco ambiental associados a quatro inibidores seletivos de recaptção de serotonina (ISRS) (*citalopram*; *fluoxetina*; *paroxetina*; *sertralina*) em ETAR de cinco regiões portuguesas (Norte e Centro, Lisboa, Alentejo e Algarve) tanto nos afluentes como nos efluentes. Os resultados mostraram que o *citalopram* foi o ISRS encontrado com maior frequência variando entre 99,2 – 213,6 n L⁻¹ nos afluentes e entre 82,8 – 96,60 ng L⁻¹ nos efluentes das ETAR em estudo. Das amostras recolhidas, a região de Lisboa apresentou um grau de poluição superior ao do das regiões do Alentejo, Centro e Norte, sendo que, no Algarve, não foram detetadas amostras com este tipo de poluição. Mais uma vez se constatou que as ETAR não são capazes de remover eficazmente estes compostos farmacêuticos, embora a eficiência de remoção média possa atingir os 82,24%, com valores superiores no Outono, seguidas pela Primavera, Inverno e Verão. A fim de avaliar o potencial risco ecotoxicológico dos ISRS, nos diferentes níveis tróficos de organismos aquáticos expostos aos efluentes estudados, procederam a uma avaliação de risco (classificada como inferior a 1), ao qual as algas se mostraram mais sensíveis, seguidas pelos peixes e dáfnias.

Na **Tabela 2** apresenta-se um quadro síntese com alguns dos valores máximos das concentrações de ME detetados nos estudos anteriormente citados.

Tabela 2 – Concentração máxima de ME detetados em águas residuais e sistemas hídricos portugueses.

Referência bibliográfica	Meio hídrico	Poluente emergente	Concentração máxima (ng L ⁻¹)
(Ribeiro, Pardal, Tiritan, <i>et al.</i> , 2009)	Estuário do rio Sado	Daidzeína	500
		Genisteína	320
		Bisfenol A	220
		Biochanina A	170
(Pena <i>et al.</i> , 2010)	Coimbra (Efluentes hospitalares e ETAR)	Mínociclina	915300
		Tetraciclina	158000
		Epi-tetraciclina	17500
		Doxiciclina	8100
(Madureira <i>et al.</i> , 2010)	Estuário do Douro	Carbamazepina	178
		Ácido fenofíbrico	70,3
		Trimethoprim	15,7
		Propranolol	3,18
(Santos <i>et al.</i> , 2013)	Rio Leça	Paracetamol	250
	Rio Ave		170
	Rio Lima		723
	Rio Tâmega		359
(Paíga <i>et al.</i> , 2013)	Rio Ave	Ibuprofeno	343
	Rio Leça		256
	Rio Douro		232
	Rio Minho		204
(Rocha <i>et al.</i> , 2014)	Estuário do rio Mondego	Alquilfenoletoxilatos	13000
		Alquilfenóis	11500
		Fitoestrógenos	5600
		Estrógenos	26
(Almeida <i>et al.</i> , 2014)	-	Ciprofloxacina	38689
		Amoxicilina	252
		Tetraciclina	22,8
(Silva <i>et al.</i> , 2014)	ETAR de cinco regiões portuguesas (Norte e Centro, Lisboa, Alentejo e Algarve)	Citalopram	147,54 – 90,02 ³
		Fluoxetina	127,97 – 100,4 ⁴
		Sertralina	
		Paroxetina	169,97 – 81,14

³ Média das concentrações afluentes e efluentes das amostras recolhidas nas ETAR.⁴ Média das concentrações afluentes das amostras recolhidas nas ETAR.

Muitas vezes é difícil estabelecer a relação causa-efeito de consequências negativas para os ecossistemas aquáticos pois uma vez avaliados individualmente, os ME, aparentemente não representam um risco ambiental, quando em concentrações reduzidas. Porém, dependendo das propriedades físico-químicas, bem como da natureza do meio ambiente em que se encontram, o seu comportamento e destino podem variar.

Atualmente, o estudo dos potenciais riscos ambientais é uma prática mais corrente na implementação de sistemas de segurança ambiental e de monitorização do impacto sobre a saúde. Uma vez tratarem-se de compostos com atividade biológica inerente, o risco associado à presença dos ME no meio ambiente deve ser considerado não só em função da sua ação mas também em função do seu tempo de exposição.

A principal característica que distingue os ME dos poluentes orgânicos persistentes é o facto de não necessitarem de ser persistentes para ocorrerem com grande frequência nas águas devido à sua entrada contínua nesses ecossistemas, para produzirem potenciais efeitos adversos a curto ou a longo prazo, tanto para os humanos como para as comunidades biológicas.

Os DE, devido à sua grande variedade de substâncias ativas, podem causar alterações a nível hormonal e fisiológico em algumas espécies de peixes e anfíbios incluindo a feminização de peixes machos, indução ao hermafroditismo, diminuição da reprodução e a inibição no desenvolvimento das gónadas (Bögi *et al.*, 2003). Sabe-se que a exposição do peixe zebra a 0,005 ppb do composto *etinilestradiol* aumenta o tempo de desenvolvimento embrionário e que se observa a indução de vitelogenina nos machos arco-íris quando presentes em níveis na ordem dos 0,0001 ppb (Carlsson *et al.*, 2006).

No que diz respeito aos efeitos provocados no Homem, a literatura aponta como sendo os mais relevantes, as alterações na função reprodutiva, a ocorrência de abortos espontâneos, infertilidade e o aumento na incidência de diferentes formas de cancro (Caliman e Gavrilescu, 2009).

Os resíduos hospitalares (RH) que não são tratados e depositados em aterros sanitários podem contaminar o solo e consequentemente as águas subterrâneas e/ou superficiais, caso sofram um processo de lixiviação durante a sua deposição no aterro. Este facto já desencadeou o desenvolvimento de estudos sobre a possibilidade de absorção de antibióticos a partir dos solos pelas plantas, cujo risco desta exposição na saúde humana urge avaliar (e.g. entrada destas plantas contaminadas na cadeia alimentar) (Kümmerer, 2009b; Chitescu *et al.*, 2013).

Assim como nas ETAR, é importante alertar para o facto de que nas Estações de Tratamento de Água (ETA) também não há garantia que os ME sejam removidos eficazmente pelos tratamentos convencionais aplicados, uma vez que já foram detetados em águas para abastecimento público (Watkinson *et al.*, 2009; Padhye *et al.*, 2014) como por exemplo, os fármacos destinados ao tratamento de patologias da tiroide (*levotiroxina*, *indometacina*, salicilatos, *carbamazepina*, agentes com iodo, entre outros) (Brown *et al.*, 2004).

Entre os impactos ambientais mais críticos associados a resíduos químicos farmacêuticos, destacam-se aqueles capazes de modificar geneticamente organismos não-alvo, tais como agentes antimicrobianos (e.g. penicilinas) ou antiparasitários (e.g. *ivermectina*) que podem interferir diretamente no ciclo biológico, inibindo o crescimento e exercendo efeitos genotóxicos ou promover o aparecimento de novas estirpes bacterianas que adquiriram resistência a certos antibióticos (e.g. aeromonas, salmonela) (Kümmerer, 2004).

Contudo, os efeitos dos ME no ambiente não se manifestam exclusivamente a nível animal. É igualmente importante ter em consideração os seus efeitos sobre a flora ambiental, já que, quer no meio terrestre, quer no meio aquático, existem vários ME capazes de estabelecer fortes ligações com os bioossólidos, o solo e com os sedimentos de fixação dessas plantas. A flora sujeita a esta exposição indireta, poderá ou não ser afetada, dependendo do tipo de agente, da dosagem, da cinética de adsorção e da mobilidade do composto no solo, sedimentos e/ou coluna de água, fenómeno que acresce a uma sua potencial bioacumulação diretamente nas plantas. Muito embora não se conheça completamente quais os riscos para a saúde de quem ingere plantas sujeitas a bioacumulação de ME, é sabido que tal bioacumulação tem efeitos nocivos comprovados sobre o crescimento das plantas. Por exemplo, o efeito da *sulfadimetoxina* sobre as plantas pode-se traduzir em alterações no crescimento, perda de geotropismo e pigmentação anormal. O conhecimento da toxicidade provocada pela bioacumulação deste composto nas plantas é de extrema relevância para o conhecimento do seu impacto ambiental, dado que existe um potencial risco toxicológico na cadeia alimentar, assim como a inibição de mecanismos naturais de destoxificação (Migliore e Brambilla, 1995; Jjemba, 2002).

A identificação dos perigos reais que estas substâncias podem causar no meio ambiente é ainda um assunto controverso pelo que necessita de estudos aprofundados e avaliações mais detalhadas de modo a priorizar o risco associado aos ME decorrente da sua capacidade de bioacumulação, persistência e toxicidade.

2.3. Sistemas de filtração granulares

O crescimento contínuo da população e urbanização são concomitantes com o aumento do fluxo e da diversidade dos ME. Não obstante, a facilidade de introdução destes para o meio contrasta com a sua dificuldade de remoção nas ETAR, uma vez que esta depende de vários fatores, nomeadamente das propriedades físico-químicas dos compostos, da estação do ano, da temperatura, da intensidade da luz, do tempo de retenção hidráulica bem como da localização geográfica das estações de tratamento.

A elevada multiplicidade de ME afluentes às ETAR associada à carência de métodos analíticos, monitoramento e informação sobre o destino e toxicidade destes compostos e/ou metabólitos, dificultam a conceção de métodos fiáveis e eficazes na completa eliminação de ME, isentos de problemas associados à formação de subprodutos tóxicos. Porém, a partir dos estudos publicados recentemente pela comunidade científica, é possível identificar seis abordagens gerais mais utilizadas no tratamento de efluentes contaminados (Gadipelly *et al.*, 2014): (1) Recuperação individual de compostos farmacologicamente ativos (CFA) ou drogas que possam estar presentes nas águas de lavagens e de solventes resultantes do processo de fabrico; (2) Tratamento físico-químico por sedimentação ou flotação; (3) Tratamento biológico aeróbio/anaeróbio em biorreatores com membranas ou bioaeração; (4) Inativação de SQBA por processos de oxidação-ultravioleta (UV) combinados com o ozono (O₃) ou o peróxido de hidrogénio (H₂O₂); (5) Esterilização e descontaminação de substâncias infecciosas e bioativas resultantes de processos biotecnológicos; (6) Aplicação de novas tecnologias híbridas.

Os DE, os CFA e os pesticidas são algumas das classes de ME orgânicos e/ou refratários aos sistemas de tratamento existentes nas ETAR convencionais, uma vez que são extremamente resistentes aos processos de degradação biológica e, geralmente, são devolvidos ao meio recetor intactos (Klavarioti *et al.*, 2009). Assim, tendo em conta a importância de eliminação destes compostos para a perseverança da saúde pública e ambiental, é pertinente e essencial incorporar no esquema de tratamento convencional das ETAR tecnologias alternativas eficientes, mais amigas do ambiente e de baixo custo.

Os sistemas de filtração são caracterizados pela simplicidade das obras de construção e pela pouca exigência da sua exploração, constituindo ainda sistemas robustos a alterações/variação das concentrações do efluente.

Na remoção de cor e turvação, a etapa final de filtração num meio poroso desempenha um papel importante na retenção de partículas coloidais flocculantes e de sólidos suspensos não sedimentados.

Habitualmente, a filtração é precedida de etapas de tratamento como a coagulação, floculação e sedimentação e usada para:

- remoção de material em suspensão e coloidal (cor, turvação);
- redução do número de bactérias e outros microrganismos;
- alteração de constituintes químicos: remoção de sabor e cheiro com carvão ativado granular;
- remoção de CO₂ com leito de brita calcária ou dolomite queimada.

Os principais mecanismos que ocorrem na filtração convencional são a retenção intersticial (mecânica), a ação biológica (metabolização por microrganismos), a sedimentação e a adsorção. Existe um grande número e variedade de materiais que podem ser usados como meio poroso na filtração e vão desde o metal (e.g. aço, alumínio, ligas metálicas), fibras vegetais (e.g. algodão, celulose), animais (e.g. lã) ou sintéticas (e.g. nylon) aos filtros de areia, sendo estes os mais comuns.

No tratamento de água, a filtração em meios porosos é caracterizada por uma facilidade e flexibilidade de operação, apresentando ainda baixos custos de investimento e de exploração, razão pela qual o seu uso se encontra trivializado.

Os filtros granulares podem ser classificados em relação a:

- tipo de filtração (osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, convencional);
- à velocidade de filtração (filtros lentos, filtros rápidos);
- direção do escoamento (ascendentes, descendentes, mistos ou horizontais);
- meio filtrante (em função do material e número de camadas);
- controlo hidráulico (taxa de filtração constante com ou sem variação de nível, taxa declinante);
- força motriz (gravíticos ou de pressão);
- mecanismos de filtração (filtração superficial, filtração em profundidade);
- objetivo de tratamento (pré-tratamento, pós-tratamento, tratamento único);

- tipo de processo (mecânico, químico e biológica);
- método de lavagem (com água, ar ou ambos ou limpeza superficial mecânica ou manual).

Os sistemas convencionais de filtração por meios granulares englobam a filtração lenta e a filtração rápida, que diferem entre si na taxa de aplicação superficial empregue.

Os filtros lentos de areia operam a uma velocidade de percolação de 0,1-0,2 m h⁻¹ e funcionam por ação de uma camada biológica que se forma à superfície do meio filtrante (Purchas e Sutherland, 2002). Esta camada biológica, denominada superfície de coesão (*schmutzdecke* ou *cake*), contribui de forma significativa para a retenção de partículas dissolvidas, coloidais e em suspensão fina. Na passagem da água pelo filme biológico, as partículas de maiores dimensões são aprisionadas e alguns constituintes dissolvidos são absorvidos e metabolizados pelas bactérias, fungos e protozoários aí presentes.

Os filtros rápidos de areia funcionam por filtração profunda (Purchas e Sutherland, 2002) e as taxas de filtração (q_0) aplicadas variam entre 2,4 e 4,8 m h⁻¹, sendo este último valor considerado como o máximo em tratamento de água potável. Contudo, a utilização de meios filtrantes constituídos por múltiplas camadas possibilita a utilização de taxas de aplicação mais elevadas, entre 5 e 17 m h⁻¹, com ciclos de filtração mais longos e menor necessidade de água de lavagem, sem prejuízo para a qualidade da água filtrada (Costa, 1996).

Ao contrário dos meios filtrantes convencionais, nos meios filtrantes reativos, a retenção dos poluentes resulta não só de um mecanismo físico de retenção intersticial e/ou biológicos, mas também do efeito cumulativo e por vezes predominante de processos químicos (sorção, oxidação e neutralização).

Embora nos últimos anos tenha sido sugerido um elevado número de materiais com capacidade reativa, como o carvão ativado, a alumina, a sílica e o óxido de ferro (Cetin e Pehlivan, 2007), o seu elevado custo e a dificuldade em processar a sua regeneração têm restringido bastante a sua aplicação. No entanto, a filtração reativa é uma tecnologia emergente para a remoção de metais pesados e outros poluentes em solução aquosa que, segundo Ramísio (2007), apresenta um enorme potencial para, num futuro próximo, permitir a materialização de soluções de tratamento de baixo custo, elevada eficiência e reduzida manutenção.

Os critérios de seleção de um material com capacidade reativa não se encontram claramente definidos, contudo é desejável que os sólidos utilizados apresentem as seguintes características: compatibilidade, boa capacidade de sorção, seletividade, regenerabilidade e baixo custo.

Na **Tabela 3** apresenta-se uma síntese de alguns estudos realizados sobre processos de filtração reativa, reportando a utilização de diferentes materiais filtrantes com capacidade reativa.

Tabela 3 – Síntese de alguns estudos realizados em processos de filtração reativa.

Referência bibliográfica	Tema abordado	Meio poroso reativo analisado	Principais conclusões
(Dakiky <i>et al.</i> , 2002)	Remoção de Cr (VI) em águas residuais industriais por filtração reativa.	Lã de ovelha, massa de oliveira, serrim, desperdícios de pinheiro, cascas de amêndoa, folhas de palmeira e carvão vegetal.	A lã de ovelha apresentou maior eficiência de remoção, alcançando valores próximos de 70%.
(Kietlinska & Renman, 2005)	Avaliação de filtros reativos à escala laboratorial na sorção de metais e azoto inorgânico provenientes de escorrências de aterros sanitários.	Misturas de turfa com areia, escórias do alto-forno e <i>Polinite</i> [®] .	A mistura de turfa com <i>Polinite</i> [®] foi a que permitiu obter melhores resultados, verificando-se uma remoção de 99%, 93%, 86% e 67% para o Mn, Fe, Zn e Cu, respetivamente.
(Cochrane <i>et al.</i> , 2006)	Comparação de três biossorventes com a capacidade de dois materiais comerciais para a remoção de cobre em soluções aquosas.	Carapaça de caranguejo, macroalga <i>Fucus Vesiculosus</i> e turfa vs. carvão ativado e resinas permutadoras de iões.	A realização deste estudo permitiu aos autores sugerirem a carapaça de caranguejo e a macroalga <i>Fucus Vesiculosus</i> como alternativas viáveis ao carvão ativado e as resinas permutadoras de iões para a remoção de cobre de soluções aquosas.
(Ramísio, 2007)	Estudo da capacidade adsorvente de alguns minerais naturais de baixo custo na retenção de metais pesados (Cobre, Zinco e Chumbo) provenientes de escorrências rodoviárias.	Areia e caulino.	O estudo permitiu comprovar que um meio filtrante composto por areia e caulino apresenta, não só uma grande eficiência de remoção, como uma remoção efetiva dos metais pesados provenientes de escorrências rodoviárias.
(Martins, 2011)	Avaliação à escala laboratorial da eficiência de filtração reativa de três materiais naturais na remoção de zinco.	Casca de pinheiro, serrim de eucalipto e areia.	A casca de pinheiro destacou-se dos restantes materiais apresentando eficiências de remoção de zinco superiores a 80%.
(Albuquerque <i>et al.</i> 2014)	Reutilização de resíduos de ETA em estado bruto para remoção de Cr, Cu e Zn.	Resíduos com presença de carvão ativado residual, alumino-silicato e óxidos de ferro.	Com tempos de contacto inferiores a 30 minutos, os resíduos da ETA conferem propriedades de sorção semelhantes às dos zeólitos.

A viabilidade económica da utilização de um mineral natural como meio filtrante de uma instalação, devido às quantidades necessárias, carece da existência de uma indústria extrativa ou a possibilidade de a desenvolver, de modo a obter um mineral com propriedades conhecidas e com preços compatíveis com a sua aplicação. A utilização de resíduos de atividades industriais regionais permite a sua valorização e constitui uma mais-valia em termos de sustentabilidade económica e ambiental deste tipo de filtração., que urge e merece ser cada vez mais investigada e desenvolvida.

2.4. Processos de oxidação avançada

Como potencial alternativa ou complemento aos tratamentos existentes nas ETAR convencionais, os POA têm suscitado particular interesse, uma vez que se formam espécies altamente reativas e pouco seletivas do oxigénio (ERO) capazes de atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (e.g. cianotoxinas, matéria orgânica natural (MON), pesticidas) bem como intervir no controlo da formação de subprodutos de desinfecção (Silva, 2012). Porém, este método não se emprega como um diagrama de fluxo constante pois depende do composto recalcitrante e das propriedades do afluente a tratar. Individual ou concomitantemente, os POA podem acompanhar outras operações físicas, processos químicos e biológicos incrementando beneficemente as eficiências dos tratamentos convencionais.

Os POA são tecnologias emergentes no tratamento de água face à sua grande capacidade em mineralizar compostos recalcitrantes, tóxicos e não biodegradáveis, originando outros compostos mais simples e potencialmente inofensivos para o meio ambiente, tais como, o dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ácidos minerais.

Por definição, os POA são sistemas reacionais que contemplam a formação *in situ* de espécies altamente reativas do oxigénio (ERO), como por exemplo, o superóxido (O_2^-), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), o ozono (O_3) e o radical hidróxido ($\bullet\text{OH}$), sendo este último o mais reativo das ERO (Esplugas *et al.*, 2002).

Dependendo das propriedades do fluxo e dos objetivos de remoção de cada ET, os POA podem ser empregues isoladamente ou em conjunto com outros processos físico-químicos e biológicos de modo a obterem uma melhoria da eficiência do tratamento. Os POA tanto podem ser aplicados na fase de pré-tratamento, para converter compostos recalcitrantes noutros biodegradáveis e assim removíveis no subsequente tratamento biológico, como em afluentes

contendo na sua composição frações biodegradáveis, no pré-tratamento biológico, seguido de pós-tratamento químico, evitando a competição das substâncias biodegradáveis com o oxidante químico (Klavarioti *et al.*, 2009).

Os POA podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos, incluindo no seu procedimento radiação UV e/ou solar, eletrólise, ozonização, reagente Fenton (como por exemplo o íon Ferro (II)), ultrassom e oxidação com ar húmido. Os homogêneos agrupam o catalisador e o sistema na fase líquida, utilizando o O₃, H₂O₂ ou reagente Fenton para gerar o radical •OH. Por sua vez, os heterogêneos, empregam semicondutores como catalisadores na fase sólida. A incidência da radiação UV associada às propriedades semicondutoras do catalisador permitem acelerar a formação de radicais •OH, fundamentais na mineralização de compostos orgânicos refratários, inativação de patogênicos e decomposição de subprodutos da desinfecção com compostos clorados (Castro e Faria, 2001).

Nos sistemas homogêneos, a combinação de radiação UV com oxidantes fortes promove a remoção de matéria orgânica e de cor (Byrne *et al.*, 2011). Por sua vez, os sistemas heterogêneos que utilizam catalisadores, como o dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe₂O₃) e sulfureto de zinco (ZnS), demonstram maior eficiência a degradar compostos orgânicos refratários (Chong *et al.*, 2010). Assim, a FH tem sido amplamente estudada, devido à sua capacidade de mineralizar totalmente algumas classes de poluentes orgânicos, tais como os alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes (**Tabela 4**, adaptada de Nogueira e Jardim (1998)).

Tabela 4 – Compostos orgânicos degradáveis por FH.

Classes	Exemplos
Hidrocarbonetos	1,3-butadieno; hexano; ciclohexeno
Cloroaromáticos	Clorobenzenos; benzeno; tolueno
Cloroalifáticos	Ácido dicloroacético; clorofórmio; tricloroetileno; ácido tricloroacético
Fenóis e clorofenóis	Fenol; 4-clorofenol; 2,4-diclorofenol; pentaclorofenol
Herbicidas	Atrazina; carbetamida; diuron; diquat
Corantes	Azul-de-metileno; alaranjado-de-metila; Rhodamina

Dos vários catalisadores empregues nos POA, tais como o TiO₂, a FH tem sido a mais utilizada, devido à possibilidade de ativação na presença de luz solar, insolubilidade na água, boa estabilidade térmica e química para uma gama variável de pH, resistência à corrosão, baixo

custo e carência de toxicidade, quando comparado com outros semicondutores (Kaan *et al.*, 2009).

2.4.1. Fotocatálise heterogênea com TiO₂: fundamentos e mecanismo

O desenvolvimento de tecnologias com aproveitamento da radiação solar e de materiais de revestimento das nanopartículas de TiO₂ constituem, entre outros, estudos de enorme relevância para otimizar este processo fotocatalítico. Na **Tabela 5** sintetizam-se os principais contributos associados à evolução do conhecimento científico no domínio da fotocatalise com TiO₂ como catalisador.

Tabela 5 – Síntese do estado do conhecimento relativo à fotocatalise com TiO₂.

Referência bibliográfica	Tema abordado	Principais conclusões
(Esplugas <i>et al.</i> , 2002)	Degradação do fenol por vários POA.	Fotocatálise com taxa de degradação superior ao ozono sem formação de subprodutos.
(Nagaveni <i>et al.</i> , 2004)	Comparação da atividade fotocatalítica entre as partículas de TiO ₂ Degussa P-25 e as partículas de TiO ₂ obtidas por combustão.	A atividade fotocatalítica das partículas obtidas por combustão é 1,6 vezes superior às das partículas de TiO ₂ Degussa P-25. O aumento da atividade deve-se ao aumento da formação de •OH.
(Wang <i>et al.</i> , 2006)	Estudo sobre a degradação fotocatalítica do corante violeta de etilo utilizando a luz visível na presença de TiO ₂ (rutilo) dopado ou não com agentes luminescentes.	O TiO ₂ dopado atingiu uma taxa de degradação superior ao TiO ₂ não dopado (87,08 e 35,42%, respetivamente) em 4h sob radiação de luz visível.
(Chatzitakis <i>et al.</i> , 2008)	Comparação da degradação fotocatalítica entre o ZnO e o TiO ₂ Degussa P-25 do antibiótico cloranfenicol.	O TiO ₂ Degussa P-25 e o ZnO são igualmente ativos. A eliminação completa da atividade do composto após 90 min corresponde a 70% da sua mineralização.
(Miranda-García <i>et al.</i> , 2011)	Degradação fotocatalítica de PE presentes em águas residuais, usando TiO ₂ imobilizado em esferas de vidro.	Tecnologia eficiente sob radiação solar (85% de remoção após 120 min.). Após cinco ciclos, o fotocatalisador ainda se encontrava ativo, embora com tempos de degradação mais longos.
(Prieto-Rodriguez <i>et al.</i> , 2012)	Estudo da FH aplicada ao tratamento de PE em ETAR utilizando concentrações baixas de TiO ₂ .	Concentrações baixas de TiO ₂ são adequadas para o tratamento de efluentes em ETAR. Porém, a velocidade de reação reduz devido à perda de fotões. A degradação dos PE pode chegar aos 85%.
(Georgaki <i>et al.</i> , 2014)	Avaliação da degradação da carbamazepina e ibuprofeno por meio dos fotocatalisadores comerciais TiO ₂ Degussa P-25 e ZnO utilizando radiação UV-A e radiação de luz visível.	O TiO ₂ Degussa P-25 mostrou melhor eficiência de degradação em ambos os produtos farmacêuticos. A degradação fotocatalítica do ibuprofeno foi, geralmente, mais rápida que a da carbamazepina para ambas as radiações e catalisadores.

Estes estudos relativos à FH com TiO_2 revelam que este processo é um dos mais promissores para o desenvolvimento de tecnologias eficazes no tratamento de águas, pois apresentam as vantagens de: (1) Operação à temperatura ambiente e pressão atmosférica; (2) Mineralização completa de matéria orgânica; (3) Baixo custo operacional e ser ambientalmente sustentável.

O semicondutor TiO_2 pode encontrar-se no reator fotocatalítico em suspensão ou imobilizado num suporte (e.g. vidro, polímero, cerâmica) e tem a propriedade de atuar tanto como oxidante como redutor, e isto diferencia a FH dos demais processos nos quais apenas a oxidação de matéria orgânica é possível.

De facto, vários estudos documentam a sua capacidade de inativação microbiana associada à mineralização orgânica conseguida pelas ERO geradas durante fotocatalise, sem qualquer tipo de poluição secundária conhecida. Contudo, o maior obstáculo para a sua adoção à escala industrial permanece na potencial separação do semicondutor TiO_2 que exige por precaução uma unidade de filtração eficaz na remoção destas partículas, após a etapa de oxidação, onerando os custos de tratamento bem como uma ação germicida controlável e competitiva com outros oxidantes (e.g. o ozono). Para contornar esse constrangimento operacional a imobilização do TiO_2 nos mais diversos suportes tem sido largamente estudada sendo que o material ideal deve ser transparente à radiação UV, resistente a ambientes oxidantes e não deve interferir no contacto entre o poluente e o fotocatalisador (Miranda-García *et al.*, 2011).

Apesar de apresentar, em geral, eficiências de remoção menores na oxidação de ME, a utilização de reatores com TiO_2 imobilizado elimina o primeiro constrangimento associado à necessidade de conceber sistemas de filtração das nanopartículas, tornando o tratamento da água mais económico. Por sua vez, o controlo e conhecimento dos efeitos dos parâmetros operacionais do reator e das suas interações constituem um desafio atual, fundamentalmente para a otimização do processo e a eventual superação da questão associada à sua eficácia biocida.

De uma forma geral, o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, neste caso o TiO_2 , que absorve a energia ($h\nu$) do fóton maior ou igual à energia do “band gap”⁵ (E_{bg}) do semicondutor para provocar a transição eletrónica. O eletrão excitado passa da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par de eletrões e lacunas (e^- e h^+)

⁵ Quantidade de energia mínima requerida para excitar o eletrão.

na BV. A **Figura 2** ilustra o mecanismo de foto-ativação do TiO₂ (adaptado de Ziolli e Jardim, 1998; Silva, 2012).

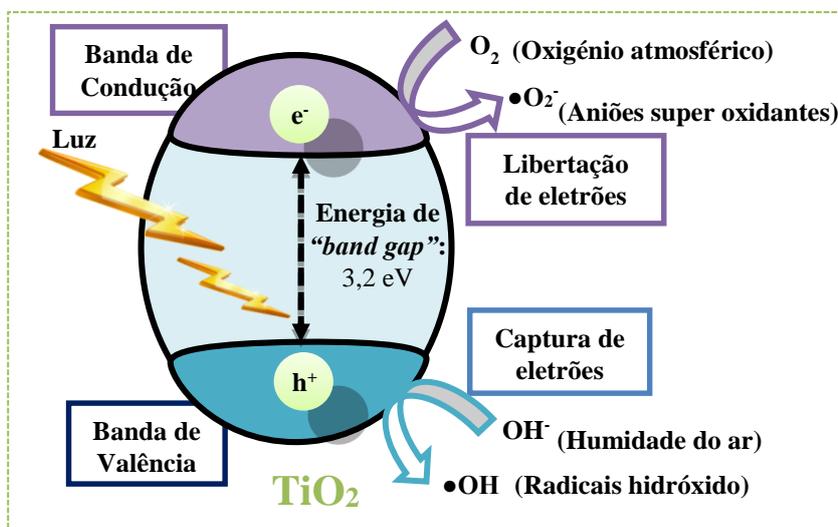


Figura 2 – Esquema conceitual do mecanismo da fotocatalise heterogênea com TiO₂.

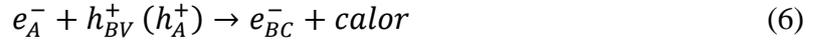
A lacuna positiva gerada na BV oxida diretamente o poluente ou a água para produzir radicais •OH, enquanto o par de elétrons formado na BC reduz o oxigênio adsorvido sobre o catalisador. A ativação do TiO₂ (*equação. 1*) pode ser representado pelas seguintes etapas (Ahmed *et al.*, 2010).



A reação de redução dá-se na BC pela libertação de elétrons, ao passo que a reação de oxidação ocorre na BV quando da captura de elétrons. O elétron excitado combina com o oxigênio dando origem ao •O₂⁻ (reação de redução) (*equação. 2*). Por sua vez, o íon de hidrogênio (H⁺) combina com o íon hidróxido formando o radical •OH (reação de oxidação) (*equação. 3*).



Caso o processo de redução e oxidação não ocorra simultaneamente, os elétrons foto-excitados acumulam-se na BC ocorrendo, em nano segundos, uma recombinação com a BV com consequente libertação de energia sob a forma de calor. Com efeito, as partículas com carga elétrica podem ficar presas no elemento semiconductor recombinando (*equações. 4, 5 e 6*) ou participarem em várias reações de oxidação-redução (Friedmann *et al.*, 2010).



As ERO formadas durante o processo de FH são responsáveis pela degradação da matéria orgânica, uma vez que os radicais presentes na água podem reagir com os poluentes produzindo compostos de degradação de acordo com a natureza do substrato e das condições de reação. Sendo esta reação aeróbia, a foto-mineralização só ocorrerá na presença de oxigênio de acordo com o esquema da **Figura 3**.

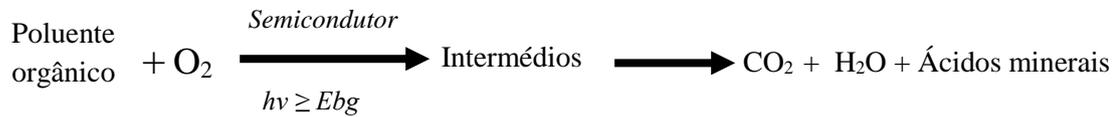


Figura 3 – Esquema de degradação de matéria orgânica.

A cinética do processo de FH com TiO₂ tem sido amplamente estudada e parece ser consenso geral que as reações ocorrem segundo o modelo matemático de *Langmuir – Hinshelwood* (Ahmed *et al.*, 2010; Lazar *et al.*, 2012), traduzido pela *equação 7*.

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k \times K \times C_0}{1 + K \times C_0} \text{ para } t = 0 \text{ min.} \quad (7)$$

Em que,

r₀ – Velocidade inicial da foto-oxidação (mg L⁻¹ min.);

C₀ – Concentração inicial da matéria orgânica (mg L⁻¹);

k – Constante de velocidade da reação (mg L⁻¹ min.);

K – Coeficiente de absorção da matéria (L mg⁻¹).

Caso as concentrações iniciais da matéria orgânica sejam bastante reduzidas ($K \times C_0 \ll 1$), a concentração de matéria orgânica final pode ser descrita de modo satisfatório por uma cinética de decaimento de pseudo-primeira ordem traduzida pela *equação 8* (Gaya e Abdullah, 2008):

$$C_t = C_0 \times e^{-K_{app} \times t} ; \text{ Com } K_{app} = k \times K \quad (8)$$

Em que,

K_{app} – constante de velocidade aparente de 1ª ordem (min.⁻¹).

A taxa inicial de foto-oxidação é dada pela *equação 9*, obtida a partir da *equação 7* considerando uma reduzida quantidade de matéria orgânica.

$$r_0 = K_{app} \times C_0 \quad (9)$$

Os principais parâmetros que condicionam as cinéticas de foto-oxidação e foto-mineralização no tratamento de águas são: a dosagem do catalisador, o pH, o oxigénio dissolvido (OD), a concentração inicial do poluente, o comprimento de onda, a intensidade da luz solar e a transmissividade das superfícies do TiO₂ à radiação UV, fazendo-se nos tópicos seguintes uma abordagem sintética à sua influencia neste POA.

i. Dosagem do catalisador (TiO₂)

Num sistema fotocatalítico heterogéneo, a taxa de reação fotocatalítica é fortemente influenciada pela concentração do fotocatalisador, aumentando proporcionalmente com a quantidade de TiO₂. Porém, a concentração ótima do catalisador, em qualquer aplicação fotocatalítica, deve ser determinada em função da geometria e condições de funcionamento do reator, de modo a evitar o excesso de TiO₂ e a garantir uma absorção total e eficaz de fotões.

A reação fotocatalítica é induzida pela absorção de fotões de luz, mas quando a quantidade de TiO₂ aumenta consideravelmente nem todas as nanopartículas do catalisador são excitadas. No caso da FH com TiO₂ suspenso, o aumento drástico da concentração de TiO₂, ao induzir uma elevada turvação, promove uma diminuição na absorção de fotões de luz e conseqüentemente uma diminuição da taxa de reação fotocatalítica (Chen *et al.*, 2007, Gaya e Abdullah, 2008).

Estudos recentes têm avaliado o potencial da aplicabilidade de baixas concentrações de TiO₂ no tratamento de águas residuais. Prieto-Rodriguez *et al.* (2012) demonstraram que concentrações reduzidas limitam a velocidade da reação fotocatalítica devido à fraca absorção de fotões de luz. Porém, aumentam a capacidade do TiO₂ em degradar um maior número de micropoluentes, ainda que exijam um tempo de retenção superior. A utilização de concentrações baixas de TiO₂ no tratamento terciário de ETAR pode ser uma boa alternativa,

económica e simples, na remoção de micropoluentes refratários aos tratamentos convencionais, embora sejam necessários mais estudos para avaliar a sua real viabilidade.

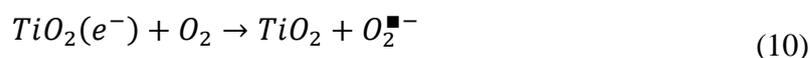
ii. Concentração hidrogeniónica (pH)

Num sistema fotocatalítico heterogéneo, o pH é um dos parâmetros mais importantes que afetam a interface semicondutor/líquido, levando a modificações do potencial redox e das propriedades de sorção e dessorção do catalisador.

iii. Oxigénio dissolvido (OD)

Geralmente, o oxigénio é fornecido à reação fotocatalítica mediante arejamento que, além de ser uma fonte económica de oxigénio, tem também o papel de ajudar a manter a mistura homogénea no reator, quando o TiO_2 é utilizado em suspensão (Gogate e Pandit, 2004).

Na ausência de compostos capazes de absorver eletrões foto-excitados, o OD assegura o processo oxidativo durante a absorção de fotões pelo semicondutor, evitando a acumulação de eletrões na BC que favorece a recombinação do par e^-/h^+ na superfície do TiO_2 . Assim, o oxigénio age como recetor de eletrões em excesso, formando o ião superóxido e impedindo essa recombinação (*equação 10*).



O OD é ainda responsável pela formação de outras ERO e promotor do mecanismo de clivagem do anel aromático⁶ de alguns poluentes orgânicos, bem como pela estabilização de intermediários dos radicais, mineralização da matéria orgânica e flutuação das partículas de TiO_2 . Em sistemas fechados, o aumento significativo da pressão parcial do oxigénio no reator resulta num aumento da taxa de mineralização de matéria orgânica, superior à taxa de transformação estrutural (Chong *et al.*, 2010).

Vários estudos comprovam que o uso de oxigénio como um recetor de eletrões (*equação.10*) pode melhorar as eficiências de degradação num sistema fotocatalítico. A título de exemplo, Yang *et al.* (2008) demonstraram que a adição de oxigénio aumentou significativamente a velocidade de degradação fotocatalítica do paracetamol até seis vezes mais, o que corresponde a uma mudança na velocidade de reação de $1,6 \times 10^{-3}$ para $10,5 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$.

⁶ O anel aromático é caracterizado pela existência de seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogénio ligados em uma disposição espacial de ligações simples e duplas que se alterna.

iv. Concentração inicial do poluente

Na FH, a taxa de degradação de compostos orgânicos segue o comportamento de saturação. Com efeito, a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração inicial do poluente, até um certo limite, a partir do qual a taxa de degradação se torna independente da concentração inicial. Deste modo, a cinética da reação muda da 1ª ordem para a ordem zero (Bekbölet *et al.*, 1996).

Devido à natureza da reação fotocatalítica, a diminuição da taxa de degradação para elevadas concentrações iniciais de poluentes deve-se à competição entre o poluente e/ou dos produtos de oxidação por sítios ativos da superfície do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade até à desativação (Saquib e Muneer, 2003).

Um outro fator a ter em conta é a influência da absorção da radiação pelo poluente no processo fotocatalítico, uma vez que quanto maior for a sua absorção menor será a radiação disponível para ativar o catalisador. Deste modo, a presença de substratos capazes de absorver radiação na faixa de comprimento de onda para a fotocatalise influenciará a cinética da reação fotocatalítica.

v. Intensidade e comprimento de onda da radiação incidente

O processo fotocatalítico heterogéneo com radiação solar consiste em utilizar a parte da radiação UV – solar para foto-excitar um catalisador na presença de oxigénio. O aumento da intensidade de luz resulta no aumento da taxa de degradação de compostos orgânicos. Porém, os efeitos induzidos pelo comprimento de onda da radiação solar incidente depende do tipo de catalisador e da fase cristalina do TiO₂ (anátase ou rutilo), uma vez que a energia necessária para excitar o eletrão varia com essa fase. Com efeito, a energia *band gap* para a fase anátase e rutilo é de 3,2 eV e 3,0 eV, respetivamente, correspondente à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm (Gaya e Abdullah, 2008).

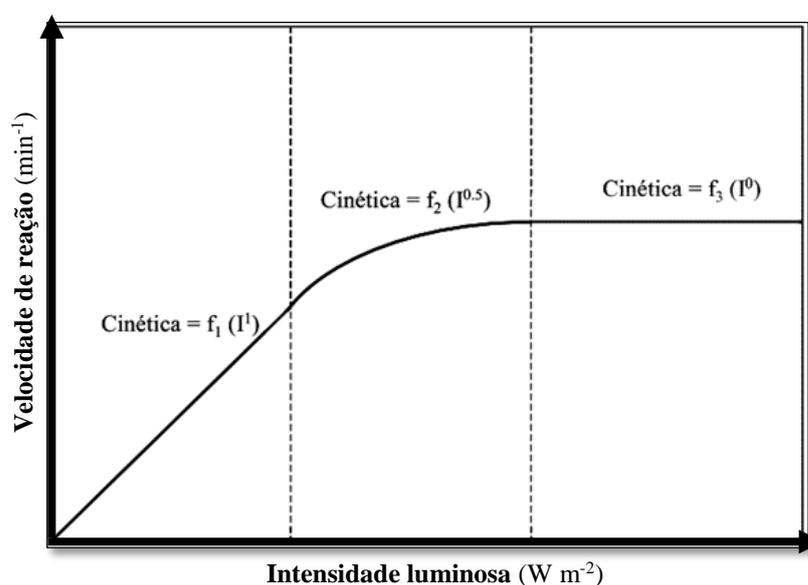
A luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação para os comprimentos de onda nesta faixa, uma vez que representam cerca de 3% do espetro solar que atinge a superfície terrestre, conforme apresentado na **Tabela 6** (adaptado de Gaya e Abdullah, 2008; Ferreira e Daniel, 2004). O fluxo da radiação UV representa cerca de 20 a 30 W m⁻² na faixa de 300 a 400 nm.

Tabela 6 – Características da radiação UV.

Radiação UV	λ (nm)	Energia <i>band gap</i> (eV)	Intensidade (W m^{-2})	Proporção (%)
UVA	315 – 400	3,10 – 3,94	27	2,4
UVB	280 – 315	3,94 – 4,44	5	0,5
UVC	100 – 280	4,43 – 12,40	0	0,0

Assim, conclui-se que a radiação UVA é suficiente para ativar o TiO_2 durante o processo de fotocatalise, independentemente da fase cristalina (Gaya e Abdullah, 2008).

Segundo Chong *et al.* (2010), a intensidade da luz é um dos fatores com menor influência na reação fotocatalítica, dado que uma intensidade de luz reduzida ($1 \mu\text{W cm}^{-1}$) é suficiente para induzir o processo. Para baixas intensidades, observa-se dependência linear, ao passo que, para elevadas intensidades, esse comportamento não se mantém e a taxa depende da raiz quadrada da intensidade da luz, conforme ilustrado na **Figura 4** (adaptada de Gálvez e Rodríguez, 2001). Por natureza, as reações químicas são lentas e, sob intensidades luminosas elevadas, não utilizam os elétrons e as lacunas na mesma velocidade em que são gerados, promovendo, assim, a formação de um número maior de elétrons na BV do que na BC (Malato *et al.*, 2009).

**Figura 4** – Velocidade da reação em função da intensidade luminosa.

Vários são os estudos que demonstram uma eficiência fotônica superior para intensidades luminosas reduzidas. Por exemplo, comprimentos de onda mais curtos resultam em taxas de degradação mais elevadas de *4-clorofenol*, com pequenas quantidades de produtos intermédios formados, uma vez que este comprimento de onda está associado a uma maior energia de fótons (Bhatkhande *et al.*, 2002). Todavia, o efeito desinfetante do catalisador depende em grande parte da duração da intensidade da luz, sem interrupção, uma vez que os resultados obtidos para foto-desinfecção a 400 W m^{-2} durante 2,5 horas de radiação podem não ser os mesmos que os obtidos a partir de 1000 W m^{-2} durante 1 hora (Chong *et al.*, 2010).

Assim, a fim de prever a radiação mínima necessária para otimizar a taxa de degradação de poluentes, são necessários estudos mais sistemáticos acerca do efeito do comprimento de onda vs. catalisador, bem como o tipo e quantidade de produtos intermédios formados.

2.4.2. Reatores fotocatalíticos

Nas últimas três décadas uma grande variedade de modelos e configurações de reatores fotoquímicos vêm sendo estudados e desenvolvidos para aplicações específicas na degradação de poluentes, operando continuamente ou em pistão, em série ou paralelo, utilizando o fotocatalisador em suspensão ou imobilizado (Herrmann, 1999; Candal *et al.*, 2001). A imobilização do catalisador necessita de um suporte com boa aderência e transparência à radiação UV.

A nível industrial, os principais desafios no desenvolvimento de reatores fotocatalíticos são a distribuição uniforme de luz em todo o sistema e garantir elevadas áreas superficiais para o catalisador, por unidade de volume do reator (Mukherjee e Ray, 1999). Os primeiros foram desenvolvidos nos Laboratórios Nacionais de Sandia, Estados Unidos (1989), seguidos dos reatores da Plataforma Solar de Almeria, Espanha (1990) (Gálvez e Rodríguez, 2001).

Os reatores fotocatalíticos podem ser classificados quanto à forma como absorvem a radiação UV, nos seguintes tipos:

- **Reatores concentrados:** estes reatores são semelhantes aos coletores térmicos com refletor parabólico diferindo na fonte de alimentação, dado que o fluido a ser tratado necessita de exposição direta à radiação UV, como acontece num coletor solar cilíndrico parabólico (CCP) (*Figura 5*, adaptada de Malato *et al.*, 2007). Este reator apresenta como desvantagens o aproveitamento somente da radiação direta (perdendo a radiação

difusa que se encontra em mais de 50% da radiação UV), o elevado custo, a baixa eficiência ótica e quântica, a necessidade de adicionar oxigênio e os problemas de sobreaquecimento da solução (Gálvez e Rodríguez 2001).



Figura 5 – Reator solar cilíndrico parabólico

- **Reatores não concentrados:** nesta concepção, os reatores não concentram a luz e podem utilizar tanto a radiação solar direta como a difusa, como é o caso dum reator composto por uma placa de vidro plana, revestida pelo fotocatalisador, por onde a solução a testar se escoia (*Figura 6*, adaptada de Bahnemann, 2004). Comparativamente com os anteriores, são geralmente mais vantajosos porque utilizam os dois tipos de radiação (direta e difusa); apresentam uma eficiência quântica e ótica superior; não há necessidade de separação do catalisador da fase líquida após oxidação; existe transferência de oxigênio atmosférico para a lâmina d'água; são de construção simples, baixo custo e fácil manutenção. As desvantagens são: possível limitação de massa pois o fluxo é laminar; vaporização de compostos voláteis e necessidade de uma grande área de exposição (Gálvez e Rodríguez, 2001).



Figura 6 – Reator fotocatalítico.

Atualmente, o tipo de reator mais utilizado no tratamento de efluentes é o coletor parabólico composto (CPC) que resultou da combinação do reator solar cilíndrico parabólico com o reator de fluxo laminar. São coletores estáticos com superfície refletiva (geralmente alumínio polido) ao redor do cilindro do reator, onde praticamente toda a radiação UV que chega à área de abertura do coletor (direta e difusa) é aproveitada. A radiação refletida é distribuída na parte inferior do tubo, iluminando toda a sua área periférica. Estes reatores constituem uma das melhores alternativas para os processos fotocatalíticos com radiação solar pois conciliam as vantagens de ambos os tipos de reatores (**Figura 7**, adaptada de Malato *et al.*, 2007).

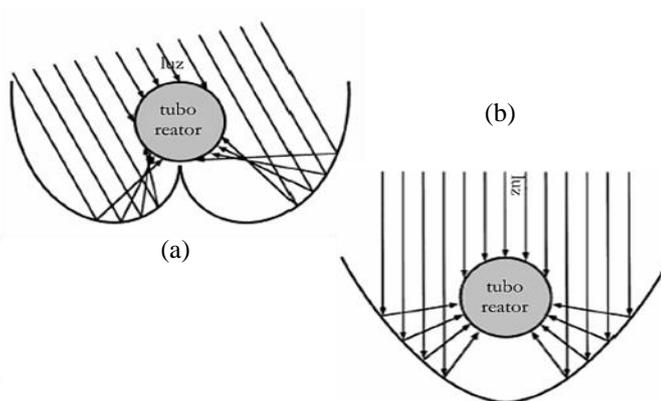


Figura 7 – Coletor Parabólico Composto. (a) Reflexão solar num CPC; (b) reflexão solar num CCP.

2.4.3. Formas de imobilização do TiO₂

A imobilização do catalisador deve ser efetuada sobre uma sobre uma superfície inerte, sendo o vidro (esferas, fibra e placas), as fibras óticas de quartzo, o aço inoxidável, as zeólitas⁷, a cerâmica ou betão os suportes testados em vários estudos (Pozzo *et al.*, 1997; Anandan e Yoon, 2003; Chen e Dionysiou, 2006).

Para revestir um dado suporte com o TiO₂, têm sido utilizadas duas técnicas principais (Pozzo *et al.*, 1997; RJ Candal *et al.*, 2001; Wanke, 2012).

A primeira baseia-se no uso de suspensões, aquosas ou álcoois, deste óxido já previamente preparadas para a sua deposição no suporte através dos métodos de *dip-coating* (o substrato é posto em contacto com a solução num dado tempo e retirado depois a uma velocidade controlada seguido de tratamento térmico), *spin-coating* (a solução, mantida em contacto com o substrato, é submetida a uma velocidade angular seguida de tratamento térmico) ou *slip-casting* (método semelhante ao *dip-coating*, mas aplicado em substratos porosos). No final, o material-suporte, é submetido a um tratamento térmico para possibilitar a calcinação das partículas entre si e com o catalisador.

Na segunda alternativa, as partículas de TiO₂ são geradas *in situ* por um dos seguintes métodos: processo sol-gel (é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol, e subsequentemente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel húmido); deposição física (consiste num grupo de técnicas de deposição, as quais tem em comum o facto de permitirem o transporte material no estado sólido entre o material alvo e o substrato a ser revestido), ou química (processo que envolve reações químicas entre componentes na fase gasosa e a superfície da amostra, resultando numa deposição não volátil e composta no substrato); a vapor e *grafting* (método em que um grupo funcional (e.g. monómero, polímero, reagente polar) é ligado por covalência à cadeia do polímero, sendo um processo irreversível).

No **Tabela 7** apresenta-se uma síntese de conclusões de estudos sobre a eficiência de remoções de várias substâncias, incluindo ME, obtida para diferentes métodos e materiais de suporte usados na imobilização do catalisador TiO₂.

⁷ Constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa.

Tabela 7 – Degradação de várias substâncias obtidas para diferentes métodos e materiais de suporte usados na imobilização do catalisador TiO₂ em POA.

Referência	Tema abordado	Método de revestimento	Principais conclusões
(Yu <i>et al.</i> , 2002)	Estudo da atividade fotocatalítica de filmes e material mesoporoso com TiO ₂ , ambos com tratamento prévio de ácido sulfúrico.	Método sol-gel e micelas reversas	Atividade do material mesoporoso com TiO ₂ bastante superior aos filmes de TiO ₂ . O pré-tratamento com ácido sulfúrico aumenta a atividade fotocatalítica em ambos os casos.
(Coleman <i>et al.</i> , 2004)	Discute-se a atividade fotocatalítica de um reator com TiO ₂ imobilizado para a remoção de esteroides em ETAR.	Revestimento por eletroforese	Com uma cinética de 1ª ordem, após 10 e 60 minutos, removeu-se 50% e completamente a atividade estrogénica, respetivamente. A fotólise é 2,4 a 9 vezes mais lenta que a fotocatalise.
(Chen e Dionysiou, 2006b)	Avaliação da atividade fotocatalítica do TiO ₂ Degussa P-25 imobilizado sobre aço inoxidável em função da temperatura de calcinação (400 a 700°C).	Método sol-gel	A temperatura ótima de calcinação é de 500°C, uma vez que tanto a atividade fotocatalítica como a boa aderência sobre o suporte são aumentadas.
(Zeng <i>et al.</i> , 2010)	Método para criar uma película de celulose dopada com nanopartículas de TiO ₂ para aplicações fotocatalíticas sob radiação de luz UV fraca.	Método sol-gel	Tecnologia eficiente na degradação de concentrações elevadas de fenol sob radiação de luz UV fraca. Compósito promissor no tratamento de águas residuais com boas propriedades mecânicas e capacidade de reutilização.
(Zulfakar <i>et al.</i> , 2011)	Avaliação da degradação fotocatalítica do fenol num reator de leito fluidizado com TiO ₂ imobilizado em quartzo.	Método sol-gel	Degradação eficiente para concentrações iniciais de fenol reduzidas. A concentração ótima de TiO ₂ foi de 0,33 g L ⁻¹ onde um valor acima deste resultará na redução da degradação do fenol ao longo do tempo.
(Ben-Moshe <i>et al.</i> , 2012)	Estudo da atividade catalítica da areia de quartzo revestida com nanopartículas de óxido de cobre (II) na degradação de um corante orgânico.	Método sol-gel	A areia revestida demonstrou elevada capacidade catalítica atingindo a oxidação completa do corante.
(Ivanova <i>et al.</i> , 2013)	Comparação da degradação fotocatalítica do ácido oxálico (AO) e do dicloroacético (DCA) em substratos metálicos (cobre, aço inoxidável e titânio) revestidos com TiO ₂ .	Pulverização a frio	O AO apresentou taxas de degradação superiores, ajudando na regeneração da superfície metálica quando empregue depois de um primeiro ciclo com DCA. O aço inoxidável e o titânio revelaram ser materiais mais adequados do que o cobre.
(Hanaor e Sorrell, 2014)	Estudo sobre revestimentos de TiO ₂ na sua fase mista (anátase-rutilo) em areia de quartzo, zircão e rutilo.	Método sol-gel	A areia de quartzo possui fotoatividade superior comparativamente às restantes areias.

O desenvolvimento de materiais revestidos por catalisadores tem como objetivo alcançar uma boa aderência entre o catalisador e o material-suporte, preservando a atividade fotocatalítica do catalisador. No entanto, a atividade fotocatalítica do TiO_2 pode ser comprometida pelos seguintes fatores (Pozzo *et al.*, 1997):

- Mudanças na estrutura da banda de energia do TiO_2 , resultante das ligações químicas deste com o suporte e/ou pequena espessura do filme do catalisador;
- Alteração da estrutura cristalina do catalisador, devida ao tratamento térmico durante a imobilização;
- Diminuição da área superficial ativa, devido à aglomeração de partículas catalíticas na ligação com o suporte utilizado;
- Aprisionamento de partículas catalíticas dentro de micróporos do suporte não permitindo a incidência da radiação UV sobre a mesma.

2.4.4. Impactos nos seres vivos da exposição às nanopartículas de TiO_2

A presença de TiO_2 na água tem efeitos nefastos sobre a saúde humana, bem como efeitos ecotoxicológicos no meio ambiente, sendo as características físico-químicas das nanopartículas do catalisador, a sua concentração e a variabilidade das condições ambientais os fatores mais preponderantes.

O tamanho e a fase cristalina da partícula são as características físico-químicas mais referidas nos estudos respeitantes à avaliação dos impactos ecológicos e nos seres vivos, decorrentes da ingestão/contacto com partículas de TiO_2 . A sua forma (anátase ou rutilo) apresenta uma relação linear com o grau de toxicidade (Oberdorster *et al.*, 1992; Oberdorster, 2000; Elder *et al.*, 2006; Sayes *et al.*, 2006). Comparativamente ao rutilo, está provado que o TiO_2 na sua forma de anátase apresenta maior formação de ERO e, consequentemente maior toxicidade que aumenta com a incidência de radiação UV.

O Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional estabeleceu normas de exposição ao TiO₂, em 2011, com os seguintes limites recomendados (NIOSH, 2011):

- 0,3 mg m⁻³ para partículas ultrafinas (diâmetro inferior a 0,1 µm);
- 2,4 mg m⁻³ para partículas finas (diâmetro compreendido entre 0,1 a 0,3 µm).

A decisão de estabelecer estes limites de exposição provêm de indícios que sugerem que a toxicologia genética das nanopartículas de TiO₂ esteja mais relacionada com a sua área superficial do que a sua própria composição. Oberdurstler (2000) e Elder *et al.* (2006) relacionaram o tamanho das partículas de TiO₂ com a sua transferência para o sistema respiratório, fígado e regiões do cérebro. Realça-se que a toxicidade das partículas de TiO₂ pode ser incrementada quando em contato com outros poluentes. As partículas de TiO₂ têm capacidade de absorver poluentes e transportá-los para os organismos onde aqueles não teriam, por si só capacidade de aparecer (Davis *et al.*, 2010).

A maioria dos estudos ecológicos relacionados com a utilização deste catalisador avaliam o seu potencial na inibição de microrganismos, nomeadamente da bactéria *Escherichia coli*, o que pode ser usado também para avaliar o seu potencial como agente bactericida a explorar como agente alternativo nos processos de desinfecção.

Por sua vez, os efeitos na saúde humana, podem ainda ser caracterizados como efeitos cancerígenos e não cancerígenos. Apesar de, até 2010, não existirem estudos epidemiológicos que relatassem estes efeitos, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro considera as partículas de TiO₂ como tal (Coleman *et al.*, 2005; Davis *et al.*, 2010). Todavia, estudos realizados em animais expostos às partículas de TiO₂ por via cutânea, oral e respiratória, permitem não só aferir quais os efeitos nocivos consequentes dessa mesma exposição sobre eles como também, permitem extrapolar potenciais conclusões acerca do risco para a saúde pública. Atualmente, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro classifica as partículas de TiO₂ como possivelmente cancerígeno para os seres humanos (Grupo 2B)

Com o intuito de desenvolver processos de tratamento mais eficazes e económicos no tratamento das águas, contribuindo para a proteção da saúde pública e o desenvolvimento sustentável das comunidades, o presente trabalho de investigação procura desenvolver técnicas de remoção de ME, eficazes e sustentáveis, baseadas na utilização de filtros reativos com meios porosos inovadores que promovam os processos de oxidação avançada.

Capítulo 3

Metodologia de Investigação

3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

Neste capítulo é descrita toda a metodologia utilizada na realização da parte experimental deste trabalho, nomeadamente o sistema de filtração à escala piloto, os equipamentos e condições dos ensaios de adsorção e de degradação a realizar, incluindo os testes de toxicidade, bem como os reagentes e outros materiais usados neste estudo.

3.1. Instalação piloto: conceção e funcionamento

Para efetuar os ensaios respeitantes à filtração reativa num meio poroso fotocatalítico visando a remoção de um micropoluentes emergentes em solução aquosa, concebeu-se e executou-se uma instalação experimental, à escala piloto, constituída por duas colunas cilíndricas de vidro, uma bomba peristáltica, dois reservatórios, dois descarregadores e tubos de silicone, cujo diâmetro interno (D_{in}) da tubagem de alimentação contempla os 4 mm, conforme esquematizado na *Figura 8*.

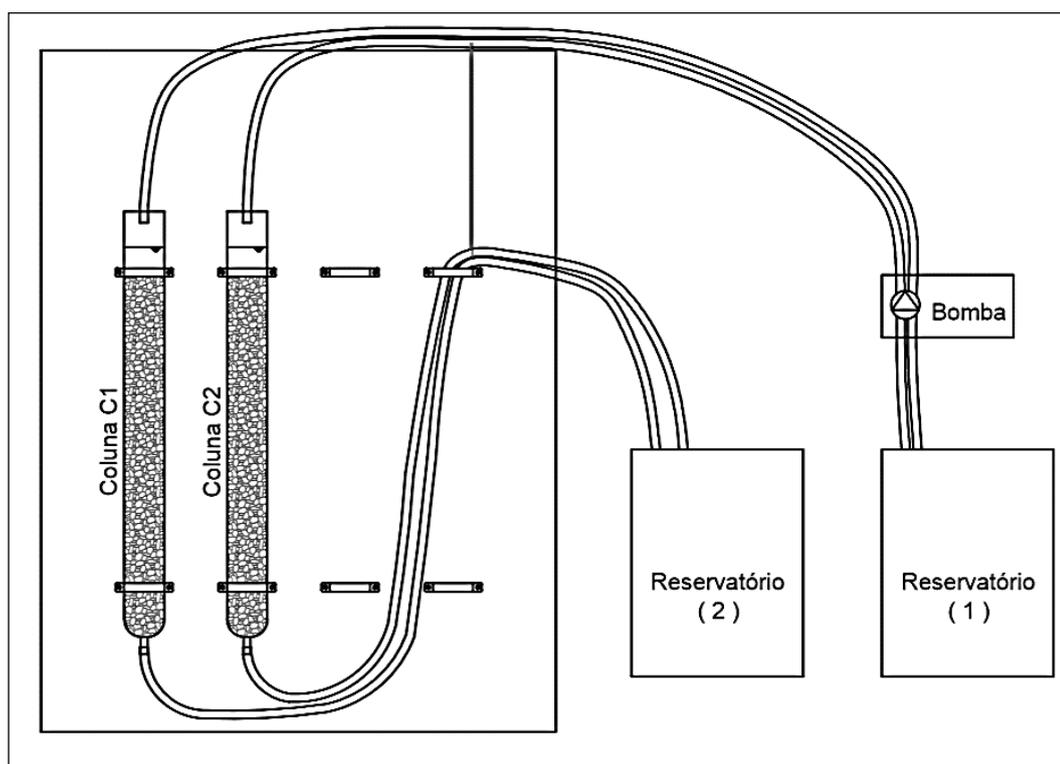


Figura 8 – Esquema da instalação experimental concebida para realização de ensaios em colunas de filtração à escala piloto.

Numa primeira fase procedeu-se à execução de um mecanismo de fixação pontual das colunas de vidro num suporte de ferro, através de abraçadeiras galvanizadas, para manter essas colunas ao mesmo nível, a fim de evitar a sujeição das mesmas a cargas hidráulicas diferentes. Estas foram revestidas com borracha de espessura de 3 mm para impedir a deterioração do vidro.

As colunas são constituídas por vidro borossilicato, por ser o tipo de vidro que garante uma maior transmissividade da radiação UV. As dimensões das colunas, 750 mm de comprimento, 70 mm de diâmetro nominal e 62 mm de diâmetro interno, foram definidas tendo em consideração limites de aplicabilidade citados na bibliografia (Peters *et al.*, 1991), relativos ao diâmetro a considerar num processo fotocatalítico como o utilizado neste estudo. O protótipo apresenta um volume efetivo de 4470 cm³.

Para o enchimento das colunas de filtração recorreu-se a uma manga plástica com o dobro da altura da coluna, a qual foi dobrada ao meio. Num dos lados da manga colocou-se uma fração do meio filtrante descendo-a até à base da coluna de filtração e, de seguida, puxada por uma das suas extremidades, sendo o meio filtrante depositado na coluna. A operação foi repetida até à colocação de todo o meio filtrante na respetiva coluna.

O reservatório de alimentação (1) constitui o ponto de partida de todo o sistema hidráulico. Com o auxílio da bomba peristáltica, a solução a filtrar é elevada para os descarregadores a montante que permitem controlar a carga hidráulica estática no reator. Percorrendo o meio filtrante em fluxo descendente/gravítico, a solução recolhida na base é encaminhada pela tubagem até ao seu destino final. Se a instalação experimental funcionar em modo contínuo, ou seja, circuito fechado, a solução é devolvida ao reservatório (1), caso contrário, em circuito aberto, é armazenada no reservatório (2).

Na base de cada coluna, colocou-se um geotêxtil para evitar que o meio filtrante se perdesse durante a operação de filtração. Todos os ensaios concretizados na instalação experimental decorreram com uma espessura da camada filtrante de 64 cm, sendo a coluna C₁ constituída por grãos de quartzo revestidos com fotocatalisador e a coluna C₂ por grãos de quartzo sem revestimento, de modo a estudar em simultâneo os processos de fotólise e de fotocatalise heterogénea e a comparando as suas eficiências relativas.

O estudo do funcionamento hidráulico da instalação experimental foi realizado para uma única espessura de camada filtrante, considerando diferentes caudais (de 2, 4 e 6 L h⁻¹) e diferentes sistemas de circulação do fluido (circuito aberto e/ou fechado). A posição da tubagem foi

ajustada de forma a garantir uma altura de água permanente e semelhante nas duas colunas de filtração.

3.1.1. Caracterização do filtro fotocatalítico

As colunas de filtração foram concebidas para funcionar como reatores oxidativos através de fotólise ou fotocatalise, sendo constituídas por três elementos principais, que a seguir se caracterizam: o quartzo, selecionado como meio poroso e suporte do fotocatalisador (no caso da coluna C₁); o vidro borossilicato, que serve de contenção ao meio poroso e garante a melhor transparência à radiação solar; e o agente fotocatalisador TiO₂ empregue na funcionalização do meio filtrante.

O **quartzo** é um dos minerais mais comuns e abundantes na terra (aproximadamente 12%), podendo estar presente em todos os tipos de rochas. Possui uma estrutura cristalina trigonal, com fratura concoidal e brilho vítreo, sendo composta por tetraedros de dióxido de silício (SiO₂), na proporção de 46,7% de silício e 53,3% de oxigénio. Todavia, análises espectrográficas têm relevado que até os seus cristais quase perfeitos contêm impurezas de lítio, sódio, potássio, alumínio, magnésio e titânio capazes de interferir nas propriedades físicas do quartzo.

Entre as propriedades físicas do quartzo destacam-se a sua dureza, que ocupa o sétimo termo na escala de *Mohs*. O seu brilho é variável desde o vítreo ao fosco e o mesmo ocorre para a sua cor, que pode ser, de acordo com a sua variedade, incolor, róseo, amarelo, avermelhado, branco e cinzento.

O quartzo, além de apresentar ainda boa estabilidade química e térmica, tem fortes propriedades piroelétricas e piezoelétricas. A piezeletricidade consiste no aparecimento de cargas elétricas, positivas e negativas, em vértices opostos do prisma (cristal), quando é submetido a pressão ou tensão. A propriedade da pieletricidade consiste no aparecimento de cargas elétricas em resposta ao aquecimento do cristal.

Para o desenvolvimento do presente estudo, recolheram-se lotes de quartzo róseo e branco, numa pedreira em Ponte da Barca, Viana do Castelo. Uma vez que a dimensão dos blocos presentes nesses lotes de quartzo apresentavam um tamanho considerável, procedeu-se à sua trituração, de modo a reduzir e uniformizar o tamanho dos grãos de quartzo (para a granulometria desejada), bem como facilitar a remoção das impurezas.

A fragmentação do quartzo foi realizada no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, no campus de Gualtar, em Braga, com o auxílio de um triturador de mandíbulas (*Figura 9*).



Figura 9 – Equipamento utilizado para trituração do quartzo (homogeneização da granulometria).

Como objeto de estudo, definiram-se duas granulometrias, uma compreendida entre 0,85 e 2 mm (G_1) e outra entre 2,36 e 4,75 mm (G_2). Após a trituração, o quartzo fragmentado foi submetido a uma análise granulométrica a seco, por meio de um conjunto de peneiros da série ASTM (#8, #10, #20). Os fragmentos resultantes com granulometria superior a 4,75 mm foram novamente colocados no triturador de mandíbulas para nova redução dimensional. Após esta etapa, os grãos de quartzo foram lavados em água destilada, seguindo-se a secagem a 100°C, durante 24 horas.

As propriedades do quartzo em estudo (*Tabela 8*) foram determinadas para um volume de 30 mL, com o auxílio de um provete com capacidade para 50 mL.

Tabela 8 – Propriedades de cada tipo de quartzo usado como meio filtrante.

Quartzo	Granulometria	Área superficial (cm ²)
Rosa	G_1	25,35
	G_2	24,40
Branco	G_1	24,87
	G_2	23,92

A **Figura 10** exhibe duas amostras de quartzo (uma rósea e outra branco) obtidas após a trituração dos blocos dos lotes recolhidos na pedreira.



Figura 10 – Amostras dos grãos de quartzo rósea (esquerda) e branco (direita) após trituração.

A escolha do **catalisador** TiO_2 deve-se à sua estabilidade térmica e química, à permanência estável após diferentes ciclos catalíticos, à resistência à degradação química e mecânica e por ser o catalisador mais ativo (Malato *et al.*, 2009).

A funcionalização do meio poroso com este fotocatalisador teve como base a metodologia descrita por Jeong *et al.* (2004), que prevê a execução das três etapas a seguir descritas, precedidas de uma lavagem do quartzo em água destilada e posto a secar a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (numa estufa), durante 12 horas.

Etapa 1 – Preparação da solução inicial

Dissolveu-se 5 g TiO_2 em 300 mL de água desionizada, sendo a solução submetida a agitação por ultrassons, durante 20 minutos, para homogeneização.

Etapa 2 – Banho de imersão

Por cada grama de quartzo adicionou-se 10 mL de solução inicial, num balão de *Erlenmeyer*, sendo submetida a agitação por ultrassons, durante 10 minutos.

Etapa 3 – Secagem do catalisador

Por último, separou-se o quartzo da solução inicial, seguindo-se a secagem a 150°C numa estufa, durante 2 horas.

Finalizada esta primeira sequência, repetem-se as etapas 2 e 3 mais quatro vezes.

Após a execução do método descrito anteriormente, as amostras de quartzo revestido com TiO₂ foram submetidas a temperaturas de 150, 250 e 350°C, durante 24 horas na mufla, com o intuito de avaliar a influência da temperatura de calcinação na eficiência de degradação da OTC nos ensaios fotocatalíticos posteriormente realizados.

Os equipamentos utilizados neste procedimento de imobilização do TiO₂ nos grãos de quartzo encontram-se identificados na **Tabela 9**.

Tabela 9 – Equipamentos utilizados no processo de revestimento do quartzo com TiO₂.

Equipamento	Observações
Ultrassons <i>Selecta Group</i>	O dispositivo ultrassónico possui uma frequência máxima de 50 Hz.
Estufa <i>WTB Binder - 7200</i>	Estufa de secagem com temperatura máxima de 250°C.
Mufla <i>Select-Horn</i>	Mufla de secagem com capacidade para 3,6 L e temperatura máxima de 1150°C.

Em centenas de vidros comerciais produzidos, o **vidro borossilicato** (DURAN®) é o mais indicado para a maioria das aplicações em laboratório, nomeadamente as que envolvem radiação UV.

Com as devidas precauções, ele suporta praticamente todas as temperaturas de uso normal em laboratório ($\Delta T = 100 K$) e é altamente resistente ao ataque químico. O seu coeficiente de expansão térmica é mais baixo que o do vidro comum ($\alpha = 3,3 \times 10^{-6} K^{-1}$ vs. $\alpha = 8,6 \times 10^{-6} K^{-1}$), facto que permite o seu fabrico com paredes mais espessas, possibilitando uma boa resistência mecânica e a choques térmicos. Devido ao seu baixo coeficiente de expansão, praticamente não se verificam tensões no vidro quando a temperatura muda rapidamente. Deste modo, não irá rachar ou quebrar quando em contacto com água fervente.

O vidro DURAN® que compõe as colunas de filtração (reator fotocatalítico) é altamente resistente a soluções neutras e ácidas, ácidos concentrados e misturas de ácidos, e ao cloro, bromo, iodo e substâncias orgânicas. A sua resistência química é superior ao da maioria dos metais e outros materiais, mesmo durante períodos prolongados de exposição e a temperaturas superiores a 100°C. Só o ácido fluorídrico, o ácido fosfórico concentrado e altamente alcalino provocam a corrosão do vidro, a temperaturas elevadas (superiores a 100°C).

Adicionando boro aos componentes tradicionais do vidro, o vidro DURAN® apresenta a composição média apresentada na **Tabela 10**.

Tabela 10 – Composição química do vidro DURAN® aplicado nas colunas de filtração.

Componente	Composição (%)
Dióxido de Silício (SiO ₂)	81
Trióxido de Boro (B ₂ O ₃)	13
Óxido de Sódio e de Potássio (Na ₂ O+K ₂ O)	4
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	2

Devido ao comportamento inerte do vidro DURAN®, não existe nenhuma interação (e.g., troca iónica) entre o meio poroso e o vidro, evitando efeitos de interferência.

As principais propriedades físicas do vidro borossilicato apresentado pelo grupo DURAN® são as seguintes (**Tabela 11**):

Tabela 11 – Propriedades físicas principais do vidro DURAN® aplicado nas colunas de filtração.

Propriedades físicas	Capacidade
Coeficiente de expansão térmica linear (α)	$3,3 \times 10^{-6} K^{-1}$
Massa específica (ρ) a 25 °C	$2,23 g cm^{-3}$
Módulo de elasticidade (E)	$64 \times 10^3 N mm^{-2}$
Índice de refração ($\lambda = 587,6 nm$)	1473

De acordo com as especificações técnicas fornecidas pelo fabricante (**Figura 11**, adaptada da página WEB do fabricante (DURAN GROUP, 2009)), o tipo de radiação, a variação na transmissão e a absorção caracterizam o desempenho e o uso seletivo dos diferentes vidros comercializados. O vidro incolor DURAN®, na gama espectral de cerca de 310 a 2200 nm, exibe uma absorção desprezável (muito baixa).

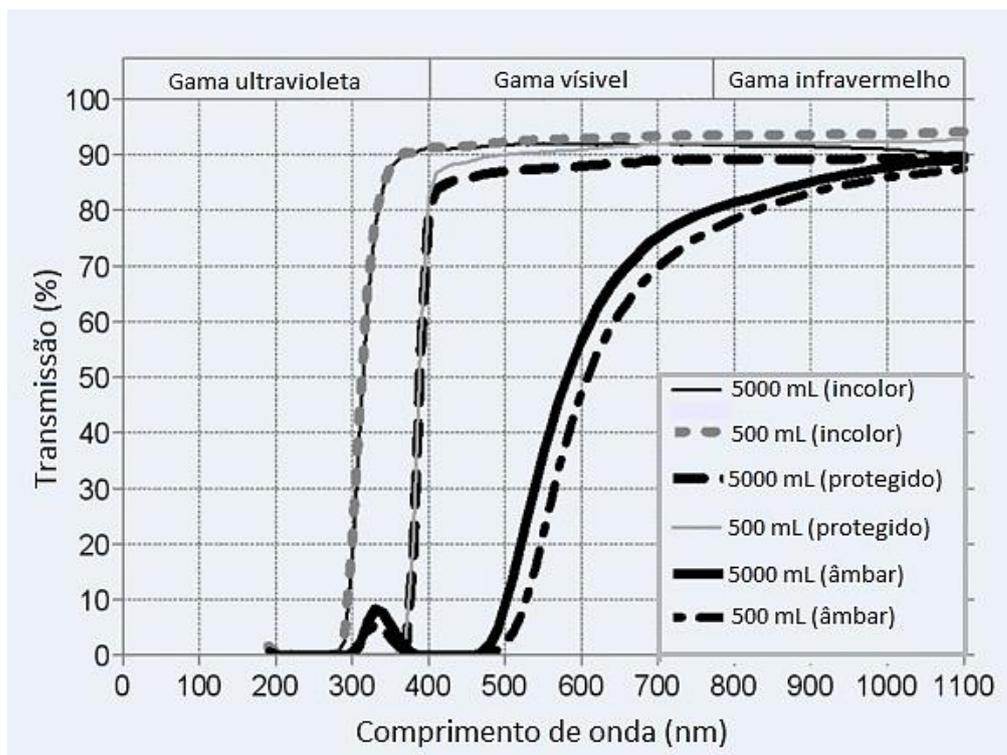


Figura 11 – Propriedades óticas do vidro DURAN® usado nas colunas de filtração.

Sendo a porosidade do meio poroso um dos principais parâmetros que influenciam a eficiência global do processo fotocatalítico definiu-se o diâmetro das colunas da instalação experimental em função da granulometria do meio poroso.

Segundo Peters *et al.* (1991), a dificuldade de distribuição do meio poroso tende a ser excessiva se a razão entre o diâmetro interno da coluna e o diâmetro do enchimento for inferior a 7. Logo, para

$$\text{diâmetro do enchimento} = 4,75 \text{ mm} \Rightarrow \text{diâmetro da coluna} \geq 33,25 \text{ mm}$$

Tendo em consideração os limites de aplicabilidade citados na bibliografia (Peters *et al.*, 1991) definiu-se um único diâmetro interior com valor próximo dos 60 mm.

3.1.2. Condições hidráulicas da filtração

A definição dos caudais de recirculação, o estudo das taxas de filtração, os tempos de retenção e a determinação da carga hidráulica no descarregador correspondem aos parâmetros hidráulicos adotados para caracterizar as condições hidráulicas de funcionamento do filtro fotocatalítico em estudo.

Dado que estudos recentes comprovaram a degradação da OTC para um tempo de operação de 60 minutos em processos fotocatalíticos, os estudos das condições hidráulicas foram realizados para caudais compreendidos entre 2 e 6 L h⁻¹.

A caracterização hidráulica do funcionamento do reator foi realizada com recurso a ensaios laboratoriais efetuados numa das colunas (C₂), preenchida com quartzo não revestido (i.e., sem TiO₂), de modo a otimizar as condições hidráulicas de funcionamento da instalação, a reproduzir nos subseqüentes ensaios experimentais de degradação da OTC.

A definição do caudal bombeado em função da velocidade angular da bomba peristáltica é fundamental no controlo das condições reais do escoamento no filtro fotocatalítico. Para esse efeito, determinou-se o tempo de enchimento de uma proveta de 500 mL, em função de diferentes velocidades angulares da bomba, de modo a calibrar a relação entre o caudal escoado e as diferentes velocidades da bomba.

A taxa de filtração ou caudal específico corresponde ao volume de água sintética⁸ que atravessa a secção da coluna de filtração (C₁ ou C₂) por unidade de tempo. Sendo a vazão e a secção do escoamento constantes, a taxa de filtração pode ser calculada pela *equação (11)*.

$$q_0 = \frac{Q}{A} \quad (11)$$

Em que,

q₀ – Taxa de filtração ou caudal específico (m³ m⁻² h⁻¹);

Q – Caudal de percolação meio poroso (m³ h⁻¹);

A – Área da secção da coluna de filtração (m²).

⁸ Solução obtida por diluição OTC em água destilada.

Deste modo, substituindo-se na *equação (11)* os vários valores do caudal usados nos ensaios, obtiveram-se as correspondentes taxas de filtração (**Tabela 12**).

Tabela 12 – Taxas de filtração utilizadas nos ensaios de degradação da OTC.

A (m ²)	Q (L/h)	q ₀ (m ³ m ⁻² h ⁻¹)
0,00302	2	0,663
	4	1,325
	6	1,987

O tempo de retenção hidráulica (TRH) representa o tempo médio de permanência do efluente numa unidade de tratamento, alimentada continuamente. Se a vazão (Q) e o volume (V) são constantes, então o TRH pode ser calculado pela *equação (12)*.

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (12)$$

O volume de vazios do meio poroso (V_v) foi determinado medindo o volume de água presente nos interstícios existentes na camada filtrante de cada coluna de filtração correspondendo a 0,8 L. Deste modo, a cada um dos caudais usados nos ensaios correspondem os valores do THR apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Tempos de retenção hidráulica correspondentes aos caudais de ensaio.

V _v (L)	Q (L h ⁻¹)	TRH (min.)
0,8	2	24
	4	12
	6	8

Cada coluna foi alimentada, pela sua parte superior, com água sintética até à estabilização da carga hidráulica nas duas colunas. O caudal elevado do reservatório de alimentação (1) era superior ao bombeado para as colunas, sendo o caudal em excesso devolvido ao reservatório (1), em circuito fechado, ou (2) em circuito aberto, através de um descarregador de superfície. Deste modo era promovida a agitação da solução no reservatório de preparação da alimentação.

3.2. Ensaios laboratoriais

3.2.1. Material de suporte ao desenvolvimento dos ensaios laboratoriais

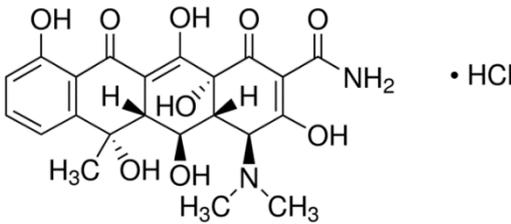
Os equipamentos utilizados para a realização e controlo dos ensaios de degradação da OTC, com ou sem o contributo dos filmes de nanopartículas de TiO₂, encontram-se descritos na **Tabela 14**. No decorrer dos ensaios laboratoriais, foram realizadas medições da intensidade de luz e da absorvância, para controlo e caracterização da qualidade da água sintética. Importa referir que todos os equipamentos foram frequentemente calibrados de acordo com os procedimentos e soluções padrão indicadas pelo fabricante. A concentração da OTC foi estimada pela sua capacidade de absorção de radiação no comprimento de onda de 354 nm.

Tabela 14 – Equipamentos utilizados na realização e controlo dos ensaios de degradação da OTC.

Equipamento	Observações
Bomba peristáltica <i>WATSON – MARLOW 503U</i>	Permitirá encaminhar a solução dos depósitos para o reator fotocatalítico.
Espetrofotómetro UV – visível <i>Shimadzu UV – 1800</i>	Leitura de amostras com um volume \approx 4 mL para a identificação da absorvância no comprimento de onda de 354 nm.
Agitador mecânico orbital <i>IKA-VIBRAX-VXR</i>	Equipamento dotado do suporte VX 8 com capacidade para dois balões de <i>erlenmeyer</i> de 500 mL. Atinge uma velocidade compreendida entre 0 e 2200 rpm.
Radiómetro <i>OHM – HD 9021</i>	Radiómetro composto por uma célula de identificação da luz ($W m^{-2}$).
Termómetro <i>HANNA 8424</i>	Equipamento provido com uma sonda de temperatura HI 7669 AW.

No que diz respeito aos reagentes empregues, utilizou-se, como simulador do antibiótico oxitetraciclina, o cloridrato de oxitetraciclina adquirido na Sigma-Aldrich (CAS #2058-46-0) com um grau de pureza de 95 %, cor amarela, forma cristalina e peso molecular de 496,89 g mol⁻¹. As restantes propriedades físico-químicas e estruturais da OTC, na sua forma de cloridrato de oxitetraciclina, apresentam-se na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Propriedades físico-químicas do cloridrato de oxitetraciclina.

Estrutura molecular		
	Fórmula química	$C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$
	Peso molecular (g mol⁻¹)	496,89
	Solubilidade em água (mg mL⁻¹)	50

O agente catalisador utilizado no presente estudo foi o TiO₂ P-25 (Degussa Corporation: AEROXIDE®) que possui um tamanho de partícula de 21 nm e uma área superficial de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com uma relação anátase: rutilo de 80:20.

3.2.2. Determinação de curvas de calibração

A espectrofotometria é um método analítico que utiliza a luz para medir a concentração de espécies químicas, baseado na interação (absorção e/ou emissão) da matéria com a energia radiante, ou seja, radiação eletromagnética quando os elétrons se movimentam entre níveis energéticos a partir da absorção luminosa. Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite identificar e quantificar substâncias com base no seu espectro dado que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração do composto.

Deste modo, através da determinação de curvas de calibração, pode obter-se a relação entre a absorvância medida e a concentração de OTC presente na amostra, uma vez que concentrações diferentes correspondem a absorvâncias diferentes, segundo a lei de *Lambert – Beer*. O traçado das curvas de calibração implica a utilização de pelo menos cinco amostras com concentrações diferentes do composto a medir (neste caso a OTC), designadas de C₁ a C₅ por ordem crescente do valor da concentração.

Neste estudo, em que foram preparadas dez concentrações diferentes para uma melhor definição da curva, a solução – mãe (C₁) foi obtida pela dissolução de 100 mg de OTC em um litro de água destilada. As restantes concentrações (C₂ a C₁₀) correspondem a dissoluções obtidas através da diluição C₁ para um volume específico (V_i). A concentração correspondente ao V_i a retirar da solução – mãe pode ser determinada através da *equação (13)*:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (13)$$

Em que,

C_i – concentração da solução – mãe;

V_i – volume (i) a retirar da solução – mãe, com (i) = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10;

C_f – concentração da diluição (i), com (i) = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10;

V_f – volume total da diluição (100 mL).

As diluições foram preparadas em balões volumétricos com capacidade para 50 e 25 mL (V_f) para cada V_i específico correspondente a 0,5, 1,5, 2,5, 5 e 7,5 mL e 5, 6,5, 8, 10 e 11,5 mL, respetivamente, dando origem às concentrações apresentadas na **Tabela 16**.

Tabela 16 – Valores das concentrações de OTC utilizadas para definição da curva de calibração.

C_i	V_i (mL)	C_f (mg/L)
C_1	-	100
C_2	0,5	1
C_3	1,5	3
C_4	2,5	5
C_5	5	10
C_6	7,5	15
C_7	5	20
C_8	6,5	26
C_9	8	32
C_{10}	10	40
C_{11}	11,5	46

A leitura de absorvância foi efetuada em função de diferentes comprimentos de onda, compreendidos entre 190 e 400 nm, a fim de se verificar o comportamento das diferentes concentrações de OTC. Em função dos picos de absorvância lidos para os demais comprimentos de onda, foram definidas, por regressão linear, as equações das curvas de calibração para cada um dos comprimentos de onda.

3.2.3. Ensaio de adsorção

A capacidade de adsorção do quartzo, com e sem TiO₂, foi avaliada em circuito aberto, com fluxo constante gravítico/descendente. O sistema é alimentado através do reservatório (1) que se encontra sobre um agitador magnético para manter a solução homogénea. Os ensaios foram efetuados com soluções de água sintética para uma concentração inicial de OTC de 20 e 40 mg L⁻¹, sendo o caudal percolado regulado pela bomba peristáltica e recolhido no reservatório (2).

A *Tabela 17* resume as condições de funcionamento da instalação durante a realização dos ensaios de adsorção com ausência de radiação.

Tabela 17 – Condições de operação durante os ensaios de adsorção.

Ensaio	Coluna	TiO ₂	Fluxo (L/h)
Sem TiO ₂ : 6 L/h	C2	×	6
Com TiO ₂ : 2 L/h	C1	✓	2
Com TiO ₂ : 4 L/h	C1	✓	4
Com TiO ₂ : 6 L/h	C1	✓	6

Os ensaios decorreram durante 120 minutos e na ausência de radiação, assegurada pelo revestimento prévio das paredes do reator com papel de alumínio.

3.2.4. Ensaio de degradação foto-oxidação da OTC

Os ensaios de degradação da OTC decorreram tanto no Laboratório do Departamento de Engenharia Têxtil como no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil, ambos localizados no campus de Azurém, em Guimarães.

Nos ensaios de exposição à radiação solar, os reatores utilizados foram colocados na parte exterior do laboratório, na varanda virada a sudoeste, onde a incidência de luz solar é máxima no período da tarde.

3.2.4.1. Cenários de análise

Numa primeira fase, realizaram-se ensaios preliminares para averiguar a atividade fotocatalítica do TiO₂ imobilizado na degradação da OTC, unicamente sob radiação solar. Todos os ensaios foram efetuados com soluções de água sintética para uma concentração inicial de OTC de 40 mg L⁻¹, idêntica à utilizada no estudo de Pereira, (2013).

Para auxiliar os ensaios preliminares fotocatalíticos, a instalação experimental foi materializada com recurso a três balões Erlenmeyer de tampa roscada e um agitador mecânico, representado na **Figura 12**. A cada um dos balões, adicionou-se 100 mL de solução de OTC, colocando 1 g do tipo de quartzo a analisar em dois dos balões, reservando um para amostra de controlo. Com o intuito de manter a solução homogênea durante o decorrer dos ensaios, ajustou-se o motor do agitador mecânico na posição 400.



Figura 12 – Instalação experimental empregue nos ensaios fotocatalíticos preliminares.

Segundo estudos anteriores, não foi possível estabelecer um pH ótimo que beneficiasse, conjuntamente, a eficiência de remoção da OTC (Pereira *et al.*, 2011). Assim, optou-se por prosseguir com o estudo utilizando o pH inicial, não analisando diretamente a sua influência na degradação do composto.

A **Tabela 18** resume as condições de realização de cada um dos ensaios preliminares em função da granulometria e cor do quartzo, bem como da temperatura de calcinação do TiO₂, cuja influência no processo de fotodegradação da OTC se pretendeu analisar.

Consoante o tipo de granulometria (G_1 ou G_2), cor (rósea ou branca) e temperatura de calcinação em estudo, definiu-se uma nomenclatura específica para denominar os ensaios preliminares realizados correspondentes a um dado cenário de análise, em que o acrónimo G1_RB_150 sinaliza a realização do ensaio fotocatalítico com vista a estudar a menor granulometria do quartzo rosa (R) e branco (B) revestido com TiO_2 e calcinado a $150^\circ C$.

Tabela 18 – Caracterização das condições dos ensaios fotocatalíticos preliminares realizados com TiO_2 imobilizado (cenários).

Amostras	Granulometria (mm)	Cor	Calcinação		Exposição solar (minutos)
			T ($^\circ C$)	t (horas)	
G1_RB_150	0,82 – 2	Rosa	150	10	195
	0,82 – 2	Branco	150		
G1_R150_B250	0,82 – 2	Rosa	150	24	195
	0,82 – 2	Branco	250		
G1_R250_B150	0,82 – 2	Rosa	250	24	195
	0,82 – 2	Branco	150		
G1_RB_350	0,82 – 2	Rosa	350	24	195
	0,82 – 2	Branco			
G2_RB_150	2,36 – 4,75	Rosa	150	10	195
	2,36 – 4,75	Branco			
G2_RB_250	2,36 – 4,75	Rosa	250	24	195
	2,36 – 4,75	Branco			
G2_RB_350	2,36 – 4,75	Rosa	350	24	195
	2,36 – 4,75	Branco			

De acordo com os resultados obtidos nos testes preliminares, definiu-se qual a granulometria e cor do quartzo bem como a temperatura de calcinação do TiO_2 . A influência destes parâmetros no processo de fotodegradação da OTC foi estudada de modo a averiguar a viabilidade de uma extrapolação dos resultados para uma situação à escala real.

Os ensaios na instalação experimental foram efetuados utilizando uma água sintética com uma concentração inicial de OTC de 20 e 40 mg L^{-1} . Com o intuito de avaliar o comportamento ao longo do tempo (durabilidade) do revestimento (filme) de TiO_2 no processo de oxidação de OTC, utilizou-se a mesma amostra de quartzo revestido em todos os ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental.

A razão de se realizar ensaios de degradação da OTC em circuito aberto resulta do facto de se pretender manter constante a concentração inicial da OTC, para avaliar a capacidade de retenção de massa de OTC no meio poroso durante a filtração.

A **Tabela 19** resume as condições de realização de cada um dos ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental, em função dos parâmetros de base definidos nos ensaios preliminares, tais como o caudal e tipo de circulação da água sintética, a concentração inicial de OTC e tempo de exposição á radiação solar.

Tabela 19 – Caracterização das condições dos ensaios fotocatalíticos realizados (cenários de análise).

Ensaio	Sistema	Concentração (mg L ⁻¹)	Caudal (L h ⁻¹)	Exposição solar (min.)
E1_20_4_SF	Fechado	20	4	270
E2_20_6_SF	Fechado	20	6	270
E3_40_6_SF	Fechado	40	6	270
E4_40_6_SM	Aberto	40	6	120
	Fechado			120
E5_20_4_SM	Aberto	20	4	120
	Fechado			120
E6_20_6_SM	Aberto	20	6	120
	Fechado			120
E7_40_4_SM	Aberto	40	4	120
	Fechado			120
E8_20_4_SF	Fechado	20	4	150

Cada cenário de análise dos ensaios de oxidação fotocatalítica foi identificado com uma designação específica, em que o acrónimo SM sinaliza a situação de funcionamento em circuito aberto nos primeiros 120 minutos de ensaio e com recirculação na fase final do mesmo.

3.2.4.2. Quantificação da energia solar acumulada

Durante os ensaios, registou-se a intensidade média de radiação (Wm^{-2}), com o auxílio de um radiómetro, nos mesmos instantes em que foram extraídas as amostras. Os valores lidos da intensidade de radiação instantânea (Wm^{-2}) foram utilizados no cálculo da quantidade de energia solar acumulada ($Q_{450-950_n}$) que incidiu em qualquer ponto da superfície do reator

fotocatalítico durante o ensaio. O valor da $Q_{450-950_n}$ (equação (14)) é obtido a partir do valor no instante anterior adicionado da parcela relativa a esse intervalo de tempo Δt (equação (15)).

$$Q_{450-950_n} = Q_{450-950_{n-1}} + \Delta t_n \times \overline{450 - 950} \times \frac{A_r}{V_t} \quad (14)$$

Com,

$$\Delta t = t_n - t_{n-1} \quad (15)$$

Em que,

$Q_{450-950_{n-1}}$ – Quantidade de energia solar (450 – 950) acumulada no instante $n - 1$ (J L^{-1});

Δt_n – Intervalo de tempo que contempla a recolha da amostra χ (s);

$\overline{450 - 950}$ – Radiação solar (450 – 950 nm) média medida durante o intervalo de tempo Δt_n (Wm^{-2});

A_r – Área do reator fotocatalítico (m^2);

V_t – Volume total de água filtrada no intervalo Δt_n (L).

Importa ainda salientar que, através da análise da variação do rácio C/C_0 em função da $Q_{450-950_n}$, foi possível estimar a energia solar acumulada necessária à eficiência máxima degradação da OTC possível para cada ensaio fotocatalítico realizado na instalação experimental.

3.2.5. Ensaio de toxicidade

Com o intuito de avaliar a toxicidade da OTC e dos subprodutos gerados após a sua fotooxidação, recorreu-se a um teste de toxicidade simples, padronizado pela organização internacional *WaterTox Network* (Ronco *et al.*, 2002). Este teste consiste num bioensaio com utilização de sementes de alface (*Lactuca Sativa*).

Para cada ensaio de toxicidade foram colocadas vinte sementes em quatro placas de Petri sobre um papel de filtro *Whatman* (nº 1), sendo embebidas de seguida em 2 mL de cada uma das

várias diluições preparadas (25, 50, 75 e 100%). Por fim, cada uma das placas de Petri foi revestida com alumínio e incubada no escuro durante 72 horas, com a devida identificação.

Os bioensaios foram realizados para as soluções de água sintética com concentração inicial de OTC de 20 e 40 mg L⁻¹ e para cada uma das amostras recolhidas nos instantes inicial e final de cada um dos ensaios.

A percentagem de inibição para cada diluição foi calculada através da *equação (16)* em função do comprimento das retículas medido após o período de incubação (*Figura 13*).

$$I (\%) = \frac{CMC - CMD}{CMC} \times 100 \quad (16)$$

Em que,

I (%) – Percentagem de inibição;

CMC – Comprimento médio de controlo (diluição de 100%) (cm);

CMD – Comprimento médio da diluição χ (cm).

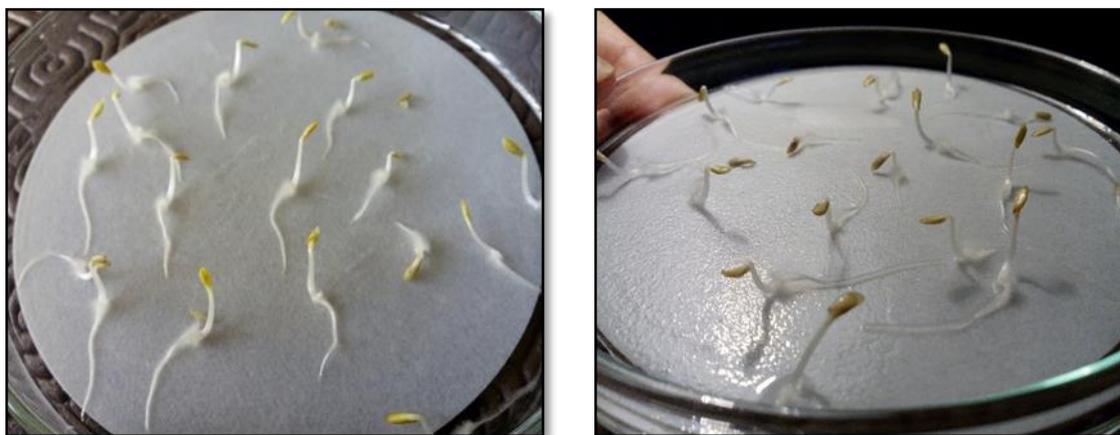


Figura 13 – Germinação das sementes de *Lactuca Sativa*, após 72 horas de incubação.

O parâmetro CI₅₀ corresponde à concentração de OTC que causa inibição sobre 50% dos organismos em teste. Este parâmetro pode ser calculado com base na análise do gráfico “percentagem de inibição vs. concentração das diluições de cada solução” obtido para as amostras das soluções iniciais e finais de cada um dos respetivos ensaios.

CAPÍTULO 4

Apresentação e Análise de Resultados

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

O presente capítulo tem como propósito apresentar e analisar os resultados obtidos nos vários tipos de ensaios experimentais realizados, neste estudo, bem como os resultados relativos à avaliação da toxicidade das amostras de água recolhidas antes e após o processo de FH com nanopartículas de TiO₂.

4.1. Síntese das condições hidráulicas de filtração

Na **Tabela 20** são apresentados os tempos de enchimento médios dum volume de controlo (500 mL) e os respetivos caudais médios, resultantes de três repetições de cada medição realizada para cada uma das seis velocidades angulares de funcionamento da bomba usadas para se estabelecer uma curva de calibração.

Tabela 20 – Definição dos caudais correspondentes a diferentes velocidades angulares da bomba peristáltica.

Volume de controlo (mL)	ω (rpm)	T _{médio} (s)	Q (L h ⁻¹)
500	10	1136,04	1,58
	15	747,09	2,41
	25	300,08	6,00
	30	361,02	4,99
	35	437,54	4,12
	61	173,88	10,36

Com base nestes dados experimentais, determinou-se, por regressão linear, a linha de tendência que, com base no efetivo ajuste verificado, permite correlacionar diretamente a velocidade angular da bomba com o valor do caudal de filtração (**Figura 14**).

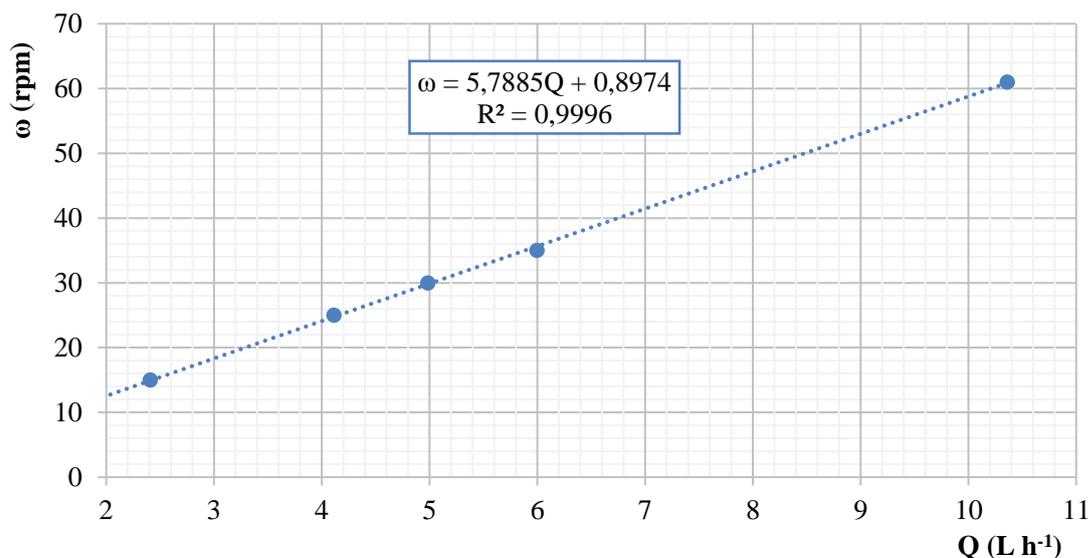


Figura 14 – Correlação entre a velocidade angular da bomba e o caudal nas colunas de filtração.

De acordo com as taxas de filtração observadas e já expostas na **Tabela 12**, o escoamento no filtro fotocatalítico corresponde a uma situação de filtração lenta. Em relação ao meio poroso, nada se pode concluir acerca dos diâmetros efetivos (d_{10} e d_{60}) e respetivo coeficiente de uniformidade (U), uma vez que não se realizou o estudo da distribuição granulométrica do meio filtrante, em termos de as suas serem ou não as recomendadas na conceção de filtros lentos em estações de tratamento.

A perda de carga, verificada em ambas as colunas, variou continuamente ao longo do tempo, alternando durante um dado ensaio entre 2,5 e 3 cm. Esta constatação revela que, durante a filtração, houve retenção de impurezas, que foram sendo degradadas evitando, deste modo, a progressiva colmatação dos interstícios do meio filtrante e a sua expectável resistência crescente ao escoamento.

4.2. Espectro de absorção e curva de calibração da OTC

A **Figura 15** exhibe o resultado do varrimento efetuado a uma solução de OTC no espectrofotómetro UV – visível, num intervalo de comprimento de onda compreendido ente os 190 e 400 nm, que permitiu detetar dois picos bem definidos em diferentes comprimentos de onda, à semelhança do já ocorrido em estudos anteriores (e.g. Pereira, 2013). Assim, foram definidas as curvas de calibração para cada um desses comprimentos de onda (276 e 354 nm),

correspondente ao primeiro e segundo pico de absorvância respectivamente. Salienta-se, ainda, a importância da leitura da absorvância para o comprimento de onda de 254 nm que, assinalando a presença de compostos orgânicos, constitui um parâmetro potencial na determinação de carbono orgânico dissolvido. Porém, devido a restrições de ordem laboratorial e técnica, não foi possível quantificar o carbono orgânico dissolvido nas amostras de água sintética bruta e tratada, de modo a validar essa correlação (COD vs. absorvância a 254 nm)

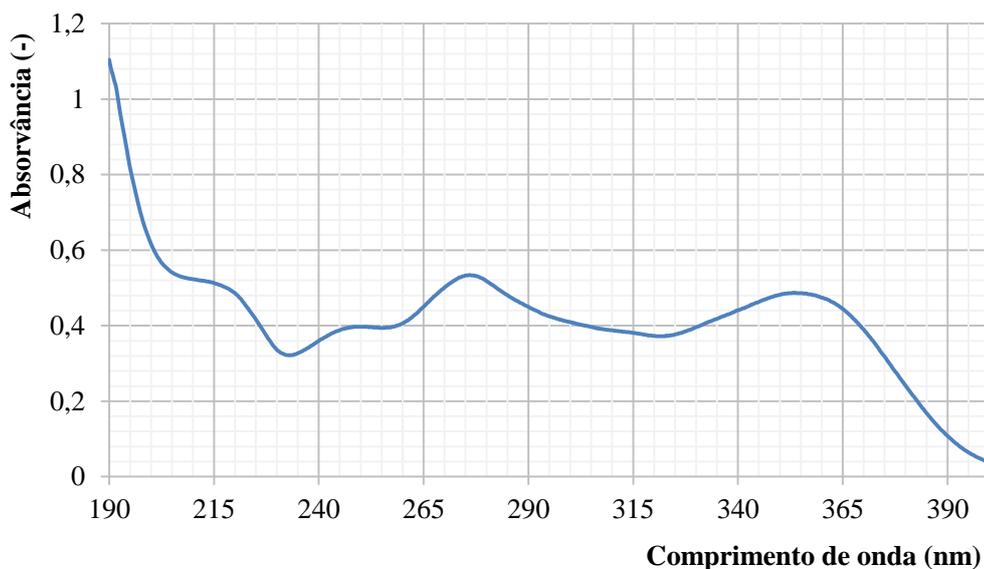


Figura 15 – Espectro de absorção da OTC em água sintética.

A **Figura 16** mostra que, no intervalo de concentrações de OTC entre 0 e 20 mg/L, foi possível obter uma equação que traduz os dados experimentais observados, com uma correlação muito próxima de 1.

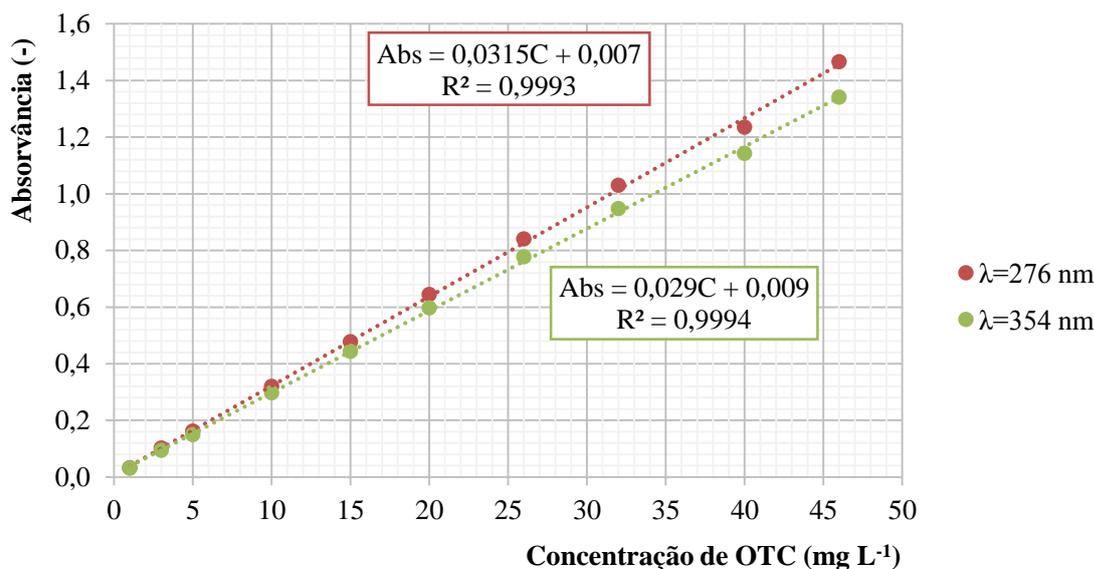


Figura 16 – Curva de calibração da OTC para o comprimento de onda 276 e 354 nm.

Para avaliar a capacidade de absorção da radiação da OTC ao longo dos ensaios, a curva de calibração foi definida em função do comprimento de onda de 354 nm, correspondente ao segundo pico de degradação, uma vez que ambos os comprimentos de onda apresentam coeficientes de correlação idênticos, à semelhança do já reportado noutro estudo anterior (Pereira, 2013). Por simplificação, a *equação (17)* foi a única utilizada para o cálculo das concentrações de OTC em todos os ensaios realizados, a partir dos valores de absorvância lidos.

$$Abs(\chi) = 0,029C(\chi) + 0,009 \quad (17)$$

Em que,

Abs(χ) – Absorvância da amostra (χ);

C(χ) – Concentração de OTC da amostra (χ) (mg L⁻¹).

4.3. Quantificação da adsorção de OTC no meio poroso

A *Figura 17* mostra a evolução temporal da concentração de OTC, à saída da filtração, verificada em ensaios realizados na ausência de radiação/luz solar de modo a avaliar o potencial adsorptivo dos grãos de quartzo, com e sem revestimento.

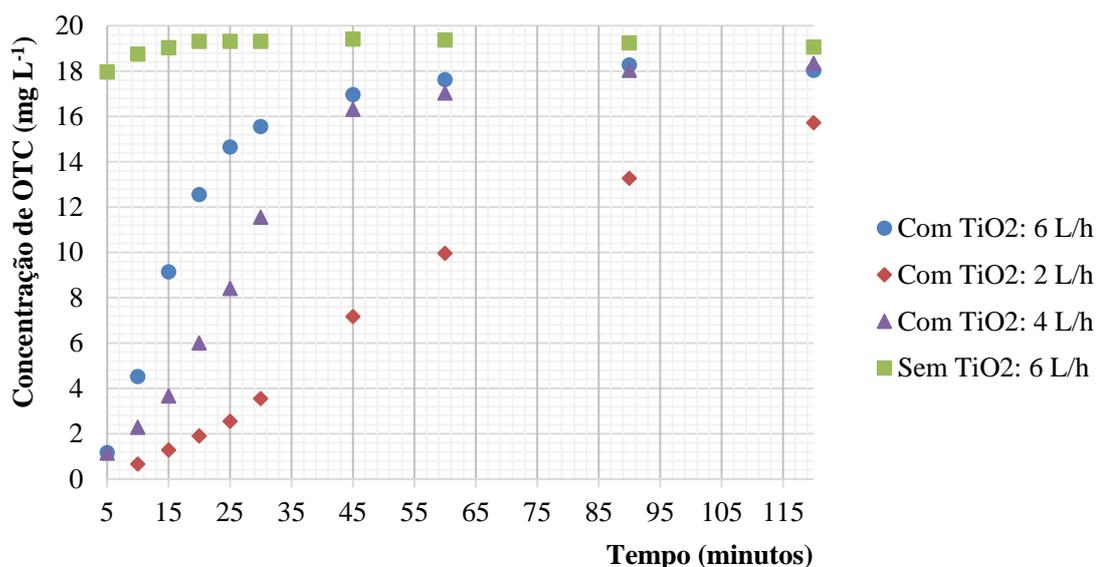


Figura 17 – Perfil de adsorção de OTC pelo quartzo em ensaios sem radiação solar ($[OTC]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

O facto de a concentração de OTC se manter praticamente constante ao longo do ensaio “Sem TiO₂: 6 L/h” permitiu constatar que o quartzo sem revestimento não apresenta um comportamento adsorptivo. Todavia, o quartzo revestido com TiO₂ reteve cerca de 90 a 80% de OTC nos primeiros 10 minutos, em todos os caudais estudados.

Já nos ensaios “Com TiO₂: 4 e 6 L/h”, a concentração de OTC à saída do filtro permanece praticamente constante após 60 minutos de ensaio, demonstrando que o TiO₂ atingiu, nesse tempo, a sua capacidade máxima de saturação.

Por sua vez, para o caudal de filtração de 2 L h⁻¹, um tempo de ensaio de 120 minutos não foi suficiente para esgotar a capacidade de adsorção do meio poroso composto por quartzo revestido com TiO₂. Com base nesta informação, optou-se por restringir os ensaios fotocatalíticos seguintes a realizar na instalação experimental aos caudais de 4 L h⁻¹ e de 6 L h⁻¹.

Caso se pretendesse quantificar a massa total de OTC adsorvida durante cada ensaio, bastaria multiplicar a respetiva diferença entre as concentrações inicial e final de OTC pelo volume total de água filtrada nesse ensaio.

A **Figura 18** mostra um pormenor da coluna C_1 com quartzo sem revestimento (**Figura 18: a**) e da coluna C_2 com quartzo revestido pelo TiO_2 (**Figura 18: b**) ilustrando a grande diferença no seu aspeto, entre o vítreo e o baço esbranquiçado, respetivamente.

Por sua vez, o pormenor da **Figura 18: c** exhibe o aspeto final da coluna C_2 , após um ensaio de adsorção, onde a tonalidade amarela indicia a presença de OTC adsorvido no meio poroso. Já a **Figura 18: d** mostra que a coluna C_1 não sofreu nenhuma alteração na sua tonalidade após o ensaio de adsorção, indiciando que não existe adsorção de OTC do quartzo não revestido.



Figura 18 – Pormenor do aspeto final do meio poroso: a) quartzo sem TiO_2 ; b) quartzo com TiO_2 ; c) quartzo com TiO_2 saturado; d) quartzo sem TiO_2 após ensaio de adsorção.

4.4. Ensaio preliminares para otimização das condições de funcionalização

De acordo com a granulometria e cor do quartzo em análise, elaboraram-se vários gráficos para permitir uma melhor visualização da evolução da degradação de OTC registada ao longo do tempo para dos ensaios de fotocatalise com radiação solar.

A **Figura 19** e **Figura 20** sintetizam, a evolução da oxidação da OTC ao longo do tempo, alcançada pelo filme de TiO_2 imobilizado no quartzo de menor granulometria (G_1), branco e rosa, respetivamente. Pela análise das figuras, é possível verificar que o decaimento da concentração não é muito acentuado. Porém, a degradação do composto é mais significativa

para as temperaturas de calcinação de 150°C e 350°C, no caso do quartzo branco e, de 250°C e 350°C no quartzo rosa.

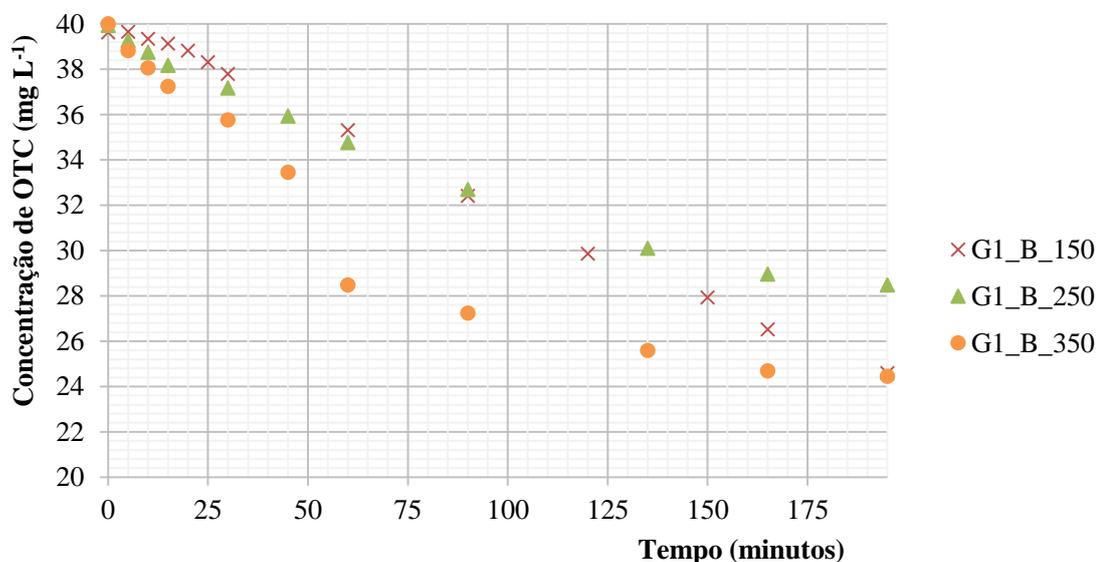


Figura 19 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise com quartzo branco (G_1), sob radiação solar.

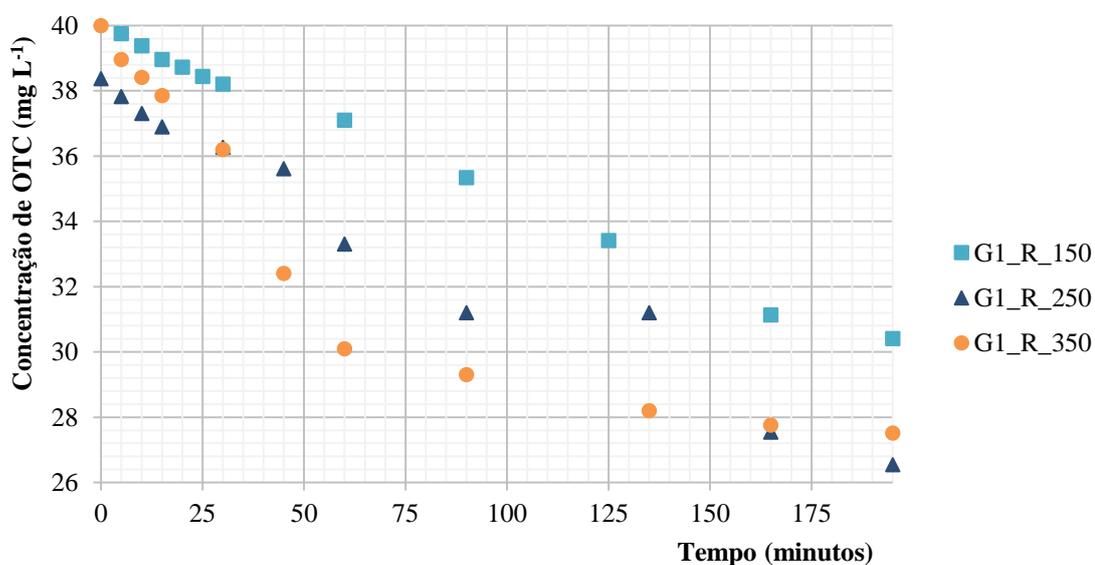


Figura 20 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise com quartzo rosa (G_1), sob radiação solar.

Por sua vez, a **Figura 21** e **Figura 22** sintetizam, a evolução da oxidação da OTC ao longo do tempo, alcançada pelo filme de TiO_2 imobilizado no quartzo de maior granulometria (G_2), rosa e branco, respetivamente.

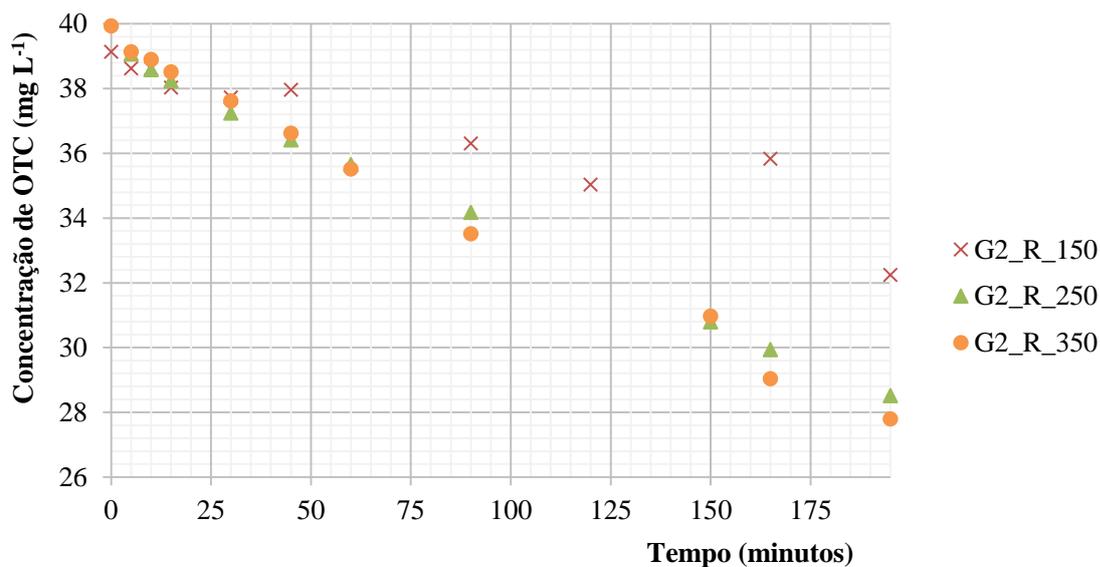


Figura 21 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise com quartzo rosa (G₂), sob radiação solar.

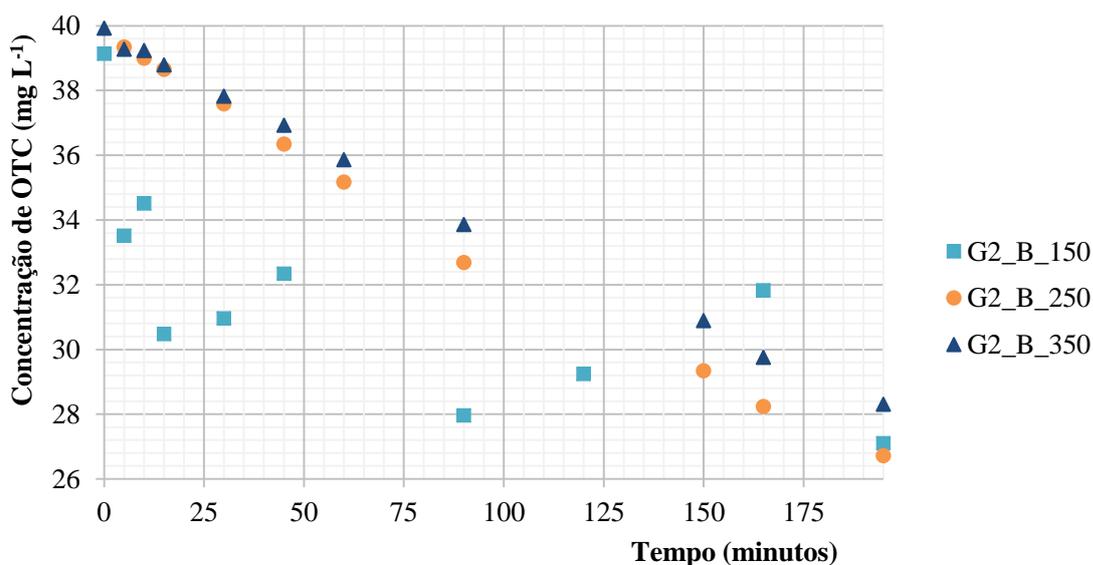


Figura 22 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise com quartzo branco (G₂), sob radiação solar.

Tal como ocorreu na G₁, é possível verificar pela análise das figuras que o decaimento da concentração na G₂ também não é muito acentuado. Porém, a degradação do composto é mais significativa para as temperaturas de calcinação de 250°C e 350°C, no caso do quartzo rosa e, de 150°C e 250°C no quartzo branco.

Este comportamento pode ser justificado pela perda de nanopartículas de TiO_2 , contabilizado pela diferença entre a pesagem inicial e final da amostra em análise, tal como consta da **Tabela 21**.

Tabela 21 – Caracterização da variação do peso inicial e final das amostras de quartzo em análise.

Granulometria	Amostra	Perda (%)
G ₁	Rosa	0,09 – 1,37
	Branco	0,34 – 1,49
G ₂	Rosa	0,08 – 0,16
	Branco	0,10 – 1,22

Conclui-se que ambos os quartzos, rosa e branco, apresentam decaimentos de concentração de OTC semelhantes e máximos quando ocorrem as maiores perdas de revestimento de TiO_2 . O decaimento máximo, associado ao desprendimento de nanopartículas do filme de TiO_2 , pode ser justificado pela presença do catalisador em suspensão na solução em estudo que favorece a degradação da OTC.

É ainda de salientar que, ao contrário da granulometria G₁, o comportamento apresentado pelas amostras da G₂, calcinadas a 150°C, não seguem um comportamento padrão ao longo do tempo, conduzindo à não reprodutibilidade dos dados obtidos.

Com efeito, dado que o desprendimento do catalisador foi superior no quartzo branco em ambas as granulometrias, optou-se por escolher o quartzo rosa como material de suporte na imobilização do catalisador TiO_2 . Devido à maior facilidade apresentada pela G₂ na funcionalização do meio poroso comparativamente à G₁, optou-se por limitar os ensaios realizados na instalação experimental à granulometria G₂.

Importa mencionar que o ensaio G1_R_150 foi replicado (G1_R*_150) com o objetivo de verificar qual a reprodutibilidade do ensaio pela reutilização da amostra de quartzo revestido (**Figura 23**).

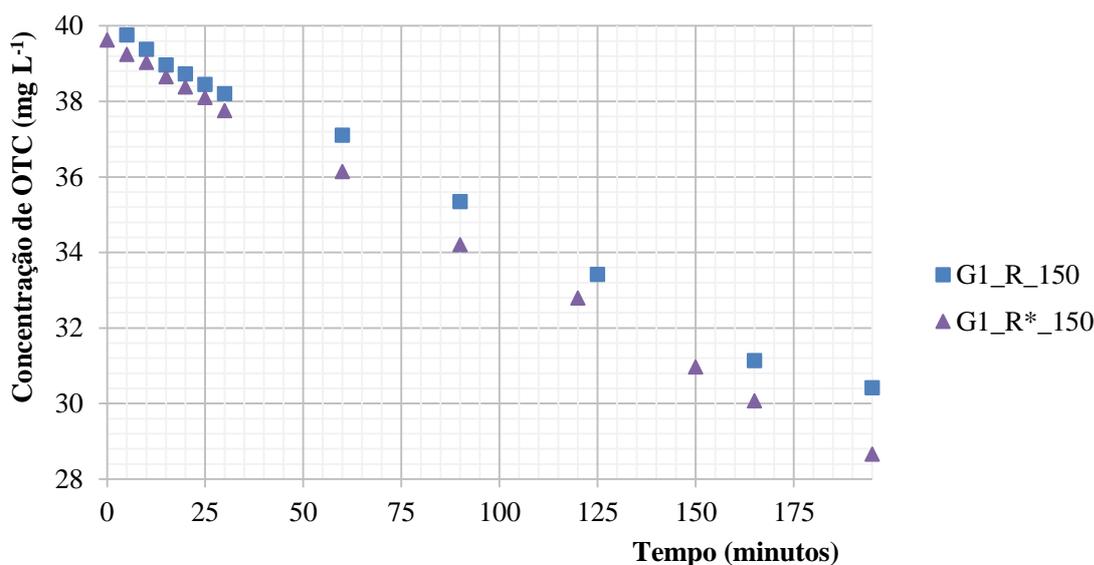


Figura 23 – Perfil de remoção da OTC por fotocatalise da réplica do ensaio G1_R_150.

Os resultados apresentados na **Figura 23** confirmam a possibilidade de se reutilizar o quartzo em ensaios distintos, uma vez que o decaimento da concentração de OTC acompanhou a evolução do decréscimo da concentração do ensaio original. Ainda que se tenham verificado perdas de nanopartículas do filme de TiO₂, estas foram menores (0,09%) comparativamente com o ensaio original (0,21%).

4.5. Degradação da OTC por fotocatalise com TiO₂ imobilizado no filtro reativo

Durante a execução de todos os ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental o reservatório (1) foi mantido em agitação constante e contínua, a fim de homogeneizar a solução presente no depósito responsável pela alimentação de todo o sistema.

Em função dos valores obtidos da absorvância ao longo do tempo, calcularam-se as correspondentes concentrações de OTC nos diferentes instantes de extração das amostras através da correlação entre essas duas grandezas fornecida pelas curvas de calibração. Com base nessas concentrações, determinou-se a eficiência de degradação da OTC, com ou sem contributo do TiO₂ imobilizado, através da *equação (18)*.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (18)$$

Em que,

C_i – Concentração inicial (mg L^{-1});

C_f – Concentração final (mg L^{-1}).

A **Figura 24** ilustra a evolução da degradação de OTC ao longo do tempo para os ensaios fotocatalíticos sob radiação solar e realizados em circuito fechado. Recorda-se que a nomenclatura “E1_20_4_SF”, por exemplo, refere o primeiro ensaio fotocatalítico, para estudar a degradação da OTC com uma concentração inicial de solução de 20 mg L^{-1} e um fluxo de 4 L h^{-1} debitado em circuito fechado. Tal como se pode observar na **Figura 24**, a primeira recolha feita para ensaios decorreu após 30 minutos de exposição solar.

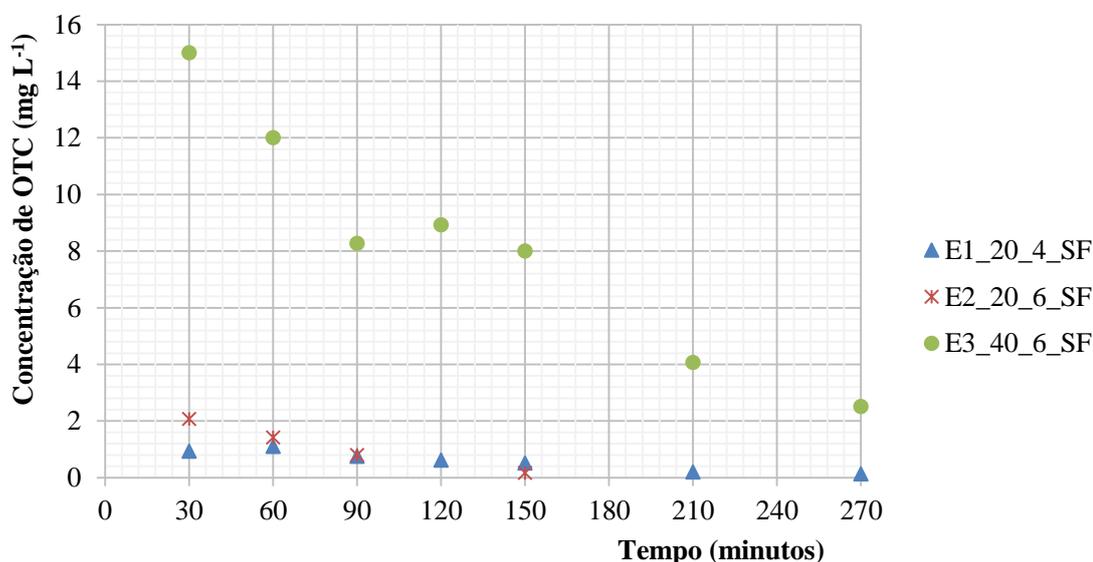


Figura 24 – Perfil de degradação de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito fechado.

A partir da análise da figura acima ilustrada é possível verificar um decaimento abrupto da concentração para os ensaios “E1_20_4_SF” e “E2_20_6_SF” realizados, nos primeiros 30 minutos.

Apesar de equivalentes na concentração inicial de OTC (20 mg L^{-1}), o ensaio “E2_20_6_SF” apresenta uma velocidade de reação superior. Tal facto pode ser justificado pela presença de um caudal superior (6 L h^{-1}) capaz de aumentar a velocidade de adsorção de OTC no meio poroso e, conseqüentemente, elevar a capacidade de degradação do catalisador. Adicionalmente, observando a **Figura 17** comprova-se que no instante $t=30$ minutos, o ensaio

realizado para um caudal de 6 L h^{-1} atinge uma concentração superior de OTC, comparado ao ensaio executado para um fluxo de 4 L h^{-1} .

O ensaio “E3_40_6_SF” foi realizado com o intuito de estudar a capacidade do catalisador em degradar o dobro da concentração de OTC (40 mg L^{-1}) para um caudal de 6 L h^{-1} . Segundo os resultados apresentados na **Figura 24**, verifica-se que ocorre a mesma situação para o decaimento da concentração de OTC. Porém, a velocidade de reação é ligeiramente mais baixa que a dos ensaios supraditos.

Ao fim de 270 minutos de reação, a eficiência de remoção foi de 97, 99 e 93% para os ensaios “E1_20_4_SF”, “E2_20_6_SF” e “E3_40_6_SF”, respetivamente.

Como se verificou um decaimento inicial muito acentuado na concentração de OTC, recolheram-se amostras de 5 em 5 minutos, nos primeiros 30 minutos de ensaio, nos ensaios que se seguem, com vista a caracterizar com maior detalhe o comportamento inicial da degradação fotocatalítica de OTC.

A **Figura 25** e a **Figura 26** registam os resultados da evolução da degradação de OTC para os ensaios fotocatalíticos sob radiação solar, executados em circuito aberto e fechado, ambos durante um período de 120 minutos, respetivamente.

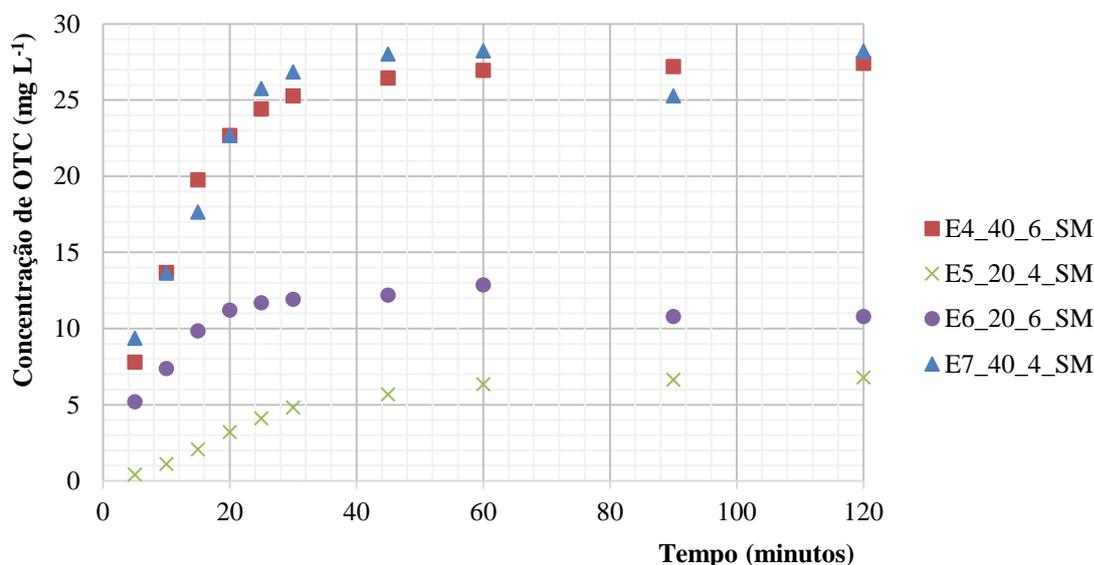


Figura 25 – Perfil de concentração de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito misto (1ª parte: sistema aberto).

À semelhança do comportamento dos resultados apresentados na *Figura 17*, os ensaios registados na *Figura 25* não apresentam níveis de degradação da OTC significativos, sob radiação solar, uma vez que a coluna C₂ tende a saturar e a estabilizar o seu comportamento de degradação fotocatalítica.

Com exceção do ensaio “E5_20_4_SA” que atingiu uma eficiência de remoção de 61%, os restantes ensaios, “E4_40_6_SA”, “E6_20_6_SA” e “E7_40_4_SA”, apresentaram remoções na ordem dos 29, 43 e 27%, respetivamente. Dado que os ensaios não foram realizados em paralelo, o valor registado para a máxima eficiência de remoção, nesta fase, pode ser justificado pela variação da intensidade de radiação e consequente energia acumulada, ao longo do tempo.

A *Figura 26* mostra o progresso na degradação de OTC ao longo do tempo para os ensaios fotocatalíticos, sob radiação solar, durante 120 minutos em circuito aberto. Note-se que estes ensaios são a continuação dos supracitados, alterando apenas a condição do circuito.

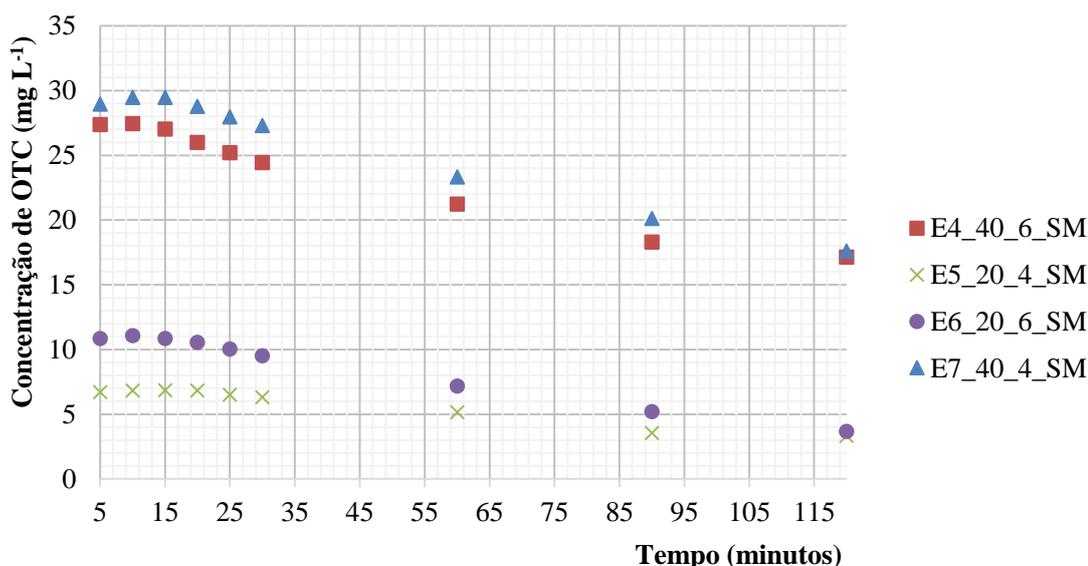


Figura 26 – Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito misto (2^a parte: sistema fechado).

A partir da análise da figura acima ilustrada, é possível verificar um acréscimo na concentração de OTC ao fim de 10 minutos, comparativamente às concentrações finais lidas para os valores apresentados na *Figura 25*, como consequência de um ajuste das condições de equilíbrio da concentração no meio poroso, confinado a um circuito fechado.

A evolução do decaimento da concentração para os quatro ensaios tende para a situação verificada nas curvas de degradação exibidas na *Figura 24*. A maior velocidade de reação deu-

se para o ensaio “E2_20_6_SF”, isto é, com menor concentração inicial de OTC (20 mg L⁻¹) e maior caudal de filtração (6 L h⁻¹).

Após 120 minutos de reação em circuito fechado, as concentrações finais de OTC nos ensaios “E5_20_4_SF” e “E6_20_6_SF”, apresentaram valores mais reduzidos do que os ensaios “E4_40_6_SF” e “E7_40_4_SF”, confirmando a necessidade de um tempo maior de reação para concentrações iniciais de OTC mais elevadas (40 mg L⁻¹).

A **Tabela 22** resume as eficiências de degradação da OTC obtidas nos ensaios supracitados.

Tabela 22 – Resumo das eficiências de degradação de OTC obtidas nos ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental, sob radiação solar.

Ensaio	Absorvância (-)		Concentração (mg L ⁻¹)		pH		Remoção (%)
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	
E1_20_4_SF	0,486	0,013	16,45	0,14	8,56	7,21	97
E2_20_6_SF	0,567	0,005	19,20	0,00	8,10	7,53	99
E3_40_6_SF	1,132	0,082	38,80	6,30	7,53	4,58	93
E4_40_6_SA	1,129	0,804	38,62	27,41	5,88	4,05	29
E4_40_6_SF		0,506	38,51	17,14			55
E5_20_4_SA	0,523	0,206	17,72	6,79	5,33	4,31	61
E5_20_4_SF		0,106		3,34			80
E6_20_6_SA	0,568	0,322	19,28	10,79	5,26	4,74	43
E6_20_6_SF		0,116		2,59			80
E7_40_4_SA	1,130	0,827	38,66	28,21	5,89	4,08	27
E7_40_4_SF		0,520		14,90			54

Em suma, os resultados apresentados na **Figura 25** vêm confirmar que a limitação do ensaio a um único circuito (**Figura 24**), neste caso fechado, torna-se mais vantajosa pois atingem-se eficiências de remoção superiores para tempos de reação menores.

Por fim, o ensaio “E8_20_4_SF” foi realizado com o intuito de averiguar qual a reprodutibilidade do reator fotocatalítico, comparando as eficiências de oxidação de OTC alcançadas pelo filme de TiO₂, para as condições impostas no primeiro ensaio fotocatalítico realizado, “E1_20_4_SF”. Ao fim de 150 minutos, os ensaios “E8_20_4_SF” e “E1_20_4_SF” apresentam eficiências de remoção de 96% e 95%, respetivamente. Deste modo, a partir dos dados recolhidos ao logo dos ensaios realizados na instalação experimental, pode-se concluir

que o filme de TiO₂ é passível de ser reutilizado, uma vez que o enchimento da coluna se mantém ativo.

4.5.1. Cinética de degradação de OTC

Os ensaios alvo de estudo da cinética de degradação foram os ensaios descritos na **Tabela 23** a que correspondem as melhores eficiências. Os valores da absorvância nela apresentada foram os utilizados no estudo da cinética de degradação de OTC.

Tabela 23 – Caracterização das condições dos ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental com TiO₂ imobilizado para estudo da cinética de degradação de OTC.

Ensaio	Sistema	Concentração (mg L ⁻¹)	Caudal (L h ⁻¹)	Absorvância (-)
E1_20_4_SF	Fechado	20	4	0,486
E2_20_6_SF	Fechado	20	6	0,567
E3_40_6_SF	Fechado	40	6	1,132
E4_40_6_SF	Misto	40	6	1,129
E5_20_4_SA	Misto	20	4	0,523
E6_20_6_SF	Misto	20	6	0,568

Com base nos valores representativos de cada ensaio foram realizadas regressões exponenciais com o intuito de descrever o decaimento de OTC por uma cinética de primeira ordem. A utilização de todos os dados representados na **Tabela 23** conduziu a regressões com uma variância (R²) aceitável, conforme se pode verificar na **Tabela 24**.

Tabela 24 – Caracterização da degradação de OTC nos ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental.

Ensaio	K _{app} (min ⁻¹)	R ²	r ₀ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
E1_20_4_SF	-0,009	0,947	0,148
E2_20_6_SF	-0,021	0,981	0,403
E3_40_6_SF	-0,007	0,957	0,272
E4_40_6_SF	-0,005	0,985	0,193
E5_20_4_SF	-0,007	0,958	0,124
E6_20_6_SF	-0,01	0,989	0,193

A constante Kaap tende a diminuir com o aumento da concentração. Assim, um aumento da concentração promove um aumento na velocidade de degradação que por sua vez promove um aumento da degradação de OTC. Esta afirmação está de acordo com os pressupostos teóricos estabelecidos para esta temática.

Salienta-se que as equações derivadas das regressões exponenciais tiveram em conta que o termo C_0 é a concentração inicial de OTC no instante de tempo zero. Note-se que a velocidade de degradação de OTC é superior quando se aplica um caudal de 6 L h^{-1} , comparativamente ao caudal de 3 L h^{-1} .

Nas *Figura 27* e *Figura 28* é possível visualizar os dados laboratoriais ao longo do tempo de reação, bem como as projeções de decaimento do rácio C/C_0 de OTC (linhas a tracejado) obtidas com as regressões exponenciais para cada ensaio.

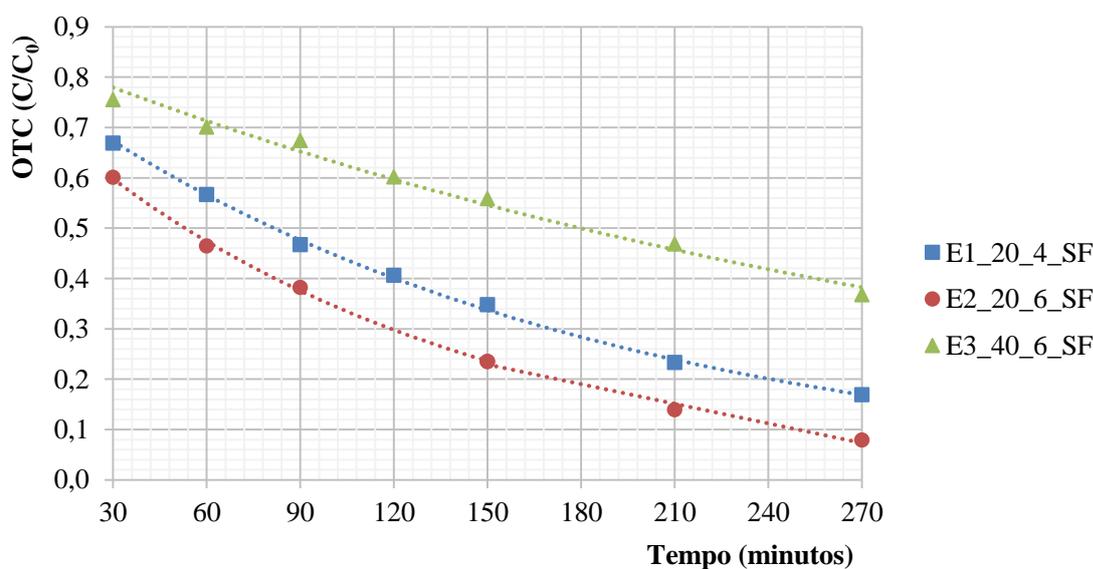


Figura 27 – Cinética de decaimento de OTC ao longo do tempo de reação (circuito fechado).

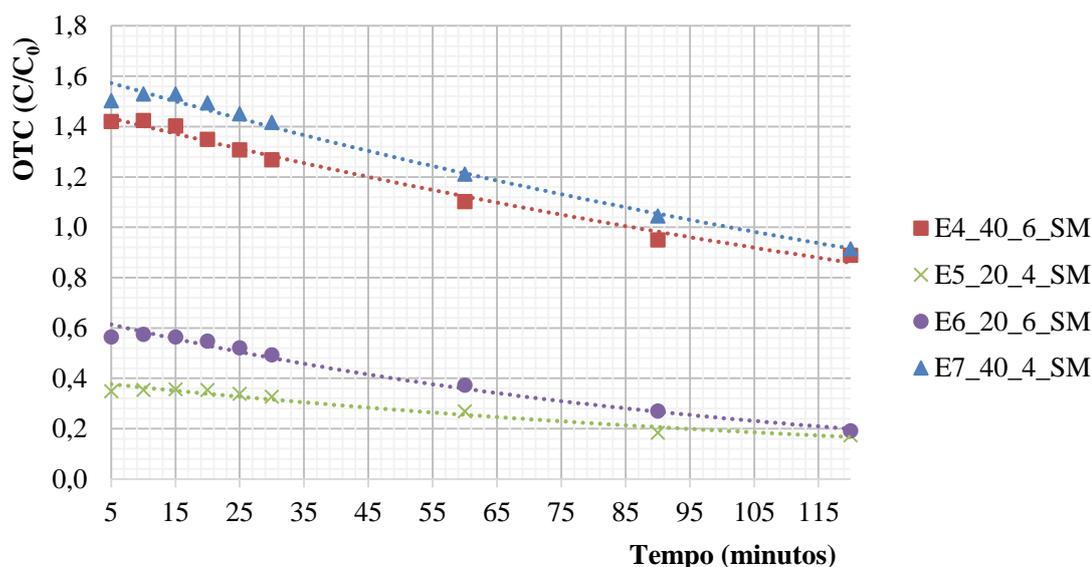


Figura 28 – Cinética de decaimento de OTC ao longo do tempo de reação (circuito misto: fechado).

Importa salientar que o instante inicial ($t=0$) não corresponde à concentração da solução que alimenta a instalação experimental, mas à água de lavagem residual que se encontra na coluna.

4.5.2. Quantidade de energia solar acumulada

As **Figura 29**, **Figura 30** e **Figura 31** representam a evolução do rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar acumulada por litro de água ($Q_{450-950nm}$) nos ensaios caracterizados na **Tabela 19**. Estes ensaios não foram realizados em paralelo, pelo que a quantidade de energia acumulada nos intervalos de tempo considerados não toma um valor constante.

Pela análise da **Figura 29** conclui-se que a $Q_{450-950nm}$ requerida para degradar no máximo as ambas as concentrações é de 1101 kJ L^{-1} (“E3_40_6_SF”), num único circuito (fechado). A intensidade de radiação medida no radiómetro ficou compreendida entre 236 e 783 W m^{-2} , 316 e 858 W m^{-2} e 120 e 887 W m^{-2} para os ensaios “E1_20_4_SF”, “E2_20_6_SF” e “E3_40_6_SF”, respetivamente.

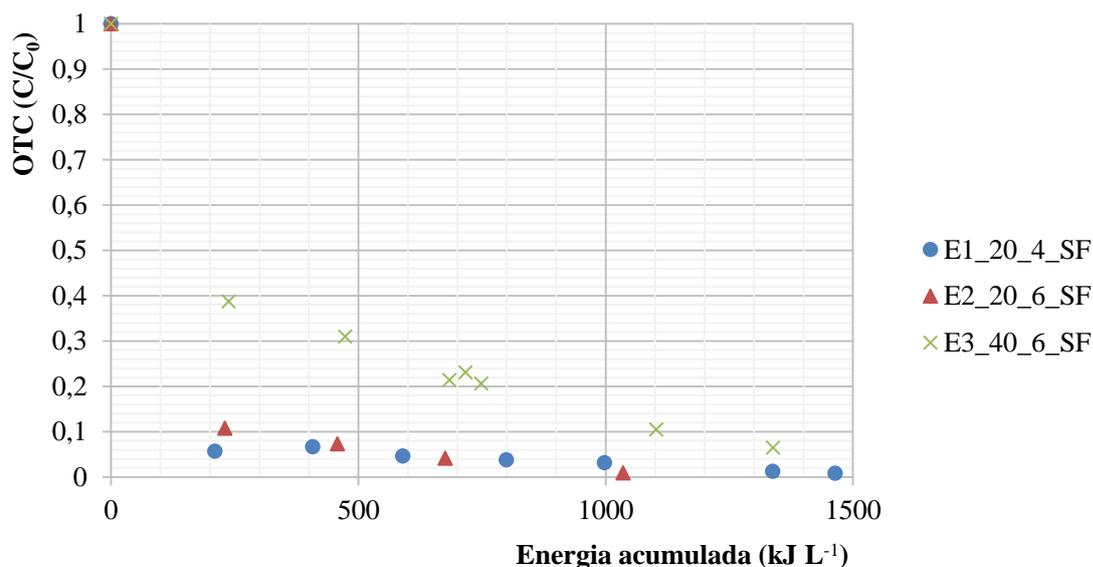


Figura 29 – Perfil de evolução do rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar (450 – 950 nm) acumulada por litro de água para os ensaios realizados num único circuito.

Comprovando os valores registados na **Figura 25**, a análise da **Figura 30**, vem verificar novamente que a degradação de OTC não é significativa. A intensidade de radiação medida no radiómetro ficou compreendida entre $713 - 846 \text{ W m}^{-2}$, $813 - 913 \text{ W m}^{-2}$, $80 - 558 \text{ W m}^{-2}$ e $78 - 821 \text{ W m}^{-2}$ para os ensaios “E4_40_6_SA”, “E5_20_4_SA”, “E6_20_6_SA” e “E7_40_4_SA”, respetivamente. Adicionalmente, o valor registado para a máxima eficiência de remoção (61%, “E5_20_4_SA”) pode ser justificado pelos valores máximos da $Q_{450-950nm}$ (887 kJ L^{-1}) registados no dia da realização do respetivo ensaio.

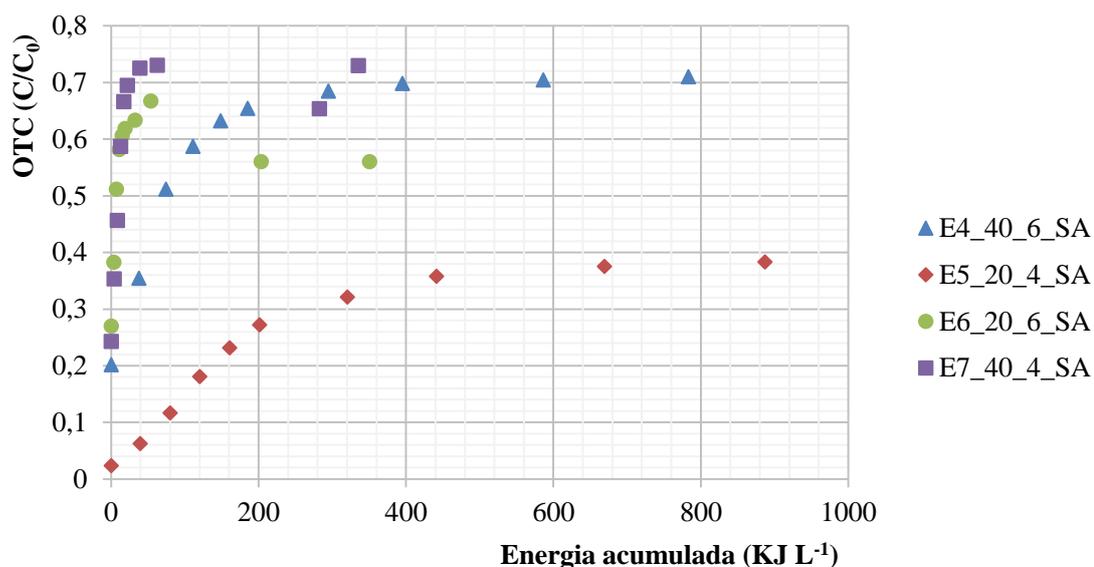


Figura 30 – Perfil de evolução do rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar (450 – 950 nm) acumulada por litro de água para os ensaios realizados (1ª parte: circuito aberto).

Pela análise da **Figura 31** conclui-se que a $Q_{450-950nm}$ requerida para degradar no máximo a concentração inicial de OTC de 20 e 40 mg L⁻¹ é de 499 kJ L⁻¹ (“E6_20_6_SF”) e de 840 kJ L⁻¹ (“E7_40_4_SF”), respetivamente. A intensidade de radiação medida no radiómetro ficou compreendida entre 116 – 715 W m⁻², 99 – 800 W m⁻², 301 – 461 W m⁻² e 199 – 599 W m⁻² para os ensaios “E4_40_6_SF”, “E5_20_4_SF”, “E6_20_6_SF” e “E7_40_4_SF”, respetivamente.

Importa salientar que na fase inicial dos ensaios “E4_40_6” e “E6_20_6” a radiação solar foi praticamente nula pelo que não se verificou degradação da OTC.

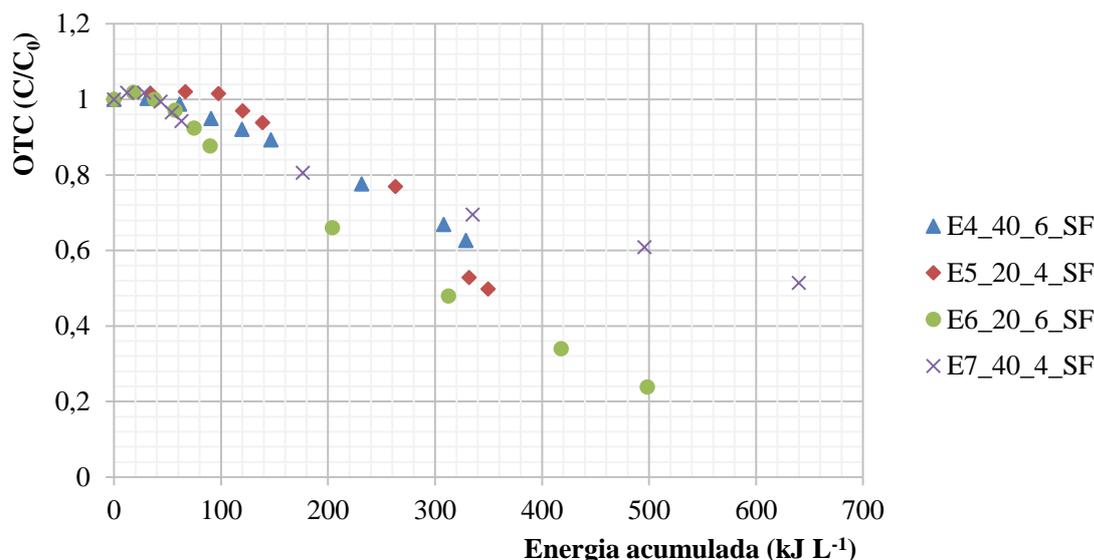


Figura 31 – Perfil de evolução do rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar (450 – 950 nm) acumulada por litro de água para os ensaios realizados em circuito (2ª parte: circuito fechado).

Em suma, a análise dos resultados obtidos para os ensaios realizados na instalação experimental descritos anteriormente (*Figura 25* à *Figura 31*), certificam que a limitação do ensaio a um único circuito fechado, otimiza o reator fotocatalítico na medida em que se atingem eficiências de remoção de OTC máximas em tempos de reação menores; são necessárias $Q_{450-950nm}$ menores para degradar a mesma concentração inicial de OTC.

4.5.3. Bioensaio com utilização de sementes *Lactuca Sativa*: determinação dos indicadores de toxicidade

A *Tabela 26* sintetiza as percentagens de inibição calculadas para as diluições de 25, 50, 75 e 100% antes e após o tratamento fotocatalítico com TiO_2 efetuado durante os ensaios descritos na *Tabela 25*. A percentagem de inibição antes e depois do tratamento para uma dada concentração e caudal foram calculadas com os dados experimentais dos ensaios feitos em simultâneo, isto é, à mesma temperatura (aproximadamente 21°C), podendo-se assim comparar os valores obtidos. Nos anexos A.I, A.II e A.III são apresentadas as tabelas com o registo das medições das radículas de sementes que permitiram o cálculo da percentagem de inibição.

Tabela 25 – Caracterização das condições dos ensaios realizados para os quais se avaliou a toxicidade da OTC e seus subprodutos.

Ensaio	Sistema	Concentração (mg L ⁻¹)	Caudal (L h ⁻¹)	Exposição solar (minutos)
E1_20_4_SF	Fechado	20	4	270
E2_20_6_SF	Fechado	20	6	270
E3_40_6_SF	Fechado	40	6	270

Na generalidade dos ensaios de toxicidade realizados, com exceção do ensaio “E4_SF_40_6”, a percentagem de inibição aumenta com a concentração das soluções. Uma vez que as percentagens de inibição antes do tratamento (t= 0 min) são superiores às percentagens após o tratamento (t= 270 min), verifica-se que o tratamento fotocatalítico com TiO₂ imobilizado proporciona uma redução substancial na interdição do crescimento das sementes.

Tabela 26 – Percentagem de inibição registadas antes e após a foto-oxidação com TiO₂.

Diluições (%)	25		50		75		100		
	t (min)	C (mg L ⁻¹)	I (%)						
E1_SF_20_4	0	4,11	0	8,22	3	12,34	4	16,45	40
	270	0,16	0	0,31	0	0,47	0	0,62	2
E3_SF_20_6	0	4,81	2	9,62	25	14,43	38	19,24	42
	270	0,02	0	0,03	0	0,05	0	0,07	0
E4_SF_40_6	0	9,68	39	19,36	42	29,04	44	38,72	51
	270	0,93	10	1,86	17	2,79	10	3,72	2

Tal como supracitado, foi registado um maior número de estímulos de crescimento do que inibição das retículas das sementes. Os ensaios realizados para uma concentração inicial de 20 mg L⁻¹ de OTC (“E1_SF_20_4” e “E1_SF_20_6”) registaram comportamentos semelhantes, diferindo apenas na inibição medida para a diluição de 100%, embora esta diferença não seja significativa. Neste caso, afere-se que o tratamento proporciona uma diminuição da inibição pois as percentagens verificadas no instante inicial (t= 0 min) são sempre superiores aos valores percentuais registados no instante final (t= 270 min).

Por sua vez, aumentando a concentração para 40 mg L⁻¹ de OTC (“E4_SF_40_6”) verificou-se um comportamento anormal. Ao contrário do que seria suposto, registaram-se inibições menores para soluções com maior percentagem de diluição. Tal comportamento pode ser

justificado pela presença de contaminantes na diluição que influenciam o crescimento normal das sementes, concluindo que a toxicidade não é necessariamente induzida pela concentração de OTC presente. Importa ainda salientar que no instante inicial ($t=0$ min), para as diluições de 50 e 70%, as percentagens de inibição elevadas assinalam concentrações passíveis de causar interdição a aproximadamente 50% dos organismos em teste, respetivamente 19,36 e 20,04 mg L⁻¹. Já a diluição de 100% ultrapassa esse limite, sendo necessária a determinação do parâmetro CI₅₀ onde uma concentração superior a 36 mg L⁻¹ causa inibição a 50% das sementes para o ensaio “E4_SF_40_6”.

Todavia, tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios toxicológicos, conclui-se que a FH com TiO₂ imobilizado em quartzo proporciona uma diminuição da inibição pois as percentagens de inibição antes do tratamento são superiores às percentagens após o tratamento, indiciando que o processo de oxidação não induziu o aparecimento de subprodutos tóxicos para estes organismos teste, com inibições inferiores a 2% em 20 mg L⁻¹ e 17% em 40mg L⁻¹.

4.6. Regeneração do meio poroso

A *Figura 32* e *Figura 33* ilustram a diferença entre o aspeto final de uma amostra de quartzo revestido após um ensaio preliminar e o aspeto resultante após a colocação da mesma sob radiação solar. Tal como se pode observar, passados 195 minutos de ensaio, a amostra testada, tomou uma tonalidade amarelada, como consequência da adsorção de OTC. No entanto, a amostra retoma a sua coloração branca inicial característica do TiO₂, depois de colocada ao sol por um período de 95 minutos, indicando a ausência de OTC.

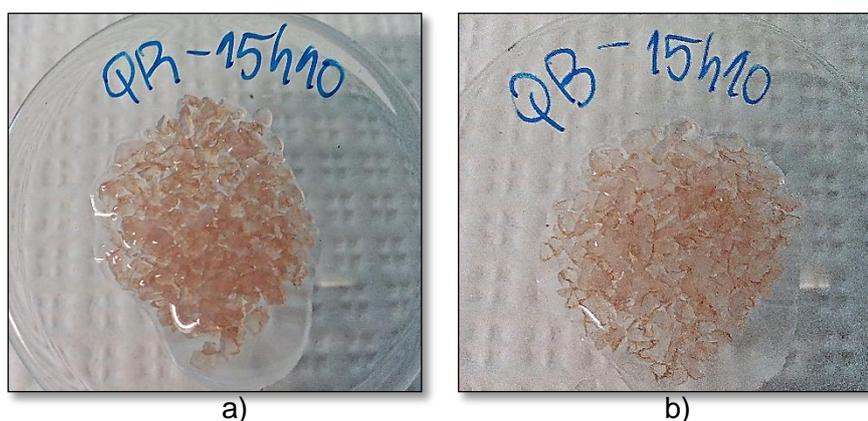


Figura 32 – Aspeto da amostra de quartzo revestido após ensaio fotocatalítico para remoção da OTC: a) quartzo rosa; b) quartzo branco.

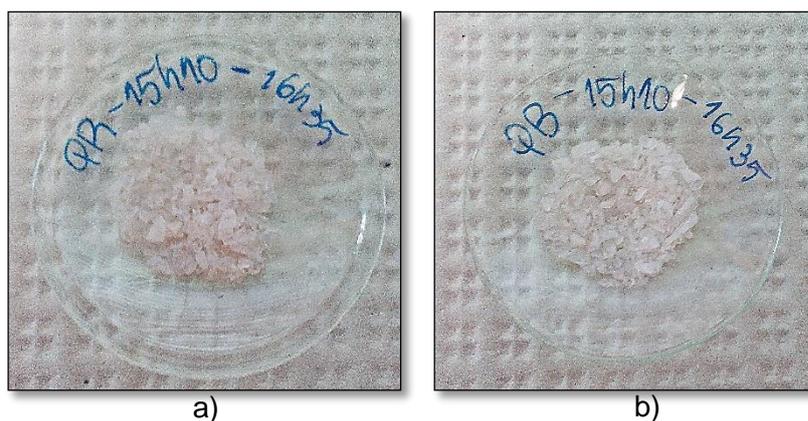


Figura 33 – Aspeto da amostra de quartzo revestida após ensaio fotocatalítico para remoção da OTC e posterior colocação ao sol: a) quartzo rosa; b) quartzo branco.

Importa referir que, neste caso, a regeneração do TiO_2 , foi verificada apenas após a realização de um único ensaio de degradação foto-oxidativa de OTC.

A **Figura 34** ilustra uma escala temporal dos dias gastos na realização dos ensaios concretizados no filtro reativo (**Tabela 19**) bem como as eficiências de remoção conseguidas em função da energia solar acumulada.

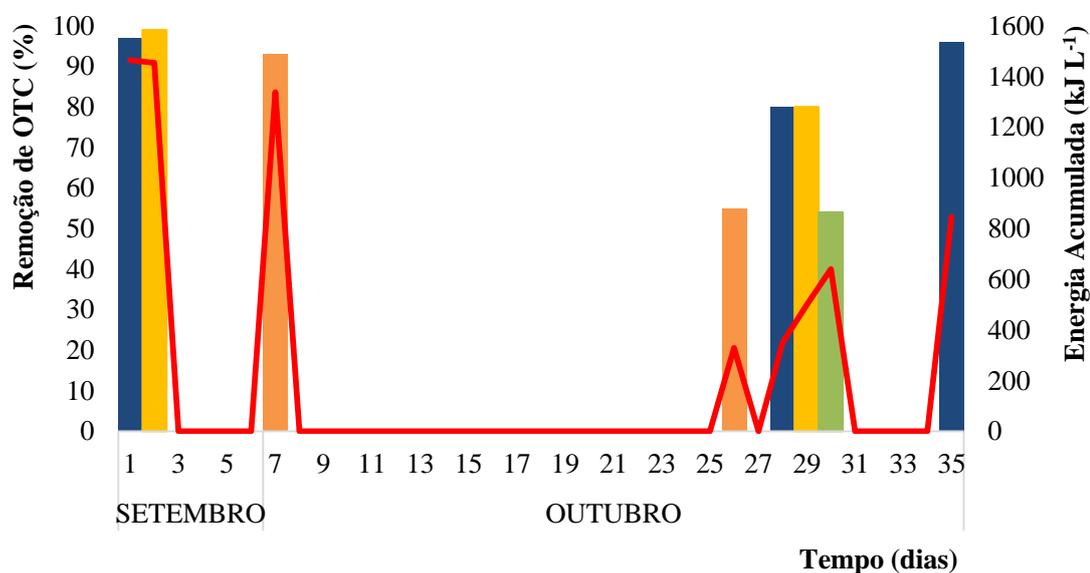
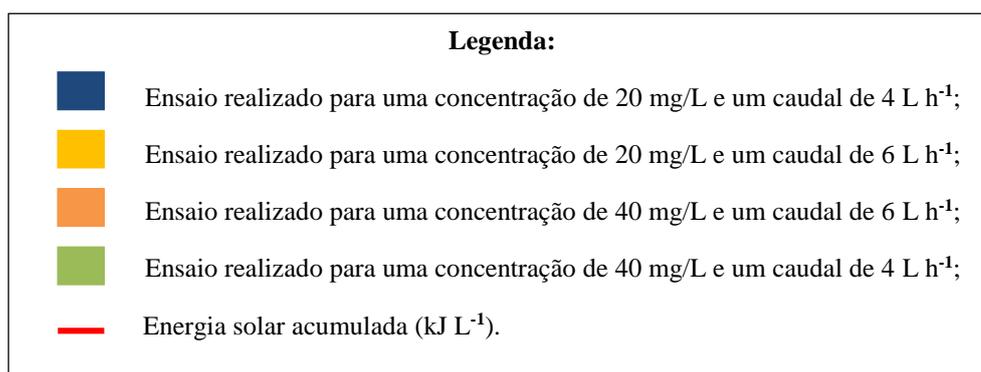


Figura 34 – Evolução da capacidade fotocatalítica do meio poroso funcionalizado.



As eficiências de degradação de OTC obtidas ao longo dos ensaios fotocatalíticos realizados revelam que o TiO₂ presente no meio poroso funcionalizado possui capacidade de regeneração, mesmo depois de utilizado inúmeras vezes, verificando-se que este retoma a sua atividade inicial.

À medida que a atividade fotocatalítica do meio poroso funcionalizado foi avaliada no decorrer dos ensaios de degradação da OTC, verificou-se o aparecimento de uma coloração amarelada semelhante à cor do antibiótico. Este facto pode ser justificado pelo aumento da aglomeração das partículas depositadas nos sítios ativos do catalisador que vai perdendo gradativamente a sua atividade fotocatalítica. Todavia, após 4 horas de foto-oxidação, o meio poroso funcionalizado retomou a sua coloração branca, característica do TiO₂, indicando a ausência de OTC. Tal facto pode ser justificado pelo decréscimo da concentração de OTC (resultante da sua oxidação) aumentando, assim, o número de nanopartículas do TiO₂ iluminadas pela radiação solar.

A **Figura 35** regista a evolução da capacidade de regeneração da atividade fotocatalítica do meio poroso funcionalizado após ter sido utilizado inúmeras vezes na degradação de OTC. Tal como se pode observar, inicialmente, o quartzo revestido toma uma tonalidade amarela que se vai alastrando e ganhando vivacidade com o tempo de exposição solar, consequente do comportamento adsorptivo e da atividade fotocatalítica do TiO₂ exercida sobre a OTC. À medida que ocorre a oxidação da OTC, a cor amarelada vai desvanecendo como consequência da diminuição da concentração do composto.



Figura 35 – Evolução da regeneração do meio poroso funcionalizado ao longo do ensaio “E8_20_4_SF” realizado no filtro reativo.

Pela **Figura 35** é possível observar que após a regeneração, o catalisador voltou a ter a coloração branca característica do TiO_2 , indicando a ausência de OTC no meio poroso, após 4 horas de ensaio fotocatalítico sob radiação solar.

Importa ainda referir que após a realização de todos os ensaios descritos na **Tabela 19** procedeu-se à pesagem do meio poroso funcionalizado para estimar a percentagem de TiO_2 perdida, consequente das reações de degradação da OTC, conforme exhibe a **Tabela 27**.

Tabela 27 – Resultados obtidos da pesagem o meio poroso antes e depois dos ensaios.

Meio poroso sem revestimento (g)	Antes dos ensaios		Após os ensaios	
	Meio poroso funcionalizado (g)	Catalisador depositado (g)	Meio poroso funcionalizado (g)	Catalisador depositado (g)
2401	2418	17	2408	8

Os resultados apresentados na **Tabela 27** revelam que o catalisador preparado por sol-gel, apesar de perder cerca de 0,41 % de massa, mantém a sua atividade após a regeneração (**Figura 34** e **Figura 35**). Este fato pode ser explicado devido à diminuição (por perda de massa) da aglomeração das partículas depositadas no meio poroso, aumentando assim o número de partículas iluminadas do catalisador e, após regeneração, à reconstituição dos sítios ativos livres do catalisador (resultante da degradação da OTC).

CAPÍTULO 5

Conclusões e Desenvolvimentos Futuros

5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

5.1. Conclusões

O objetivo geral da presente dissertação foi alcançado com base na compreensão dos fenômenos relevantes do POA sustentada numa atividade de investigação e assente em princípios teóricos decorrentes do desenvolvimento científico desta temática.

Do conjunto de artigos analisados sobre micropoluentes emergentes, cada vez mais, estudos comprovam que as ETAR urbanas não estão preparadas para removerem todos os micropoluentes tipicamente detetados em efluentes, uma vez que o tratamento biológico convencional é incapaz de os remover, em percentagem elevada, devido às suas diferenças de comportamento durante os processos de tratamento. Neste sentido, novas tecnologias emergentes devem ser desenvolvidas, de modo a que a quantidade de ME descarregados para o meio ambiente seja reduzida. Os POA surgem, assim, com uma alternativa altamente promissora e de baixo custo, que podem ser aplicados individual ou combinados com o tratamento biológico.

De acordo com às taxas de filtração observadas, o escoamento no filtro fotocatalítico corresponde a uma situação de filtração lenta. Em relação ao meio poroso, nada se pode concluir acerca dos diâmetros efetivos e respetivo coeficiente de uniformidade, uma vez que não se realizou o estudo da distribuição granulométrica do meio filtrante, em termos de as suas serem ou não as recomendadas na conceção de filtros lentos em estações de tratamento.

A perda de carga, verificada em ambas as colunas, variou continuamente ao longo do tempo, alternando durante um dado ensaio entre 2,5 e 3 cm. Esta constatação revela que, durante a filtração, houve retenção de impurezas, que foram sendo degradadas evitando, deste modo, a progressiva colmatação dos interstícios do meio filtrante e a sua expectável resistência crescente ao escoamento.

Tendo em conta os ensaios laboratoriais realizados, verificou-se que a OTC apresenta dois picos em diferentes comprimentos de onda (276 e 354 nm) e a sua degradação depende das condições de ensaio. Porém a degradação é sempre mais elevada no segundo pico pelo que se definiu a relação entre a absorvância e a concentração de OTC para o comprimento de onda de 354 nm, obtida experimentalmente através da construção da curva de calibração.

Os ensaios de adsorção permitiram concluir que o quartzo sem revestimento não possui um comportamento adsorptivo, uma vez que a concentração de OTC manteve-se praticamente constante ao longo do ensaio (“Sem TiO₂: 6 L/h”). Todavia, o quartzo revestido com TiO₂ reteve cerca de 90 a 80% de OTC nos primeiros 10 minutos, em todos os fluxos estudados, permanecendo constante após 60 minutos de ensaio para os caudais de 4 e 6 L h⁻¹ (“Com TiO₂: 4 e 6 L/h”). Por sua vez, o caudal debitado de 2 L h⁻¹, não foi suficiente para esgotar a capacidade máxima de saturação da coluna composta por quartzo revestido com TiO₂.

A melhor eficiência de degradação de OTC para os ensaios de FH, realizados na instalação experimental de fluxo contínuo em circuito fechado, foi de 99% para uma concentração inicial de OTC de 20 mg L⁻¹ em água destilada e um caudal de recirculação de 6 L h⁻¹ (“E2_20_6_SF”). Esta eficiência foi atingida com cerca de 34 ciclos de contacto completos (8 min.) e uma quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada (Q₄₅₀₋₉₅₀) de 1225 kJ L⁻¹.

Os ensaios realizados na instalação experimental de fluxo contínuo em circuito aberto e fechado, numa primeira fase (circuito aberto) não apresentam níveis de degradação significativos, uma vez que a coluna C₂ tende a saturar e a estabilizar o seu comportamento de degradação fotocatalítica. Com exceção do teste realizado para uma concentração inicial de OTC de 20 mg L⁻¹ em água destilada e um caudal de recirculação de 4 L h⁻¹ (“E5_20_4_SA”) que atingiu uma eficiência de remoção de 61% para uma Q₄₅₀₋₉₅₀ de 913 kJ L⁻¹, os resultados dos ensaios permitiram concluir que as eficiências de remoção são inferiores (em 73%, no máximo) para as condições hidrodinâmicas correspondentes ao menor caudal (4 L h⁻¹) e maior concentração de OTC (40 mg L⁻¹) (“E7_40_4_SA”). Por sua vez, a fase final (circuito fechado), apresenta níveis de degradação na mesma grandeza que os ensaios realizados num único circuito, ainda que inferiores em 19% (“E5_20_4_SF” e “E6_20_6_SF”), no mínimo, para as condições hidrodinâmicas correspondentes a ambos os caudais (4 e 6 L h⁻¹) e menor concentração de OTC (20 mg L⁻¹). A Q₄₅₀₋₉₅₀ foi de 800 e 461 kJ L⁻¹, respetivamente.

Os resultados dos ensaios registados na **Figura 25** vêm confirmar que a limitação do ensaio a um único circuito, neste caso fechado (**Figura 24**), torna-se mais vantajoso pois atingem-se eficiências de remoção superiores (88%) para tempos de reação (t= 30min.) e Q₄₅₀₋₉₅₀ (230 kJ L⁻¹) menores, onde o caudal de 6 L h⁻¹ aumentou significativamente a cinética de degradação fotocatalítica da OTC.

A comparação entre as eficiências de oxidação de OTC alcançadas pelas nanopartículas de TiO₂ imobilizadas no quartzo entre os ensaios “E1_20_4_SF” e “E8_20_4_SF” (réplica) permitiu verificar que, ao fim de 150 minutos, os ensaios apresentaram eficiências de remoção semelhantes de 96% e 95% alcançadas para uma Q₄₅₀₋₉₅₀ de 998 e 820, respetivamente. Deste modo, a partir dos dados recolhidos ao longo dos ensaios realizados na instalação experimental, pode-se concluir que o filme de TiO₂ é passível de ser reutilizado, uma vez que o enchimento da coluna se mantém ativo ao fim de 35 dias.

O pressuposto teórico de que “a velocidade de degradação de OTC aumenta com o aumento da concentração OTC” foi sustentado com os resultados obtidos no estudo da cinética de degradação de OTC com contributo das nanopartículas de TiO₂.

O estudo da toxicidade em amostras de água antes e após o tratamento fotocatalítico permitiu concluir que a presença de OTC e o tratamento de FH com TiO₂ imobilizado em quartzo não induz necessariamente toxicidade na água, uma vez que as sementes de alface *Lactuca Sativa* registaram inibições inferiores a 2% e 17% para concentrações iniciais de OTC de 20 mg L⁻¹ e 40mg L⁻¹, respetivamente, após o tratamento.

Com a realização deste trabalho de investigação conclui-se que a FH com TiO₂ é uma tecnologia promissora de pré/pós-oxidação para sistemas de tratamento de água, uma vez que outras tecnologias já consolidadas, como a pré-ozonização, poderão vir a ter a sua sustentabilidade económica comprometida, face aos elevados custos operacionais que comportam.

Em suma, considera-se que a presente dissertação dá um contributo significativo para esta área do conhecimento, podendo constituir uma fase preliminar do desenvolvimento tecnológico de uma tecnologia inovadora e de baixo custo para mitigar, de forma sustentável, problemas de saúde pública associados à presença, nas origens de água, duma diversidade crescente de micropoluentes orgânicos emergentes (e.g., produtos farmacológicos, disruptores endócrinos, pesticidas, cosméticos, fragâncias).

5.2. Desenvolvimentos futuros

Com base no trabalho realizado e no estado da arte deste domínio do conhecimento sugerem-se alguns desenvolvimentos futuros que julgo serem pertinentes para viabilizar a aplicação da FH com TiO_2 imobilizado como um POA e que poderão conduzir a futuros trabalhos de investigação, nomeadamente:

- Caracterizar o quartzo por meio da difração de raios X (DRX) para averiguar a existência de algum constituinte que interfira no seu grau de pureza;
- Estudar a influência de novas temperaturas de calcinação na ativação e eficiência de oxidação da OTC das nanopartículas de TiO_2 imobilizadas;
- Caracterizar o filme de TiO_2 imobilizado no quartzo para averiguar qual a fase do catalisador (anátase, rutilo), espessura e densidade do revestimento, após calcinação, por meio de (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), espessura do filme e densidade de recobrimento;
- Investigar a influência de novas espessuras e diâmetros das colunas compostas por vidro borossilicato, do vidro comum no processo fotocatalítico, de diferentes granulometrias e a espessuras da camada filtrante no processo de FH com TiO_2 imobilizado;
- Estudar a distribuição granulométrica do meio poroso;
- Aprofundar o estudo da influência da velocidade de escoamento, do tempo de retenção hidráulico e da radiação solar na eficiência de remoção de OTC;
- Estudar a degradação de OTC com medição simultânea do OD, de modo a monitorizar a variação do OD ao longo do tempo de reação (formação de ERO);
- Monitorizar a variação de temperatura na instalação experimental, consequente da exposição solar, e respetivas perdas de volume de soluto (sobreaquecimento do reator);
- Estudar a influência do pH na degradação da OTC;
- Realizar novos ensaios utilizando matrizes de água diferentes (e.g. água de abastecimento; água de abastecimento com um simulador de matéria orgânica; água residual com presença de matéria orgânica);
- Analisar/identificar os subprodutos de oxidação resultantes do processo fotocatalítico heterogéneo com TiO_2 imobilizado bem como utilizar organismos-teste pertencentes a diferentes níveis tróficos (algas, dáfnias, peixes), de modo a tirar proveito das diferentes sensibilidades destes organismos, garantindo uma avaliação toxicológica mais completa;

- Avaliar a ação bactericida e viricida das nanopartículas de TiO₂.
- Dado que a instalação experimental é estática, estudar a possibilidade de implementar um coletor com superfície refletiva ao redor das colunas do reator possibilitando que praticamente toda a radiação UV chegue à área de abertura do coletor (direta e difusa);
- Avaliar a possibilidade de a radiação UV constituir uma alternativa economicamente viável à radiação solar, de modo a que este POA não esteja dependente da aleatoriedade da sua intensidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, S. et al., 2010. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1-4), pp.3–29.
- Ahmed, S., Rasul, M. & Martens, W., 2010. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*, 261, pp.3–18.
- Albuquerque, A. et al., 2014. Remoção de metais pesados por filtração reativa com resíduo de ETA. , pp.48–52.
- Almeida, A. et al., 2014. Human and Veterinary Antibiotics Used in Portugal—A Ranking for Ecosurveillance. *Toxics*, 2(2), pp.188–225.
- Anandan, S. & Yoon, M., 2003. Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(1), pp.5–18.
- Bahnemann, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77(5), pp.445–459.
- Bekbölet, M. et al., 1996. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed- bed reactor (tffbr): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. , 56(5).
- Ben-Moshe, T., Dror, I. & Berkowitz, B., 2012. Copper Oxide Nanoparticle-Coated Quartz Sand as a Catalyst for Degradation of an Organic Dye in Water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(6), pp.3105–3115.
- Berlioz-Barbier, A. et al., 2014. Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS/MS analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406(4), pp.1259–66.
- Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G. & Beenackers, 2002. Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(1), pp.102–116.

- Bila, D. & Dezotti, M., 2003. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, 26(4), pp.523–530.
- Bögi, C. et al., 2003. Endocrine effects of environmental pollution on *Xenopus laevis* and *Rana temporaria*. *Environmental Research*, 93(2), pp.195–201.
- Borchardt, D. & Ibsch, R., 2013. *Integrated Water Resources Management in a Changing World: Lessons Learnt and Innovative Perspectives*,
- Boxall, A.B.A. et al., 2003. *Are veterinary medicines causing environmental risks?*,
- Brown, K.D. et al., 2006. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *The Science of the total environment*, 366(2-3), pp.772–83.
- Brown, S.B. et al., 2004. Contaminant effects on the teleost fish thyroid. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 23(7), pp.1680–701.
- Byrne, J.A. et al., 2011. Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review. *International Journal of Photoenergy*, 2011, pp.1–12.
- Calamari, D. & Zuccato, E., 2003. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environmental ...*, 37(7), pp.1241–1248.
- Caliman, F.A. & Gavrilescu, M., 2009. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment - A Review. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 37(4-5), pp.277–303.
- Candal, R., Bilmes, S. & Blesa, M., 2001. Semiconductores con actividad fotocatalítica.
Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G.
- Candal, R., Rodríguez, J. & Colón, G., 2001. Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis. ... *por fotocátalisis ...*, 2(1).
- Carlsson, C. et al., 2006. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *The Science of the total environment*, 364(1-3), pp.67–87.
- Castro, J.P. & Faria, P., 2001. Oxidação Química com Reagente de Fenton.

CE, 2000. A UE e a Gestão dos Resíduos.

Cetin, S. & Pehlivan, E., 2007. The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(1-2), pp.83–87.

Chatzitakis, a et al., 2008. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water research*, 42(1-2), pp.386–94.

Chen, C.C. et al., 2007. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 141(3), pp.520–8.

Chen, Y. & Dionysiou, D.D., 2006a. Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(1-2), pp.24–33.

Chen, Y. & Dionysiou, D.D., 2006b. Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO₂ films prepared by the P-25 powder-modified sol–gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244(1-2), pp.73–82.

Chitescu, C.L., Nicolau, A.I. & Stolker, A.A.M., 2013. Uptake of oxytetracycline, sulfamethoxazole and ketoconazole from fertilised soils by plants. *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment*, 30(6), pp.1138–46.

Chong, M.N. et al., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), pp.2997–3027.

Christen, V. et al., 2010. Highly active human pharmaceuticals in aquatic systems: A concept for their identification based on their mode of action. *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 96(3), pp.167–81.

Cochrane, E., Lu, S., Gibb, S. & Villaescusa, I., 2006. A comparison of low-coast biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 198-206.

- Coleman, H.M. et al., 2005. Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 113(1), pp.55–63.
- Coleman, H.M. et al., 2004. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. *Water research*, 38(14-15), pp.3233–40.
- Costa, M.I. da S., 1996. Estudo de tratabilidade da água da albufeira de Crestuma-Lever pelo processo de filtração directa.
- Coutinho, A.C.R.A. de M., 2009. Reutilização de Água: Utilização de águas cinzentas in situ.
- Cunha Martins, M.A., 2011. *Remoção de zinco em solução aquosa por filtração reativa: efeito da constituição do meio filtrante*,
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. & Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, pp. 533-540.
- Davis, J., Wang, A. & Shtakin, J., 2010. Nanomaterial case studies: nanoscale titanium dioxide in water treatment and in topical sunscreen. ... *Protection Agency, Research Triangle Park, NC*, (November).
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. & Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health*, 214(6), pp.442–8.
- DURAN GROUP, 2009. DURAN GROUP - Optical Properties of DURAN. Available at: <http://www.duran-group.com/en/about-duran/duran-properties/optical-properties-of-duran.html> [Accessed June 15, 2014].
- Elder, A. et al., 2006. Translocation of Inhaled Ultrafine Manganese Oxide Particles to the Central Nervous System. *Environmental Health Perspectives*, 114(8), pp.1172–1178.
- Esplugas, S. et al., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water research*, 36(4), pp.1034–42.

- Feitosa-Felizzola, J. & Chiron, S., 2009. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology*, 364(1-2), pp.50–57.
- Fent, K., Weston, A. a & Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 76(2), pp.122–59.
- Ferrari, B. et al., 2004. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 23(5), pp.1344–54.
- Ferreira, I. & Daniel, L., 2004. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Eng. sanit. ambient.*
- Focazio, M.J. et al., 2008. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States--II) untreated drinking water sources. *The Science of the total environment*, 402(2-3), pp.201–16.
- Friedmann, D., Mendive, C. & Bahnemann, D., 2010. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), pp.398–406.
- Gadipelly, C., Rathod, V.K. & Marathe, K. V, 2014. Pharmaceutical Industry Wastewater : Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse.
- Gálvez, J. & Rodríguez, S., 2001. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte.
- Gaya, U.I. & Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), pp.1–12.
- Georgaki, I., Vasilaki, E. & Katsarakis, N., 2014. A Study on the Degradation of Carbamazepine and Ibuprofen by TiO₂ & ZnO Photocatalysis upon UV/Visible-Light Irradiation. *American Journal of Analytical ...*, (June), pp.518–534.

- Gogate, P.R. & Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), pp.501–551.
- Hanaor, D. a. H. & Sorrell, C.C., 2014. Sand Supported Mixed-Phase TiO₂ Photocatalysts for Water Decontamination Applications. *Advanced Engineering Materials*, 16(2), pp.248–254.
- Heberer, T., 2002a. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1-2), pp.5–17.
- Heberer, T., 2002b. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, pp.175–189.
- Heberer, T. & Reddersen, K., 2001. Occurrence and fate of pharmaceutical residues in the aquatic system of Berlin as an example for urban ecosystems. ... *Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting*
- Henschel, K.P. et al., 1997. Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. *Regulatory toxicology and pharmacology : RTP*, 25(3), pp.220–5.
- Herrmann, J., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), pp.115–129.
- Ivanova, I. et al., 2013. Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates. *Catalysis Today*, 209, pp.84–90.
- Jeong, J., Sekiguchi, K. & Sakamoto, K., 2004. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources. *Chemosphere*, 57(7), pp.663–71.
- Jjemba, P.K., 2002. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 93(1-3), pp.267–278.

- Johnson, A.C. et al., 2013. Do concentrations of ethinylestradiol, estradiol, and diclofenac in European rivers exceed proposed EU environmental quality standards? *Environmental science & technology*, 47(21), pp.12297–304.
- Kaan, C., Aziz, A. & Ibrahim, S., 2009. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment—A Review. *cdn.intechweb.org*.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. & Guwy, A.J., 2008. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water research*, 42(13), pp.3498–518.
- Kietlinska, A. & Renman, G., 2005. An evaluation of reactive filter media for treating landfill leachate. *Chemosphere*, pp. 933-940.
- Kim, S. & Aga, D.S., 2007. Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants. *Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews*, 10(8), pp.559–73.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*, 35(2), pp.402–17.
- Knacker, T. & Metcalfe, C., 2010. Introduction to the special issue on environmental risk assessment of pharmaceuticals. *Integrated environmental assessment and management*, 6 Suppl, pp.511–3. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20821716> [Accessed August 20, 2014].
- Kolpin, D.W. et al., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental science & technology*, 36(6), pp.1202–11.
- Kümmerer, K., 2009a. Antibiotics in the aquatic environment--a review--part I. *Chemosphere*, 75(4), pp.417–34.
- Kümmerer, K., 2009b. Antibiotics in the aquatic environment--a review--part II. *Chemosphere*, 75(4), pp.435–41.

- Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources--a review. *Chemosphere*, 45(6-7), pp.957–69.
- Kümmerer, K., 2004. Resistance in the environment. *The Journal of antimicrobial chemotherapy*, 54(2), pp.311–20.
- Kümmerer, K., 2003. Significance of antibiotics in the environment. *The Journal of antimicrobial chemotherapy*, 52(1), pp.5–7.
- Kümmerer, K., 2009c. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 90(8), pp.2354–66.
- Laenge, R., Steger-Hartmann, T. & Schweinfurth, H., 2006. The environmental risk assessment of human pharmaceuticals in the overall EU regulatory affairs process. *Regulatory toxicology and pharmacology : RTP*, 45(3), pp.223–8.
- Lazar, M., Varghese, S. & Nair, S., 2012. Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. *Catalysts*, 2(4), pp.572–601.
- Lin, A.Y.-C. & Tsai, Y.-T., 2009. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *The Science of the total environment*, 407(12), pp.3793–802.
- Madureira, T.V. et al., 2010. Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal). *The Science of the total environment*, 408(22), pp.5513–20.
- Malato, S. et al., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), pp.1–59.
- Malato, S. et al., 2007. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122(1-2), pp.137–149.
- Martins M. A. C., "Remoção de zinco em solução aquosa por filtração reativa: efeito da constituição do meio filtrante", Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil (Hidráulica e Ambiente), pp. 1?112, 2011.

- McKeon, D., Calabrese, J. & Bissonnette, G., 1995. Antibiotic resistant gram-negative bacteria in rural groundwater supplies. *Water Research*, pp.1902–1908.
- Melo, S. et al., 2009. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química nova*, 32(1), pp.188–197.
- Migliore, L. & Brambilla, G., 1995. Effect on plants of sulphadimethoxine used in intensive farming (*Panicum miliaceum*, *Pisum sativum* and *Zea mays*).
- Miranda-García, N. et al., 2011. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3-4), pp.294–301.
- Mons, M.N. et al., 2013. Use of the Threshold of Toxicological Concern (TTC) approach for deriving target values for drinking water contaminants. *Water research*, 47(4), pp.1666–78.
- Mukherjee, P. & Ray, A., 1999. Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment. *Chemical Engineering and Technology*, 22, pp.253–260.
- Nagaveni, K. et al., 2004. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(2), pp.83–93.
- Nikolaou, A., Meric, S. & Fatta, D., 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), pp.1225–34.
- NIOSH, 2011. Occupational Exposure to Titanium Dioxide.
- Nogueira, R. & Jardim, W., 1998. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 2(1), pp.69–72.
- Oberdorster, G. et al., 1992. Role of the Alveolar Macrophage in Lung Injury : Studies with Ultrafine Particles. , 97, pp.193–199.
- Oberdorster, G., 2000. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358(1775), pp.2719–2740.

- Padhye, L.P. et al., 2014. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water research*, 51, pp.266–76.
- Paíga, P. et al., 2013. Pilot monitoring study of ibuprofen in surface waters of north of Portugal. *Environmental science and pollution research international*, 20(4), pp.2410–20.
- Pena, a et al., 2010. Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396(8), pp.2929–36.
- Pereira, J.H.O.S. et al., 2013. Insights into solar TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline. *The Science of the total environment*, 463-464, pp.274–83.
- Pereira, J.H.O.S. et al., 2011. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*, 85(11), pp.2732–2740.
- Pereira, M.S.T.G., 2013. Mitigação do risco ambiental da descarga de efluentes hospitalares : contribuição para a remoção de fármacos.
- Peters, M., Timmerhaus, K. & West, R., 1991. *Plant design and economics for chemical engineers*,
- Pham, T. & Proulx, S., 1997. PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. *Water Research*, (2).
- Pozzo, R., Baltanas, M. & Cassano, A., 1997. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catalysis Today*, 39, pp.219–231.
- Prieto-Rodriguez, L. et al., 2012. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of hazardous materials*, 211-212, pp.131–7.
- Purchas, D.B. & Sutherland, K., 2002. *Handbook of Filter Media*,

- Ramísio, P., 2007. *Retenção de metais pesados de escorrências rodoviárias por filtração reactiva*. Braga, Portugal: Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho
- Ribeiro, C., Pardal, M.A., Martinho, F., et al., 2009. Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal. *Environmental monitoring and assessment*, 149(1-4), pp.183–93.
- Ribeiro, C. et al., 2008. Seasonal and Spatial Distribution of Several Endocrine-Disrupting Compounds in the Douro River Estuary, Portugal. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(1), pp.1–11.
- Ribeiro, C., Pardal, M.A., Tiritan, M.E., et al., 2009. Spatial distribution and quantification of endocrine-disrupting chemicals in Sado River estuary, Portugal. *Environmental monitoring and assessment*, 159(1-4), pp.415–27.
- Rivera-Utrilla, J. et al., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), pp.1268–87.
- Rocha, M.J., Ribeiro, M., et al., 2012. Endocrine disruptors in the Leça River and nearby Porto Coast (NW Portugal): presence of estrogenic compounds and hypoxic conditions. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94(2), pp.262–274.
- Rocha, M.J., Cruzeiro, C., et al., 2012. Occurrence of endocrine disruptor compounds in the estuary of the Iberian Douro River and nearby Porto Coast (NW Portugal). *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94(2), pp.252–261.
- Rocha, M.J. et al., 2014. Spatial and seasonal distribution of 17 endocrine disruptor compounds in an urban estuary (Mondego River, Portugal): evaluation of the estrogenic load of the area. *Environmental monitoring and assessment*, 186(6), pp.3337–50.
- Rocha, M.J., Cruzeiro, C. & Rocha, E., 2013. Quantification of 17 endocrine disruptor compounds and their spatial and seasonal distribution in the Iberian Ave River and its coastline. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95(3), pp.386–399.
- Rodil, R. et al., 2012. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 86(10), pp.1040–9.

- Ronco, a et al., 2002. Overview of results from the WaterTox intercalibration and environmental testing phase II program: Part 1, statistical analysis of blind sample testing. *Environmental toxicology*, 17(3), pp.232–40.
- Rosal, R., Rodríguez, A. & Perdigón-Melón, J., 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44(2), pp.578–88.
- Santos, J., 2013. Gestão de resíduos hospitalares em Portugal e avaliação de impactes no ambiente e na saúde.
- Santos, L.H.M.L.M. et al., 2013. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *The Science of the total environment*, 461-462, pp.302–16.
- Santos, L.H.M.L.M. et al., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), pp.45–95.
- Saquib, M. & Muneer, M., 2003. TiO₂ -mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. , 56, pp.37–49.
- Sayes, C.M. et al., 2006. Correlating nanoscale titania structure with toxicity: a cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells. *Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology*, 92(1), pp.174–85.
- Schriks, M. et al., 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water research*, 44(2), pp.461–76.
- Silva, L.J.G. et al., 2014. A one-year follow-up analysis of antidepressants in Portuguese wastewaters: occurrence and fate, seasonal influence, and risk assessment. *The Science of the total environment*, 490, pp.279–87.
- Silva, S., 2012. Técnicas de oxidação avançada no tratamento de água para consumo humano.

- Stackelberg, P.E. et al., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *The Science of the total environment*, 329(1-3), pp.99–113.
- Straub, J., 2013. An Environmental Risk Assessment for Human-Use Trimethoprim in European Surface Waters. *Antibiotics*, 2(1), pp.115–162.
- Thomaidis, N., 2012. Emerging contaminants: a tutorial mini-review. *Global NEST ...*, 14(1), pp.72–79.
- União Europeia, 2010. DIRECTIVA 2010/84/UE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 15 de Dezembro de 2010 que altera, no que diz respeito à farmacovigilância, a Directiva 2001/83/CE que estabelece um código comunitário relativo aos medicamentos para uso humano. , pp.74–99.
- Vanderford, B.J. et al., 2014. Results of an interlaboratory comparison of analytical methods for contaminants of emerging concern in water. *Analytical chemistry*, 86(1), pp.774–82.
- Verlicchi, P. et al., 2012. Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *The Science of the total environment*, 430, pp.109–18.
- Verlicchi, P. et al., 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3-4), pp.416–428.
- Vogelsang, C. et al., 2006. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water research*, 40(19), pp.3559–70.
- Wang, J. et al., 2006. Investigation on photocatalytic degradation of ethyl violet dyestuff using visible light in the presence of ordinary rutile TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent. *Water research*, 40(11), pp.2143–50.
- Wanke, C., 2012. Tratamento superficial do polipropileno visando controle da molhabilidade.

- Watkinson, a J. et al., 2009. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. *The Science of the total environment*, 407(8), pp.2711–23.
- Xu, Y. et al., 2011. Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. *Chemosphere*, 83(7), pp.963–9.
- Yang, L., Yu, L.E. & Ray, M.B., 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water research*, 42(13), pp.3480–8.
- Yoon, Y. et al., 2010. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *The Science of the total environment*, 408(3), pp.636–43.
- Yu, J.C., Yu, J. & Zhao, J., 2002. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment. , 36, pp.31–43.
- Zeng, J. et al., 2010. TiO₂ immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry ...*, pp.7806–7811.
- Ziulli, R. & Jardim, W., 1998. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 21(3), pp.319–325.
- Zulfakar, M. et al., 2011. Photocatalytic degradation of phenol in a fluidized bed reactor utilizing immobilized TiO₂ photocatalyst: Characterization and process studies.

ANEXOS

ANEXO A.I – Registo da medição das radículas de sementes *Lactuca Sativa* resultante do ensaio E1_20_4_SF para o cálculo da percentagem de inibição.

Amostra	Água destilada			Solução inicial				Solução final			
	A1	A2	A3	D25	D50	D75	D100	D25	D50	D75	D100
Comprimento da radícula (cm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	0,1	-
	-	1,6	0,3	-	1,7	-	-	0,4	1,6	1,5	-
	-	1,6	1,3	1,4	1	1,8	-	1,9	1,5	2,1	-
	-	2,3	1,9	0,9	2,1	2	-	1,8	0,9	1,9	-
	0,3	2,1	0,7	1,9	1,8	1,7	-	1,7	2,4	2	-
	0,5	1,9	1,7	1,9	1,5	1,4	0,3	1,1	2	1,6	1
	0,8	2,1	2	1,9	1,1	1,5	0,5	2,1	1,2	2	1,2
	0,3	1,5	1,8	2	2	1,3	0,3	0,4	2	1,4	1,1
	0,8	1,7	2,1	2	1,2	1,3	0,8	1	1,3	1,9	1,5
	0,7	0,5	1,7	2,2	1	1,5	1,1	1,2	0,8	1,9	1,3
	0,6	0,6	1,5	1,8	1,7	1,3	0,9	1,3	0,7	1,7	1,5
	0,5	1,8	2,1	1,9	0,7	1,2	0,9	1,5	2,2	0,7	1,5
	1,8	2,1	1	1,8	1,5	0,5	0,9	1	2,2	0,9	0,9
	1,8	1,7	1,2	1,9	1,8	1	1,1	1,3	1,8	1,5	1,5
	1,5	1,8	1,5	2,1	0,7	1,3	0,6	1,7	1,9	0,7	1,5
	1,2	1,5	1,9	1,4	1,5	1,3	0,8	1,6	1,9	1,6	1,5
	1,6	1,5	1,2	2,2	1	0,9	1,3	1,9	1,3	2,1	1,3
	1,5	1,8	1,3	2,1	1,6	1,2	1,3	1,5	2	1,1	1,5
0,9	1,4	1,3	1,5	1,2	1,2	0,6	1,5	1,5	1,8	1,4	
Média	0,99	1,64	1,47	1,82	1,33	1,32	0,81	1,38	1,62	1,50	1,34
I (%)				-33,07	2,90	3,53	40,39	-1,27	-18,76	-9,82	2,21
				0	3	4	40	0	0	0	2

ANEXO A.II – Registo da medição das radículas de sementes *Lactuca Sativa* resultante do ensaio E2_20_6_SF para o cálculo da percentagem de inibição.

Amostra	Água destilada			Solução inicial				Solução final			
	A1	A2	A3	D25	D50	D75	D100	D25	D50	D75	D100
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	2,4	-	-
	-	-	2,4	1	-	-	-	-	2,5	2,2	-
	-	-	2,1	2	-	0,9	-	-	2,6	1,9	1,8
	1,1	2,9	1,8	2,1	1	1,1	-	-	2,7	1,8	1
	2,5	1	1,7	2,2	1,3	1	1,1	2	2,5	1,5	3
	1,7	1,5	2,3	1,7	1,2	1,2	0,9	2	2,1	1,9	2,1
	1,6	2,4	1,4	1	1,2	1,2	1	2,2	2,6	2,5	2,8
	1,2	1,5	2,8	1,8	1	1,2	1	2,5	2,5	2,2	2,8
	1,1	2	2,1	2	1,5	1,2	1,4	1,6	2,3	1,8	2,1
	1,2	1,4	1,7	2,2	1,5	1,3	1	2,6	2,5	2,2	2,5
	0,8	2,3	1,5	2	1,5	1,5	1	2	1,7	1,2	1,7
	1,4	2,1	1,9	1,6	1,6	1,2	0,8	1,2	2,5	1,9	2,4
	1,4	0,7	2,8	1,9	1,4	1	0,9	1,4	2,5	2,1	2
	1,2	1,5	3,1	1,5	1,5	1	0,9	1,3	2,5	2,1	2,5
	1,5	1,8	2,1	2	1,5	1,1	1,2	1,6	1,5	2	2,6
	1,2	1,5	2,1	1,2	1,3	1,1	1,1	1,4	1,6	1,9	2,3
	1,8	2,1	2,5	2	1,3	0,6	1,3	1,9	1,3	0,8	2,1
	1,9	2,5	2,1	1,7	1,4	1,1	1	1,5	0,8	0,6	0,9
Média	0,99	1,64	1,47	1,82	1,33	1,32	0,81	1,38	1,62	1,50	1,34
I (%)				2,19	25,11	38,48	42,00	-0,10	-20,30	-0,10	-20,26
				2	25	38	42	0	0	0	0

ANEXO A.III – Registo da medição das radículas de sementes *Lactuca Sativa* resultante do ensaio E3_40_6_SF para o cálculo da percentagem de inibição.

Amostra	Água destilada			Solução inicial				Solução final			
	A1	A2	A3	D25	D50	D75	D100	D25	D50	D75	D100
Comprimento da radícula (cm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	1,2	-	-	0,6	-	2,2	-	-
	-	-	-	0,8	-	-	1	-	1,5	-	-
	-	-	2,4	1,3	0,7	-	1	-	1,6	0,9	-
	-	-	2,1	1,3	1,1	0,7	0,8	1,5	1	2	1
	1,1	2,9	1,8	1,3	1,2	1	1	1,5	2,1	1,5	1,4
	2,5	1	1,7	1,2	1,2	1,1	0,8	2	1	2,2	1,2
	1,7	1,5	2,3	1,1	1	1	1	1,7	1,5	2,3	1,8
	1,6	2,4	1,4	1,3	0,9	1	0,8	2,2	2	1,2	1,9
	1,2	1,5	2,8	1,3	0,9	1	1,2	1,3	2	1,5	1,8
	1,1	2	2,1	0,3	1,3	1	0,7	1,8	1,3	2,2	1,2
	1,2	1,4	1,7	1,2	1	1	0,5	1,7	0,7	1,7	2,7
	0,8	2,3	1,5	1,2	1,1	1,1	1	1,3	1,5	1,4	2,5
	1,4	2,1	1,9	1,3	1,3	1	1	1,7	1,2	1,8	2,3
	1,4	0,7	2,8	1	1	1	0,9	0,8	1,7	0,9	1,5
	1,2	1,5	3,1	0,8	1	1	1	1,8	1,5	1,4	1,9
	1,5	1,8	2,1	0,9	0,9	0,7	0,9	1,4	2	2	1,6
	1,2	1,5	2,1	0,9	1	1,3	1	1,7	1,1	1,8	2,7
	1,8	2,1	2,5	1,1	1	0,9	0,7	1,8	1,2	0,9	1,5
1,9	2,5	2,1	1,3	1	1,2	0,7	1,6	1,4	1,7	1,3	
Média	1,44	1,81	2,14	1,09	1,04	1,00	0,87	1,61	1,50	1,61	1,77
I (%)				39,12	42,43	44,39	51,41	10,33	16,58	10,37	1,64
				39	42	44	51	10	17	10	2

