



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Sofia Marlene Nogueira Ferreira

Fotodegradação de  
micropoluentes orgânicos emergentes

Sofia Marlene Nogueira Ferreira  
Fotodegradação de  
micropoluentes orgânicos emergentes





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Sofia Marlene Nogueira Ferreira

Fotodegradação de  
micropoluentes orgânicos emergentes

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

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

## AGRADECIMENTOS

Durante a realização desta dissertação tive a certeza de que este percurso, que *a priori* me parecia solitário, reuniu o contributo e o apoio de várias pessoas e que sem as mesmas nada teria sido possível. Desta forma, deixo apenas algumas palavras, poucas relativamente à gratidão que sinto, mas sentidas de um reconhecimento profundo.

Aos meus orientadores científicos, Professor Doutor António Armando de Lima Sampaio Duarte e Professora Doutora Maria Teresa Pessoa Amorim, quero agradecer pela oportunidade que me concederam, pela partilha conhecimentos científicos, mas acima de tudo pela competência, dedicação, incentivo e colaboração em todos os momentos necessários.

À Professora Doutora Eneida Sala Cossich por todos os conhecimentos e técnicas de laboratório que sempre me transmitiu, pelo material imprescindível necessário à realização desta dissertação, mas especialmente pelo apoio incondicional em todas as horas que partilhamos no laboratório.

À Universidade do Minho, e principalmente aos Departamentos de Engenharia Civil e Engenharia Têxtil, pela disponibilização de materiais e equipamentos e ainda aos técnicos dos respetivos laboratórios.

Aos meus amigos e colegas de curso, especialmente à Daniela Dias, que sempre me amparou em todos os momentos e nunca esqueceu uma palavra de incentivo em qualquer obstáculo que encontrei.

Ao Hélder Braga agradeço pelo apoio enorme e incondicional e pela presença em todas as fases da minha vida, especialmente nesta que agora finalizo.

Por último tenho de dirigir uma palavra de carinho aos meus pais, pelo esforço económico, compreensão em todos os momentos e incentivo constante, numa das mais importantes etapas de todo o meu percurso académico e pessoal. A eles, dedico todo este trabalho.



## RESUMO

Os efeitos dos produtos farmacêuticos no ambiente e conseqüentemente nos seres vivos têm vindo a causar uma inquietação crescente quer na comunidade científica, quer nas entidades gestoras de sistemas de tratamento de águas. Tendo em conta que os mesmos são usados no tratamento e prevenção de doenças, o seu consumo e disseminação nos meios hídricos tem aumentado de forma preocupante. São constantemente desenvolvidas novas substâncias cujo ciclo de vida e efeitos no ambiente são muitas vezes ainda desconhecidos, sendo, por esse motivo, considerados como poluentes emergentes. Entre outros, os antibióticos são um dos grupos de compostos mais usados no tratamento veterinário e humano. Embora utilizados numa extensão semelhante, os fármacos veterinários, como a oxitetraciclina (OTC), não têm sido tão estudados no que respeita aos efeitos da sua emissão e presença nos ecossistemas aquáticos.

Assim, na base desta dissertação estiveram presentes duas vertentes de estudo. A primeira vertente incidiu na avaliação da eficiência de degradação da OTC através da fotocatalise heterogénea, com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), em diferentes matrizes aquosas (água destilada e de abastecimento público) e condições de ensaio (concentração inicial do catalisador, tempo de exposição e fonte de radiação UV). A segunda vertente recaiu sobre a avaliação da permeabilidade de membranas fabricadas em laboratório, bem como a sua utilização na retenção de OTC em soluções aquosas. Nestes ensaios foram utilizadas membranas com e sem  $\text{TiO}_2$  na sua constituição, permitindo assim avaliar o efeito da presença desse fotocatalisador nesse processo de separação. Nesta dissertação foi também avaliada a toxicidade da concentração inicial do fármaco, bem como dos subprodutos resultantes da sua oxidação. A determinação das concentrações de OTC foram efetuadas com recurso à técnica laboratorial de espectrometria UV-visível.

A melhor eficiência de remoção de OTC foi de 92% obtida nos ensaios de fotocatalise sob radiação da lâmpada UV, com uma concentração de  $31 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{ZnO}$  e para um tempo de exposição de 120 minutos. Os resultados dos ensaios de toxicidade realizados indiciam que a aplicação da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  suspensos não induz o aparecimento de subprodutos tóxicos na água. Os valores mais satisfatórios em termos de permeabilidade hidráulica e de retenção de OTC foram obtidos com uma membrana com  $\text{TiO}_2$  na sua composição e podem considerar-se promissores.

**PALAVRAS-CHAVE:** micropoluentes emergentes; fotocatalise heterogénea; dióxido de titânio; óxido de zinco; oxitetraciclina; membranas.



## ABSTRACT

The effects of pharmaceuticals in the environment and consequently in living beings have been causing an uneasiness growing in the scientific community and in managing bodies of water treatment systems. Given that they are used in the treatment and prevention of diseases, their consumption and dissipation in water resources has alarmingly increased. Constantly are developed new substances whose life cycle and effects on the environment are often still unknown, and, therefore, considered as emerging pollutants. Among others, antibiotics are one of the groups of compounds commonly used in veterinary and human treatment. Although used to a similar extent, veterinary drugs, such as oxytetracycline (OTC), haven't been as studied with regard on the effects of their issue and presence in the ecosystems.

So, on the basis of this dissertation were present two study sections. The first part focused on the evaluation of the OTC degradation efficiency by heterogeneous photocatalysis, with titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), in different aqueous matrices (distilled water and public supply) and test conditions (initial concentration of catalyst, exposure time and UV radiation source). The second part has fallen on the evaluation of membrane permeability manufactured in laboratory as well as their use in OTC retention in aqueous solutions. The membranes used in these tests were with and without  $\text{TiO}_2$  in its composition, allowing to evaluate the effect of the presence of the photocatalyst in the separation process. On this thesis was also evaluated the toxicity of the initial drug concentration and of the by-products resulting from the oxidation. The determination of OTC concentrations were performed using the laboratory techniques of UV-visible spectroscopy.

The OTC better removal efficiency of 92% was obtained in the photocatalysis tests under irradiation of UV light, at a concentration of  $31 \text{ mg L}^{-1}$  of  $\text{ZnO}$  and a time of 120 minutes exposure. The results of the toxicity tests indicate that the application of photocatalysis with  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  suspended doesn't induce the appearance of toxic by-products in the water. The most satisfactory values in terms of hydraulic permeability and OTC retention, were obtained with a membrane with  $\text{TiO}_2$  in their composition and that can be regarded as promising.

**KEYWORDS:** emerging micropollutants; heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide; zinc oxide; oxytetracycline; membranes.





# ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Enquadramento e relevância do tema .....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Organização da dissertação .....	3
2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE .....	5
2.1. Generalidades .....	5
2.2. Impacto ambiental dos micropoluentes .....	8
2.3. Processos de remoção de micropoluentes .....	14
2.3.1. Tratamento convencional .....	14
2.3.2. Tratamento avançado .....	15
3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO .....	37
3.1. Introdução .....	37
3.2. Equipamento laboratorial .....	38
3.2.1. Reatores utilizados nos ensaios sob radiação solar .....	38
3.2.2. Reator com lâmpada UV .....	38
3.2.3. Célula de filtração .....	39
3.2.4. Equipamentos auxiliares de análise .....	41
3.2.5. Reagentes e outros consumíveis .....	43
3.3. Determinação das curvas de calibração .....	43
3.4. Ensaios de fotodegradação da OTC .....	46
3.4.1. Cenários de análise .....	46
3.4.2. Cinéticas de fotodegradação .....	49
3.4.3. Quantidade de energia solar acumulada .....	50

3.4.4.	Quantificação da energia elétrica usada no reator com lâmpada UV .....	51
3.5.	Ensaio de toxicidade ao fármaco e subprodutos da sua oxidação .....	52
3.6.	Ensaio de filtração da OTC em membranas .....	54
3.6.1.	Condições de operação .....	54
3.6.2.	Membranas utilizadas .....	55
3.6.3.	Cenários de análise .....	56
3.6.4.	Ensaio de permeabilidade hidráulica .....	57
3.6.5.	Resistência hidrodinâmica das membranas .....	58
3.6.6.	Eficiência de retenção de OTC e AH em membranas .....	59
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....	61
4.1.	Espetro de absorção e curvas de calibração .....	61
4.2.	Cinéticas de degradação da OTC, eficiências e energia consumida no processo .....	64
4.2.1.	Fotólise .....	64
4.2.2.	Fotocatálise com TiO <sub>2</sub> e ZnO suspenso .....	68
4.2.3.	Ensaio de toxicidade .....	74
4.3.	Resultados dos ensaios laboratoriais de filtração com membranas .....	77
4.3.1.	Permeabilidade hidráulica das membranas .....	77
4.3.2.	Filtração de soluções de OTC e AH .....	80
5.	CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS .....	87
5.1.	Conclusões .....	87
5.2.	Desenvolvimentos futuros .....	89

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos processos de tratamento avançado. ....	15
Figura 2 – Classificação dos processos de oxidação avançada. ....	18
Figura 3 – Esquema concetual do mecanismo da fotocatalise heterogénea com TiO <sub>2</sub> . ....	21
Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo de separação por membranas. ....	27
Figura 5 – Comparação esquemática entre o processo de filtração longitudinal (a) e o processo de filtração tangencial (b). ....	29
Figura 6 – Perfis de fluxo de permeado e espessura da camada depositada (“bolo”) para a filtração longitudinal (a) e filtração tangencial (b). ....	30
Figura 7 – Declínio do fluxo de permeado. ....	31
Figura 8 – Reator com lâmpada UV, sistema de refrigeração e dispositivo de ativação. ....	39
Figura 9 – Sistema de filtração por membranas, sob pressão. ....	40
Figura 10 – Esquema representativo da célula de filtração e respetivo sistema de pressão. ....	41
Figura 11 – Espectrofotómetro UV-visível utilizado. ....	42
Figura 12 – Imagem ilustrativa do procedimento usado na realização do bioensaio com sementes de <i>Lactuca Sativa</i> . ....	52
Figura 13 – Representação da germinação das sementes <i>Lactuca Sativa</i> após 72h de incubação. ....	53
Figura 14 – Espectro de absorção da OTC em soluções de água destilada e água de abastecimento. ....	61
Figura 15 - Curvas de calibração do antibiótico Oxitetraciclina para os três comprimentos de onda em estudo, 254, 276 e 354 nm. ....	62
Figura 16 – Espectro de absorção do ácido húmico em água destilada. ....	63
Figura 17 – Curva de calibração do ácido húmico para o pico de absorção, 254 nm. ....	64

Figura 18 – Perfil de remoção da $[OTC]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ sob radiação da lâmpada UV, sem o contributo de qualquer catalisador, em água destilada (E11) e em água de abastecimento (E12). .....	65
Figura 19 – Perfil de remoção da $[OTC]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ sob radiação solar, sem o contributo de qualquer catalisador, em água destilada (E1) e em água de abastecimento (E5). .....	65
Figura 20 – Aspeto final das soluções de $[OTC]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ preparadas com água destilada (E1) e com água de abastecimento (E5), expostas à radiação solar. ....	67
Figura 21 – Perfil de evolução do rácio $C/C_0$ , em função da quantidade de energia solar acumulada por litro de água destilada (E1) e de água de abastecimento (E5). .....	68
Figura 22 - Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação da lâmpada UV, com o contributo do $TiO_2$ e do $ZnO$ . .....	69
Figura 23 - Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar, com o contributo do $TiO_2$ e do $ZnO$ em água destilada (E2 a E4) e em água de abastecimento (E6 a E8). .....	71
Figura 24 - Aspeto inicial das soluções preparadas com água destilada (E2 e E3) e com água de abastecimento (E6 e E7). .....	73
Figura 25 - Perfil de evolução do rácio $C/C_0$ em função da quantidade de energia solar acumulada por litro de água – fotocatalise heterogénea com $TiO_2$ (E2 e E6) e com $ZnO$ (E3, E4, E7 e E8). .....	74
Figura 26 - Permeabilidade hidráulica inicial para a membrana M2. ....	77
Figura 27 – Permeabilidade hidráulica inicial para a membrana M3. ....	78
Figura 28 - Permeabilidade hidráulica inicial para a membrana M4. ....	78
Figura 29 – Variação do fluxo de permeado, da concentração do permeado e do retentado (teórico) ao longo do tempo, para a membrana M2 sujeita a uma solução de OTC. ....	81
Figura 30 – Variação do fluxo de permeado, da concentração do permeado e do retentado (teórico) ao longo do tempo, para a membrana M3 sujeita a uma solução de OTC. ....	81

Figura 31 – Variação do fluxo de permeado, da concentração do permeado e do retentado (teórico) ao longo do tempo, para a membrana M4 sujeita a uma solução de OTC. ....	82
Figura 32 – Variação do fluxo de permeado, da concentração do permeado e do retentado (teórico) ao longo do tempo, para a membrana M3 sujeita a uma solução de AH.....	83
Figura 33 – Permeabilidade hidráulica da membrana M2, antes e após o processo de filtração da OTC e respetiva lavagem da membrana. ....	84
Figura 34 - Permeabilidade hidráulica da membrana M3, antes e após o processo de filtração de OTC e respetiva lavagem e ainda após exposição solar. ....	85



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais classes e exemplos de poluentes orgânicos emergentes presentes no ambiente. ....	7
Tabela 2 – Compostos farmacêuticos encontrados em sistemas fluviais portugueses. ....	11
Tabela 3 – Quadro resumo de exemplos de ocorrência do antibiótico oxitetraciclina no meio ambiente. ....	13
Tabela 4 - Potenciais de redução de alguns oxidantes.....	16
Tabela 5 – Síntese dos contributos científicos mais recentes no âmbito da aplicação da fotocatalise heterogénea. ....	23
Tabela 6 - Principais características dos processos de separação por membranas.....	32
Tabela 7 - Síntese dos contributos científicos mais recentes no âmbito da utilização de membranas.....	33
Tabela 8 – Equipamentos laboratoriais auxiliares à execução dos ensaios. ....	42
Tabela 9 – Reagentes e outros consumíveis utilizados na realização e controlo dos ensaios laboratoriais. ....	43
Tabela 10 - Concentrações de OTC e volume das amostras utilizados na construção da curva de calibração. ....	45
Tabela 11 - Cenários de análise estabelecidos para os ensaios de fotodegradação da OTC, para uma concentração inicial de 20 mg.L <sup>-1</sup> .....	48
Tabela 12 – Condições limite de operação para o sistema de filtração.....	54
Tabela 13 - Quadro resumo das características das membranas nos diferentes casos de estudo. ....	56
Tabela 14 – Equações das curvas de calibração relativas ao antibiótico e à matéria orgânica para os três comprimentos de onda estudados.....	63
Tabela 15 – Resultados da degradação da OTC nos ensaios de fotólise.....	66



Tabela 16 - Caracterização da degradação da OTC nos ensaios sob radiação da lâmpada UV, com o contributo do TiO <sub>2</sub> e do ZnO. ....	70
Tabela 17 - Caracterização da degradação da OTC nos ensaios sob radiação solar, com o contributo do TiO <sub>2</sub> e do ZnO.....	72
Tabela 18 – Percentagem de inibição registadas antes e depois da foto-oxidação da OTC com TiO <sub>2</sub> e ZnO suspenso (E1, E2, E3, E4, E14 e E16) e sem qualquer tipo de radiação (E9 e E10). ....	75
Tabela 19 – Equações das retas, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e respetivos coeficientes de permeabilidade hidráulica.....	79
Tabela 20 – Resumo do cálculo da resistência hidrodinâmica da membrana ( <b><i>R<sub>m</sub></i></b> ).....	79
Tabela 21 – Características das membranas e respetivas pressões utilizadas nos ensaios de filtração de OTC e AH.....	80
Tabela 22 - Caracterização da retenção da OTC e do AH nos ensaios de filtração. ....	83

## **NOMENCLATURA**

**•OH** – Radical hidroxilo

**AH** – Ácido húmico

**COT** – Carbono orgânico total

**CQO** – Carência química de oxigênio

**DE** – Desreguladores endócrinos

**DI<sub>50</sub>** – Dose que causa inibição a 50% dos organismos em teste

**ETAR** – Estação de Tratamento de Águas Residuais

**FH** – Fotocatálise heterogénea

**ME** – Micropoluentes emergentes

**OTC** – Oxitetraciclina

**pH** – Concentração hidrogeniônica

**PM** – Peso molecular

**POA** – Processos de Oxidação Avançada

**POE** – Poluentes orgânicos emergentes

**ppb** – partes por bilião

**ppt** – partes por trilião

**PPcP** – Produtos de cuidado e higiene pessoais

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

**UV** – Ultravioleta

**ZnO** – Óxido de zinco

**λ** – Comprimento de onda



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Enquadramento e relevância do tema

O aumento do crescimento populacional nas últimas décadas, bem como o desenvolvimento das atividades agrícolas e industriais têm levado ao aparecimento e crescimento de novas formas de poluição do meio ambiente. Esta poluição deve-se, fundamentalmente, à produção de grandes quantidades de resíduos domésticos, agrícolas ou industriais, que na ausência de tratamento adequado potenciam os impactos dessas substâncias no meio ambiente [DURIGAN *et al.*, 2012].

Nos últimos anos, os problemas clássicos associados à presença de poluentes prioritários nos ecossistemas aquáticos têm sido ampliados com a deteção de quantidades crescentes de micropoluentes<sup>1</sup> comumente denominados de emergentes. Estes, devido à sua toxicidade e persistência no meio ambiente (coluna de água e sedimentos), constituem um novo e relevante desafio à salvaguarda da saúde pública e preservação desses ecossistemas.

Não sendo o uso de fármacos para o tratamento e prevenção de doenças uma realidade recente, constata-se que este consumo está a atingir proporções muito elevadas nas últimas décadas, levando a uma preocupação com os efeitos dos produtos farmacêuticos no ambiente [OCDE, 2013], agravada pelo surgimento de um número significativo de novas substâncias (ditas emergentes), cujos efeitos no ambiente são ainda desconhecidos, representado, desta forma, potenciais riscos para a saúde pública. Os fármacos, ou denominados ainda por compostos farmacêuticos, representam um grupo de compostos medicinais usados em seres humanos e animais e cuja função prende-se essencialmente à ação terapêutica em determinadas concentrações benéficas ao ser em questão. Estas substâncias são constantemente introduzidas no meio ambiente, no solo e em águas superficiais sob a forma de combinações complexas. A introdução destes compostos no ambiente pode ser feita, por exemplo, por excreção (via urinária ou fezes) dos seres humanos e animais, eliminação de medicamentos fora de validade em descargas de águas não tratadas, descarga de efluentes hospitalares ou de indústrias farmacêuticas [DALRYMPLE *et al.*, 2007].

---

<sup>1</sup> Micropoluentes – compostos químicos presentes no meio ambiente em baixas concentrações [ng/L - µg/L].

Alguns estudos indicam ainda que estes compostos farmacêuticos possuem uma ampla resistência espectral e propriedades inerentes bioativas, demonstrando assim que estas substâncias revelam elevado poder de poluição ambiental, tanto em ecossistemas/organismos aquáticos como terrestres [FENT *et al.*, 2006].

Geralmente é bastante difícil remover estes micropoluentes através de processos convencionais, devido à sua natureza química, pelo que se torna relevante o estudo e desenvolvimento métodos inovadores de tratamento. Por isso, nos dias de hoje, existe a necessidade de inovar e desenvolver métodos rigorosos na determinação desses compostos, bem como obter resultados satisfatórios no processo de remoção e degradação dos mesmos [BILA & DEZOTTI, 2003].

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido amplamente estudados devido ao seu potencial de se assumirem como processos (sustentáveis) complementares ou até alternativos aos processos convencionais já que permitem a rápida degradação de inúmeros poluentes orgânicos ou até mesmo a sua mineralização completa [KLAVARIOTI *et al.*, 2009; SCHRANK *et al.*, 2005; SEGNEANU *et al.*, 2013].

Nesta temática, torna-se relevante o estudo detalhado destes micropoluentes, visando conhecer as suas formas de aparecimento no ambiente, as suas consequências e métodos de tratamento existentes, de modo a desenvolver e otimizar os métodos mais eficazes e sustentáveis de eliminar essas substâncias presentes em matrizes aquosas diferenciadas.

## **1.2. Objetivos**

O presente trabalho de investigação assenta num objetivo geral que consiste no estudo, desenvolvimento e avaliação de técnicas de remoção de antibióticos, tendo-se optado pela oxitetraciclina, face ao seu uso generalizado e frequente nos tratamentos veterinários e na aquicultura. Este estudo foi estruturado em duas vertentes principais, consideradas igualmente relevantes: a avaliação da eficiência de processos de oxidação avançada na remoção do antibiótico OTC, com base na fotocatalise heterogénea utilizando nanopartículas suspensas de TiO<sub>2</sub> e de ZnO; a utilização de membranas funcionalizadas com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> incorporadas, na remoção de compostos orgânicos (o antibiótico e o ácido húmico) de soluções aquosas distintas.

O trabalho efetuado nesta dissertação permitiu efetuar um estudo comparativo relativamente aos dois compostos utilizados, quando sujeitos a diferentes tipos de radiação, concentrações e tempo de exposição. Possibilitou ainda uma avaliação do modo mais adequado de disponibilização do  $\text{TiO}_2$  no tratamento de água (suspensão ou imobilizado).

Para a concretização destes objetivos principais foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Consolidação da pesquisa bibliográfica realizada acerca dos mecanismos de fotodegradação do antibiótico em estudo (oxitetraciclina) e da ultrafiltração;
- Avaliação e comparação da eficiência de remoção de OTC por fotocatalise em diferentes condições de ensaio:
  - Solvente (água destilada e água de abastecimento);
  - Presença ou ausência de catalisador em suspensão;
  - Tipo e concentração inicial de catalisador ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ );
  - Fonte de radiação UV (solar ou lâmpada UV)
- Avaliação da toxicidade do antibiótico e dos subprodutos decorrentes dos processos de oxidação aplicados;
- Análise preliminar da permeabilidade e eficiência de remoção de antibiótico através de membranas de ultrafiltração, com ou sem  $\text{TiO}_2$  na sua constituição.

### **1.3. Organização da dissertação**

A presente dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos principais. Neste capítulo é abordado o tema tratado, onde se encontra uma pequena introdução e uma reflexão acerca da relevância do objeto em estudo. Apresentam-se ainda os objetivos gerais e específicos orientadores deste trabalho de investigação e uma explicação da estrutura escolhida para a apresentação do mesmo.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos princípios gerais acerca do estado de conhecimento desta temática, resultantes da pesquisa realizada continuamente ao longo de todo o trabalho de investigação. Nesta revisão é dada especial importância aos processos de oxidação avançada, nomeadamente aos processos de fotocatalise heterogénea em meio aquoso, assim como os principais componentes fotocatalíticos e variáveis mais relevantes do processo. Também é apresentada uma ampla revisão sobre a fotodegradação de

medicamentos, com ênfase na degradação da oxitetraciclina. Por fim é ainda exposta uma revisão acerca dos processos de separação com membranas, com foco nos processos associados à ultrafiltração.

No Capítulo 3 encontra-se a exposição da metodologia adotada no desenvolvimento dos trabalhos, nomeadamente nos ensaios laboratoriais. Este capítulo exhibe os meios necessários à realização dos ensaios laboratoriais, bem como os procedimentos e cenários de análise adotados. Assim, este capítulo inicia-se com a descrição do equipamento, materiais e reagentes utilizados, passando de seguida à explicação da metodologia usada na construção das curvas de calibração dos diferentes compostos (OTC e ácido húmico). No subcapítulo seguinte é feita a explanação dos procedimentos adotados nos ensaios de fotodegradação da OTC e variações de parâmetros estudadas quer na fotólise quer na fotocatalise e ainda a metodologia utilizada nos ensaios realizados com as membranas de ultrafiltração. Por fim, apresenta-se a metodologia usada nos ensaios de avaliação da toxicidade do antibiótico e dos subprodutos gerados durante o processo de oxidação.

O Capítulo 4 incide na apresentação e discussão dos resultados obtidos nos diversos ensaios laboratoriais realizados. Inicialmente são apresentados os resultados das curvas de calibração dos compostos utilizados e de seguida são também analisados os resultados decorrentes dos ensaios de degradação da OTC por processos de fotólise e de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  suspensos. Posteriormente são discutidos os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade e capacidade de retenção da OTC e AH pelas membranas de ultrafiltração.

Por último, o Capítulo 5 sintetiza as principais conclusões resultantes da análise dos resultados obtidos, tendo em conta os objetivos definidos inicialmente. É também neste capítulo que se identificam e sugerem trabalhos de investigação futuros considerados como relevantes para o desenvolvimento do conhecimento na temática da presente dissertação.

No final desta dissertação, além da lista de referências bibliográficas citadas no texto podem ainda ser consultados, nos anexos, alguns detalhes relativos a aspetos referidos ao longo dos vários capítulos.

## 2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

### 2.1. Generalidades

As substâncias emergentes podem ser definidas como as que têm vindo a ser detetadas no ambiente, mas que não estão incluídas em programas de monitorização de rotina a nível da UE e cujo destino, comportamento e efeitos ecotoxicológicos não são bem ainda suficientemente conhecidos. Os poluentes emergentes podem ser definidos como poluentes que atualmente não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina a nível europeu e que podem ser candidatos para futura regulamentação, de acordo com a pesquisa sobre a sua ecotoxicidade, potenciais efeitos na saúde, na perceção pública e na monitorização de dados referentes à sua ocorrência nos diversos compartimentos ambientais.

Segundo a APA (Associação Portuguesa do Ambiente), os micropoluentes orgânicos emergentes englobam não só os produtos farmacológicos (antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, hormonas, pílulas contraceptivas e esteroides, entre outros), mas também as drogas (anfetaminas, cocaína, *tetra-hidrocanabinol*, MDMA<sup>2</sup>), os produtos de higiene pessoal (fragâncias, protetores solares, antissépticos) e os aditivos industriais e de combustíveis [APA, 2013].

Na área da farmacologia, um fármaco é toda a substância química utilizada para fins medicinais, cuja ação pode compreender a alteração de uma atividade biológica ou a eliminação e impedimento da proliferação de determinados agentes patogénicos.

A aplicação de fármacos na medicina humana e veterinária, especialmente o uso excessivo de antibióticos, é extremamente alarmante visto que os organismos não absorvem na totalidade esses fármacos. Daí que uma elevada percentagem (50 a 90%) do fármaco é excretada e lançada para o ambiente sem qualquer alteração, podendo proporcionar as mais diversas consequências nos organismos terrestres e aquáticos [MULROY, 2001].

---

<sup>2</sup> MDMA – Popularmente conhecida como *ecstasy*.



Em relação à medicina humana, alguns estudos recentes revelaram que os antibióticos usados são frequentemente introduzidos no ambiente através dos efluentes hospitalares e das águas residuais urbanas [KÜMMERER, 2001]. No caso da medicina veterinária, a poluição provocada pelos medicamentos é habitualmente ainda mais problemática, pois, muitos dos fármacos utilizados são diretamente lançados para o meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento prévio [COSTA *et al.*, 2007].

A presença de poluentes orgânicos emergentes no ambiente tem sido detetada em várias matrizes, tais como águas superficiais, efluentes industriais, solos, amostras biológicas (de urina e sangue), alimentos, emissões gasosas e até mesmo em ovos de pássaros, sendo as matrizes aquosas as mais analisadas pela sua maior facilidade de operação [KOESTER *et al.*, 2005].

A comunidade científica tem vindo a focar os seus estudos mais recentes nas substâncias categorizadas como desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos e nas presentes em produtos de higiene pessoal, pois nem as mais modernas estações de tratamento de águas (ETA e ETAR) são suficientemente eficazes na eliminação/degradação desses micropoluentes. Essa incapacidade é ainda mais frequente e notória para o caso dos POE por apresentarem alta solubilidade em água e/ou as suas características não se alterarem facilmente ao longo das várias etapas de tratamento [BILA & DEZOTTI, 2003; GISELLI *et al.*, 2007].

Na **Tabela 1** apresenta-se um resumo das principais classes de poluentes orgânicos emergentes presentes no ambiente e respetivos exemplos das substâncias que os integram [adaptado de BILA & DEZOTTI., 2003; MELO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2011].

**Tabela 1** - Principais classes e exemplos de poluentes orgânicos emergentes presentes no ambiente

<b>Classe</b>	<b>Exemplos dos compostos presentes</b>
<b>Produtos farmacêuticos</b>	
Antibióticos	<i>Amoxicilina, ciproflaxina, clortetraciclina, eritromicina, levofloxacina, lincomicina, trimetoprim, tetraciclina, sulfametoxazol</i>
Analgésicos e anti-inflamatórios	<i>Acetoaminofeno, ácido acetilsalicílico, cetoprofeno, diclofenaco, fenoprofeno, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol</i>
Antidislipídemicos	<i>Atorvastatina, bezafibrato, fenofibrato, genfibrozil</i>
Antiepiléticos	<i>Carbamazepina, primidona</i>
Drogas de uso psiquiátrico	<i>Carbamazepina, diazepam, fluoxetina, paroxetina</i>
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	<i>Ácido clofibrico, ácido fenofibrico, benza-fibrato</i>
Contracetivos	<i>Etinilestradiol, estradiol, desogestrel, mestranol</i>
<b>Produtos de higiene pessoal</b>	
Fragâncias	<i>Almíscares nitrados, macrocíclicos e policíclicos</i>
Protetores solares	<i>Benzofenonas, parabenos</i>
Repelentes de insetos	<i>N, N-dietiltoluamida</i>
Antissépticos	<i>Clorofeno, triclosano</i>
<b>Desreguladores endócrinos</b>	
Retardantes de chama	<i>Difenil éteres polibromados [PBDE]</i>
Aditivos industriais	<i>Ácido etilendiaminotetra-acético [EDTA], ácido nitriloacético [NTA]</i>
Aditivos de gasolina	<i>Metil-t-butil éter [MTBE]</i>
Inibidores de corrosão	<i>Benzotriazóis, benzotiazóis</i>
Hormonas naturais	<i>17β-estradiol, progesterona, testosterona, estrona</i>
Agrotóxicos	<i>Atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno</i>
<b>Drogas</b>	
<i>Anfetaminas, cocaína, tetra-hidrocanabinol, 3,4- metilenodioximetanfetamina [MDMA]</i>	

## 2.2. Impacto ambiental dos micropoluentes

Estes compostos podem constituir um risco para a saúde humana e para o meio ambiente, interferindo no sistema reprodutivo e endócrino dos seres vivos. Podem também causar distúrbios metabólicos, neoplasias malignas e ainda indução de bactérias mais resistentes [BILA & DEZOTTI, 2003; GISELLI *et al.*, 2007].

Na década de 80, foi levantada a primeira hipótese acerca dos efeitos nefastos dos desreguladores endócrinos em aves expostas a agrotóxicos, na região dos Grandes Lagos, entre os Estados Unidos e o Canadá. Estes mesmos fenómenos foram também relatados em populações de jacarés na Flórida, embora só na década de 90 esta constatação tenha tomado proporções preocupantes para a comunidade científica [REIS *et al.*, 2006].

Nos seres humanos, os efeitos mais importantes relatados na literatura incluem o aumento da infertilidade, alterações na função reprodutiva e aumento na ocorrência de diferentes formas de cancro [CALIMAN & GAVRILESCU, 2009].

Vários cientistas, tanto internacionais como nacionais, têm dirigido a sua investigação para o estudo e desenvolvimento de métodos de deteção e degradação dos micropoluentes nos ecossistemas (terrestres e aquáticos), visando avaliar os impactos nocivos dos fármacos no ambiente. Os primeiros estudos relacionados com a descoberta de compostos farmacêuticos no ambiente, efetuados nos Estados Unidos, remontam à década de 70, incidiram em efluentes de ETAR e permitiram detetar substâncias como o ácido clofbrico, metabólitos dos antilipémicos, clofibrato e etofibrato, em concentrações na gama das ppb ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) [GARRISON *et al.*, 1976; HIGNITE *et al.*, 1977].

Em 1998, MIRANDA *et al.* investigaram a resistência microbiana de uma espécie isolada no meio aquático. Tal investigação permitiu concluir que essa mesma espécie resistiu em contacto com antibióticos como o cloranfenicol, o sulfametoxazol e a tetraciclina.

No ano de 2000, VAN DEN BOGAARD *et al.* examinaram águas contaminadas com amostras fecais na Holanda e na Suécia, tendo constatado a existência de bactérias também resistentes a antibióticos.

Ainda no ano de 2000, STUER-LAURIDSEN *et al.* efetuaram um estudo acerca do risco ambiental relacionando os vinte fármacos mais utilizados na Dinamarca.

Embora os estudos acerca da mobilidade dos antibióticos no solo sejam escassos, alguns investigadores descreveram a contaminação de águas superficiais após lixiviação de antibióticos no solo [ALDER *et al.*, 2001].

Em 2002, KOLPIN *et al.* analisaram a presença de antibióticos em amostras de águas residuais nos Estados Unidos. Como exemplos de antibióticos encontrados refere-se as tetraciclina, sulfonamidas e fluoroquinolonas.

BOXALL *et al.*, ainda em 2002, testaram a adsorção de antibióticos no solo e a capacidade dessas substâncias serem transportadas para as águas subterrâneas e superficiais.

Todos estes estudos evidenciaram a necessidade de investigação da presença deste tipo de compostos no ambiente e os efeitos resultantes da sua utilização.

A crescente preocupação com a presença dos micropoluentes nos ecossistemas levou a que também em Portugal se efetuassem, mais recentemente, estudos visando a monitorização da sua presença e dos seus efeitos.

Em 2010 foi publicado um estudo acerca do estuário do rio Douro relativo à monitorização de seis compostos farmacêuticos emergentes, nomeadamente *trimetoprim*, *propranolol*, *sulfametoxazol*, *carbamazepina*, *diazepam* e ácido fenofibríco. Esses compostos farmacêuticos foram detetados em níveis mais elevados no trecho a jusante do estuário, especialmente perto da ETAR de Sobreiras. Com base nos dados experimentais, as concentrações de cada uma dessas substâncias, individualmente, não são suscetíveis de causar efeitos agudos. No entanto, o fato de existirem misturas complexas das mesmas é motivo de preocupação no que se refere a riscos toxicológicos potencialmente relevantes. O estudo aponta a necessidade de monitorização contínua dos níveis de poluição, não só neste estuário, mas também noutros sistemas estuarinos, bem como a necessidade de estudos experimentais sobre os impactos toxicológicos nos organismos aquáticos destes compostos quando em concentrações ambientalmente relevantes [MADUREIRA *et al.*, 2010].

O Centro de Investigação Marinha e Ambiental detetou, através de sensores colocados nos rios Arade e Guadiana, a presença na água de vestígios de anti-inflamatórios, antidepressivos e analgésicos. Esta situação ocorre um pouco por todo o mundo e deve-se essencialmente, como já referido, ao facto das ETAR não disporem ainda de tecnologia suficientemente capaz de tratar estas substâncias [CIMA, 2010], mesmo as dotadas de tratamento avançado.

Numa investigação realizada pela EPAL (Empresa Portuguesa de Águas Livres), em 2013, foram encontrados fármacos (antibióticos e anti-inflamatórios) na água que abastece Lisboa, em quantidades vestigiais, que, apesar de não constituir ainda um perigo, fizeram com que essa empresa passasse a monitorizar regularmente as nove substâncias emergentes detetadas, das quais apenas cinco ocorrem com concentrações possíveis de quantificar pelos métodos de análise atualmente existentes. Este controlo periódico tem também como objetivo controlar o efeito potencial sobre a saúde da população abastecida por esse sistema.

Outros estudos recentes detetaram a presença de estrógenos naturais no rio Douro, tais como a *estrone* e o *17 $\alpha$ -etinilestradiol*, ambos em concentrações na ordem dos 100 ng.L<sup>-1</sup> [RIBEIRO *et al.*, 2009a]. Foram ainda detetados desreguladores endócrinos no rio Mondego [RIBEIRO *et al.*, 2009b], no rio Sado [RIBEIRO *et al.*, 2009c], no rio Leça [ROCHA *et al.*, 2011] e mais recentemente no rio Ave [ROCHA *et al.*, 2013].

Nos rios Leça e Ave foi ainda detetada a presença de *paracetamol* [SANTOS *et al.*, 2013] e *ibuprofeno* [PAÍGA *et al.*, 2013]. Este último composto foi também detetado nos rios Douro, Minho, Lima e Tâmega, com concentrações mais preocupantes no rio Lima devido a uma descarga de água residual sem qualquer tratamento [PAÍGA *et al.*, 2013].

A **Tabela 2** apresenta um resumo dos compostos farmacêuticos detetados em sistemas fluviais portugueses.

**Tabela 2** – Compostos farmacêuticos encontrados em sistemas fluviais portugueses

Meio hídrico	Composto Farmacêutico	Concentração (ng.L <sup>-1</sup> )	Referência Bibliográfica
Estuário do rio Douro	<i>Trimetoprim</i>	15,7	[MADUREIRA <i>et al.</i> , 2010]
	<i>Propranolol</i>	3,18	
	<i>Sulfametoxazol</i>	53,3	
	<i>Carbamazepina</i>	178	
	<i>Diazepam</i>	3,65	
	<i>Ácido fenofibrico</i>	70,3	
Rio Leça	<i>Estrona</i>	112,9	[RIBEIRO <i>et al.</i> , 2009a]
	<i>17<math>\alpha</math>-etinilestradiol</i>	101,9	
Rio Ave	<i>Ibuprofeno</i>	256	[PAÍGA <i>et al.</i> , 2013]
	<i>Paracetamol</i>	250	[SANTOS <i>et al.</i> , 2013]
Rio Lima	<i>Ibuprofeno</i>	343	[PAÍGA <i>et al.</i> , 2013]
	<i>Paracetamol</i>	170	[SANTOS <i>et al.</i> , 2013]
Rio Minho	<i>Ibuprofeno</i>	723	[PAÍGA <i>et al.</i> , 2013]
Rio Tâmega		204	
		359	

A concentração dos compostos farmacêuticos presentes no meio ambiente depende de fatores de ordem diversa, nomeadamente, a quantidade de produtos que é consumida e empregue nos mais diversos fins, a fração do composto excretada pelos seres humanos e pelos animais, os processos de degradação dos compostos no tratamento das águas residuais, as capacidades de degradação e diluição dos compostos nos meios hídricos recetores e ainda das características físico-químicas desses compostos. A concentração de fármacos pode ainda ser agravada pela irresponsabilidade humana, quando lança (abusivamente) os medicamentos não utilizados ou fora de prazo nos sistemas de drenagem de águas residuais, mesmo sabendo que já existem pontos de recolha para esse fim [LAAK *et al.*, 2010], nomeadamente, em Portugal, as próprias farmácias.

O facto de se abusar do uso de medicamentos, também nas atividades da pecuária e da aquicultura, sendo elas uma fonte de alimento do ser humano, constitui uma razão fundada de preocupação para a sociedade em geral em termos de saúde pública. Essa preocupação advém da capacidade de resistência a agentes antimicrobianos, associada ao animal, eventualmente transmissíveis ao ser humano, pelo que o uso de antibióticos em animais deve ser muito bem

controlada, desejavelmente restringida ou mesmo eliminada, como já acontece em várias aquiculturas de grande dimensão, nomeadamente em Portugal (Acuinova, em Mira). Mesmo em baixas concentrações (ppb ou ppt), a curto ou a longo prazo, os micropoluentes presentes no meio ambiente podem, face a mecanismos de bioacumulação ou de mutagénese constituir um risco acrescido e real para a saúde humana e dos seres vivos.

DIXON (2001) assegurou que a resistência a antibióticos presentes nos animais é transferida para os humanos, entre os quais as sulfonamidas e o cloranfenicol.

Em 2005, a DECO (Associação Portuguesa de Defesa do Consumidor) noticiou a descoberta da presença do antibiótico cloranfenicol em amostras de três marcas de geleia e de mel. Na mesma notícia, uma técnica alimentar da DECO afirma que este antibiótico não induz uma intoxicação alimentar aguda, mas tem efeito sensível a longo prazo. No entanto, isto não se tratou de caso único pois, em 2003, o mesmo antibiótico já tinha sido detetado em amostras de mel vendido também em Portugal.

A deteção destes micropoluentes em águas para consumo humano (como já referido para a EPAL) confirma que na maioria das ETA o tratamento existente não é suficientemente eficaz na remoção destes micropoluentes [BENOTTI *et al.*, 2009].

Diversos estudos têm ainda investigado o potencial de uma gama de medicamentos veterinários serem absorvidos do solo pelas plantas. Alguns antibióticos chegam mesmo a ser absorvidos por vegetais, como raízes de cenoura (tubérculo), folhas de alface [BOXALL *et al.*, 2006] e milho [KUMAR *et al.*, 2005; GROTE *et al.*, 2007].

Esta temática tem suscitado o interesse dos investigadores na avaliação do risco desta exposição na saúde humana, considerando que os micropoluentes entram na cadeia alimentar pelos vegetais e que culminam no ser humano [KÜMMERER, 2009].

Numa atitude preventiva, a União Europeia recomendou, em 2012, a revisão das Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE, relativas às substâncias prioritárias no domínio da política da água. A União Europeia recomendara a inclusão, nessas normas regulatórias, de novos poluentes, tais como os compostos farmacêuticos [Comissão Europeia, 2012]. Neste âmbito, surgiu o projeto “LIFE08 – *Integrated Approach to Energy and Climate Changes: Changing the Paradigm of Wastewater Treatment Management*”, onde se pretendia avaliar e compreender os níveis de POE descarregados pelas ETAR no ambiente aquático.

Tendo em conta o objetivo geral desta dissertação, relativo à avaliação de técnicas de remoção do antibiótico oxitetraciclina, elaborou-se uma síntese (**Tabela 3**) de estudos nos quais se detetou a presença, em concentrações variadas, do antibiótico oxitetraciclina em meio aquático, quer em águas superficiais naturais (interiores e costeiras), quer em águas residuais.

**Tabela 3** – Estudos sobre a ocorrência do antibiótico oxitetraciclina no meio ambiente

Matriz	Meio hídrico	Local	Concentração (ng.L <sup>-1</sup> )	Referência Bibliográfica
Água superficial	Água de rio	Rio Po e Lambro (Itália)	0,2 – 19	[CALAMARI <i>et al.</i> , 2003]
		Rio Arc (França)	320 – 650	[FEITOSA-FELIZZOLA & CHIRON, 2009]
		Rio Sindian, Dahan, Gaoping (Taiwan)	5 – 80	[LIN <i>et al.</i> , 2009]
		Queensland (Austrália)	100	[WATKINSON <i>et al.</i> , 2009]
Água do mar	-	Porto de Victoria (Hong Kong)	16 – 44	[MINH <i>et al.</i> , 2009]
Água residual	Efluente hospitalar	Taiwan	14	[LIN <i>et al.</i> , 2009]
	Efluente à entrada de ETAR	Queensland (Austrália)	350	[WATKINSON <i>et al.</i> , 2009]
		China	41	[CHANG <i>et al.</i> , 2010]
	Efluente à saída de ETAR	Hong Kong	5 - 840	[MINH <i>et al.</i> , 2009]
		Queensland (Austrália)	70	[WATKINSON <i>et al.</i> , 2009]
	Efluente de empresa farmacêutica	Taiwan	7440	[LIN <i>et al.</i> , 2009]

Os estudos apresentados na **Tabela 3** são relativamente recentes, pelo que se pode afirmar que esta é uma problemática atual e que deve ser investigada. Sendo assim, deverá ser analisada a presença desta substância nas mais diversas matrizes, tendo em conta as concentrações em que são encontradas. Deverão ainda ser desenvolvidas técnicas de remoção deste tipo de compostos prejudiciais ao meio ambiente e aos seres vivos.



## 2.3. Processos de remoção de micropoluentes

### 2.3.1. Tratamento convencional

As operações e processos de tratamento convencionais de águas residuais urbanas podem ser, geralmente, divididos em três grandes grupos: físicos, químicos e biológicos. Nas operações físicas é possível destacar-se o uso comum da sedimentação, da flutuação e a filtração convencional. No que concerne aos processos químicos salienta-se a utilização da coagulação, da floculação, da adsorção e ainda da oxidação. Por fim, no que respeita a processos e sistemas biológicos podem citar-se as lamas ativadas, as lagoas de estabilização e ainda os leitos percoladores.

No grupo dos três tipos de tratamento, o tratamento biológico é a técnica mais utilizada devido, essencialmente, ao baixo custo, à possibilidade de tratar grandes volumes e ainda à sua versatilidade na degradação de um grande número de poluentes orgânicos. Nos tratamentos biológicos, a matéria orgânica é convertida em compostos inorgânicos inócuos pelas bactérias. Os processos biológicos podem ser aeróbios ou anaeróbios, consoante exista presença ou ausência de oxigénio, respetivamente. Sendo este tipo de processos muito sensível a variações nas condições ambientais e do afluente, principalmente na presença de materiais tóxicos ou não degradáveis [HIDAKA *et al.*, 1989]. Como outras desvantagens têm-se ainda a grande quantidade de biomassa gerada, a pequena faixa de operação relativamente ao pH e à temperatura e ainda o longo período de tempo necessário à boa execução do processo.

A ação dos processos químicos consiste, essencialmente, na oxidação dos compostos contaminantes através da utilização de oxidantes fortes. Analogamente, os processos químicos estão também no topo das escolhas embora estudos já tenham demonstrado que estes processos, em determinadas condições, podem produzir substâncias recalcitrantes e por vezes mais tóxicas que o composto inicial. Como exemplo temos o uso de cloro como oxidante, que pode promover a formação de trihalometanos (THM) [MELO *et al.*, 2009].

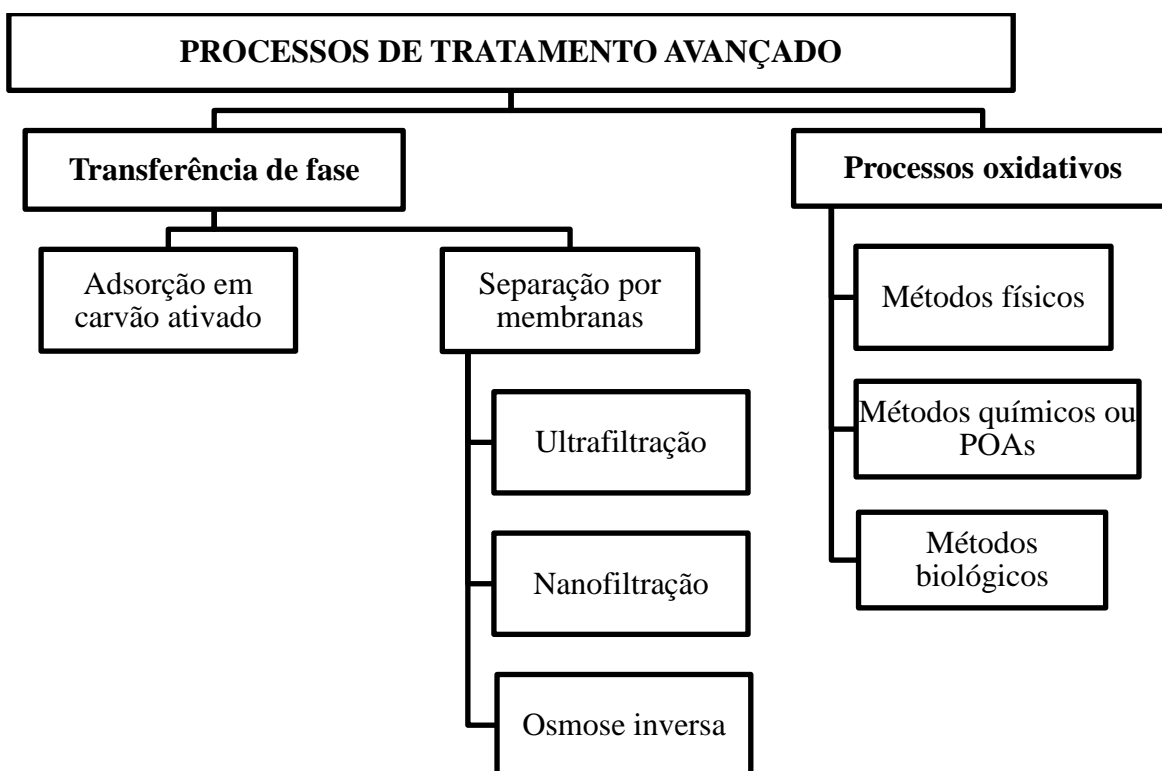
Ainda que a oferta de processos de tratamento seja vasta, denota-se, através de vários estudos que a degradação destes compostos não é suficientemente eficiente e não apresenta os resultados desejados. Na verdade, a qualidade dos efluentes tratados pode não atingir o nível pretendido, por ineficácia dos processos convencionais utilizados [KLAVARIOTI *et al.*,

2009]. Daí a necessidade de desenvolver e testar novos métodos de tratamento, que se mostrem eficientes e sustentáveis na remoção destes compostos.

Neste sentido, os processos de oxidação avançada (POA) podem ser uma alternativa promissora na remoção de constituintes orgânicos recalcitrantes, visto apresentarem alta eficiência e versatilidade para eliminação de compostos orgânicos não biodegradáveis [SEGNEANU *et al.*, 2013].

### 2.3.2. Tratamento avançado

Para a remoção de micropoluentes orgânicos, o tratamento avançado de águas pode efetuar-se de duas formas distintas: por transferência de fase, que inclui a utilização de membranas, e/ou por processos oxidativos [TEIXEIRA & JARDIM, 2004]. A **Figura 1** apresenta algumas dessas alternativas de processos de tratamento [SOARES, 2011].



**Figura 1** – Classificação dos processos de tratamento avançado

### 2.3.2.1. Processos de oxidação avançada

A fim de minimizar a contaminação do meio ambiente e ainda de melhorar as baixas eficiências obtidas nos tratamentos convencionais, torna-se muito importante o desenvolvimento de processos que reduzam a toxicidade das águas que chegam ao meio ambiente.

Nesse sentido, os Processos de Oxidação Avançada (POA) têm despertado um interesse crescente da comunidade científica, constituindo-se assim como uma alternativa eficaz, viável e sustentável aos métodos convencionais.

Os processos oxidativos avançados tiveram a sua origem em 1886 por De Meritens que começou a utilizar ozono como desinfetante. Mas apenas em 1973, durante uma Conferência Internacional de ozono para tratamento de água e efluentes foi utilizado o termo “Tecnologias de Oxidação Avançada” e a partir deste evento esta tecnologia começou a ser um dos pontos de interesse na investigação científica no tratamento de águas [TEIXEIRA & JARDIM, 2004].

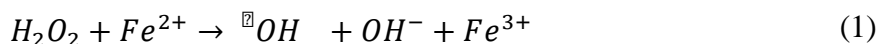
Estes processos são baseados, essencialmente, na formação de compostos altamente reativos e oxidantes, como os radicais hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), o ozono ( $\text{O}_3$ ), o superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) ou o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que oxidam rapidamente uma vasta gama de poluentes orgânicos [DANESHVAR *et al.*, 2004], formando água, dióxido de carbono e outros compostos inorgânicos mais simples [SCHRANK *et al.*, 2005].

Geralmente, o potencial do  $\bullet\text{OH}$  é muito superior ao dos oxidantes convencionais (**Tabela 4** [SCHRANK *et al.*, 2005]) tornando-o muito reativo na oxidação de uma grande variedade de compostos farmacêuticos.

**Tabela 4** - Potenciais de redução de alguns oxidantes

Oxidante	Potencial de redução
Radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ )	2,73
Ozono ( $\text{O}_3$ )	2,08
Peróxido de Hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Oxigénio ( $\text{O}_2$ )	1,23

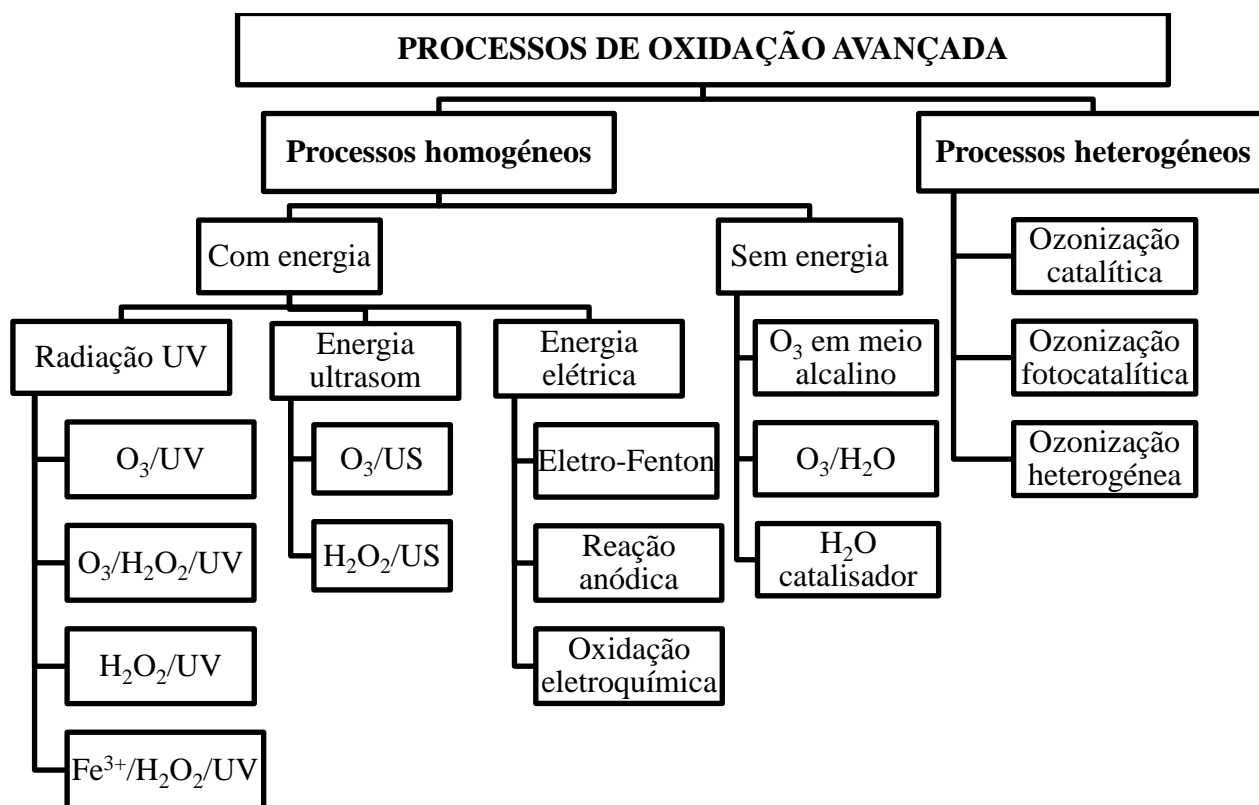
O  $\bullet\text{OH}$  apresenta-se como o mais reativo destes oxidantes e é obtido através de um reagente Fenton (e.g., ião  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ), (**Equação 1**) ou por radiação ionizante (raios X e raios gama) sobre o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



Os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem também ser formados a partir do  $\text{O}_3$ , sendo que a eficiência dos processos onde intervêm pode ser aumentada através da combinação com catalisadores, radiação ultravioleta ou visível.

Os processos de oxidação avançada incluem sistemas de fotocatalise, tais como a combinação de um semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , entre outros) e a radiação UV [DANESHVAR *et al.*, 2004], ou a adição de oxidantes como o ozono ( $\text{O}_3$ ), o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e os radicais hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ). Os catalisadores utilizados para a formação dos radicais hidroxilo podem ser ou não sólidos. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogéneos, enquanto os que utilizam catalisadores não sólidos são chamados de homogéneos [POYATOS *et al.*, 2010].

Na **Figura 2** [POYATOS *et al.*, 2010] apresenta-se uma classificação dos processos de oxidação avançada, tendo em consideração que, por exemplo, os processos homogéneos são classificados de acordo com a utilização ou não de energia. Nos casos em que esta é aplicada, faz-se ainda a distinção com base no tipo de energia usada.



**Figura 2** – Classificação dos processos de oxidação avançada

De acordo com KLAVARIOTI *et al.* (2009) os processos de oxidação avançada mais utilizados na eliminação de compostos farmacêuticos são os processos baseados na fotocatalise heterogênea, ozonização, reações Fenton ou Foto-Fenton.

Segundo HUANG *et al.* (1993), os POA oferecem uma vasta gama de vantagens, tais como:

- Degradam totalmente o poluente, não o transferindo apenas de fase;
- Apresentam bons resultados na degradação de compostos refratários, transformando-os em compostos biodegradáveis;
- Habitualmente, os efluentes tratados não necessitam de pós-tratamento;
- Além de mineralizarem eficientemente o poluente, o oxidante não forma subprodutos quando corretamente doseado;
- Genericamente os POA melhoram as qualidades organolépticas da água tratada com menor consumo de energia.
- Os POA permitem maior velocidade de degradação de produtos refratários, quando o tratamento biológico é inviável ou não pode ser utilizado.

Como desvantagem, os processos de oxidação avançada apresentam um maior custo de implantação e operação. Porém, continuam em vantagem perante os métodos convencionais pois possuem características como a capacidade efetiva na degradação e eliminação dos micropoluentes orgânicos [SOARES, 2011].

A aplicação de Processos de Oxidação Avançada tem revelado bons resultados em termos de eficiência de remoção de diversos compostos farmacêuticos. Contudo, levantam-se algumas dúvidas sobre a sua sustentabilidade face aos custos envolvidos (e.g., energia elétrica, reagentes oxidantes) e sobre a possível produção de subprodutos indesejados e/ou tóxicos, caso o composto oxidante não seja adicionado corretamente [SCHRANK *et al.*, 2005].

É também importante referir que os POA podem ser utilizados como um tratamento complementar, combinado com um tratamento biológico, devido à sua eficiência na degradação de micropoluentes orgânicos [MORAES *et al.*, 2007].

No âmbito da remoção do antibiótico oxitetraciclina, estudos indicam que através da utilização de processos de oxidação avançada, é possível atingir-se uma remoção total do mesmo em determinadas condições [PEREIRA *et al.*, 2013].

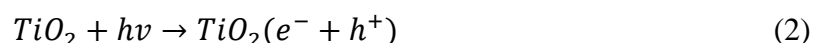
Tendo em conta estes resultados, o objetivo desta dissertação e a metodologia associada à degradação de fármacos por processos de oxidação avançada, optou-se apenas por descrever de seguida, com maior detalhe, o processo da fotocatalise heterogénea.

O termo fotocatalise pode ser definido como o aumento da velocidade de uma foto-reação pela presença de um catalisador, sem que este sofra alterações.

A fotocatalise usando  $\text{TiO}_2$  como semicondutor é a mais utilizada devido essencialmente à possibilidade de ser efetuada em condições naturais, ao seu baixo custo, disponibilidade comercial (em várias formas cristalinas), à suposta não toxicidade das suas partículas e à sua estabilidade fotoquímica [KLAVARIOTI *et al.*, 2009].

Os semicondutores possuem duas regiões energéticas, uma de baixa energia designada por banda de valência (BV) e outra de alta energia chamada de banda de condução (BC). Na banda de valência não existem elétrons livres, no entanto, na banda de condução os elétrons são livres de se moverem, produzindo condutividade elétrica. Entre as duas regiões referidas existe ainda a zona de “*band-gap*”, onde os elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), apresentando assim condutividade elétrica. A energia de “*band-gap*” representa a energia mínima necessária para excitar um elétron e promove-lo da banda de menor energia para a região de energia superior [TEIXEIRA & JARDIM, 2004].

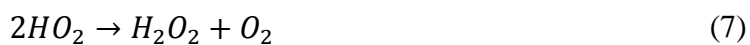
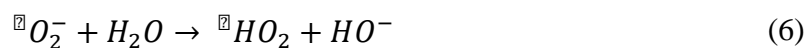
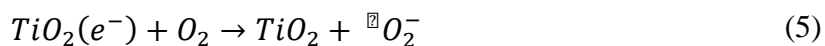
O par elétron/lacuna forma-se quando uma solução aquosa com um semicondutor fotocatalítico (e.g.,  $TiO_2$ ) é excitada por radiação ultravioleta (**Equação 2**). Este par possui potencial de oxidação suficiente para produzir radicais hidroxilo e oxidar a maioria dos poluentes presentes nos efluentes [MACEDO, 2009].



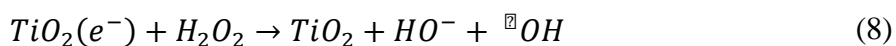
Os radicais hidroxilo são formados a partir da oxidação de moléculas de água ou de iões hidróxido adsorvidos na superfície do semicondutor (**Equações 3 e 4**) [MELO *et al.*, 2009].



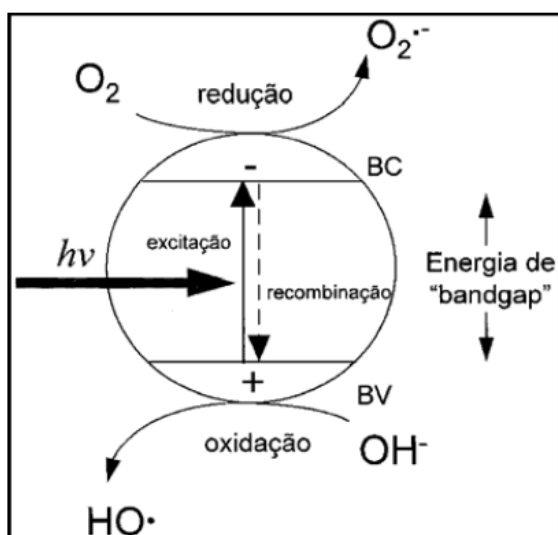
O oxigénio dissolvido funciona como recetor de elétrons na banda de condução, gerando radicais superóxido ( $\cdot O_2^-$ ) que, posteriormente geram peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ), (**Equações 5, 6 e 7**):



O peróxido de hidrogénio atua também como recetor de eletrões e apresenta-se muito vantajoso, pois torna o processo mais eficiente pela geração de radicais hidroxilo adicionais (**Equação 8**).



A **Figura 3** [adaptada de NOGUEIRA *et al.*, 1998] representa um esquema concetual do mecanismo de fotocatalise heterogénea utilizando  $TiO_2$ , no qual se verifica uma série de reações de oxidação e redução que se desenrolam à superfície.



**Figura 3** – Esquema concetual do mecanismo da fotocatalise heterogénea com  $TiO_2$



A eficiência da fotocatalise heterogénea varia em função da concentração do catalisador e do contaminante, bem como do comprimento de onda, intensidade de radiação e pH. No entanto, para promover o aumento da eficiência de fotodegradação, a dosagem de  $\text{TiO}_2$  não pode ser aumentada indefinidamente, pois o excesso de partículas de  $\text{TiO}_2$  induz uma elevada turvação, diminuindo a absorção de fotões de luz. Pode ainda aumentar a recombinação do par eletrão/lacuna, diminuindo a velocidade de degradação do contaminante [CHEN *et al.*, 2007]. A eficiência da FH pode ainda ser aumentada através modificação da superfície do catalisador ou pela adição de aditivos [CHU *et al.*, 2007].

Além do  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{ZnO}$  também foi empregue como fotocatalisador no tratamento de água. No contexto da remoção de compostos farmacêuticos, vários autores comparam a atividade catalítica de  $\text{ZnO}$  e de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) na degradação de sulfametazina e cloranfenicol, respetivamente, tendo constatado que o  $\text{ZnO}$  foi ligeiramente mais eficaz do que o  $\text{TiO}_2$ , pelo que poderá ser um catalisador alternativo ao  $\text{TiO}_2$  com aplicação crescente [CHATZITAKIS *et al.*, 2008; KLAVARIOTI *et al.*, 2009].

No entanto, outros estudos referem o contrário (que o  $\text{TiO}_2$  é mais eficiente que o  $\text{ZnO}$ ) por aquele catalisador realizar mais rapidamente a transferência de eletrões para o oxigénio molecular [DANESHVAR *et al.*, 2004].

Embora a maioria dos trabalhos experimentais realizados utilizem o  $\text{TiO}_2$  suspenso, por assim fornecer maior área de contacto com a matéria presente na solução, neste trabalho de investigação, foi dada preferência à utilização do catalisador imobilizado para assim evitar a necessidade de instalação dum processo de separação no final do tratamento das águas.

A **Tabela 5** sintetiza as principais contribuições científicas no âmbito da aplicação da fotocatalise heterogénea na degradação de corantes, compostos farmacêuticos e ácidos, em que foram utilizados dois fotocatalisadores distintos, o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$ .

**Tabela 5** – Síntese dos contributos científicos mais recentes no âmbito da aplicação da fotocatalise heterogénea

Referência	Tema abordado	Principais conclusões
[LIZAMA <i>et al.</i> , 2002] Chile	Avaliação da fotodegradação otimizada de Azul Reativo 19 (RB-19), um corante têxtil, em suspensões aquosas contendo ZnO e TiO <sub>2</sub> como catalisadores.	Concluiu-se que o ZnO é um catalisador mais eficiente do que o TiO <sub>2</sub> na remoção do RB-19.
[SAKTHIVEL <i>et al.</i> , 2003] Alemanha	Análise da degradação fotocatalítica do corante azo: Comparação da eficiência fotocatalítica de ZnO e TiO <sub>2</sub> .	A comparação da atividade fotocatalítica de diferentes semicondutores indicou que o ZnO é o fotocatalisador mais ativo na degradação do ácido castanho 14 quando utilizada luz solar.
[DANESHVAR <i>et al.</i> , 2004] Irão	Investigação detalhada da degradação fotocatalítica do ácido vermelho 14 (AR14).	Este estudo permitiu indicar que o processo UV/ZnO pode ser utilizado de forma eficiente na degradação de AR14.
[HARIHARAN, 2006] Índia	Investigação da fotodegradação de contaminantes orgânicos utilizando as características de emissão de fluorescência de nanopartículas de ZnO em soluções aquosas.	Concluiu-se que as nanopartículas de ZnO se apresentam como um melhor catalisador em relação à massa comum de ZnO e ao TiO <sub>2</sub> comercializado, para a degradação dos contaminantes adicionados.
[PALOMINOS <i>et al.</i> , 2009] Chile	Avaliação da oxidação fotocatalítica do antibiótico tetraciclina (TC) em suspensão aquosa contendo TiO <sub>2</sub> e ZnO sob luz solar artificial.	A atividade catalítica dos dois catalisadores indica que o ZnO apresenta uma taxa de oxidação ligeiramente mais elevada do que o TiO <sub>2</sub> , ambos em condições otimizadas.
[CRUZ <i>et al.</i> , 2010] Brasil	Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprim e diclofenac em solução aquosa.	Concluiu-se que a FH permite uma eficiente degradação dos fármacos em solução aquosa, reduzindo a sua concentração a níveis não detectáveis por cromatografia.

Referência	Tema abordado	Principais conclusões
[SHAFAEI <i>et al.</i> , 2010] Irão	Investigação da degradação fotocatalítica de ácido tereftálico (TPA), utilizando TiO <sub>2</sub> e nanopartículas de ZnO.	Os resultados mostraram também que tanto o TiO <sub>2</sub> como o ZnO podem ser utilizados como fotocatalisadores eficazes na eliminação de TPA. No entanto, em condições otimizadas, o ZnO revelou-se um fotocatalisador mais eficaz que o TiO <sub>2</sub> .
[ELMOLLA <i>et al.</i> , 2010] Malásia	Este estudo testou o efeito de condições de funcionamento do processo fotocatalítico com UV/ZnO na degradação de amoxicilina, ampicilina e cloxacilina em solução aquosa.	Os resultados permitiram concluir que o pH e o tempo de radiação têm grande efeito na degradação dos três compostos. O aumento da libertação de carbono orgânico foi observado com o aumento do tempo de iluminação, de concentração de ZnO e de pH.
[FRANÇA 2011] Brasil	Avaliação da oxidação e mineralização do paracetamol, através de processos oxidativos avançados, fotocatalise heterogénea. Foi estudada a ação de dois fotocatalisadores: TiO <sub>2</sub> e um composto baseado na associação entre o TiO <sub>2</sub> e o corante ftalocianina de zinco.	Na ausência de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ambos os fotocatalisadores apresentaram atividade fotocatalítica semelhante. Com a adição do mesmo observou-se que a mineralização do paracetamol aumentou significativamente, para ambos os fotocatalisadores. Concluiu-se também que a degradação do paracetamol é mais eficiente em pH natural (6,90). Nestas condições em escala de laboratório, os melhores resultados alcançados foram do TiO <sub>2</sub> .
[SOARES 2011] Alemanha	Avaliação da capacidade de degradação de micropoluentes orgânicos através de tratamentos com radiação UV e UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , de efluente municipal.	De todos os tratamentos utilizados no processo experimental, o que apresentou a melhor resposta na degradação da maioria dos micropoluentes foi o tratamento com UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .

Referência	Tema abordado	Principais conclusões
[HAN <i>et al.</i> , 2012] Nova Zelândia	Estudo comparativo acerca da eficiência da degradação fotocatalítica de estrogénio em solução aquosa com ZnO e com TiO <sub>2</sub> sob UV artificial e radiação solar.	A fotocatalise com ZnO é altamente eficiente para degradar níveis elevados de estrogénio na água sob UV artificial ou radiação solar. Apesar da sua área superficial específica menor, o ZnO está apto para maiores taxas de degradação fotocatalítica de estrogénio na água do que o TiO <sub>2</sub> sob radiação UVA artificial.
[MA <i>et al.</i> , 2013] U.S.A.	Revisão exaustiva da literatura acerca da toxicidade de nanopartículas de ZnO para os recetores ecológicos como algas, bactérias, animais aquáticos e terrestres, entre outros.	Identificação de efeitos tóxicos das nanopartículas de ZnO em diversas espécies, para concentrações baixas, menos do que 1 mg.L <sup>-1</sup> , sugerindo que se se atingir este nível em ambientes naturais, podem causar risco significativo para as espécies.
[ABREU <i>et al.</i> , 2013] Brasil	Análise do desempenho do processo oxidativo fotocatalítico (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ZnO) no tratamento e esterilização de efluentes de lacticínio.	O POA, utilizando fotólise UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e ZnO, demonstrou ser eficaz na remoção de CQO apresentando eficiência de cerca de 80%. Nos coliformes totais e fecais, a eficiência foi de 100%.
[HAROUNE <i>et al.</i> , 2014] Canadá	Degradação fotocatalítica de carbamazepina (CBZ) e três derivados usando TiO <sub>2</sub> e ZnO: Efeito do pH, força iónica e matéria orgânica natural.	Os resultados evidenciaram que os catalisadores TiO <sub>2</sub> e ZnO apresentam diferente eficiência aquando da remoção de CBZ ou dos seus três derivados.
[CHOI <i>et al.</i> , 2014] República da Coreia	Avaliação do tratamento fotocatalítico heterogéneo de micropoluentes farmacêuticos, em relação aos efeitos da matriz de águas residuais de efluentes e modificações de catalisadores.	O estudo refere que modificações na superfície do TiO <sub>2</sub> (através de compostos como a platina) aceleraram a degradação de todos os fármacos testados até um determinado grau, devido ao aumento de afinidade da superfície aos fármacos.

No que respeita aos estudos apresentados na **Tabela 5** é possível concluir que existe um défice de estudos acerca da oxitetraciclina e que a maioria dos estudos aponta o ZnO como uma alternativa ao TiO<sub>2</sub>, embora seja essencial o estudo dos dois catalisadores na análise da degradação de uma nova substância.

### **2.3.2.2. Processos de separação por membranas**

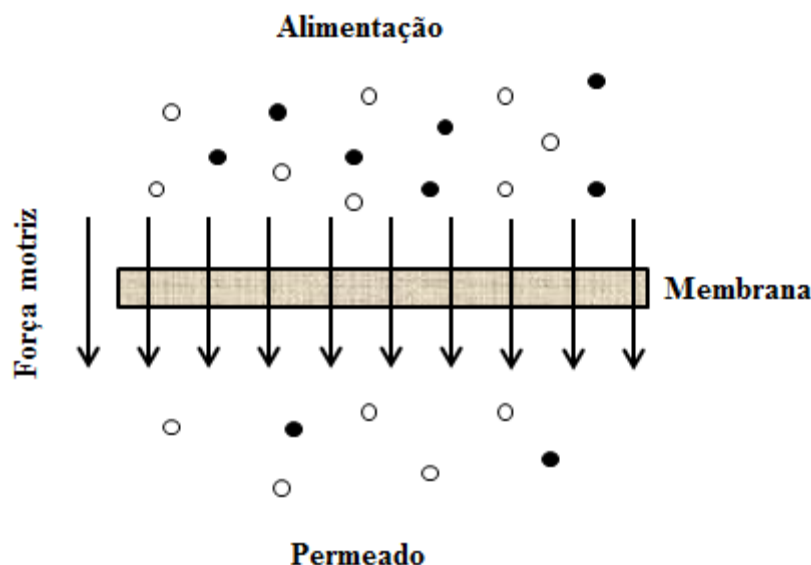
Os processos de separação por membranas têm-se destacado como alternativas bastante promissoras relativamente aos processos de separação clássicos, no tratamento de água, visto que estes apresentam uma ampla gama de vantagens, por exemplo, no que se refere ao consumo de energia, especificidade e facilidades de adaptação a uma escala superior [HABERT, 2006].

Estes processos têm sido aplicados nos mais diversos sectores da indústria química, alimentar e farmacêutica, biotecnologia, medicina e tratamento de águas industriais e de abastecimento. Na área da biotecnologia existem ainda alguns problemas na recuperação de proteínas, antibióticos, vitaminas, aminoácidos, entre outros, devido essencialmente às concentrações habitualmente muito baixas desses compostos.

De um modo simplificado, uma membrana é definida como uma interface ou barreira semipermeável que separa duas fases e que reduz seletivamente a deslocação de partículas ou espécies químicas entre essas duas fases [NOBLE, 1993].

As operações de separação por membranas no tratamento de águas englobam a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Todas estas operações utilizam a pressão hidráulica como força motriz na separação dos poluentes e contaminantes da água [STRATHMANN, 1981; MIERZWA, 2008].

A **Figura 4** mostra, simplificada, como se processa o mecanismo de separação por membranas, que consiste basicamente na passagem de uma solução inicial (alimentação) por uma membrana que irá reter parte dos compostos presentes na solução inicial (concentrado) e deixar passar uma outra parte menos contaminada (permeado) [PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS].



**Figura 4** – Representação esquemática do mecanismo de separação por membranas

A eficiência ou desempenho de uma membrana é determinada tendo em conta dois parâmetros: *permeabilidade* e *seletividade*. A permeabilidade está relacionada com a capacidade de transporte de um dado composto através da membrana e é definida como a quantidade de fluxo permeado que atravessa uma determinada área da membrana num dado período de tempo, sob determinadas condições de pressão e temperatura. A seletividade pode ser medida tendo em conta a capacidade de rejeição da membrana, num determinado composto, nas mesmas condições de operação. Na prática, a seletividade não é absoluta pois depende de fatores diversos próprios das membranas e dos compostos que variam em função da filtração que se realiza [HABERT, 2006].

A capacidade seletiva de uma membrana, para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, é expressa pelo *Coeficiente de Rejeição* ( $R$ ), definido pela relação entre a concentração do soluto na alimentação ( $C_0$ ) e a sua concentração no permeado ( $C_P$ ) (**Equação 9**).

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_0} \quad (9)$$

O fluxo ou velocidade de permeação (**Equação 10**) pode ser definido como:

$$Fluxo = \frac{Força\ motriz}{Viscosidade \times Resistência\ total} \quad (10)$$

Nos casos em que os processos são conduzidos através de um gradiente de pressão, e não de potencial elétrico, a **Equação 10** assume a forma da **Equação 11**.

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \times R_{tot}} \quad (11)$$

Onde:

$J$  – Fluxo volumétrico ( $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ );

$R_{tot}$  – Resistência total da membrana ( $m^{-1}$ );

$\Delta P$  – Diferença de pressão (montante/jusante) na membrana (Pa);

$\eta$  – Viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s).

A resistência total ( $R_{tot}$ ) pode ser definida como a soma das várias resistências.

$$R_{tot} = R_m + R_a + R_p + R_g + R_P \quad (12)$$

Onde:

$R_m$  – Resistência intrínseca da membrana;

$R_a$  – Resistência causada pela adsorção;

$R_p$  – Resistência causada pelo entupimento dos poros;

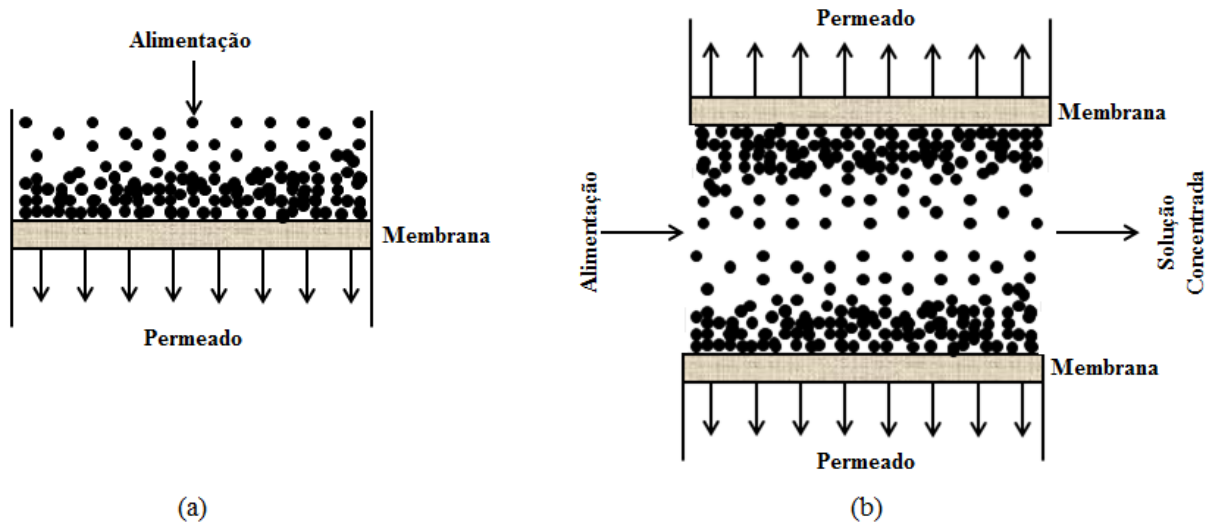
$R_g$  – Resistência da camada gel;

$R_P$  – Resistência devido à polarização da concentração.

A **Equação 11** traduz o designado “Modelo das Resistências em Série”, em que o fluxo é inversamente proporcional ao somatório de várias resistências próprias das membranas e que contribuem de forma diferente na resistência total da membrana. Na passagem de água destilada pela membrana, a resistência total é apenas igual à resistência da membrana, pelo que a **Equação 10** pode ser reescrita como:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \times R_m} \quad (13)$$

Quando a força motriz da separação é um gradiente de pressão, os processos de separação por membranas envolvendo duas fases líquidas podem ser efetuados usando duas configurações distintas, a filtração longitudinal ou a filtração tangencial. Na primeira o fluxo da solução de alimentação é perpendicular à membrana e paralela ao fluxo do permeado (**Figura 5 (a)**), enquanto na segunda o fluxo da solução de alimentação é paralelo à membrana e perpendicular ao fluxo do permeado (**Figura 5 (b)**) [HABERT, 2006].

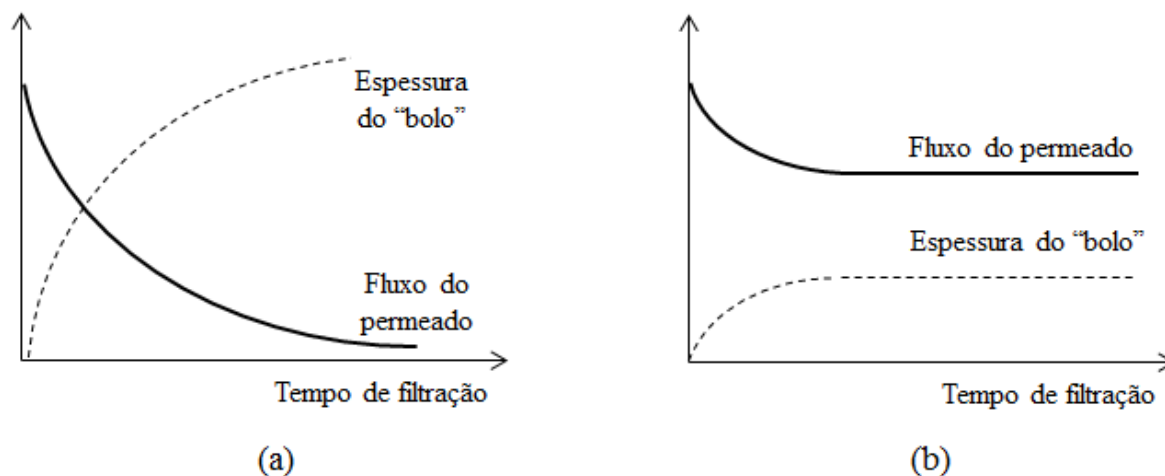


**Figura 5** – Comparação esquemática entre o processo de filtração longitudinal (a) e o processo de filtração tangencial (b)



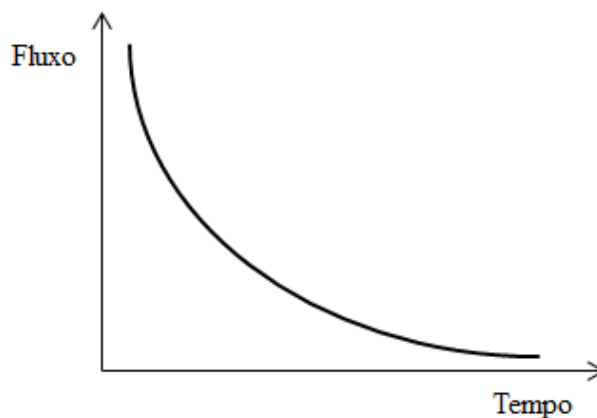
Na filtração longitudinal, as partículas retidas formam uma camada, chamada “bolo”, na superfície da membrana que vai aumentando com o tempo de filtração, incrementando a resistência à filtração e diminuindo acentuadamente o fluxo do permeado (**Figura 6 (a)**). Devido a esta retenção de partículas, a filtração longitudinal deve ser parada periodicamente para que a camada formada seja removida ou para efetuar a substituição da membrana [MIERZWA, 2008].

Na filtração tangencial, a espessura do “bolo” não aumenta indefinidamente devido às tensões de corte provocadas pelo próprio fluxo tangencial que arrasta parte das partículas para a saída do filtro, permanecendo a camada depositada relativamente inferior à criada na filtração longitudinal (**Figura 6 (b)**). Quando o “bolo” atinge uma espessura estacionária, o fluxo do permeado tende também a assumir esse estado estacionário [MIERZWA, 2008].



**Figura 6** – Perfis de fluxo de permeado e espessura da camada depositada (“bolo”) para a filtração longitudinal (a) e filtração tangencial (b)

Embora este processo se efetue da mesma forma, ao longo do tempo de filtração o fluxo do permeado sofre um decaimento (**Figura 7**). Este declínio deve-se essencialmente a um conjunto de fenómenos que favorecem a colmatação dos poros da membrana, designada usualmente pelo anglicismo *fouling* [PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS].



**Figura 7** – Declínio do fluxo de permeado

Outro fenômeno de enorme importância no âmbito da utilização de membranas é designado por polarização da concentração. Este fenômeno é de enorme importância quando se trata de retenção de hidrocolóides, macromoléculas e outros solutos de elevado peso molecular. Consiste na formação de uma camada concentrada na interface da membrana que proporciona uma resistência adicional à transferência de massa. Isto acontece devido ao facto da membrana ser seletiva, ou seja, possibilita apenas a passagem de alguns solutos, havendo assim uma acumulação dos solutos que são rejeitados pela membrana.

Existem ainda outros parâmetros que contribuem para o aparecimento de resistências adicionais, tais como o pH da solução, o tamanho e morfologia da própria membrana e ainda as interações entre o soluto e a membrana. Estas condições afetam a resistência da membrana pois auxiliam a formação da camada gel, o entupimento dos poros e a adsorção de solutos na superfície da membrana.

No entanto, existem formas de minimizar a formação da zona de polarização, da camada gel e ainda o *fouling*. Os fenômenos da formação da zona de polarização e da camada gel podem ser reduzidos pelo aumento da turbulência conseguido através do aumento da velocidade de escoamento tangencial. Com esta ação de mistura na vizinhança da membrana é possível arrastar os solutos acumulados na mesma, maioritariamente adsorvidos, reduzindo assim a espessura da camada gel que permitirá um aumento na velocidade de permeação. A utilização de gradientes de pressão mais baixos ou ainda a intervenção na composição química da membrana, com o intuito de modificar as interações entre o soluto e a superfície da

membrana, apresentam-se como ações eficientes no controlo do entupimento da membrana [HABERT, 2006].

Os materiais mais utilizados no fabrico de membranas orgânicas são: a poliamida, o acetato de celulose ou triacetato de celulose, o polipropileno, a polissulfona, entre outros. No fabrico das membranas deve ser tido em conta o grau de hidrofiliicidade ou de hidrofobicidade dos materiais, pois, quanto maior for o grau de hidrofiliicidade de uma membrana mais elevados serão os fluxos de permeado [VAN DEN BERG, 1990].

De um modo geral, cada uma das categorias de membranas referidas anteriormente distingue-se das outras no diâmetro do poro e no tipo e intensidade da força motriz.

As principais características dos processos de separação por membranas utilizando a pressão como força motriz podem ser observadas, esquematicamente, na **Tabela 6** [MIERZWA, 2008; HABERT, 2006]. Pela observação da **Tabela 6** é possível afirmar que os processos de nanofiltração e osmose inversa são os mais eficientes na remoção de contaminantes, no entanto, possuem como desvantagem o facto de se apresentarem como os que consomem mais energia, devido à pressão de operação.

**Tabela 6** - Principais características dos processos de separação por membranas

<b>Processo</b>	<b>Força motriz</b>	<b>Mecanismo de ação</b>	<b>Material retido</b>	<b>Aplicações</b>
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão 0,1 – 1 bar	Exclusão	Material em suspensão 0,1 - 10 µm	Esterilização bacteriana; concentração de células
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão 0,5 – 5 bar	Exclusão	Colóides, macromoléculas PM > 5000	Fracionamento e concentração de proteínas; Recuperação de pigmentos;
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão 1,5 – 40 bar	Exclusão/ Difusão	Moléculas com 500 < PM < 2000	Recuperação de óleos; Purificação de proteínas; Separação de compostos orgânicos e sais divalentes
Osmose inversa (OI)	Gradiente de pressão 20 – 100 bar	Difusão	Todo o material solúvel ou em suspensão	Dessalinização de águas; Desmineralização da água

O processo de ultrafiltração pode apresentar-se como o mais adequado quando, no tratamento de água para abastecimento, a preocupação são os poluentes orgânicos. Este facto prende-se com o menor consumo de energia e por apresentar grande eficiência na remoção de poluentes orgânicos e matéria orgânica natural em função do peso molecular de corte (PMC) da membrana selecionada [YOON *et al.*, 2006].

Na **Tabela 7** apresentam-se algumas das contribuições científicas mais recentes na área da separação por membranas, mais concretamente as associadas ao uso de membranas na remoção de ácido húmico, antibióticos e outros fármacos, compostos de desregulação endócrina, produtos de higiene pessoal e cianotoxinas.

**Tabela 7** - Síntese dos contributos científicos mais recentes no âmbito da utilização de membranas

Referência	Tema abordado	Principais conclusões
[DOMANY <i>et al.</i> , 2002] Hungria	Estudo acerca da remoção de ácido húmico com membranas de ultrafiltração.	Foi possível concluir que estas são adequadas para a remoção de ácido húmico. A eficiência de remoção de todas as membranas utilizadas foi relativamente alta, aproximadamente 90% em amostras modelo e de 60 a 70% em água natural, devido à composição dos ácidos húmicos presentes nas águas naturais.
[LI <i>et al.</i> , 2004] China	Avaliação da utilização de membranas de ultrafiltração (UF) e osmose inversa (RO) no tratamento de águas residuais e recuperação de antibióticos.	O estudo conclui que um sistema de membrana de osmose inversa conjugado com a ultrafiltração foi altamente eficaz no tratamento da solução aquosa de oxitetraciclina e na recuperação do antibiótico. A percentagem de recuperação foi superior a 60% com uma percentagem de pureza na ordem dos 80%.

Referência	Tema abordado	Principais conclusões
[BENTAMA <i>et al.</i> , 2004] França	Avaliação da utilização de membranas de ultrafiltração na produção de água potável a partir de águas subterrâneas num ambiente rural em Marrocos.	Os resultados permitem concluir que a membrana de ultrafiltração de fibras ocas constitui uma barreira insuperável para matéria em suspensão de um tamanho inferior a 0.01µm. O único gasto de energia diz respeito aos ciclos de lavagem das membranas. Este tipo de processos está a caminho de ser reconhecido a nível mundial como uma das técnicas mais eficazes.
[YOON <i>et al.</i> , 2006] U.S.A.	Análise da eficiência de remoção de compostos de desregulação endócrina, medicamentos e produtos de higiene pessoal (EDC/PPcPs) através da utilização de membranas de ultrafiltração e nanofiltração em soluções de água natural.	A membrana de nanofiltração retém grande parte dos EDC/PPcPs devido ao tamanho do poro e à adsorção hidrofóbica, ao passo que a membrana de ultrafiltração apenas retém EDC/PPcPs devido à adsorção hidrofóbica. No entanto, o fenómeno de transporte de fluxo associado ao fenómeno de adsorção pode depender das condições químicas da água e ainda do material da membrana.
[GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE <i>et al.</i> , 2006] Alemanha	O objetivo deste estudo foi determinar a eficiência de remoção de cianotoxinas por processos de ultrafiltração e nanofiltração.	O estudo permitiu concluir que a ultrafiltração é uma tecnologia de tratamento eficiente na remoção de cianotoxinas e a nanofiltração na remoção de cianotoxinas dissolvidas.
[MIERZWA <i>et al.</i> , 2008] Brasil	Avaliação comparativa preliminar entre sistemas de tratamento de água por ultrafiltração, convencional e com carvão ativado.	Pelos resultados obtidos verifica-se que a membrana de ultrafiltração selecionada apresenta uma boa eficiência para a remoção de compostos orgânicos e matéria orgânica natural.

Referência	Tema abordado	Principais conclusões
[LEE <i>et al.</i> , 2008] U.S.A.	Neste estudo, investigou-se a aplicação de ultrafiltração na remoção da cianotoxina, microcistina-LR, e determinação dos mecanismos dominantes de remoção.	O mecanismo de rejeição dominante por membranas de UF em estados iniciais de filtração foi de adsorção, presumivelmente devido a interações hidrofóbicas ou pontes de hidrogênio. A morfologia da superfície da membrana pode também desempenhar um papel no controlo do grau de adsorção. Um maior fluxo de permeado resultante de aumento da pressão de operação, levou a uma maior absorção de microcistina-LR sobre as membranas e uma diminuição na exclusão de tamanho.

A **Tabela 7** apresenta alguns dos estudos realizados na área da separação por membranas, no entanto, é possível concluir que estes mesmos estudos são ainda escassos na remoção deste tipo de compostos. Assim sendo, é de extrema importância o desenvolvimento e melhoria destas técnicas consideradas promissoras na remoção deste tipo de compostos.



## 3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

### 3.1. Introdução

A concretização dos objetivos definidos no Capítulo 1 foi conseguida através de uma metodologia rigorosa e previamente planeada, com o intuito de conduzir a investigação experimental e evitar possíveis obstáculos e perdas de tempo desnecessárias. A metodologia seguida na realização desta dissertação encontra-se exposta no presente capítulo e foi estruturada em duas áreas principais de atuação: os ensaios laboratoriais de fotodegradação da OTC com diferentes catalisadores, e os realizados com membranas de ultrafiltração na retenção da OTC e de matéria orgânica, simulada com AH, algumas das quais com incorporação de fotocatalisador e especialmente construídas para este efeito.

Inicialmente são apresentados os equipamentos e materiais empregues na realização de todos esses ensaios, expondo quais os componentes de cada um e o modo de utilização, de acordo com as respetivas normas e especificações.

Posteriormente, explica-se a metodologia seguida na construção das curvas de calibração relativas aos compostos em estudo, designadamente, a oxitetraciclina e o ácido húmico. Finalmente, expõe-se os procedimentos usados nos ensaios de fotodegradação da OTC com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , englobando os cenários de análise, na definição das cinéticas de degradação, na quantificação da energia radiante acumulada e por fim no cálculo da eficiência de remoção em cada cenário analisado. Os ensaios realizados com as membranas englobam a análise das membranas utilizadas, a caracterização com ensaios de permeabilidade hidráulica, a determinação de pressão de trabalho a utilizar e a avaliação da capacidade de retenção das membranas com soluções de OTC e de AH. Relativamente aos ensaios com as membranas de ultrafiltração, são ainda referidos os ensaios de adsorção e os ensaios que comprovam a atividade fotocatalítica das membranas.

Devido à preocupação com a eventual indução de toxicidade acrescida nos subprodutos gerados após a degradação do antibiótico, efetuaram-se ensaios de toxicidade, cuja metodologia se descreve no final deste capítulo.



## **3.2. Equipamento laboratorial**

### **3.2.1 Reatores utilizados nos ensaios sob radiação solar**

Nos ensaios de fotodegradação sob exposição à radiação solar foram utilizadas garrafas incolores de poliéster, cuja capacidade máxima é de 2 L. Nestes ensaios não foi utilizado todo o seu volume, mas apenas 1,4 L para permitir a agitação manual das soluções, de modo a tornar as soluções próximas do cenário homogéneo, isto é, a evitar a deposição das partículas do catalisador usado ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ). A agitação foi feita a cada 10 minutos, antes da extração de cada amostra e logo após a devolução da mesma.

Devido ao facto destes reatores não estarem a ser utilizados na sua capacidade máxima, nos cálculos da quantidade de energia solar acumulada, considerou-se apenas a área útil do contorno da garrafa/reator (i.e., até ao nível do líquido).

### **3.2.2 Reator com lâmpada UV**

Os ensaios de fotodegradação com exposição à radiação por lâmpada UV foram efetuados com recurso a um reator UV (*Heraeus Noblelight*). O reator está dividido em quatro componentes principais: lâmpada UV (TQ 50), tubo de imersão, tubo de refrigeração e recipiente para colocação da amostra.

A lâmpada UV existente nesse reator é de vapor a mercúrio de média pressão, com uma potência de 150 W e com um espetro de emissão de UV acima de 190 nm. Esta lâmpada encontra-se protegida pelo tubo de imersão que, por sua vez, se encontra protegido pelo tubo de refrigeração, ambos fabricados em vidro de quartzo. Com o tubo inserido, o recipiente tem capacidade máxima de 0,8 L e possui três aberturas: uma central e duas laterais. Durante os ensaios, apenas foram utilizadas a abertura central e uma das laterais. A abertura central permite a inserção do tubo com a lâmpada UV e a abertura lateral possibilita a extração das amostras a serem analisadas. Este recipiente está ainda colocado em cima de um agitador magnético que permite a solução estar homogénea durante todo o ensaio, não deixando o catalisador depositar-se.

Os elementos referidos encontram-se inseridos no interior de uma caixa de proteção, que consiste numa estrutura metálica retangular, devidamente fechada durante todo o período de tempo em que a lâmpada UV permanece ligada. Acoplado a este dispositivo encontra-se ainda um sistema de refrigeração e o dispositivo que ativa a lâmpada UV. O sistema de refrigeração mantém a lâmpada UV a uma temperatura constante e favorável ao seu bom funcionamento (aproximadamente 18°C) (**Figura 8**).



**Figura 8** – Reator com lâmpada UV, sistema de refrigeração e dispositivo de ativação

### 3.2.3 Célula de filtração

Os ensaios de ultrafiltração foram realizados recorrendo a uma célula descontínua pressurizada da marca *Sterlitech* e com agitação magnética. A célula é constituída por um corpo principal em aço inoxidável, uma base do mesmo material, dois anéis de vedação, duas ligações aparafusadas, uma inferior que assegura a ligação da base da célula ao seu corpo principal e uma superior que liga o mesmo à vedação superior. No interior da célula existe ainda um agitador magnético permitindo a homogeneidade das soluções e na base da célula

existe também uma membrana porosa em aço inoxidável que protege as membranas a serem testadas. Esta célula possui uma capacidade máxima de filtração de 300 mL por ciclo (embora tenha sido usada até um volume máximo de 250 mL), um diâmetro de 5,1 cm, uma altura de 22,4 cm e permite trabalhar até 69 bar, embora durante os presentes ensaios embora foi utilizada até uma pressão máxima de 3,5 bar. A pressão de trabalho foi definida pelo sistema de ar comprimido disponível e pelo intervalo de pressões aceitáveis para membranas de ultrafiltração.

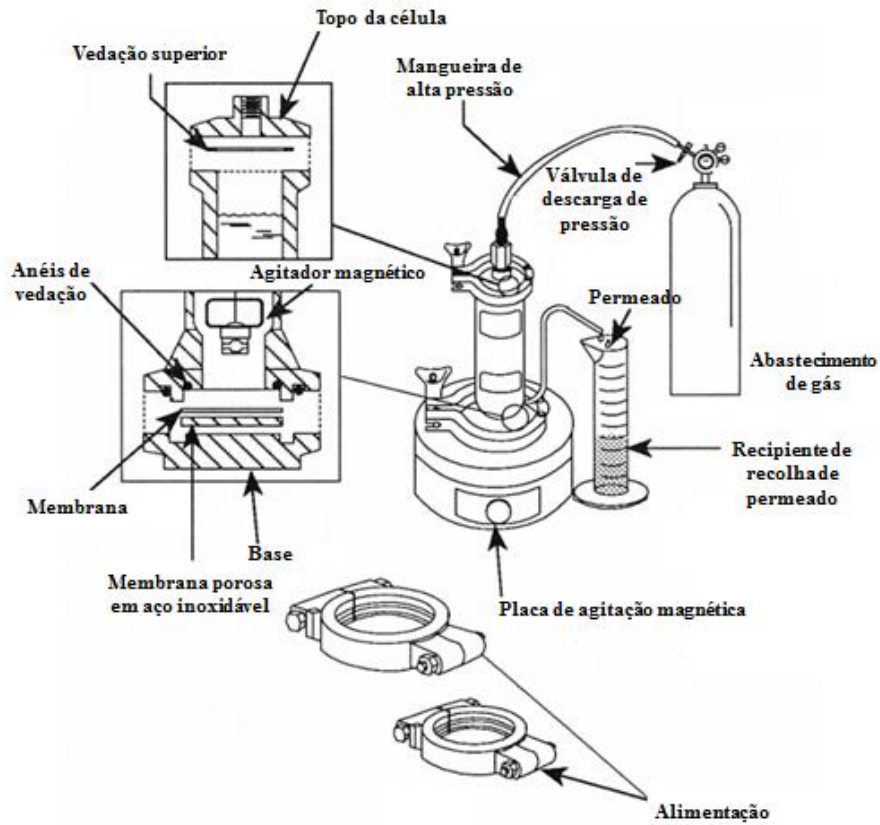
As características deste reator, nomeadamente a agitação magnética, permitem a contínua mistura da solução ao longo de todo o processo de filtração, homogeneizando as condições de ensaio em cada instante.

Para o correto funcionamento da célula foi ainda necessário a utilização de uma placa de agitação da marca *Sterlitech*. A célula está ligada, durante os ensaios, a um sistema de ar com manómetros de medição das pressões da rede e no reator. O sistema de pressurização, válvulas de alimentação, válvulas de corte rápido e purga com válvula de corte rápido.

A **Figura 9** mostra o sistema utilizado nos ensaios, nomeadamente, a célula de filtração e todos os componentes necessários ao seu bom funcionamento. A **Figura 10** ilustra detalhadamente todos os componentes constituintes do sistema.



**Figura 9** – Sistema de filtração por membranas, sob pressão



**Figura 10** – Esquema representativo da célula de filtração e respetivo sistema de pressão

### 3.2.4 Equipamentos auxiliares de análise

No decorrer de todos ensaios existiu a necessidade de caracterizar e controlar as soluções em estudo, mais concretamente, as suas concentrações.

As concentrações de antibiótico e de ácido húmico nas amostras (soluções de alimentação e de permeados) foram determinadas através da leitura da absorvância nos respetivos comprimentos de onda de interesse para cada uma das substâncias, utilizando um espectrofotómetro modelo *SHIMADZU UV-1800* (**Figura 11**).



**Figura 11** – Espectrofotômetro UV-visível

A **Tabela 8** resume os restantes equipamentos utilizados na mediação de cloro total e livre, da intensidade de energia solar incidente nas soluções em teste e da espessura das membranas utilizadas na célula de filtração.

**Tabela 8** – Equipamentos laboratoriais auxiliares à execução dos ensaios

---

	<p><b>Radiômetro</b> <i>OHM – HD 9021</i></p>
<p>Utilizado para a medição da intensidade da energia solar incidente no sistema, nos ensaios de fotocatalise (<math>W/m^2</math>).</p>	
	<p><b>Fotômetro de bancada MultiParâmetros</b> <i>HI 83224-02</i></p>
<p>Utilizado para a medição do cloro total e livre presente na água de abastecimento.</p>	
	<p><b>Medidor de Espessura Analógico</b> <i>Mitutoyo 7321</i></p>
<p>Utilizado para medição da espessura das membranas usadas na filtração.</p>	

---

### 3.2.5 Reagentes e outros consumíveis

Na **Tabela 9** são apresentados os reagentes e consumíveis usados neste trabalho experimental de investigação.

**Tabela 9** – Reagentes e outros consumíveis utilizados na realização e controlo dos ensaios laboratoriais

Reagente/Consumível	Marca	Características
Cloridrato de oxitetraciclina (OTC)	Sigma-Aldrich	Apresenta-se em pó, com uma cor muito próxima do amarelo e com um grau de pureza superior ou igual a 95%.
Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> )	Degussa P-25	Apresenta-se em pó de cor branca e é constituído por 80% de anátase e 20% de rutilo.
Óxido de zinco (ZnO)	May & Baker	Apresenta-se em pó de cor branca.
Ácido húmico (AH)	Sigma-Aldrich	Apresenta-se na forma sólida, com uma cor muito próxima do preto
HI 93701-01	Hanna Instruments	Para a medição do cloro livre da água de abastecimento
HI 93711-01	Hanna Instruments	Para a medição do cloro total da água de abastecimento.

### 3.3. Determinação das curvas de calibração

A determinação de curva de calibração é essencial num trabalho de investigação deste tipo, pois permite aceder aos valores da concentração. Para obter uma curva de calibração rigorosa foram tidos em atenção aspetos como a seleção de uma área espectral adequada aos compostos em estudo.

Neste projeto são apresentadas duas curvas de calibração, sendo uma delas para o antibiótico oxitetraciclina e outra para o ácido húmico.

Para ambas as curvas foi selecionada uma solução padrão que apresenta uma concentração exata da respetiva substância, que serviu de referência na determinação fotométrica de

concentrações desconhecidas dessa mesma substância. Assim, as curvas de calibração relacionam a capacidade de absorção da radiação (absorvância), medida no espectrofotómetro para um determinado comprimento de onda, com a concentração da referida substância.

Inicialmente, para a construção da curva de calibração do antibiótico foi preparada uma solução inicial de 0,1 g de OTC em 1 L de água destilada, correspondendo a uma concentração de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  (100 ppm) de OTC, a partir da qual se efetuaram 10 diluições. A concentração da solução-mãe foi designada por  $C_i$  e as respetivas diluições denominadas de  $C_1$  a  $C_{10}$ , crescentemente ordenadas pelo seu valor da concentração. As 10 diluições foram obtidas diluindo volumes específicos da solução-mãe em volumes padrão.

Sabendo a concentração da solução-mãe, impondo os volumes padrão e as 10 concentrações pretendidas é possível determinar-se o volume específico a retirar da solução-mãe para cada uma das diluições através da **Equação 14**.

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (14)$$

Onde:

$C_i$  – Concentração da solução mãe ( $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ );

$V_i$  – Volume a retirar da solução mãe (L);

$C_f$  – Concentração da diluição ( $\text{g.L}^{-1}$ );

$V_f$  – Volume padrão da diluição (L).

A **Tabela 10** apresenta os valores das concentrações de OTC na solução-mãe e nas diluições, respetivos volumes padrão e volumes a retirar da solução-mãe. Os valores aqui expostos referem-se aos usados na construção da curva de calibração da OTC.

**Tabela 10** - Concentrações de OTC e volume das amostras utilizados na construção da curva de calibração

Diluição	$C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$C_f$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$V_f$ (L)	$V_i$ (L)
1	100	1	0,050	0,0005
2		3	0,050	0,0015
3		5	0,050	0,0025
4		10	0,050	0,0050
5		15	0,050	0,0075
6		20	0,025	0,0050
7		26	0,025	0,0065
8		32	0,025	0,0080
9		40	0,025	0,0100
10		46	0,025	0,0115

Na construção da curva de calibração da OTC, após a preparação das diluições foi possível efetuar a leitura das respectivas absorvâncias, num intervalo de comprimento de onda entre os 190 e os 400 nm. Este intervalo foi definido tendo em conta um primeiro espectro mais abrangente que permitiu observar quais os picos de absorvância deste composto. Esta análise permitiu concluir que este composto tem dois picos de absorvância, nomeadamente nos 276 e 354 nm, pelo que a curva de calibração foi realizada para estes dois picos. A regressão linear estabelecida fornece a equação de uma “curva” que para qualquer valor de absorvância registado num ensaio posterior nos permite obter o valor da concentração de OTC.

As curvas de calibração do ácido húmico foram realizadas de forma análoga, variando apenas o número de diluições (apenas cinco).



### **3.4. Ensaios de fotodegradação da OTC**

Os ensaios de fotodegradação do antibiótico sob a influência da radiação solar e da lâmpada UV foram realizados no Laboratório de Química do Departamento de Engenharia Têxtil, localizado no Campus de Azurém da Universidade do Minho.

Os ensaios de fotodegradação sob a radiação UV decorreram no reator UV localizado no interior do laboratório, enquanto os ensaios sob o efeito da radiação solar se realizaram na parte exterior do mesmo.

Os reatores foram colocados em mesas, na passagem exterior anexa ao edifício, muito próximo da entrada exterior do laboratório. O local foi escolhido tendo em conta a exposição solar, que é máxima no período da manhã e pela proximidade dos aparelhos de medição, permitindo assim uma rápida e eficaz análise e devolução das amostras durante o ensaio.

#### **3.4.1. Cenários de análise**

Todos os ensaios realizados no contexto da fotodegradação visaram a análise da eficiência de remoção de dois catalisadores distintos, nomeadamente, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ). Para isso, tornou-se indispensável o estudo da influência de variáveis como a radiação utilizada (solar ou lâmpada UV), a concentração (inicial) dos catalisadores, bem como a matriz aquosa onde o antibiótico e o catalisador se encontravam (água destilada ou água de abastecimento).

A avaliação do efeito da concentração do catalisador deve-se ao facto de vários estudos (citados no capítulo anterior) indicarem existir uma correlação efetiva desse parâmetro com a eficiência de degradação do micropolvente.

Neste estudo foram utilizadas duas concentrações de  $\text{TiO}_2$  (25 e 50  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e três concentrações de  $\text{ZnO}$  (25, 31 e 50  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Esta decisão assentou basicamente no intuito de comparação de eficiência de degradação apenas entre dois catalisadores, visto que acerca do  $\text{TiO}_2$  já existem resultados que provam uma eficiente remoção do antibiótico em estudo.

Nos ensaios sob radiação solar, foi criada uma réplica da mesma concentração de  $\text{TiO}_2$ , variando apenas as concentrações do novo catalisador em estudo ( $\text{ZnO}$ ). Isto é, sob a radiação solar, a concentração de  $\text{TiO}_2$  foi sempre de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e a concentração de  $\text{ZnO}$  assumiu dois valores, 25 e  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . As concentrações de  $\text{ZnO}$  foram assim definidas de modo a permitir uma comparação entre os dois catalisadores (para uma mesma concentração) e ainda a comparação de duas concentrações diferentes para o mesmo catalisador ( $\text{ZnO}$ ).

Nos ensaios sob radiação UV, a concentração de  $\text{TiO}_2$  foi sempre de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  e a concentração de  $\text{ZnO}$  assumiu três valores, 25, 31 e  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Estas concentrações de  $\text{ZnO}$  permitiram igualmente uma comparação entre os dois catalisadores na mesma concentração e a comparação entre três concentrações diferentes  $\text{ZnO}$ . A concentração de  $31 \text{ mg.L}^{-1}$  resultou de um lapso no doseamento do catalisador, no entanto, foi considerada a sua análise visto que esta conduziu a resultados meritórios de um estudo detalhado futuramente.

A concentração inicial de antibiótico foi sempre a mesma em todos os ensaios e igual a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . A seleção do valor desta concentração deve-se ao facto de já existirem outros a estudos semelhantes recentemente realizados com este valor, permitindo a comparabilidade/confirmação de resultados e potenciando novas conclusões.

A utilização de água destilada e água de abastecimento permitiu comparar diferentes matrizes e tornar os ensaios mais próximos das condições reais presentes nas origens de água, de modo a que os resultados possam ser reproduzíveis no caso de sistemas de tratamento de águas.

A **Tabela 11** apresenta uma síntese das diferentes condições de realização dos ensaios de fotocatalise.

**Tabela 11** - Cenários de análise estabelecidos para os ensaios de fotodegradação da OTC, para uma concentração inicial de 20 mg.L<sup>-1</sup>

Ensaio	Tipo de radiação	Tipo de água	[ZnO] (mg.L <sup>-1</sup> )	[TiO <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo de exposição (min)
E1	Solar	Destilada	-	-	210
E2	Solar	Destilada	-	50	210
E3	Solar	Destilada	50	-	210
E4	Solar	Destilada	25	-	210
E5	Solar	Abastecimento	-	-	210
E6	Solar	Abastecimento	-	50	210
E7	Solar	Abastecimento	50	-	210
E8	Solar	Abastecimento	25	-	210
E9	-	Destilada	-	-	210
E10	-	Abastecimento	-	-	210
E11	UV	Destilada	-	-	120
E12	UV	Abastecimento	-	-	120
E13	UV	Destilada	-	25	120
E14	UV	Destilada	25	-	120
E15	UV	Destilada	31	-	120
E16	UV	Destilada	50	-	120
E17	UV	Abastecimento	-	25	120
E18	UV	Abastecimento	25	-	120

### 3.4.2. Cinéticas de fotodegradação

Para a fotocatalise heterogénea direta adotou-se o mecanismo de Langmuir para representar a degradação do poluente. No modelo de Langmuir-Hinshelwood a cinética de degradação fotocatalítica é descrita pela **Equação 15**.

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k \times K \times C_0}{1 + K \times C_0}, \text{ para } t = 0 \text{ min} \quad (15)$$

Onde:

$r_0$  – Taxa inicial de oxidação fotocatalítica ( $\text{mg.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ );

$C_0$  – Concentração inicial do substrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$k$  – Constante da velocidade da reação ( $\text{mg.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ );

$K$  – Coeficiente de adsorção da substância ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

A taxa inicial de foto-oxidação é dada pela **Equação 16**. Esta equação resulta da Equação 9 na presença duma quantidade reduzida de substrato.

$$r_0 = K_{aap} \times C \quad (16)$$

Então, considerando que o produto  $K \times C_0$  é um valor bastante reduzido, a concentração de substrato final pode ser descrita por uma cinética de decaimento de pseudo-primeira ordem traduzida pela **Equação 17** [CHONG *et al.*, 2010].

$$C_t = C_0 \times e^{-K_{aap} \times t} \quad (17)$$

Em que,

$K_{aap}$  - Constante de velocidade aparente de reação ( $k \times K$ ) ( $\text{min}^{-1}$ ).

A eficiência da degradação da OTC em cada ensaio foi determinada com o auxílio da **Equação 18**.

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

Onde:

$C_i$ - Concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_f$ - Concentração final ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

### 3.4.3. Quantidade de energia solar acumulada

Para a determinação da quantidade de energia solar acumulada foi necessário recorrer à utilização de um radiómetro. O radiómetro utilizado (já especificado no ponto “equipamento laboratorial”) permitiu registar a intensidade média de radiação ( $\text{W.m}^{-2}$ ) nos instantes em que foram recolhidas as amostras para análise, nomeadamente: 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100; 120; 150; 180 e 210 minutos.

Com os dados fornecidos pelo radiómetro, bem como com o volume do efluente e a área do reator fotocatalítico, foi calculada a quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada ( $Q_{450-950_n}$ ), por unidade de volume e num determinado intervalo de tempo  $\Delta t$ , através da **Equação 19**.

$$Q_{450-950_n} = Q_{450-950_{n-1}} + \Delta t_n \times \overline{450-950} \times \frac{A_r}{V_t} \quad (19)$$

Onde:

$Q_{450-950_{n-1}}$ - Quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulado no tempo n-1 ( $\text{J.L}^{-1}$ );

$\Delta t_n$ - Intervalo de tempo entre a recolha de amostras sucessivas (s);

$\overline{450-950}$  – Radiação solar (450-950 nm) média medida durante o intervalo de tempo  $\Delta t_n$  ( $\text{W.m}^{-2}$ );

$A_r$ - Área do reator fotocatalítico ( $\text{m}^2$ );

$V_t$ - Volume total do efluente (L).

O intervalo de tempo entre a recolha de amostras sucessivas é dado pela **Equação 20**.

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (20)$$

A análise do rácio  $C/C_0$  em função de  $Q_{450-950n}$  permite encontrar a energia solar acumulada necessária para obter a máxima degradação possível da OTC em cada ensaio sujeito à radiação solar.

#### 3.4.4. Quantificação da energia elétrica usada no reator com lâmpada UV

Na pesquisa bibliográfica efetuada foram encontrados vários relatórios relacionados com a determinação da energia elétrica consumida em diferentes processos de oxidação avançada. No entanto, é necessário estudar o consumo de energia elétrica desses mesmos processos em condições experimentais. Geralmente, o consumo de energia elétrica destes processos depende de uma gama de fatores experimentais como o tipo de poluente a eliminar, a configuração do reator e o tipo de fonte de radiação utilizada.

Visto que a questão económica é crucial na seleção da tecnologia de tratamento mais sustentável, os processos que usam energia elétrica oneram significativamente o custo operacional do sistema de tratamento.

Assim, a energia elétrica em quilowatt-hora (kWh) necessária para degradar um contaminante, por unidade de volume (e.g., 1 m<sup>3</sup> (1000L)) ( $E_{EO}$ ) pode ser calculada recorrendo à **Equação 21** [KHATAEE, 2009].

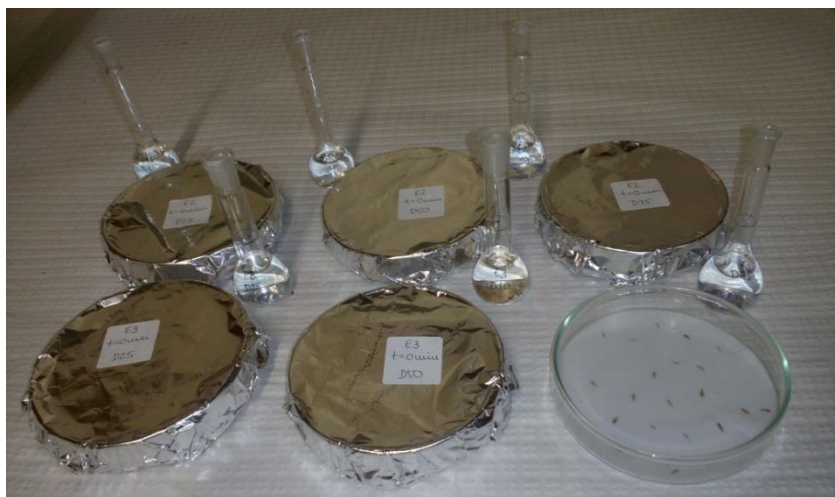
$$E_{EO} = \frac{\text{Potência da lâmpada (kW)} \times \text{Tempo (min)} \times 1000}{\text{Volume tratado (L)} \times 60 \times \log(C_0/C)} \quad (21)$$

### 3.5. Ensaios de toxicidade ao fármaco e subprodutos da sua oxidação

De acordo com o definido nos objetivos específicos desta dissertação, nesta secção é apresentada a metodologia referente à avaliação da toxicidade da OTC e dos subprodutos gerados na sua oxidação. Para esta avaliação foi realizado um teste de toxicidade simples, que não se encontra normalizado mas é padronizado pela organização internacional *WaterTox Network* [RONCO, 2002]. O referido teste de toxicidade consiste num bioensaio com recurso a sementes de alface (*Lactuca Sativa*).

Cada um dos testes de toxicidade consistia na colocação de papel de filtro *Whatman n° 1* em quatro placas de Petri, onde de seguida se colocavam vinte sementes de alface (*Lactuca Sativa*) em cada uma das placas. Posteriormente, as sementes foram embebidas em 2 mL de cada uma das diluições preparadas, nomeadamente a 25, 50, 75 e 100%. Por último, cada placa de Petri foi coberta com papel de alumínio, identificada e colocada no escuro durante 72h, o tempo de germinação de referência previsto para este bioensaio. A **Figura 12** ilustra o procedimento seguido na execução do bioensaio.

Os testes de toxicidade foram efetuados para amostras de água das soluções iniciais e finais dos ensaios E1 a E4, E9 e E10 e ainda para os ensaios E14 e E16.



**Figura 12** – Imagem ilustrativa do procedimento usado na realização do bioensaio com sementes de *Lactuca Sativa*

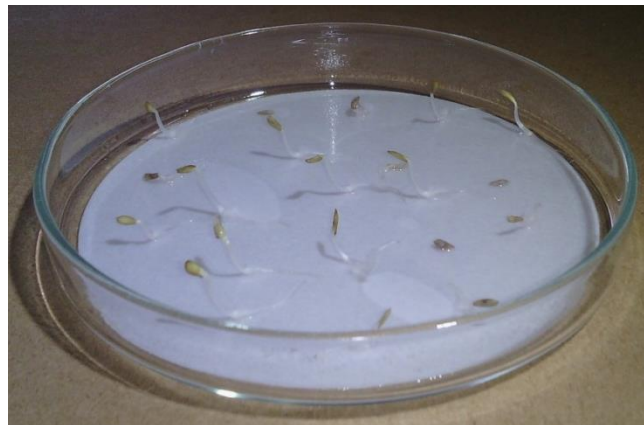
O cálculo da percentagem de inibição foi obtido através da **Equação 22**, com a medição das radículas que se desenvolveram em cada diluição para cada ensaio toxicológico, após o período de incubação.

$$\% \text{ inibição} = \frac{CMC - CMD}{CMC} \times 100 \quad (22)$$

Onde:

*CMC*- Comprimento médio das radículas de controlo (água destilada) (cm);

*CMD*- Comprimento médio das radículas da diluição X (cm).



**Figura 13** – Representação da germinação das sementes *Lactuca Sativa* após 72h de incubação

A concentração de agente tóxico que causa inibição a 50% dos organismos em teste é definida pelo parâmetro CI50, que pode ser calculado com base no gráfico que relaciona a percentagem de inibição com a concentração das diluições das soluções, antes e depois do processo de fotodegradação.



### 3.6. Ensaios de filtração da OTC em membranas

Os ensaios de filtração de soluções de antibiótico e de ácido húmico foram realizados no Laboratório de Química do Departamento de Engenharia Têxtil, localizado no Campus de Azurém da Universidade do Minho, com recurso à célula de filtração descrita anteriormente.

A investigação aqui descrita refere-se a um estudo preliminar de membranas fabricadas neste Laboratório. Nesta fase, foi apenas estudada a sua permeabilidade hidráulica e a eficiência de retenção de oxitetraciclina e de ácido húmico (como simulador de matéria orgânica).

#### 3.6.1. Condições de operação

As condições operacionais utilizadas no procedimento experimental foram definidas de acordo com as limitações do reator existente e as características das membranas usadas. A **Tabela 12** apresenta os principais valores-limite de operação do sistema de filtração, disponibilizadas pelo fornecedor.

**Tabela 12** – Condições limite de operação para o sistema de filtração

<b>Condições limite de operação para o sistema de filtração</b>	
Pressão máxima (bar)	69
Temperatura máxima (°C)	121
Volume máximo de operação (mL)	300
Diâmetro máximo da membrana (mm)	49

Visto que a instalação experimental e a célula de filtração não possuíam mecanismos que permitissem o controlo da temperatura de operação, considerou-se como temperatura de trabalho a temperatura média do ar no laboratório, 22 °C.

A pressão utilizada em cada um dos ensaios nunca excedeu os 3,5 bar, devido essencialmente ao sistema que alimenta a célula de filtração. Esta pressão foi controlada através de uma válvula reguladora e variou de acordo com o tipo de ensaio realizado.

É importante salientar que o modo de operação utilizado é descontínuo como na maioria das instalações laboratoriais e à escala piloto. Neste modo de operação, o permeado é continuamente recolhido e não existe adição de alimentação nem recirculação de permeado.

Todos os ensaios utilizando a célula de filtração foram efetuados com recurso a um agitador magnético da Sterlitech (Ref.<sup>a</sup> H4000-S), evitando a deposição de partículas e mantendo a solução homogeneizada. A velocidade de agitação encontrava-se no nível 7 numa escala de 0 a 9, correspondente a um intervalo de agitação entre 60 e 1500 rpm.

A velocidade de agitação elevada garante assim uma agitação que minimize os efeitos de polarização da concentração e colmatação da membrana. O movimento do agitador e a consequente formação de vórtices provoca a rotação do fluido junto à superfície da membrana, submetendo as moléculas da OTC e do AH a uma força centrífuga que as afasta da membrana.

### **3.6.2. Membranas utilizadas**

Neste trabalho experimental foram utilizadas membranas fabricadas no mesmo laboratório, no âmbito de outro projeto, cuja constituição e processo de fabrico podem ser consultados em “Desempenho de membrana PA12 preparada por inversão de fases com partículas de dióxido de titânio na degradação de azul-de-metileno” [AMORIM *et al.*, 2014]. Sinteticamente, estas membranas são constituídas por poliamida 12 (PA 12) (Rilsan) obtidas por processo de inversão de fase. Em algumas destas membranas foi ainda adicionado o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (Degussa) como agente fotocatalítico.

É importante referir que as membranas foram devidamente cortadas no tamanho desejado (diâmetro de 43mm) para que fosse possível testá-las na célula de filtração.

De seguida, na exposição dos casos de estudos e ainda na apresentação e discussão de resultados, apenas são apresentadas quatro membranas. Embora tenham sido testadas muitas outras, apenas estas são apresentadas pois foram as que conduziram a resultados experimentais com maior fiabilidade.

### 3.6.3. Cenários de análise

Os ensaios realizados neste contexto visaram a avaliação da eficiência de remoção do antibiótico (OTC) através do processo de filtração com as diferentes membranas fabricadas.

Um dos critérios na escolha das membranas foi a sua composição. Para isso, utilizou-se membranas que continham  $\text{TiO}_2$  na sua composição e outras que estavam isentas deste composto. Esta escolha foi efetuada com o intuito de perceber a influência do  $\text{TiO}_2$  imobilizado na eliminação deste antibiótico.

Algumas características das membranas utilizadas são dadas na **Tabela 13**, bem como as condições experimentais do processo de fabrico, como as temperaturas do banho de coagulação e se foram ou não submetidas a um tratamento térmico.

**Tabela 13** - Quadro resumo das características das membranas nos diferentes casos de estudo

Membrana	Composição	Temperatura do banho	Peso (mg)	Espessura (mm)	Tratamento térmico
M1	Sem $\text{TiO}_2$	11°C +/- 1	35,0	0,05000	Sim
M2	Com $\text{TiO}_2$	25°C	38,1	0,05575	Não
M3	Com $\text{TiO}_2$	25°C	37,5	0,05475	Não
M4	Sem $\text{TiO}_2$	25°C	33,4	0,05250	Não

A influência do  $\text{TiO}_2$  imobilizado na degradação de antibiótico foi estudada com o auxílio de alguns ensaios preliminares, realizados no escuro, ao sol e sob radiação da lâmpada UV. Estes ensaios consistiram na introdução das membranas, com área e peso conhecidos, em soluções de antibiótico. Todos os ensaios permitiram concluir sobre a adsorção das membranas e a degradação do soluto nas soluções que continham membrana com  $\text{TiO}_2$  na sua constituição, justificando a atividade fotocatalítica das mesmas.

Importa ainda mencionar que a concentração de antibiótico utilizada nos ensaios de filtração foi de 40 mg.L<sup>-1</sup> para as membranas M1, M2 e M3 e de 20 mg.L<sup>-1</sup> para a membrana M4.

### 3.6.4. Ensaios de permeabilidade hidráulica

Inicialmente, cada membrana é lavada de modo a remover-se todas as substâncias que se encontrem na sua superfície e de seguida é determinada a sua permeabilidade hidráulica.

A lavagem das membranas é efetuada apenas com água destilada. Deste modo, após o corte das membranas nas dimensões pretendidas, estas foram medidas e pesadas e posteriormente submetidas a um banho de água destilada até ser efetuado qualquer ensaio com a mesma.

Para cada uma das membranas testadas foram realizados ensaios de filtração com água destilada, de forma a determinar a permeabilidade da membrana para diferentes pressões. Estes ensaios foram efetuados com o propósito de determinar o coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana ( $L_p$ ), traduzido pela relação linear entre o fluxo de água pura através da membrana ( $J_0$ ) e a pressão transmembranar ( $\Delta P$ ) (**Equação 23**):

$$J_0 = L_p \times \Delta P \quad (23)$$

Geralmente, embora dependendo do comportamento inicial da membrana, as pressões utilizadas com água destilada como alimentação encontram-se entre 0,5 e 3,5 bar. Os ensaios foram realizados a uma temperatura aproximadamente constante e próxima dos 22°C, já referidos anteriormente, e sob agitação constante.

Para as soluções estudadas, e com o objetivo de determinar a variação do fluxo do permeado ao longo do tempo, foram recolhidas diversas amostras, existindo um controlo constante do volume recolhido (através de uma proveta) e do respetivo tempo (com a ajuda de um cronómetro).

O fluxo do permeado ( $J$ ) através da membrana num dado intervalo de tempo foi calculado pela **Equação 24**.

$$Fluxo \ (m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = \frac{Volume \ (m^3)}{\text{Área de filtração} \ (m^2) \times Tempo \ (s)} \quad (24)$$

### 3.6.5. Resistência hidrodinâmica das membranas

A resistência total de cada membrana pode ser calculada através da **Equação 25**, na qual o fluxo e a pressão membrana são obtidos experimentalmente e a viscosidade da solução é conhecida tendo em conta as características da solução utilizada.

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \times R_{tot}} \quad (25)$$

Onde:

$J$  – Fluxo volumétrico ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ );

$R_{tot}$  – Resistência total da membrana ( $\text{m}^{-1}$ );

$\Delta P$  – Diferença de pressão na membrana (Pa);

$\eta$  – Viscosidade da solução (Pa.s).

Na passagem de água destilada pela membrana, a resistência total é apenas igual à resistência da membrana, pelo que a **Equação 25** pode ser reescrita como:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \times R_m} \quad (26)$$

Onde:

$J$  – Fluxo volumétrico ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ );

$R_m$  – Resistência hidrodinâmica ou intrínseca da membrana ( $\text{m}^{-1}$ );

$\Delta P$  – Diferença de pressão na membrana (Pa);

$\eta$  – Viscosidade da solução (Pa.s).

### 3.6.6. Eficiência de retenção de OTC e AH em membranas

A segunda série de ensaios permitiu avaliar a capacidade de retenção de cada uma das membranas quando aplicadas na filtração de soluções de antibiótico e/ou de ácido húmico.

A capacidade de retenção de cada uma das membranas foi avaliada através da determinação do coeficiente de retenção (R) da membrana utilizando a **Equação 27**, em que  $C_0$  representa a concentração do soluto na alimentação e  $C_p$  a concentração no permeado.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (27)$$

De modo a determinar a variação do fluxo de permeado ao longo do tempo, com soluções de OTC e AH, foi igualmente feita a recolha de amostras para diversos tubos de ensaio, cronometrando o tempo passado na colheita de um volume de amostra controlado. O número de amostras recolhidas em cada um dos ensaios não foi o mesmo devido à necessidade de se verificar quando o ensaio atingia um estado estacionário, a partir do qual não existiria a necessidade de o prolongar.

A pressão utilizada em cada ensaio foi estabelecida tendo em conta o desempenho aquando do processo de permeabilidade hidráulica.

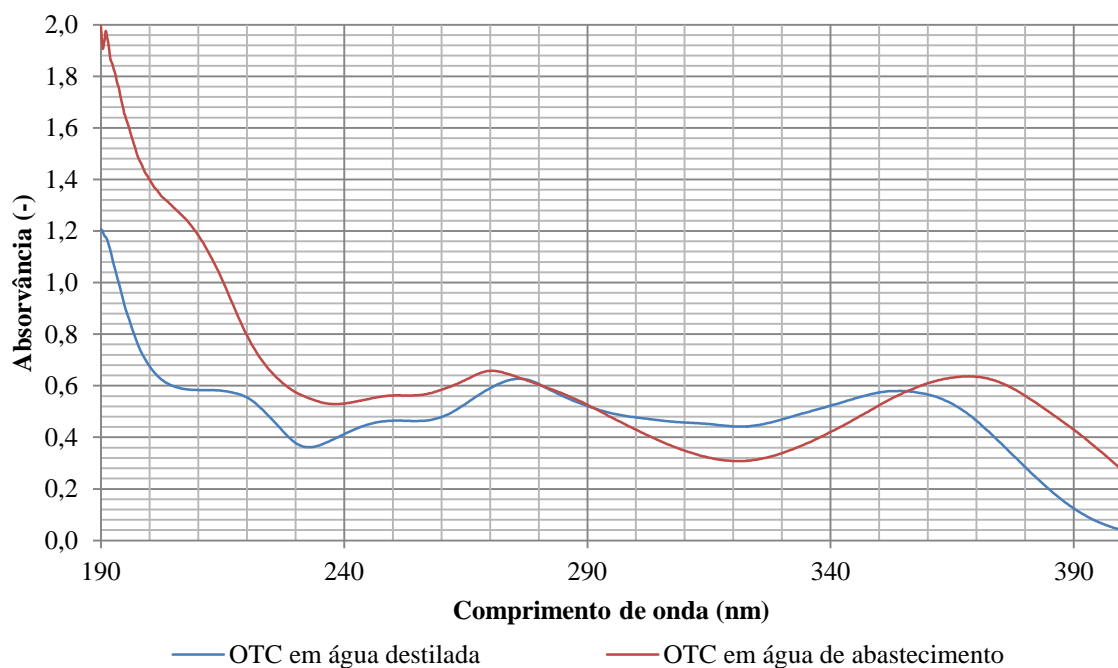


## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 4.1. Espectros de absorção e curvas de calibração

O estudo inicial do comportamento da OTC e do ácido húmico foi efetuado com recurso a testes espectrofotométricos em soluções de concentração conhecida, que fornecem dados relativos à absorvância em função do comprimento de onda.

A **Figura 14** mostra o varrimento efetuado em duas soluções de OTC distintas, água destilada e água de abastecimento, numa faixa de comprimento de onda entre 190 e 400 nm.



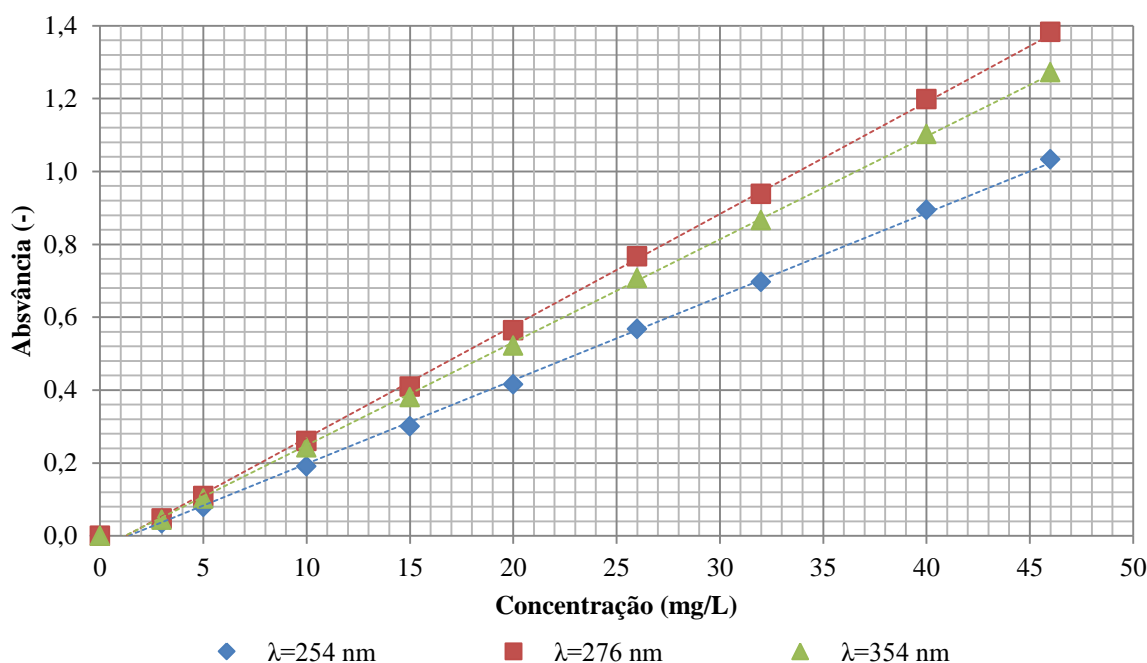
**Figura 14** – Espectro de absorção da OTC em soluções de água destilada e água de abastecimento

Na análise do varrimento efetuado na solução de OTC é possível verificar a presença de dois picos de absorvância bem definidos em cada uma das soluções. Nas soluções realizadas com recurso à água destilada, o primeiro pico encontra-se nos 276 nm e o segundo pico nos 354 nm, tal como em estudos publicados anteriormente [PEREIRA *et al.*, 2013]. Nas soluções preparadas com água de abastecimento apresentam os dois picos em comprimentos de onda distintos, nomeadamente, 270 para o primeiro pico e 368 nm para o segundo pico. É ainda



possível observar-se que a solução preparada com água de abastecimento apresenta valores de absorvância superiores, relativamente à solução preparada com água destilada.

A **Figura 15** apresenta as curvas de calibração para os comprimentos de onda relativos aos dois picos observados para a matriz água destilada, nomeadamente, 276 e 354 nm. As curvas de calibração resultaram da leitura da absorvância para cada concentração conhecida de OTC, para cada um desses comprimentos de onda. Visto que a OTC revela ser um composto estável, não são apresentadas curvas de calibração em função do tempo pois estas foram coincidentes. É ainda apresentada a curva de calibração para o comprimento de onda de 254 nm, que corresponde ao comprimento de onda característico da matéria orgânica presente em águas naturais.



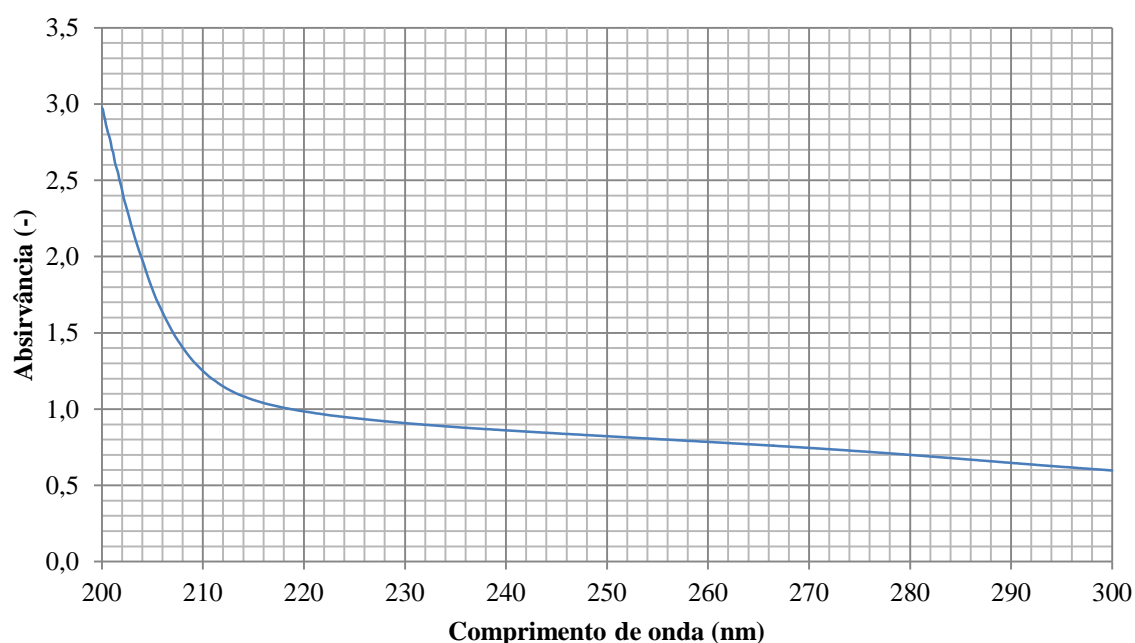
**Figura 15** - Curvas de calibração do antibiótico Oxitetraciclina para os três comprimentos de onda em estudo, 254, 276 e 354 nm

Na **Tabela 14** são apresentadas as equações das curvas de calibração do antibiótico para os três comprimentos de onda e que durante todos os ensaios foram utilizadas na determinação das concentrações do antibiótico e teor em matéria orgânica. Em todos os comprimentos de onda obtiveram-se coeficientes de correlação dessas equações com os dados observados muito elevados, traduzindo um ajuste quase perfeito aos valores experimentais.

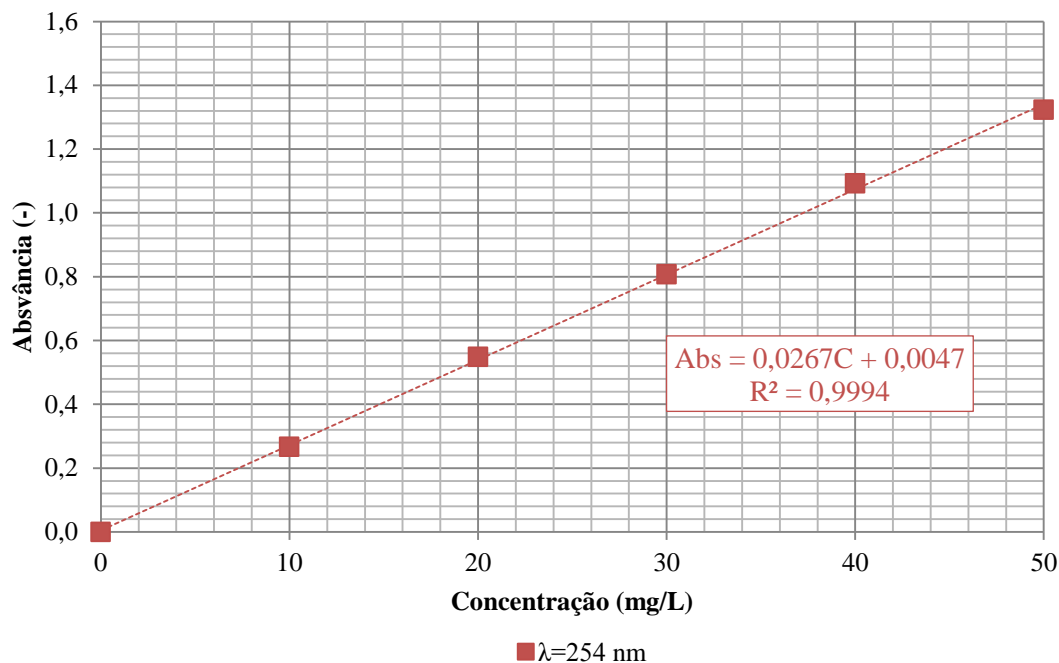
**Tabela 14** – Equações das curvas de calibração relativas ao antibiótico e à matéria orgânica para os três comprimentos de onda estudados

$\lambda$ (nm)	Equação	$R^2$
254	Absorvância = 0,0229C – 0,0315	0,9988
276	Absorvância = 0,0307C – 0,0388	0,9991
354	Absorvância = 0,0283C – 0,0342	0,9992

A **Figura 16** ilustra o varrimento realizado numa solução de ácido húmico em água destilada, numa faixa compreendida entre os 200 e os 300 nm. De acordo com o citado na literatura [BORGES, 2009] o pico referente à matéria orgânica (neste caso, ácido húmico) encontra-se nos 254 nm. Posto isto, foi construída a curva de calibração deste composto, no referido comprimento de onda, possibilitando a determinação das concentrações de ácido húmico nas amostras (**Figura 17**).



**Figura 16** – Espectro de absorção do ácido húmico em água destilada

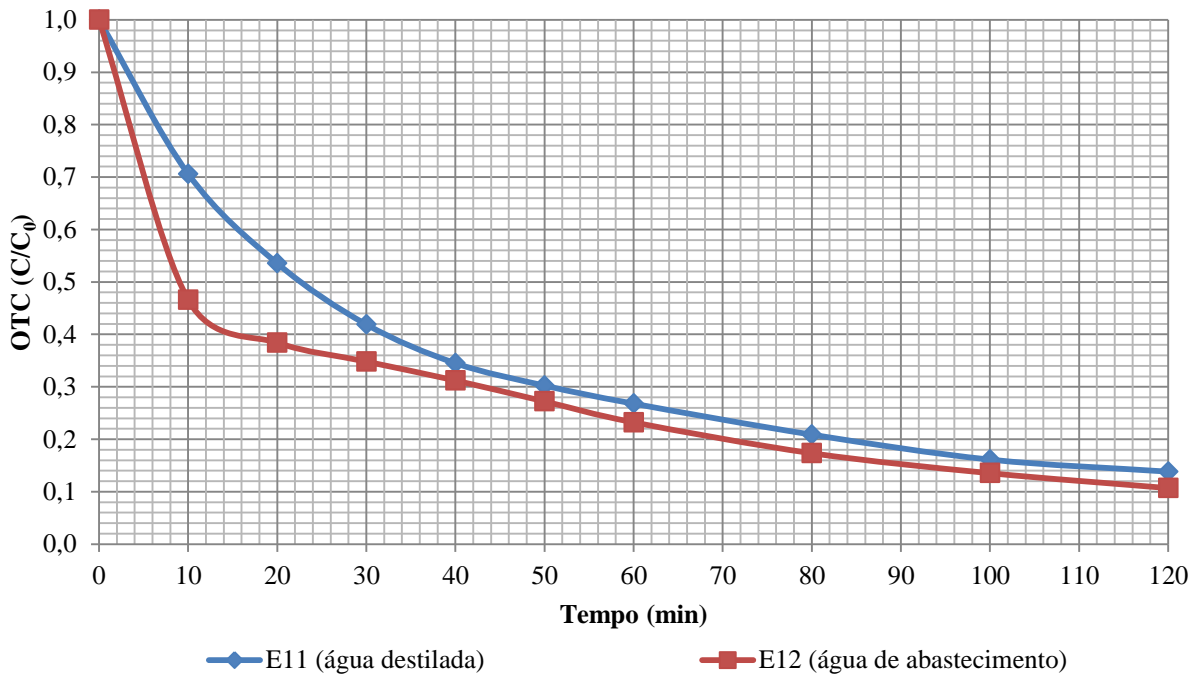


**Figura 17** – Curva de calibração do ácido húmico para o pico de absorção, 254 nm

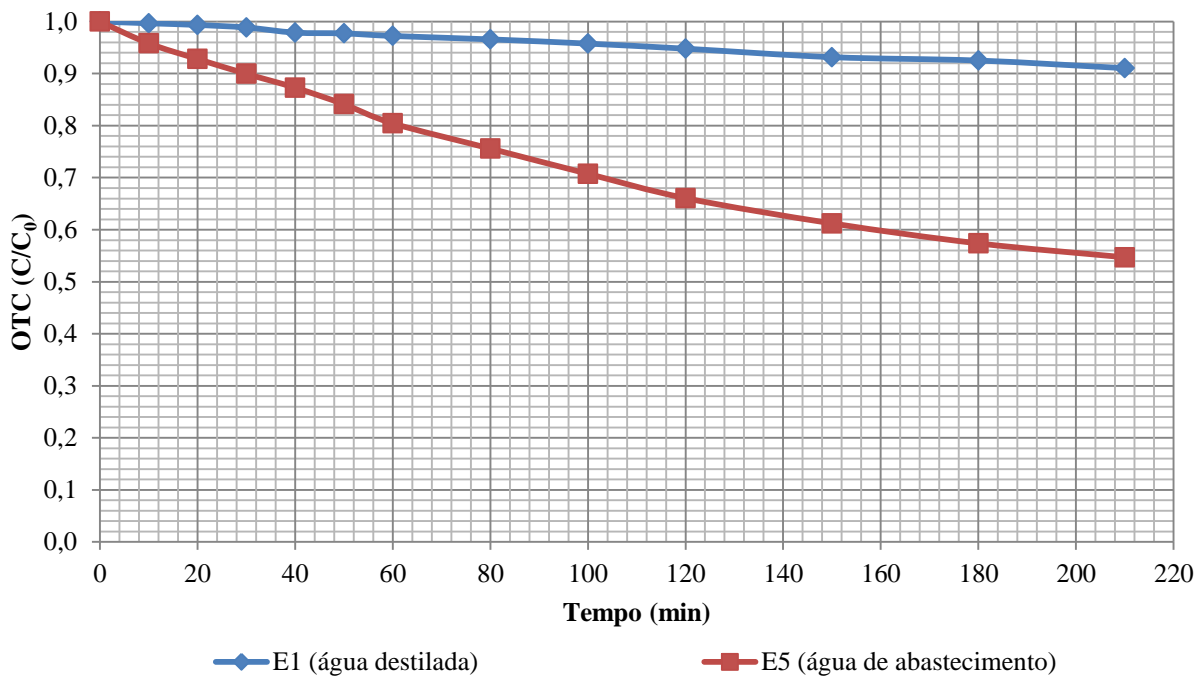
## 4.2. Cinéticas de degradação da OTC, eficiências e energia consumida no processo

### 4.2.1. Fotólise

As **Figuras 18 e 19** representam a evolução temporal da concentração relativa de OTC (rácio  $C/C_0$ ), para os ensaios de degradação realizados por exposição à radiação da lâmpada UV (E11 e E12) e à radiação solar (E1 e E5), ambas sem o contributo de nenhum catalisador. Esta evolução foi construída com os valores referentes ao comprimento de onda de 354 nm, situação em que se observa uma variação superior no valor da absorvância, indicando uma degradação da OTC mais acentuada. Assim sendo, a análise de resultados incidiu sobre os valores registados no terceiro pico de degradação detetado.



**Figura 18** – Perfil de remoção da  $[OTC]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  sob radiação da lâmpada UV, sem o contributo de qualquer catalisador, em água destilada (E11) e em água de abastecimento (E12)



**Figura 19** – Perfil de remoção da  $[OTC]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  sob radiação solar, sem o contributo de qualquer catalisador, em água destilada (E1) e em água de abastecimento (E5)

Pela análise das **Figuras 18 e 19** é possível constatar-se que os ensaios de exposição à radiação da lâmpada UV (E11 e E12) foram mais eficientes na degradação de OTC do que os ensaios de exposição à radiação solar (E1 e E5), resultado esperado dada a diferença de energia radiante entre a lâmpada UV e a radiação solar. Nos ensaios E11 e E12 obtiveram-se concentrações finais bastante inferiores às dos ensaios E1 e E5 e as eficiências de remoção foram consideravelmente superiores nos ensaios com exposição à lâmpada UV (**Tabela 15**). Os valores constantes na **Tabela 15**, nomeadamente, os da constante de velocidade aparente da reação ( $k_{aap}$ ) e do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foram calculados para o intervalo inicial (60 minutos).

**Tabela 15** – Resultados da degradação da OTC nos ensaios de fotólise

Designação	E1	E5	E11	E12
$C_{inicial}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	21,72	21,16	21,54	18,61
$C_{final}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	19,78	11,57	2,98	1,99
$k_{aap}$ (min <sup>-1</sup> )	-0,0005	-0,003	-0,020	-0,022
$R^2$	0,9732	0,9962	0,9768	0,8045
$r_0$ (mg.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,011	0,063	0,431	0,409
% Remoção	9	45	86	89
$E_{EO}$ (kWh)	-	-	436,3	386,0

A diferença de remoção de OTC nas soluções preparadas com água destilada (E1 e E11) e com água de abastecimento (E5 e E12) é também um aspeto relevante na análise das eficiências de remoção. Os resultados obtidos permitem constatar que os ensaios E5 e E12 apresentaram rácios  $C/C_0$  mais baixos do que os ensaios E1 e E11. Deste modo, para um mesmo tempo de contacto/exposição, as soluções preparadas com água de abastecimento apresentaram degradações superiores do que as preparadas com água destilada. É ainda possível observar, na **Tabela 15**, que a velocidade de degradação da OTC nos ensaios realizados com exposição à lâmpada UV (E11 e E12) é idêntica, já o mesmo não acontecendo nos ensaios sob radiação solar, nos quais a velocidade de reação é maior para a solução preparada com água de abastecimento (E5).

A **Tabela 15** apresenta ainda a quantidade de energia elétrica consumida nos ensaios realizados no reator com lâmpada UV (E11 e E12), permitindo verificar que, embora a

eficiência de remoção com água de abastecimento seja maior, não implica necessariamente uma maior quantidade de energia elétrica consumida nesse processo de degradação.

A **Figura 20** ilustra outro aspeto interessante relativo ao facto de a solução preparada com água de abastecimento (E5) apresentar um aspeto final (coloração) bastante diferente do da solução preparada com água destilada (E1). Com efeito, no final do ensaio a diferença de cor observável para cada das soluções pode ser justificada pela presença de ferro (teste qualitativo) na água de abastecimento, devido a fatores como o material e o estado de conservação (idade) das condutas da rede (pública e/ou predial) de abastecimento de água.

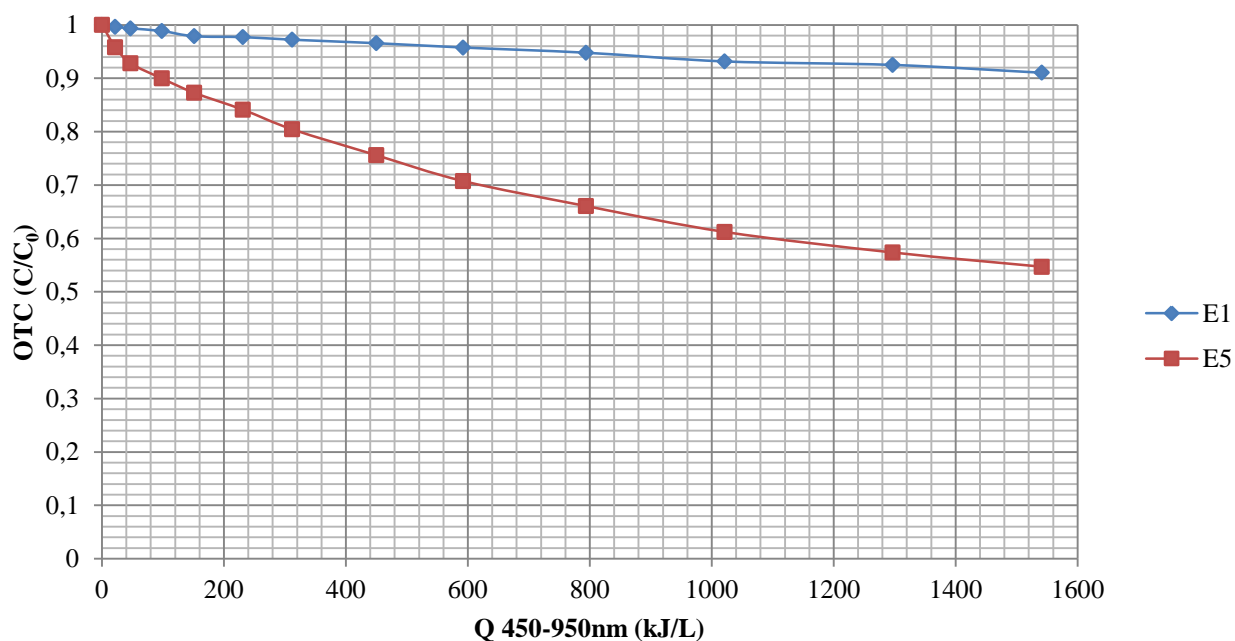
A água de abastecimento utilizada nas soluções foi ainda alvo de testes auxiliares de controlo de parâmetros de qualidade da água que permitiram detetar a quantidade de cloro total e livre presente na água. Estes testes revelaram valores de  $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro total e  $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro livre.



**Figura 20** – Aspeto final das soluções de  $[\text{OTC}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  preparadas com água destilada (E1) e com água de abastecimento (E5), expostas à radiação solar

Na **Figura 21** é apresentada a evolução do rácio  $C/C_0$  em função da quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada, por litro de água, nos ensaios sujeitos à radiação solar, nomeadamente, os ensaios E1 e E5.

Ambos os ensaios foram realizados ao mesmo tempo e durante o mesmo período, ao longo do qual foram registadas as intensidades de energia solar observadas. As intensidades de energia solar ficaram compreendidas entre os 512 e 869  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ . Para o cálculo da quantidade de energia solar acumulada por litro de água foi calculada a área do reator, em função das áreas lateral e superior do reator. Nestes ensaios, verificou-se que a quantidade de energia total acumulada, correspondente a uma eficiência de degradação de OTC de 9% (E1) e 45% (E5), foi de 1542  $\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ .

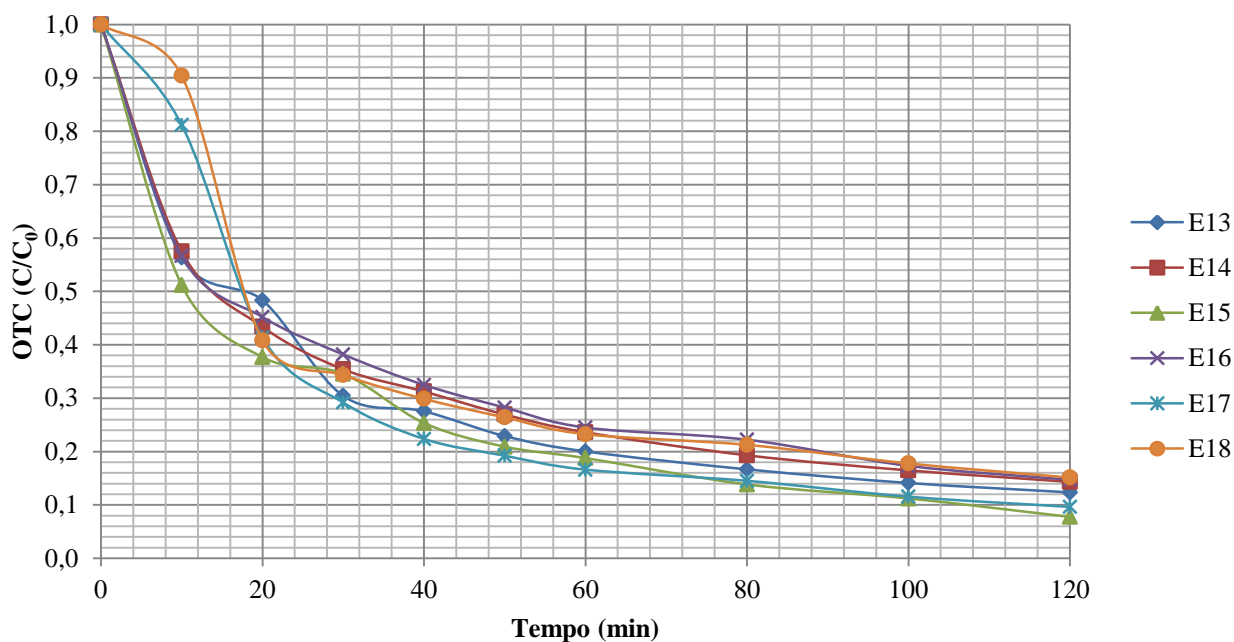


**Figura 21** – Perfil de evolução do rácio  $C/C_0$ , em função da quantidade de energia solar acumulada por litro de água destilada (E1) e de água de abastecimento (E5)

#### 4.2.2. Fotocatálise com $\text{TiO}_2$ e $\text{ZnO}$ suspenso

A **Figura 22** representa a evolução temporal do rácio  $C/C_0$ , para os ensaios de degradação da OTC realizados por exposição à radiação da lâmpada UV (E13 a E18), com o contributo dos catalisadores, dióxido de titânio (E13 e E17) e óxido de zinco (E14 a E16 e E18).

Na **Tabela 16** apresenta-se uma avaliação comparativa das eficiências de remoção obtidas para ambos os catalisadores, nas condições de ensaio descritas anteriormente. É importante salientar que esta análise também foi efetuada com os valores referentes aos obtidos para o terceiro pico ( $\lambda=354$  nm).



**Figura 22** - Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação da lâmpada UV, com o contributo do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{ZnO}$

*E13 (destilada,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ), E14 (destilada,  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{ZnO}$ ), E15 (destilada,  $31 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{ZnO}$ ), E16 (destilada,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{ZnO}$ ), E17 (abastecimento,  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ), E18 (abastecimento,  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{ZnO}$ )*

Como se pode observar na **Figura 22** em todos os ensaios existe um decaimento apreciável numa fase inicial no valor do rácio  $C/C_0$  de OTC. Considerando ainda a **Tabela 16**, apresentada de seguida, podemos verificar que a velocidade de reação do E13 foi superior à do E14, permitindo dizer que para a mesma concentração, o  $\text{TiO}_2$  apresenta uma velocidade de reação ligeiramente superior ao  $\text{ZnO}$  em água destilada. O mesmo fenómeno acontece em água de abastecimento, embora mais notório do que em água destilada, confirmando-se pela velocidade de reação verificada no ensaio E17 relativamente ao E18.

É ainda possível verificar que utilizando o  $\text{ZnO}$  como catalisador, a concentração do mesmo é um fator de enorme importância no estudo da degradação da OTC. Assim, os ensaios E14 e E16 permitiram verificar que o aumento da concentração de  $\text{ZnO}$  para o dobro não conduz a um aumento no efeito de degradação da OTC. No entanto, o ensaio E15 veio mostrar que uma concentração intermédia conduz a um aumento da degradação da OTC. Isto poderá significar que é aceitável e vantajoso aumentar a concentração de  $\text{ZnO}$  até um determinado valor, designado por “concentração ótima”.



A **Figura 22** mostra ainda que os ensaios realizados em água destilada (E13 a E16) apresentam o mesmo comportamento no instante inicial, isto é, nos primeiros 10 minutos do ensaio existe uma taxa de decaimento da concentração superior à que ocorre no resto do ensaio. Os ensaios realizados com água de abastecimento (E17 e E18) também apresentam um comportamento idêntico entre si, no entanto, relativamente aos ensaios com água destilada, o decaimento mais acentuado dá-se nos segundos 10 minutos de ensaio.

Torna-se ainda importante salientar que ao fim de 50 minutos de reação todos os ensaios tinham alcançado uma eficiência de remoção de OTC superior a 70%.

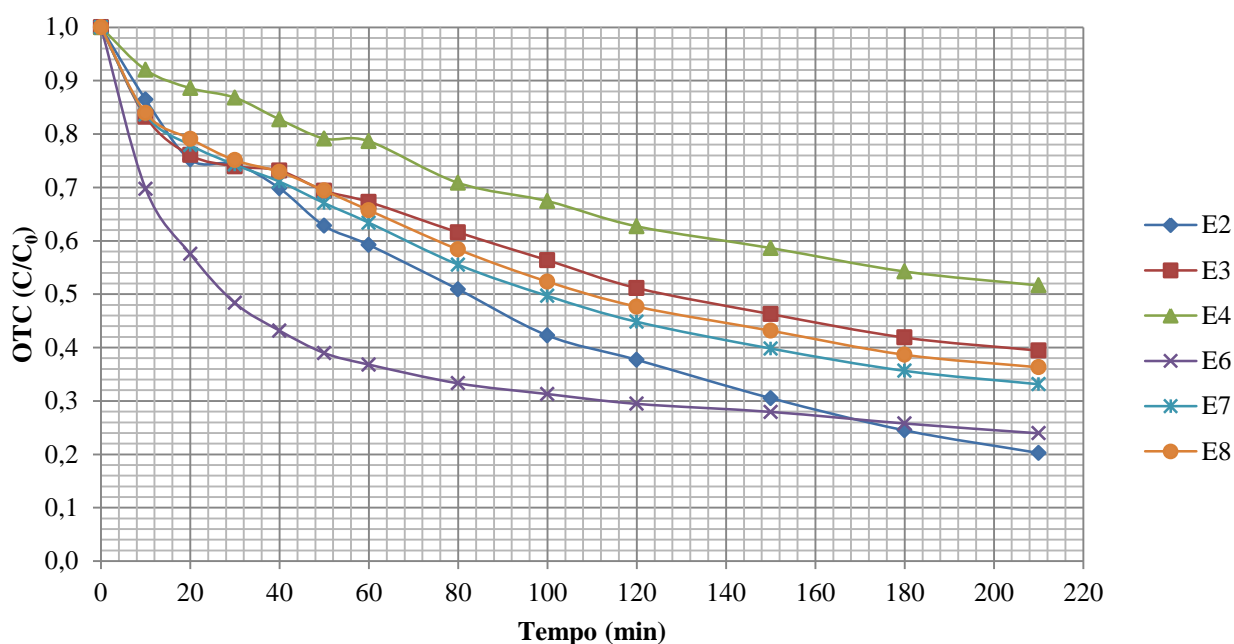
A **Tabela 16** sintetiza todos os dados e resultados relativos aos ensaios de degradação supramencionados, realizados sob radiação da lâmpada UV. Os valores constantes nesta tabela, nomeadamente os da constante de velocidade aparente da reação ( $k_{aap}$ ) e do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), foram também calculados para o intervalo inicial (60 minutos).

**Tabela 16** - Caracterização da degradação da OTC nos ensaios sob radiação da lâmpada UV, com o contributo do  $TiO_2$  e do  $ZnO$

Designação	E13	E14	E15	E16	E17	E18
$C_{inicial}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	22,11	21,30	21,51	21,69	20,27	21,33
$C_{final}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	2,73	3,05	1,67	3,76	1,95	3,23
$k_{aap}$ (min <sup>-1</sup> )	-0,026	-0,022	-0,026	-0,021	-0,032	-0,026
$R^2$	0,9375	0,9456	0,9226	0,9202	0,9438	0,8854
$r_0$ (mg.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,575	0,469	0,559	0,455	0,649	0,555
% Remoção	88	86	92	83	90	85
$E_{EO}$ (kWh)	472,9	512,2	371,2	487,5	373,9	430,0

Relativamente à quantidade de energia elétrica consumida nestes ensaios, os valores apresentados na **Tabela 16** demonstram que para a mesma concentração de catalisador, o  $ZnO$  apresenta maiores consumos de energia para eficiências de remoção ligeiramente inferiores às obtidas com o  $TiO_2$ . Todavia, os dados constantes na tabela mostram ainda que no caso da concentração de  $ZnO$  de 31 mg.L<sup>-1</sup>, em que a eficiência de remoção é superior à dos restantes ensaios, se verificou um consumo de energia bastante menor.

A **Figura 23** apresenta o perfil de remoção da OTC ao longo do tempo, para os ensaios de degradação da OTC realizados por exposição à radiação solar (E2 a E4 e E6 a E8), também com o contributo dos dois catalisadores, dióxido de titânio (E2 e E6) e óxido de zinco (E3, E4, E7 e E8). Tal como a análise anterior, também esta se refere a uma avaliação comparativa de eficiência entre os dois catalisadores, agora sob radiação solar. As soluções iniciais dos ensaios E3, E4 e E8 são as mesmas das soluções iniciais dos ensaios E16, E14 e E18, respetivamente.



**Figura 23** - Perfil de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar, com o contributo do TiO<sub>2</sub> e do ZnO em água destilada (E2 a E4) e em água de abastecimento (E6 a E8)

*E2 (destilada, 50 mg.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>), E3 (destilada, 50 mg.L<sup>-1</sup> de ZnO), E4 (destilada, 25 mg.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>), E6 (abastecimento, 50 mg.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>), E7 (abastecimento, 50 mg.L<sup>-1</sup> de ZnO), E8 (abastecimento, 25 mg.L<sup>-1</sup> de ZnO)*

Analisando os dados da **Figura 23**, é possível verificar que o ensaio E6 é o que apresenta um decaimento inicial mais acentuado relativamente aos restantes ensaios. Pode concluir-se ainda que, para uma mesma concentração de TiO<sub>2</sub> (50 mg.L<sup>-1</sup>), o ensaio realizado com água de abastecimento (E6) apresenta um decaimento inicial superior ao da solução preparada com água destilada (E2), embora as eficiências globais sejam muito próximas.

Este fenómeno é também perceptível nos ensaios em que é utilizado o catalisador ZnO (E3 e E7; E4 e E8). No entanto, o comportamento mantém-se praticamente idêntico, embora não exista um decaimento inicial tão pronunciado nas soluções com água de abastecimento, como aconteceu com o TiO<sub>2</sub>.

É ainda possível constatar que, para uma mesma concentração de catalisador (25 ou 50 mg.L<sup>-1</sup>), o TiO<sub>2</sub> apresenta um desempenho ligeiramente melhor que o do ZnO em todos os ensaios, como se percebe da comparação dos resultados do ensaio E2 em relação ao E3 (água destilada) e ainda do ensaio E6 relativamente ao E7 (água de abastecimento).

Verifica-se ainda que utilizando o ZnO como catalisador, o aumento da concentração de ZnO para o dobro não conduz a um aumento significativo no efeito de degradação da OTC, seja nos ensaios com água destilada ou nos com água de abastecimento. Estas conclusões são confirmadas pela eficiência idêntica observada nos ensaios E3 e E4 (água destilada) e nos ensaios E7 e E8 (água de abastecimento). Salienta-se que, ao fim de 50 minutos de reação, nenhum dos ensaios obteve resultados superiores aos ensaios realizados sob radiação da lâmpada UV, pelo que é possível afirmar que a este tipo de reator UV conduz a melhores eficiências em menores intervalos de tempo do que a exposição à radiação solar.

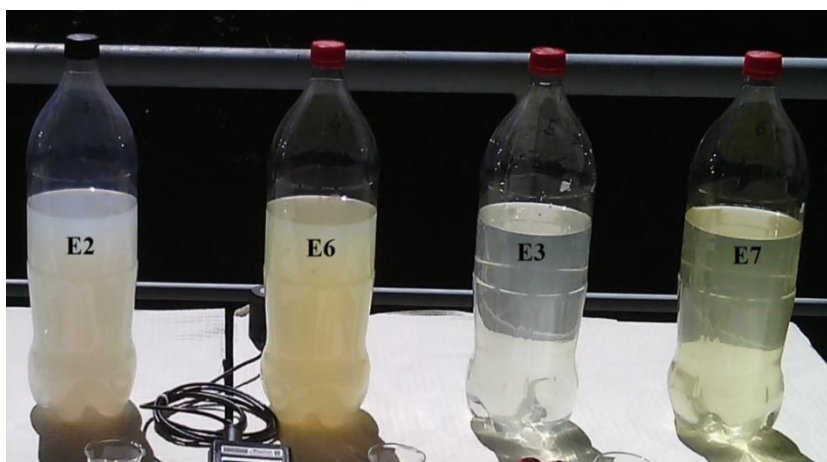
A **Tabela 17** sintetiza todos os dados e resultados relativos aos ensaios de degradação supramencionados, realizados sob radiação solar. Os valores constantes na **Tabela 17**, nomeadamente, da constante de velocidade aparente da reação ( $k_{aap}$ ) e do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foram também calculados para o intervalo inicial (60 minutos).

**Tabela 17** - Caracterização da degradação da OTC nos ensaios sob radiação solar, com o contributo do TiO<sub>2</sub> e do ZnO

Designação	E2	E3	E4	E6	E7	E8
$C_{inicial}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	21,69	21,72	21,72	21,16	21,16	21,16
$C_{final}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	4,39	8,57	11,22	5,06	7,01	7,68
$k_{aap}$ (min <sup>-1</sup> )	-0,008	-0,006	-0,004	-0,016	-0,007	-0,006
$R^2$	0,9568	0,8394	0,9569	0,9266	0,9307	0,9135
$r_0$ (mg.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,174	0,130	0,087	0,339	0,148	0,127
% Remoção	80	61	48	76	67	64

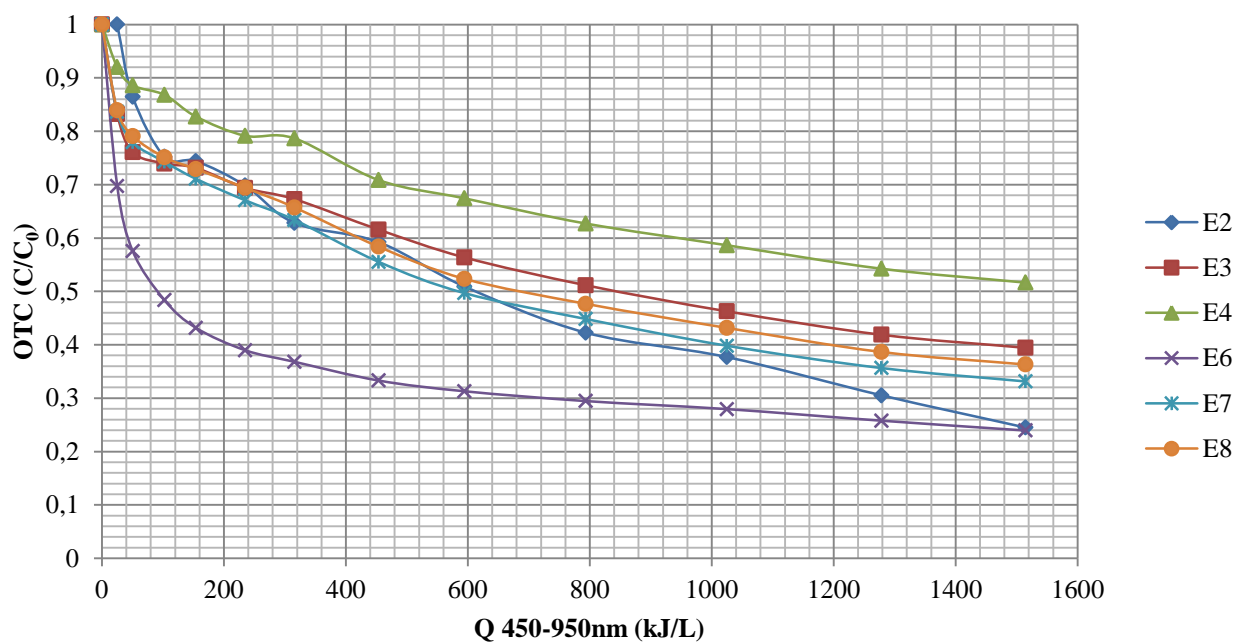
A **Figura 24** revela a disparidade do aspeto (coloração) das soluções iniciais preparadas com água de abastecimento (E6 e E7) e com água destilada (E2 e E3), onde as soluções preparadas com água de abastecimento apresentam uma cor amarela e as soluções com água destilada uma cor branca. A cor aparente das soluções pode ser novamente justificada pela presença de ferro na água de abastecimento, devido a fatores já referidos anteriormente.

A água de abastecimento utilizada nas soluções E6, E7 e E8 foi também alvo de testes auxiliares de controlo de parâmetros da qualidade da água e permitiram detetar valores de  $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro total e de  $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro livre.



**Figura 24** - Aspeto inicial das soluções preparadas com água destilada (E2 e E3) e com água de abastecimento (E6 e E7)

A **Figura 25** exhibe a evolução do rácio  $C/C_0$  em função da quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada, por litro de água, nos ensaios submetidos à radiação solar, nomeadamente, E2, E3, E4, E6, E7 e E8. Importa referir que todos os ensaios foram realizados também no mesmo tempo e no mesmo período e igualmente sujeitos a registo das intensidades de energia solar detetada pelo radiómetro. As intensidades de energia solar registadas encontraram-se compreendidas entre  $498$  e  $865 \text{ W.m}^{-2}$ . Nestes ensaios, verificou-se que a quantidade de energia total acumulada que proporcionou os resultados de degradação presentes na **Tabela 17** foi de  $1515 \text{ kJ.L}^{-1}$ .



**Figura 25** - Perfil de evolução do rácio  $C/C_0$  em função da quantidade de energia solar acumulada por litro de água – fotocatalise heterogénea com  $TiO_2$  (E2 e E6) e com  $ZnO$  (E3, E4, E7 e E8)

E2 (destilada,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $TiO_2$ ), E3 (destilada,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $ZnO$ ), E4 (destilada,  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $ZnO$ ), E6 (abastecimento,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $TiO_2$ ), E7 (abastecimento,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $ZnO$ ), E8 (abastecimento,  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $ZnO$ )

### 4.2.3. Ensaio de toxicidade

As percentagens de inibição obtidas para as diversas diluições antes e após o tratamento por fotocatalise, referentes aos ensaios E1, E2, E3, E4, E14 e E16 e ainda as diluições dos ensaios realizados sem qualquer tipo de radiação (E9 e E10) são as que constam na **Tabela 18**. Os dados referidos nesta tabela foram obtidos através da medição das radículas das sementes de *Lactuca Sativa*, cujas tabelas de registo se encontram no **ANEXO I**.

**Tabela 18** – Percentagem de inibição registadas antes e depois da foto-oxidação da OTC com TiO<sub>2</sub> e ZnO suspenso (E1, E2, E3, E4, E14 e E16) e sem qualquer tipo de radiação (E9 e E10)

Ensaio	D25		D50		D75		D100*	
	C (mg.L <sup>-1</sup> )	% Inib.	C (mg.L <sup>-1</sup> )	% Inib.	C (mg.L <sup>-1</sup> )	% Inib.	C (mg.L <sup>-1</sup> )	% Inib.*
<i>Amostras iniciais</i>								
E1, E2, E3, E4	5,4	0	10,9	18	16,3	15	21,7	17-20*
E9	5,4	0	10,8	4	16,3	0	21,6	-*
E10	5,4	0	10,8	0	16,3	6	21,6	7-8*
E14, E16	5,4	0	10,9	5	16,3	11	21,7	12-14*
<i>Amostras finais</i>								
E1	4,9	24	9,9	2	14,8	17	19,8	20-23*
E2	1,1	7	2,2	2	3,3	13	4,4	15-17*
E3	2,1	3	4,3	7	6,4	10	8,6	11-13*
E4	2,8	7	5,6	4	8,4	10	11,2	11-13*
E9	5,4	1	10,8	15	16,3	18	21,8	21-24*
E10	5,4	0	10,7	0	16,1	9	21,4	10-12*
E14	0,9	0	1,9	0	2,8	3	3,2	3-4*
E16	0,8	0	1,5	0	2,3	7	3,1	8-9*

*Nota: Os valores identificados com \* representam valores estimados.*

Os bioensaios efetuados com as soluções iniciais e finais apenas apresentam resultados reais para as diluições D25, D50 e D75 devido a problemas de preparação e controlo das condições das amostras das diluições D100. No entanto, são apresentados os valores estimados das diluições D100, tendo em conta as taxas de crescimento médias encontradas com os resultados obtidos em estudos de outros autores [SILVA, 2012; RIBEIRO, 2013; PEREIRA, 2013].

Na **Tabela 18** é possível verificar que as percentagens de inibição para soluções sem qualquer catalisador são idênticas quando expostas à radiação solar (E1) ou mantidas no escuro (E9). Considerando os ensaios E9 e E10, onde a única diferença entre eles consiste no solvente utilizado (água destilada e água de abastecimento, respetivamente), pode observar-se que as percentagens de inibição não apresentam uma disparidade de resultados muito acentuada. Este facto permite concluir que a utilização de solventes diferentes não influencia significativamente a inibição do crescimento das sementes. Todavia, é importante referir que

as amostras de controlo-padrão foram efetuadas com água destilada, pelo que não existe garantia deste comportamento caso as mesmas fossem preparadas com águas de abastecimento.

No âmbito dos restantes ensaios sob radiação solar (E2, E3 e E4), pode concluir-se que não existe grande discrepância nos valores da percentagem de inibição quando é usado o  $\text{TiO}_2$  como catalisador (E2) ou o  $\text{ZnO}$  (E3 e E4). Para as maiores concentrações da solução testadas (D75), o ensaio realizado com  $\text{TiO}_2$  (E2) apresenta uma percentagem de inibição de 13% enquanto os ensaios realizados com  $\text{ZnO}$  (E3 e E4) mostram uma percentagem de inibição ligeiramente inferior, cerca de 10%.

É ainda possível apurar que nos ensaios realizados sob radiação UV (E14 e E16), as percentagens de inibição foram muito próxima, embora a percentagem de inibição do ensaio E16 ter sido superior à do ensaio E14. Embora não exista muita diferença nos resultados, este ligeiro aumento poderá ser explicado pelo dobro da concentração de  $\text{ZnO}$  no E16 em relação ao E14.

Considerando ainda os resultados alcançados, não foi possível determinar-se o parâmetro  $\text{CI}_{50}$  para cada ensaio visto que não foram registados valores de inibição superiores a 50%, sendo todos os resultados (reais e estimados) inferiores a 24%, após a fotocatalise.

Tendo em conta todos os resultados obtidos nos ensaios toxicológicos é possível concluir-se que a fotocatalise heterogénea com  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  suspenso não induziu um aumento de toxicidade para os organismos em teste, podendo afirmar-se que a água tratada através deste processo apresenta um risco muito baixo em termos de toxicidade.

No entanto, visto que os resultados não apresentam uma relação direta entre a concentração de catalisador e a percentagem de inibição, seria importante a repetição dos mesmos para uma mais correta avaliação da toxicidade dos subprodutos, efetuando também as diluições D100. Além disso, sugere-se a realização de outros ensaios ecotoxicológicos, preferencialmente normalizados, de modo a validar estes resultados qualitativos e a classificar os níveis de toxicidade antes e após o processo de oxidação.

### 4.3. Resultados dos ensaios laboratoriais de filtração com membranas

#### 4.2.1 Permeabilidade hidráulica das membranas

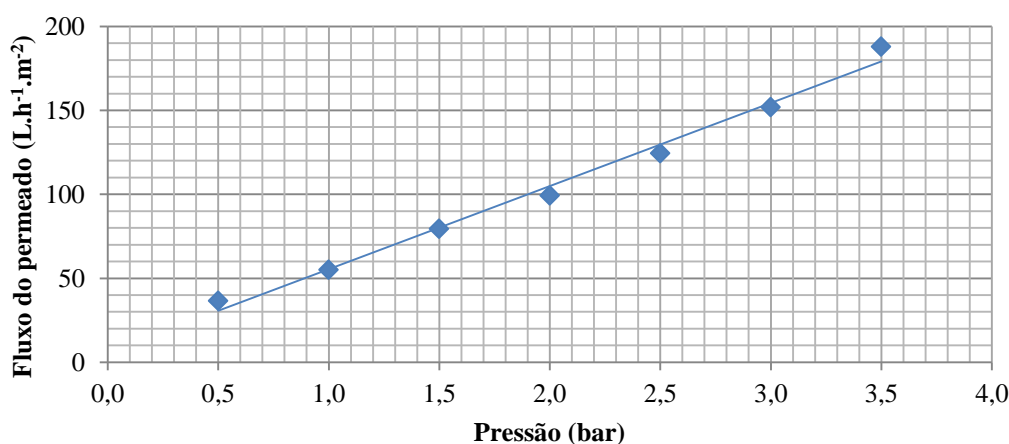
Torna-se importante mencionar novamente que as membranas utilizadas foram fabricadas no próprio laboratório onde decorreram os ensaios, no âmbito de outro projeto de investigação que ainda se encontra em desenvolvimento, pelo que, nesta dissertação apenas se apresenta uma avaliação da permeabilidade e da atividade fotocatalítica das mesmas.

Como referido anteriormente, antes da realização de qualquer ensaio com soluções de OTC ou de AH foi efetuada a caracterização inicial das membranas utilizadas através da determinação da permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ).

A determinação da permeabilidade hidráulica das membranas permite analisar as alterações das mesmas após os ensaios com outras soluções, assim como avaliar a eficácia do processo de limpeza após cada ensaio realizado e as diferenças entre membranas “novas” com a mesma composição.

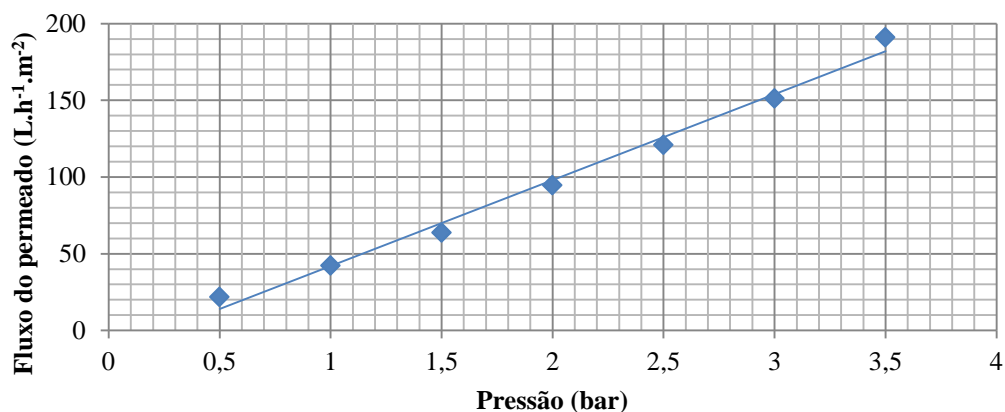
A partir dos dados registados aquando da recolha das amostras, nomeadamente, o volume e o tempo, foi possível elaborar os gráficos que mostram a evolução do fluxo do permeado em função da pressão aplicada no processo de filtração.

As **Figuras 26 a 28** representam a evolução do fluxo do permeado (água destilada) em função da pressão aplicada para as membranas M2 (com  $\text{TiO}_2$ ), M3 (com  $\text{TiO}_2$ ) e M4 (sem  $\text{TiO}_2$ ), respetivamente.

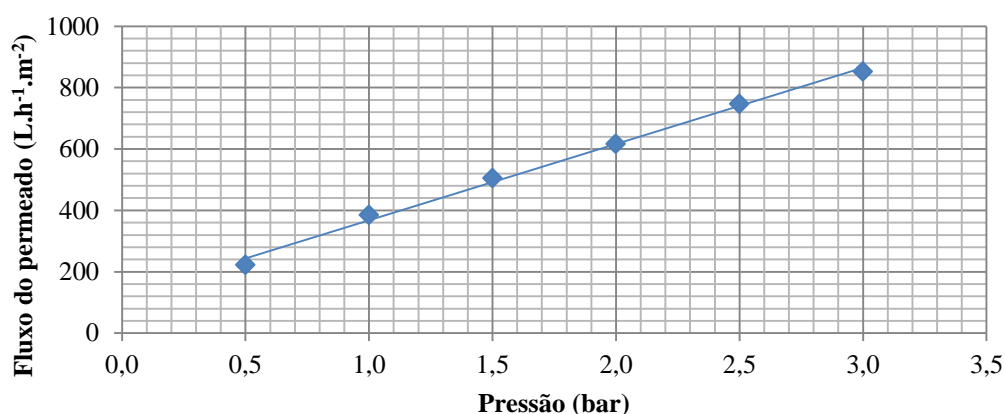


**Figura 26** - Permeabilidade hidráulica inicial para a membrana M2





**Figura 27** – Permeabilidade hidráulica inicial para a membrana M3



**Figura 28** - Permeabilidade hidráulica inicial para a membrana M4

Pela análise das **Figuras 26 a 28** verifica-se que existe uma relação linear entre o fluxo permeado e o gradiente de pressão aplicado. O coeficiente de permeabilidade hidráulica para cada uma das membranas pode ser obtido através do declive das retas correspondentes, ajustadas aos valores experimentais através de regressão linear.

A **Tabela 19** sintetiza a análise efetuada aos resultados experimentais de cada uma das membranas, nomeadamente, a equação obtida pela regressão linear e consequentemente o valor do coeficiente de permeabilidade hidráulica.

Embora não tenha sido apresentado o gráfico da membrana M1, devido à existência de apenas dois pontos, na **Tabela 19** é também apresentada, com as devidas reservas, uma equação para o comportamento da membrana M1. A existência de apenas dois pontos para a membrana M1 pode ser justificada pela temperatura do seu banho de coagulação ter sido inferior à das restantes, levando assim à existência de poros mais pequenos resultando consequentemente numa colmatação mais rápida.

**Tabela 19** – Equações das retas, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e respetivos coeficientes de permeabilidade hidráulica

Membrana	Equação	$R^2$	$L_p(\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1})$
M1	Fluxo = $2,02 \times \text{Pressão} - 1,52$	1	2,02
M2	Fluxo = $49,50 \times \text{Pressão} + 5,86$	0,9897	49,50
M3	Fluxo = $55,94 \times \text{Pressão} - 13,88$	0,9897	55,94
M4	Fluxo = $248,55 \times \text{Pressão} + 119,58$	0,9959	248,55

Na **Tabela 20**, são apresentados os dados necessários ao cálculo da resistência hidrodinâmica da membrana ( $R_m$ ), que traduz a resistência natural ao fluxo que cada membrana exerce durante o processo de filtração. A resistência da membrana é uma constante e não depende da composição da alimentação. Foi ainda calculada considerando uma viscosidade absoluta da água para uma temperatura de aproximadamente 22°C.

**Tabela 20** – Resistência hidrodinâmica das membranas ( $R_m$ ) a pressão de 0,5 bar para a membrana M1 e de 3,0 para as restantes membranas.

Membrana	$J (\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1})$	$J (\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$	$\eta(\text{Pa.s})$ a 22°C	$R_m (\text{m}^{-1})$
M1	1,01	$2,81 \times 10^{-7}$	$0,955 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{14}$
M2	148,50	$4,13 \times 10^{-5}$		$7,62 \times 10^{12}$
M3	167,82	$4,66 \times 10^{-5}$		$6,74 \times 10^{12}$
M4	621,38	$1,73 \times 10^{-4}$		$1,52 \times 10^{12}$

Os resultados da resistência hidrodinâmica da membrana ( $R_m$ ) presentes na **Tabela 20** são os expectáveis para membranas de ultrafiltração.

Durante os ensaios que permitiram obter a permeabilidade hidráulica da membrana foi possível verificar que no início da filtração o sistema ainda não se encontrava estável. Por este motivo existiu a necessidade de manter cada uma das membranas sobre pressão durante mais algum tempo para estabilização da mesma e apenas após esse período se efetuou o ensaio de filtração de água destilada.

O mesmo sucede no final da filtração, provavelmente devido à existência de um menor volume de líquido no interior do reator. Pode também dever-se à velocidade de agitação que possibilitaria o contacto de algum ar com a membrana, alterando assim o perfil de filtração e os resultados obtidos.

#### 4.2.2 Filtração de soluções de OTC e AH

Concluídos os ensaios de permeabilidade hidráulica das membranas, efetuaram-se os ensaios de filtração de soluções de OTC e de AH, cujos resultados são os apresentados de seguida.

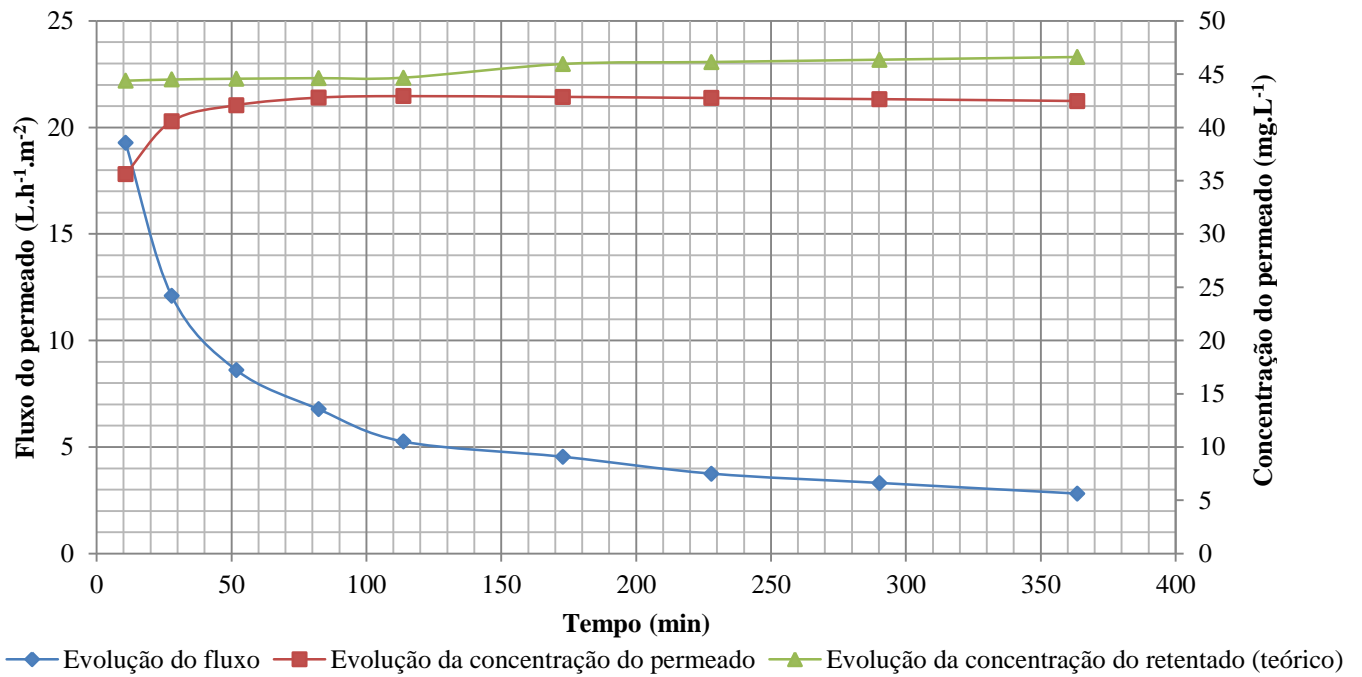
As **Figuras 29** a **32** são compostas por três curvas que representam a evolução do fluxo de permeado, a evolução da concentração do permeado e ainda a evolução da concentração do retentado (retido), obtida pelo cálculo analítico em função da concentração do permeado.

Os resultados correspondentes a filtrações com soluções de OTC encontram-se nas **Figuras 29** a **31** e o único ensaio com uma solução de AH está representado na **Figura 32**.

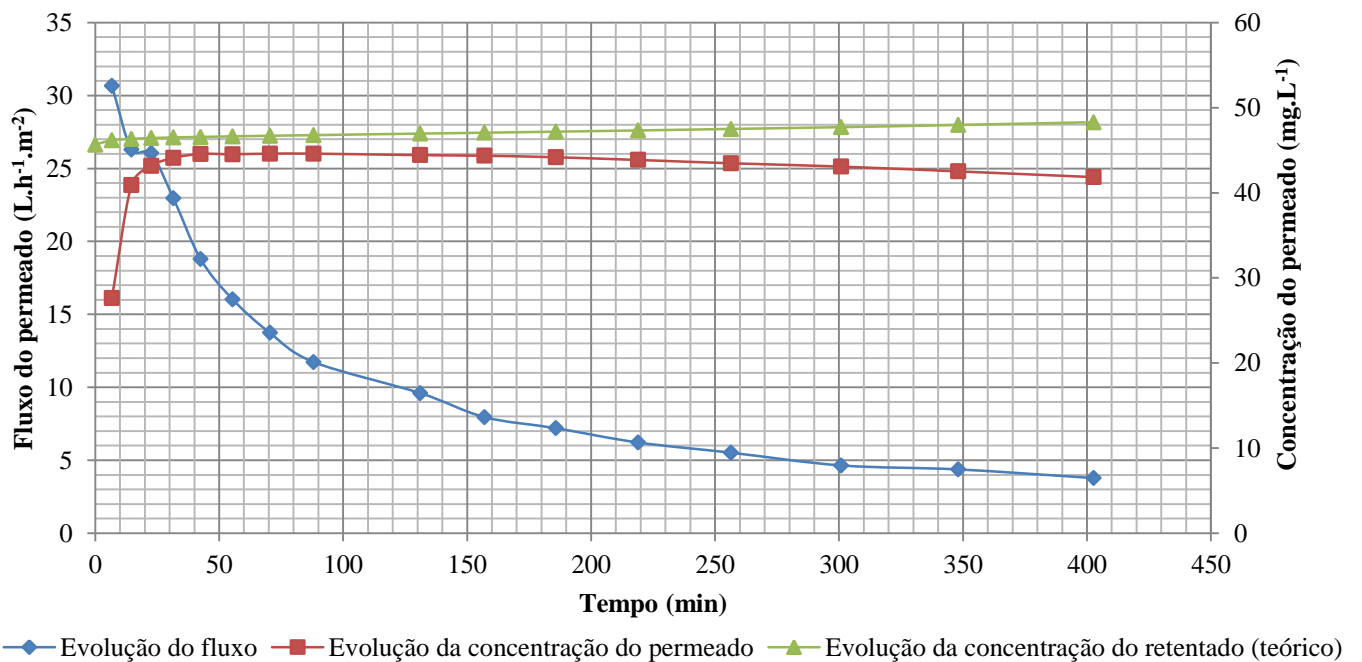
A **Tabela 21** resume as pressões utilizadas em cada um dos ensaios de filtração com OTC e AH e apresenta novamente as características principais de cada uma das membranas para facilitar a análise dos resultados.

**Tabela 21** – Características das membranas e respetivas pressões utilizadas nos ensaios de filtração de OTC e AH

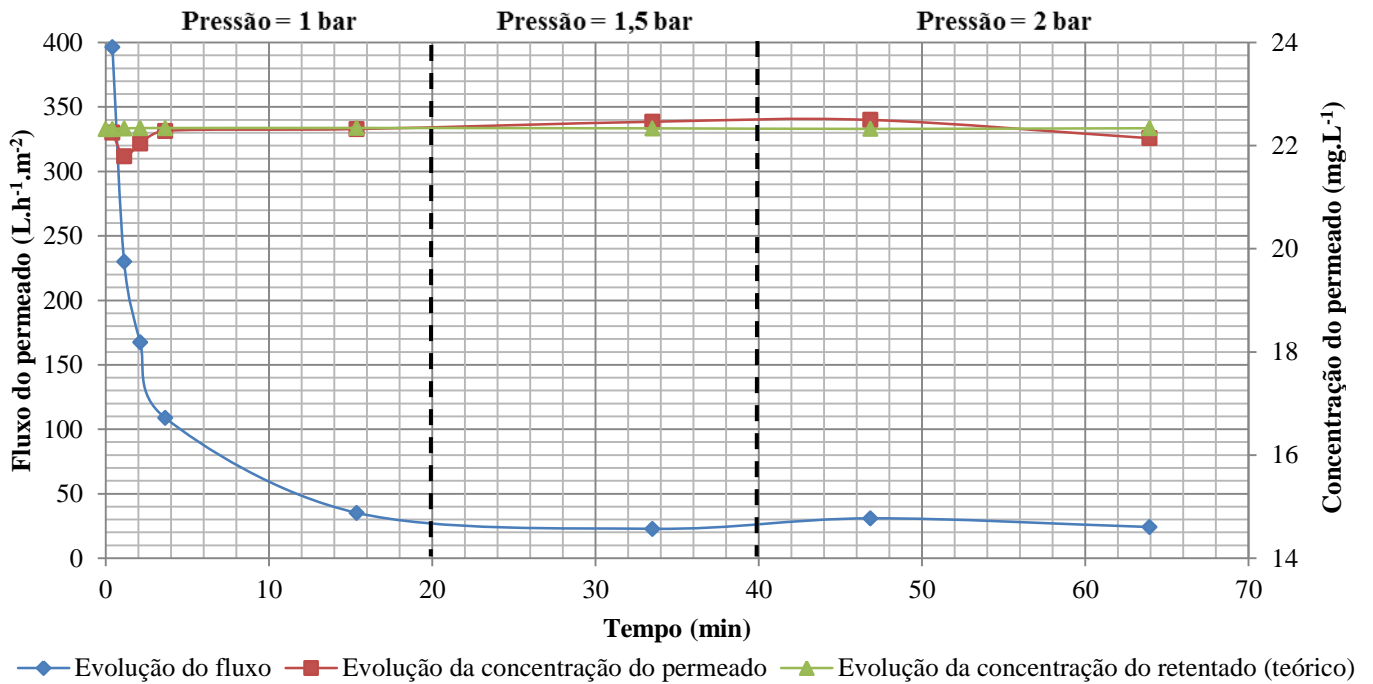
Membrana	Composição	Tratamento térmico	Pressão (bar)
M2 (OTC)	Com TiO <sub>2</sub>	Não	1,0
M3 (OTC)	Com TiO <sub>2</sub>	Não	1,5
M3 (AH)	Com TiO <sub>2</sub>	Não	1,5
M4 (OTC)	Sem TiO <sub>2</sub>	Não	1; 1,5; 2



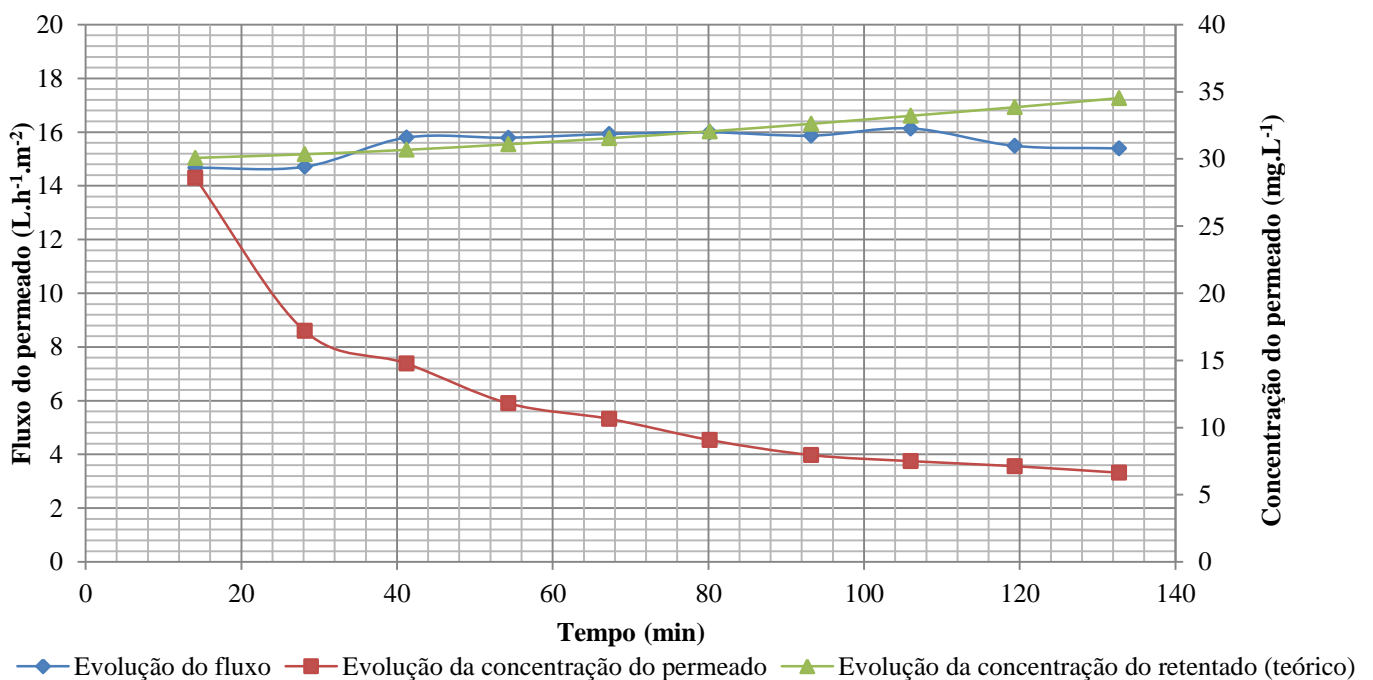
**Figura 29** – Variação do fluxo de permeado, da concentração do permeado e do retentado (teórico) ao longo do tempo, para a membrana M2 sujeita a uma solução de OTC



**Figura 30** – Variação do fluxo de permeado, da concentração do permeado e do retentado (teórico) ao longo do tempo, para a membrana M3 sujeita a uma solução de OTC



**Figura 31** – Variação do fluxo de permeado, da concentração do permeado e do retentado (teórico) ao longo do tempo, para a membrana M4 sujeita a uma solução de OTC



**Figura 32** – Variação do fluxo de permeado, da concentração do permeado e do retentado (teórico) ao longo do tempo, para a membrana M3 sujeita a uma solução de AH

Em todos os ensaios com soluções de OTC (**Figuras 29 a 31**) observa-se o mesmo comportamento na evolução do fluxo ao longo do tempo, isto é, o fluxo apresenta um decaimento mais acentuado na fase inicial do ensaio e depois tende a estabilizar aproximando de um patamar estacionário.

No ensaio em que foi utilizada a solução de AH (**Figura 32**), o comportamento da evolução do fluxo ao longo do tempo foi distinto, tendo-se mantido praticamente uniforme ao longo da filtração. Este facto pode ser explicado pelo facto de as moléculas de AH serem de maiores dimensões e não se aglomerarem dentro dos poros das membranas, como acontece com as moléculas da OTC.

Relativamente à evolução da concentração de permeado, nas filtrações com soluções de OTC (**Figuras 29 a 31**) inicialmente, a concentração encontra-se abaixo da inicial, tendendo pouco tempo depois a igualá-la. Este fenómeno pode ser explicado pela quantidade de água destilada retirada na primeira amostra, proveniente do interior da membrana, pois até à hora do ensaio a membrana encontra-se dentro de água destilada. Assim, o fenómeno de retenção apenas é analisado a partir do momento em que a concentração iguala a inicial.

Posto isto, e como seria expectável, a diminuição da concentração do permeado conduz a um aumento proporcional na concentração do retentado (retido).

A **Tabela 22** apresenta a caracterização dos ensaios de filtração, no que se refere às concentrações iniciais e finais e conseqüentemente a eficiência de retenção de cada membrana, em cada um dos ensaios.

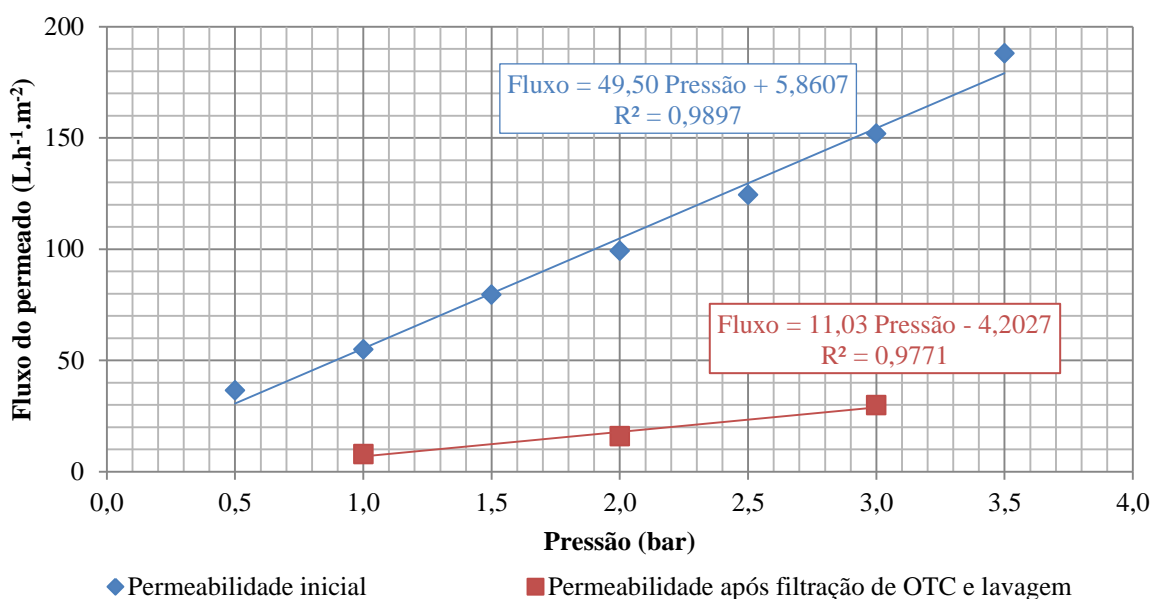
**Tabela 22** - Caracterização da retenção da OTC e do AH nos ensaios de filtração

<b>Designação</b>	<b>M1 (OTC)</b>	<b>M2 (OTC)</b>	<b>M3 (OTC)</b>	<b>M3 (AH)</b>	<b>M4 (OTC)</b>
$C_{\text{inicial}}$ (mg/L)	42,34	44,14	45,66	28,59	27,39
$C_{\text{final}}$ (mg/L)	17,97	42,48	41,84	6,60	27,17
% Retenção	58	4	8	77	1

Na **Tabela 22** está presente a eficiência de retenção da membrana M1, porém não é apresentado qualquer gráfico anteriormente devido ao seu baixo fluxo, que apenas permitiu a recolha de uma amostra. Por este mesmo motivo, a eficiência de retenção de 58% referida na tabela pode não ser real, pelo facto de que em todos os outros casos a primeira amostra ainda se encontrava bastante diluída devido à água ainda contida na membrana aquando o ensaio de filtração.

Após os ensaios de filtração com soluções de OTC e de AH foi efetuada a lavagem das membranas apenas com água destilada. A lavagem da membrana foi realizada na célula de filtração, fazendo passar apenas água destilada no mesmo sentido em que se realizou a filtração e depois em contracorrente. Após essa lavagem foram realizados novamente os ensaios de permeabilidade que permitiu verificar se os fluxos das membranas eram repostos após os ensaios de filtração.

A **Figura 33** representa a evolução do fluxo do permeado em função da pressão aplicada para a membrana M2, antes e após o ensaio de filtração e posterior lavagem.

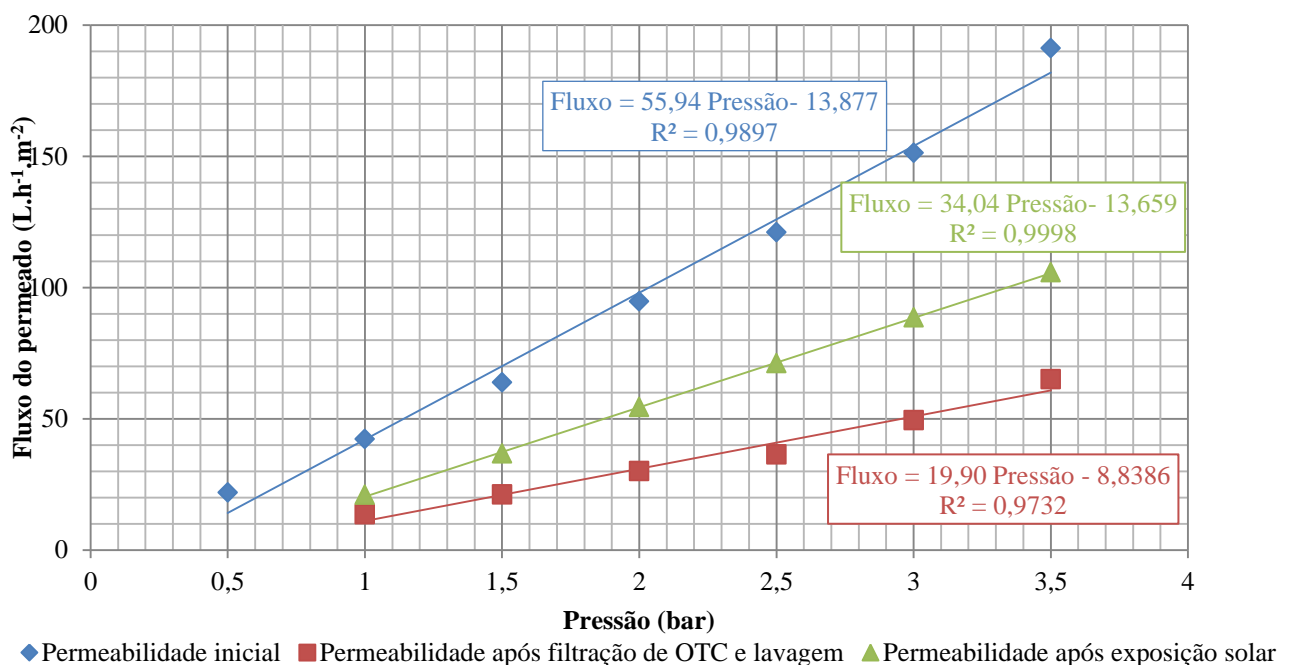


**Figura 33** – Permeabilidade hidráulica da membrana M2, antes e após o processo de filtração da OTC e respetiva lavagem da membrana

Pela observação da **Figura 33** podemos concluir que após o processo de filtração e lavagem a membrana apresentou uma perda significativa do fluxo inicial.

Após o ensaio de filtração com solução de OTC e posterior lavagem, a membrana M3 foi submetida novamente a um ensaio de permeabilidade. Visto que apresentou também uma perda significativa do seu fluxo inicial, a membrana foi submetida a uma exposição solar de 3 horas, devidamente humedecida e com a face filtrante virada para cima.

A exposição da membrana à radiação solar teve como objetivo perceber se o  $\text{TiO}_2$  contido na membrana permitia repor os fluxos devido à sua atividade fotocatalítica. Na **Figura 34** encontra-se representada a evolução do fluxo do permeado em função da pressão aplicada para a membrana M3, antes e após o ensaio de filtração e respetiva lavagem e ainda após a submissão da membrana à exposição solar.



**Figura 34** - Permeabilidade hidráulica da membrana M3, antes e após o processo de filtração de OTC e respetiva lavagem e ainda após exposição solar

Analisando os dados presentes na **Figura 34** é possível verificar que a membrana M3 também perdeu capacidade de permeabilidade à água após o ensaio de filtração de OTC e posterior lavagem. No entanto, após a exposição da membrana à radiação solar, esta recuperou parte do fluxo perdido no processo de filtração. Posto isto, é possível concluir que o  $\text{TiO}_2$  contido na



membrana, devido à sua atividade fotocatalítica, permite a reposição de parte dos fluxos perdidos nos processos de filtração.

## 5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

A compreensão dos fenómenos relativos aos processos estudados neste trabalho de investigação, bem como todo o trabalho científico desenvolvido permitiu alcançar o objetivo geral proposto nesta dissertação.

Considerando os ensaios laboratoriais realizados no âmbito da fotodegradação, apurou-se que a degradação da OTC depende das condições de ensaio e que é mais significativa no segundo pico de degradação detetado. A construção das curvas de calibração permitiu a obtenção da relação entre a absorvância e a concentração da OTC.

Após a realização de todos os ensaios de fotodegradação, averiguou-se que os ensaios de fotocatalise se mostram mais eficazes do que os ensaios de fotólise, corroborando assim o elevado poder catalisante das partículas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{ZnO}$  relatado na literatura e estudos existentes. Por outro lado, as soluções dos ensaios submetidos a exposição à radiação solar apresentaram eficiências de remoção inferiores às dos ensaios expostos à radiação da lâmpada UV. Este fenómeno poderá ser fundamentado pela dependência de uma agitação manual nos ensaios expostos à radiação solar, o que não sucede nos ensaios sob a radiação da lâmpada UV pois o reator encontra-se colocado num agitador magnético. Por este motivo, nos ensaios sob radiação solar poderá ter existido um menor contacto entre as partículas de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{ZnO}$  e a OTC. Poderá ainda justificar-se a menor eficiência dos ensaios sob radiação solar com a menor intensidade de radiação solar, comparativamente com a energia UV alcançada no reator, que é substancialmente superior.

Sob radiação solar, a melhor eficiência de remoção de OTC alcançada foi de 80% no ensaio E2, onde foram utilizadas  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , para um tempo de exposição de 210 minutos. Nestes ensaios de fotocatalise sob radiação solar (E2 ao E4 e E6 ao E8) a quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada ( $Q_{450-950 \text{ nm}}$ ) para remover em média 66% de OTC foi igual a  $1515 \text{ kJ.L}^{-1}$ , enquanto nos ensaios de fotólise (E1 e E5) a quantidade de energia solar acumulada foi de  $1542 \text{ kJ.L}^{-1}$  removendo em média 27% de OTC.

Sob radiação UV, a melhor eficiência de remoção de OTC obtida foi de 92% no ensaio E15, onde foram utilizadas 31 mg.L<sup>-1</sup> de ZnO, para um tempo de exposição de 120 minutos. Os resultados conquistados com esta concentração de ZnO poderão significar que existe uma concentração ótima, que poderá ser ou não esta, concluindo com isto que nem sempre é vantajoso aumentar-se a concentração de catalisador pois não é garantido que a eficiência melhore na mesma proporção.

Embora as eficiências de degradação entre os dois catalisadores não sejam muito discrepantes, o ZnO pode apresentar-se como uma melhor opção visto que ainda não existem estudos que comprovem o potencial cancerígeno, o que não acontece com o TiO<sub>2</sub>, sendo considerado potencialmente cancerígeno (Grupo 2B) para os seres humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro (AIRC).

Relativamente aos ensaios de toxicidade realizados, estes indicaram que a aplicação da fotocatalise com TiO<sub>2</sub> e ZnO suspenso não induz o aparecimento de subprodutos tóxicos na água, uma vez que as sementes de alface *Lactuca Sativa* registaram sempre percentagens de inibição inferiores a 24%, após tratamento, podendo afirmar-se que a água tratada através deste processo se trata de uma água inócua em termos de toxicidade.

No que respeita aos ensaios de filtração, verificou-se que a melhor eficiência na retenção da OTC foi da membrana M1 com 58%. Todavia, este resultado pode não ser totalmente fiável visto que em todos os outros casos a primeira amostra ainda se encontrava bastante diluída devido à água ainda contida na membrana aquando o ensaio de filtração. No que concerne à filtração do AH, a membrana M3 apresentou uma eficiência de retenção de 77%, o que representa um valor considerável, provavelmente devido ao tamanho da molécula do AH relativamente à OTC. Ensaios complementares de permeabilidade hidráulica permitiram verificar que as membranas apresentam uma perda significativa do fluxo inicial após serem usadas na filtração da OTC. Porém, foi possível verificar que a exposição solar das membranas com TiO<sub>2</sub> permitem uma recuperação do fluxo perdido durante os ensaios de filtração da OTC. As membranas que possuíam TiO<sub>2</sub> na sua constituição indicaram ainda que a presença deste catalisador aumenta a hidrofiliabilidade da membrana, melhorando assim os fluxos obtidos durante o processo de filtração.

Relativamente aos ensaios de filtração, não foi possível avaliar a eficiência das membranas no processo de filtração sob exposição solar e/ou UV, devido ao facto da célula de filtração ser

em inox e não possuir qualquer abertura. Assim sendo, este aspeto deveria ter sido explorado noutra célula de filtração que o permitisse.

## 5.2. Desenvolvimentos futuros

Considerando o estado da arte do tema estudado e ainda o trabalho concretizado no âmbito deste projeto de investigação, são sugeridos alguns desenvolvimentos futuros em trabalho de investigação, numa tentativa de possibilitar uma aplicação futura dos processos aqui estudados no tratamento de águas. De seguida listam-se alguns desses desenvolvimentos futuros propostos.

- Identificação dos produtos resultantes da degradação, mesmo que os resultados de toxicidade sejam negativos;
- Repetição dos ensaios de degradação aqui descritos noutras matrizes, como por exemplo, água natural com presença de matéria orgânica e OTC, ao mesmo tempo, verificando se existem diferentes eficiências de remoção;
- Estudar a influência do pH na degradação da OTC e analisar a presença de ferro como um coadjuvante da catalisação na degradação de outros compostos;
- Estudar a utilização de diferentes concentrações de ZnO na degradação da OTC, permitindo verificar se existe uma concentração ótima do catalisador;
- Otimização da preparação das membranas fabricadas em laboratório;
- Análise da durabilidade das membranas, por exemplo, sob a ação da radiação UV;
- Estudo da membrana com TiO<sub>2</sub> sob radiação solar e/ou UV na avaliação dos seus fluxos;
- Avaliação das membranas no que respeita à sua seletividade.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABREU, P. *et al*, 2013. “Photocatalytic Oxidation Process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO) in the treatment and sterilization of dairy wastewater.” *Acta Scientiarum. Technology*, volume 35, nº1, pp. 75-81.

ALDER, A.C. *et al*, 2001. “Occurrence and Fate of Fluoroquinolone, Macrolide, and Sulfanamide Antibiotics During Wastewater Treatment and in Ambient Waters in Switzerland.” *American Chemical Society*, 791, pp. 56-69.

AMORIM, M. T. P *et al.*, 2014. “Desempenho de membrana PA12 preparada por inversão de fases com partículas de dióxido de titânio na degradação do azul de metileno.” *CITEM-2014 Santander*.

APA, 2013. Associação Portuguesa do Ambiente. Águas Residuais Domésticas: Uma fonte importante na disseminação de Poluentes Orgânicos Emergentes.

BENOTTI, M. J. *et al.*, 2009. “Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water.” *Environ. Sci. Technol.*, volume 43, pp. 597-603.

BENTAMA, J. *et al.*, 2004. “Technological innovation for the production of drinking water by membrane processes”. *Desalination*, volume 168, pp. 283-286.

BILA, D. M. & DEZOTTI, M., 2003. “Fármacos no meio ambiente.” *Quim. Nova*, volume 26, nº 4, pp. 523-530.

BORGES, R. S., 2009. “Remoção de ácido húmico presente na água por adsorção em argila modificada por surfactante catiónico”. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BOXALL, A. B. A. *et al*, 2002. “The absorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems.” *Toxicology Lett*, 131, 319.

BOXALL, A. B. A. *et al*, 2006. “Uptake of veterinary medicines from soils into plants.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, volume 54, pp. 2288-2297.

CALAMARI, D. *et al.*, 2003. “Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in Northern Italy.” *Environ. Sci. Technol.*, volume 37, 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*, volume 37, pp. 277-303.

CHANG, X. *et al.*, 2010. “Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China.” *Environ. Pollut.*, volume 158, pp. 1444-1450.

CHATZITAKIS, A. *et al.*, 2008. “Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol.” *Water Research*, volume 42, pp. 386-394.

CHEN, C. C. *et al.*, 2007. “UV light induced photodegradation of malachite green on TiO<sub>2</sub> nanoparticles.” *Journal of Hazardous Materials*, volume 141 (3), pp. 520-528.

CHOI, J. *et al.*, 2014. “Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications.” *Applied Catalysts B: Environmental*, volume 147, pp. 8-16.

CHONG, M. N. *et al.*, 2010. “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review.” *Water Research*, volume 44 (10), pp. 2997-3027.

CHU, W. *et al.*, 2007. “The effect of solution pH and peroxide in the TiO<sub>2</sub> induced photocatalysis of chlorinated aniline.” *Journal of Hazardous Materials*, volume 141, pp. 86-91.

CIMA, 2010. “Reportagem da Biosfera: Investigadores falam sobre a deteção de fármacos na água dos rios Guadiana e Arade.” Disponível em: <http://www.cima.ualg.pt>.

COSTA, C. & DORDIO, A., 2007. “Podem os medicamentos que usamos prejudicar o meio ambiente?”, Universidade de Évora – Departamento de Química.

CRUZ, L. H. *et al.*, 2010. “Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprim e diclofenac em solução aquosa.” *Quim. Nova*, volume 33, nº6, pp. 1270-1274.

DALRYMPLE, O. K., YEH, D. H. & TROTZ, M. A., 2007. "Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, volume 82 (2), pp. 121-134.

DANESHVAR, N., SALARI, D. & KHATAEE, A. R., 2004. "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, volume 162, pp. 317-322.

DECO (Associação Portuguesa para a Defesa do Consumidor), 2005. "Deco deteta antibiótico proibido em geleia real." *Diário de Notícias*, Agosto de 2005.

Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água.

DIXON, B., 2001. "La Biología de la resistencia antibiótica." *Panorama Aquícola*, volume 6, pp. 24-26.

DOMANY, Z. *et al.*, 2002. "Humic substances removal from drinking water by membrane filtration." *Desalination*, volumen 145, pp.333-337.

DURIGAN, M. A. B., VAZ, S. R. & ZAMORA, P. P., 2012. "Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e Foto-Fenton." *Quim. Nova*, volume 35, nº 7, pp. 1381-1387.

ELMOLLA, E. S. & CHAUDHURI, M., 2010. "Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process." *Journal of Hazardous Materials*, volume 173, pp. 445-449.

EPAL (Empresa Portuguesa de Águas Livres). Disponível em:

<http://www.epal.pt/EPAL/menu/epal>

FEITOSA-FELIZZOLA, J. & CHIRON, S., 2009. "Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France)." *J. Hydrol.*, Volume 364, pp. 50-57.

FENT, K., WESTON, A.A. & CAMINADA, D., 2006. "Ecotoxicology of human pharmaceuticals." *Aquatic Toxicology*, volume 76 (2), pp. 122-159.



FRANÇA, M. D., 2011. “Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando radiação artificial e solar.” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia.

GARRISON, A. W., POPE, J. D. & ALLEN, F. R., 1976. “Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water.” *Ann Arbor Science Publishers*, cap. 30.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A.J., *et al.*, 2006. “Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration”. *Journal of Membrane Science*, volume 276, pp. 252-259.

GISELLI, G. & JARDIM, W. F., 2007. “Interferentes endócrinos no ambiente.” *Quim. Nova*, volume 30, pp. 695-706.

GROTE, M. *et al.*, 2007. “Incorporation of veterinary antibiotics into crops from manured soil.” *FAL Agric. Res.*, volume 57, pp. 25-32.

HABERT, A. C. *et al.*, 2006. “Processos de separação por Membranas”. *E-papers Serviços Editoriais Ltda.*

HAN, J. *et al.*, 2012. “Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO<sub>2</sub> under artificial UVA and solar irradiation.” *Chemical Engineering Journal*, pp. 150-162.

HARIHARAN, C., 2006. “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited.” *Applied Catalysis A*, volume 304, pp. 55-61.

HAROUNE, L. *et al.*, 2014. “Photocatalytic degradation of carbamazepine and three derivatives using TiO<sub>2</sub> and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter.” *Science of the Total Environment*, volume 475, pp. 16-22.

HIDAKA, H. *et al.*, 1989. “Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, volume 47, nº 1, pp. 103-112.

HIGNITE, C. & AZARNOFF, D. L., 1977. *Life Sci*, volume 20, pp. 220.

HUANG, C. P. *et al.*, 1993. “Advanced Chemical Oxidation: Its Present role and Potential future in hazardous waste treatment.” *Waste Management*, volume 13, pp. 361-377.

KHATAEE, A. R., 2009. "Photocatalytic removal of C. I. Basic Red 46 on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Artificial neural network modelling." *Environmental Technology*, volume 30, nº 11, pp. 1155-1168.

KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D. & KASSINOS, D., 2009. "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes." *Environment International*, volume 35 (2), pp. 402-417.

KOESTER, C. J. & MOULIK, A., 2005. "Trends in environmental analysis." *Anal. Chem.*, volume 77, pp. 3737-3754.

KOLPIN, D. W. *et al.*, 2002. "Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants." *Environment Science Technology*, volume 36, nº 6, pp. 1202-1211.

KUMAR, K. *et al.*, 2005. "Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure." *J. Environ. Qual.*, volume 34, pp. 2082-2085.

KÜMMERER, K., 2001. "Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by ecological indicators, Review of 1-13 hospitals in relation to other sources." *Chemosphere*, volume 45, pp. 957-969.

KÜMMERER, K., 2009. "Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I." *Chemosphere*, volume 75, pp. 417-434.

LAAK, T. L. *et al.*, 2010. "Relating environmental concentrations of pharmaceuticals to consumption: A mass balance approach for the river Rhine." *Environmental International*, pp. 403-409.

LEE, J. *et al.*, 2008. "Mechanisms and factors influencing the removal of microcystin-LR by ultrafiltration membranes." *Journal of Membrane Science*, volume 320, pp. 240-247.

LI, S.-Z. *et al.*, 2004. "Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics." *Separation and Purification Technology*, volume 34, pp. 109-114.

LIN, A.-C. & TSAI, Y.-T., 2009. "Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface water: Impact on waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities." *Sci. Tot. Environ.*, volume 407, pp. 3793-3802.

- LIZAMA, C. *et al.*, 2002. “Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions.” *Catalysis Today*, volume 76, pp. 235-246.
- MA, H., WILLIAMS, P.L. & DIAMOND, S.A., 2013. “Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles – A review.” *Environmental Pollution*, volume 172, pp. 76-85.
- MACEDO, V. A. P., 2009. “Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados.” *Tese de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo – Brasil*.
- MADUREIRA, T.V. *et al*, 2010. “Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary [Portugal].” *Science of the Total Environment*, volume 408 (22), pp. 5513-5520.
- MELO, S.A.S. *et al*, 2009. “Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados.” *Química Nova*, volume 32, nº 1, pp. 188-197.
- MIERZWA, J. C., *et al.*, 2008. “Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: Avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado”. *Eng. Sanit. Ambient.*, volume 13, nº1, pp. 78-87.
- MINH, T.B. *et al.*, 2009. “Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour.” *Mar. Pollut. Bull.*, volume 58, pp. 1052-1062.
- MIRANDA, C. D. & CASTILLO, G., 1998. “Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromands from Chilean freshwater.” *Science Total Environment*, volume 224, pp. 167.
- MORAES, C. M. *et al*, 2007. “Preparação e caracterização físico-química de complexos de inclusão entre anestésicos locais e hidroxipropil β ciclodextrina.” *Quim. Nova*, volume 30, nº 4, pp. 777-784.
- MULROY, A., 2001. “When the cure is the problem.” *Water Environment Technology*, volume 13 (2), pp. 32-36.

NOBLE, R. D. & WAY, J. D., 1993. "Description of Facilitated Transport and Environmental Applications" in "Membrane Processes in Separation and Purification" *Kluwer Academic Publishers*, pp. 317-342.

NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F., 1998. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental." *Química Nova*, volume 21, nº 1, pp. 69-72.

OCDE, 2013. "Health care activities: pharmaceutical consumption. Health at a Glance 2013: OCED indicator OCED Publishing." Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1787/health\\_glance-2013-en](http://dx.doi.org/10.1787/health_glance-2013-en).

PAÍGA, P. *et al.*, 2013. "Pilot monitoring study of ibuprofeno in surfasse waters of north of Portugal." *Environ Sci Pollut Res Int*, volume 20, pp. 2410-2420.

PALOMINOS, R. A. *et al*, 2009. "Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions." *Catalysis Today*, volume 144, pp. 100-105.

PEREIRA, J. H. O. S. *et al.*, 2013. "Insights into solar TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline." *Science of the total environment*, volume 463-464, pp. 274-283.

PEREIRA, M. S. T. G., 2013. "Mitigação do risco ambiental da descarga de efluentes hospitalares: contributo para a remoção de fármacos." *Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil*, Universidade do Minho.

RIBEIRO, R. S., 2013. "Aplicação de Nanomateriais no Oxidação Avançada de Poluentes Orgânicos." *Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil*, Universidade do Minho.

SILVA, S. C. F., 2012. "Técnicas de oxidação avançada no tratamento de água para consumo humano." *Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil*, Universidade do Minho.

PORTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2007. *Portal de laboratórios virtuais de processos químicos*. Consultado a 8 de Agosto de 2014: Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt>.

POYATOS, J., *et al.*, 2010. "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art." *Water Air Soil Pollut*, volume 205, pp. 187-204.

REIS, R.W., ARAÚJO, J.C. & VIEIRA, E.M., 2006. "Sexual estrogenic hormones: Bioactive contaminants." *Quim. Nova*, volume 29, nº1, pp. 817-823.

RIBEIRO, C. *et al.*, 2009b. "Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal." *Environ Monit Assess*, volume 149, pp. 183-193.

RIBEIRO, C. *et al.*, 2009c. "Spatial distribution and quantification of endocrine-disrupting chemicals in Sado River estuary, Portugal." *Environ. Monit. Assess.*, volume 159, pp. 415-427.

RIBEIRO, C., TRITAN, M. E., ROCHA, E. & ROCHA M. J., 2009a. "Seasonal and Spatial Distribution of Several Endocrine-Disrupting Compounds in the Douro River Estuary, Portugal." *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, volume 56, pp. 1-11.

ROCHA, M. J. *et al.*, 2011. "Endocrine disruptors in the Leça River and nearby Porto Coast (NW Portugal): presence of estrogenic compounds and hypoxic conditions." *Toxicological & Environment Chemistry*, volume 94, pp. 262-274.

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 & Environment Chemistry*, volume 95, pp. 386-399.

RONCO, A., 2002. "Overview of results from the WaterTox intercalibration and environmental testing phase II program: Part 1, statistical analysis of blind sample testing." *Environmental Toxicology*, pp. 232-240.

SAKTHIVEL, S. *et al.*, 2003. "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, volume 77, pp. 65-82.

SANTOS, L. H., *et al.*, 2013. "Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals." *Science of the Total Environment*, volume 461-462, pp. 302-316.

SCHRANK, S. G. *et al.*, 2005. "Applicability of Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters." *Chemosphere*, volume 60, pp. 644-655.

SEGNEANU, A. E. *et al*, 2013. “Waste Water Treatment Method,” *INTECH*, Chapter 4, pp. 53-72.

SHAFAEI, A., NIKAZAR, M. & ARAMI, M., 2010. “Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study.” *Desalination*, volume 252, pp. 8-16.

SILVA, C. G. A. & COLLINS, C. H., 2011. “Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes.” *Quim. Nova*, volume 34, nº 4, pp. 665-676.

SOARES, T., 2011. “Avaliação da eficiência de tratamentos com radiação UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de micropoluentes orgânicos.” Tese de Mestrado, Setor de Tecnologia da Universidade do Paraná, Universidade de Suttgart – Alemanha e SENAI-PR.

STRATHMANN, H., 1981. “Membrane separation processes.” *Journal of Membrane Science*, volume 9, pp. 121-189.

STUER-LAURIDSEN, F. *et al*, 2000. “Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use.” *Chemosphere*, volume 40, nº 7, pp. 783-793.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., 2004. “Processos oxidativos avançados conceitos teóricos. Caderno Temático. v. 3.” *Unicamp*.

VAN DEN BERG, G. B. & SMOLDERS, C. A., 1990. “Flux Decline in Ultrafiltration Processes.” *Desalination*, volume 7, pp. 101-112.

VAN DEN BOGAARD, A. E. *et al*, 2000. “Antimicrobial resistance in pig faecal samples from the Netherlands (five abattoirs) and Sweden.” *J. Antimicrob. Chemother.* volume 45, pp. 663–671.

WATKINSON, A. J., *et al.*, 2009. “The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water.” *Science of The Total Environment*, volume 407 (8), pp. 2711-2723.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

YOON, Y., *et al.*, 2006. “Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products”. *Journal of Membrane Science*, volume 270, pp. 88-100.

# **ANEXOS**





## ANEXO I – Tabelas de registo das medições das radículas de sementes para cálculo da percentagem de inibição

Ensaio	E1; E2			E1			E2			Amostras de Controlo		
	t=0 min			t=210 min			t=210 min					
Diluições	D25	D50	D75	D25	D50	D75	D25	D50	D75	C1	C2	C3
Comprimento da radícula (cm)	2,3	1,8	2,0	1,9	2,6	1,7	2,9	2,7	1,9	2,5	2,7	1,1
	2,2	1,6	2,0	1,5	1,6	1,9	1,9	1,6	1,7	2,5	1,3	1,5
	1,9	1,8	2,1	1,8	1,5	2,0	1,2	2,2	1,3	2,7	2,3	2,0
	2,3	1,6	2,0	1,1	2,0	2,2	1,8	2,3	1,9	2,3	1,9	1,9
	2,7	1,7	1,8	1,7	2,1	1,4	1,0	1,9	2,0	2,5	1,7	2,1
	2,4	1,8	2,2	2,2	2,3	2,0	1,3	1,9	2,1	0,8	2,0	2,5
	2,2	2,3	1,7	1,8	2,5	1,9	1,7	2,5	1,8	1,2	2,6	2,0
	2,3	1,9	1,8	1,6	2,2	1,9	2,8	2,0	1,4	1,9	1,6	2,3
	1,9	1,8	1,6	1,7	2,0	1,6	2,0	2,2	2,0	2,0	2,2	2,8
	2,7	1,9	1,9	0,9	1,7	1,8	2,5	2,3	2,6	2,1	2,7	2,8
	1,8	1,6	1,3	1,8	2,3	1,6	2,3	2,2	2,4	1,5	2,5	2,9
	1,3	1,7	1,9	2,0	2,6	1,7	1,6	1,9	2,4	2,1	2,2	2,3
	1,9	1,3	1,5	1,5	2,5	1,6	2,4	-	2,3	2,6	2,1	2,2
	2,1	2,5	2,4	2,0	2,9	1,8	2,5	-	2,1	2,7	2,0	2,0
	2,1	1,6	2,0	1,2	1,8	1,7	2,5	-	1,6	2,9	3,0	2,3
	2,2	1,6	1,6	-	2,0	1,8	1,9	-	0,9	2,3	2,3	-
	2,0	1,7	2,0	-	1,9	2,0	2,2	-	2,0	2,2	2,2	-
	2,4	-	1,6	-	1,8	1,7	2,1	-	1,8	-	2,0	-
	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<b>Média</b>	2,1	1,8	1,9	1,6	2,1	1,8	2,0	2,1	1,9	2,2	2,2	2,2
<b>% Inibição</b>	<b>4</b>	<b>18</b>	<b>15</b>	<b>24</b>	<b>2</b>	<b>17</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>13</b>	<b>2,2</b>		

Ensaio	E3; E4			E3			E4			Amostras de Controlo		
	t=0 min			t=210 min			t=210 min					
Diluições	D25	D50	D75	D25	D50	D75	D25	D50	D75	C1	C2	C3
Comprimento da radícula (cm)	2,3	1,8	2,0	1,8	1,9	1,3	1,5	1,1	2,0	2,5	2,7	1,1
	2,2	1,6	2,0	2,6	2,1	2,7	1,6	1,5	1,1	2,5	1,3	1,5
	1,9	1,8	2,1	1,5	1,6	1,4	2,3	2,3	2,4	2,7	2,3	2,0
	2,3	1,6	2,0	2,2	2,2	1,9	2,1	2,2	1,3	2,3	1,9	1,9
	2,7	1,7	1,8	2,2	1,5	2,2	1,8	3,2	2,5	2,5	1,7	2,1
	2,4	1,8	2,2	2,0	2,1	1,8	2,2	1,8	1,9	0,8	2,0	2,5
	2,2	2,3	1,7	2,3	2,2	1,9	2,1	2,2	2,1	1,2	2,6	2,0
	2,3	1,9	1,8	1,9	1,8	1,8	2,1	2,1	1,9	1,9	1,6	2,3
	1,9	1,8	1,6	2,6	2,4	2,1	2,0	2,1	1,9	2,0	2,2	2,8
	2,7	1,9	1,9	2,8	2,9	2,0	2,5	2,4	2,1	2,1	2,7	2,8
	1,8	1,6	1,3	1,7	1,6	1,6	2,8	1,8	1,3	1,5	2,5	2,9
	1,3	1,7	1,9	2,4	2,2	2,3	1,9	2,3	2,0	2,1	2,2	2,3
	1,9	1,3	1,5	1,9	1,9	1,7	1,6	2,2	2,1	2,6	2,1	2,2
	2,1	2,5	2,4	1,8	1,8	1,6	2,0	1,6	2,3	2,7	2,0	2,0
	2,1	1,6	2,0	-	2,3	2,2	1,9	2,6	1,9	2,9	3,0	2,3
	2,2	1,6	1,6	-	-	2,1	2,0	2,4	1,9	2,3	2,3	-
	2,0	1,7	2,0	-	-	2,0	2,1	1,8	2,2	2,2	2,2	-
	2,4	-	1,6	-	-	2,5	-	-	2,4	-	2,0	-
	1,4	-	-	-	-	2,1	-	-	-	-	-	-
1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<b>Média</b>	2,1	1,8	1,9	2,1	2,0	2,0	2,0	2,1	2,0	2,2	2,2	2,2
<b>% Inibição</b>	<b>4</b>	<b>18</b>	<b>15</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>2,2</b>		

Ensaio	E9						E10						Amostras de Controlo		
	t=0 min			t=210 min			t=0 min			t=210 min					
Diluições	D25	D50	D75	D25	D50	D75	D25	D50	D75	D25	D50	D75	C1	C2	C3
Comprimento da radícula (cm)	2,3	2,2	2,7	0,9	0,4	0,4	1,1	0,2	2,2	1,9	1,3	0,7	2,4	1,9	3,0
	2,5	0,7	0,6	1,3	0,4	0,8	2,4	1,9	2,6	0,8	0,5	1,5	2,2	2,0	2,9
	2,4	0,9	2,4	2,6	0,5	1,1	2,5	2,8	0,2	2,5	1,4	1,4	3,3	2,1	2,7
	1,9	1,2	2,7	1,6	2,1	0,9	2,7	2,5	0,3	2,4	1,9	1,6	3,0	1,8	3,1
	2,3	1,4	2,6	1,4	2,1	1,2	3,0	2,4	2,3	0,9	2,6	2,0	2,7	2,0	2,6
	2,2	2,7	1,4	1,7	1,7	1	2,6	1,3	1,7	2,4	2,2	2,2	1,9	2,4	2,6
	1,8	1,8	2,1	1,5	1,1	2	2,0	1,3	1,8	2,7	2,5	1,7	2,1	2,1	2,8
	2,3	2,2	2,8	1,1	2,3	2,3	2,3	2,4	1,9	1,9	3,0	2,0	2,2	1,9	2,4
	2,1	2,4	2,3	2,7	2,0	1,8	2,6	2,3	1,9	2,2	2,3	1,6	2,0	2,6	3,4
	2,3	2,7	2,0	2,1	1,6	2,3	2,3	2,4	2,3	1,7	2,0	2,1	2,5	2,2	2,0
	0,9	1,6	2,1	2,3	2,1	2,1	1,9	2,7	2,2	3,0	2,5	1,7	1,9	1,7	2,5
	0,7	1,8	2,2	2,1	2,4	1,9	2,3	2,9	2,1	3,3	1,9	1,8	2,4	1,0	2,0
	-	2,4	2,1	1,9	2,1	2,1	2,2	2,1	1,8	2,8	2,3	2,1	1,3	1,3	1,5
	-	2,6	2,5	2,7	1,5	2,2	2,8	3,2	2,3	2,0	2,5	2,3	2,2	0,7	1,5
	-	1,8	-	2,8	2,1	1,5	2,8	2,3	1,9	3,2	-	1,9	1,7	0,5	1,3
	-	-	-	2,5	2,3	1,8	2,8	2,3	2,1	2,9	-	2,1	2,6	1,0	0,2
	-	-	-	2,4	-	1,9	2,4	2,6	1,7	2,8	-	-	1,8	-	0,2
	-	-	-	1,4	-	-	2,5	2,7	-	2,6	-	-	2,0	-	0,4
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	-	-	2,7	-	0,2	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	-	-	1,6	-	-	
<b>Média</b>	2,0	1,9	2,2	1,9	1,7	1,6	2,4	2,2	1,8	2,4	2,1	1,8	2,2	1,7	2,0
<b>% Inibição</b>	<b>-1</b>	<b>4</b>	<b>-11</b>	<b>1</b>	<b>15</b>	<b>18</b>	<b>-22</b>	<b>-14</b>	<b>6</b>	<b>-20</b>	<b>-5</b>	<b>9</b>	<b>2,0</b>		

Ensaio	E14			E14			E16			E16			Amostras de Controlo		
	t=0 min			t=120 min			t=0 min			t=120 min					
Diluições	D25	D50	D75	D25	D50	D75	D25	D50	D75	D25	D50	D75	C1	C2	C3
Comprimento da radícula (cm)	2,3	0,9	2,5	3,0	2,9	2,2	2,7	1,5	1,5	3,0	2,1	1,6	2,5	2,7	1,1
	2,7	2,3	0,8	2,4	1,8	1,6	2,4	1,2	2,1	2,1	2,5	2,5	2,5	1,3	1,5
	2,2	2,4	1,2	2,7	2,4	1,7	2,5	1,2	2,1	2,4	1,9	2,8	2,7	2,3	2,0
	2,4	1,6	2,2	2,5	2,2	1,8	2,8	1,1	2,4	1,3	2,1	2,7	2,3	1,9	1,9
	2,2	1,6	2,2	2,3	2,8	2,4	2,3	2,8	2,2	2,3	1,8	1,6	2,5	1,7	2,1
	2,5	1,6	1,0	2,7	1,5	2,3	1,1	2,2	2,3	2,2	2,9	2,7	0,8	2,0	2,5
	2,3	1,8	2,3	2,8	2,6	2,7	2,0	1,3	2,2	2,7	2,4	2,2	1,2	2,6	2,0
	1,7	2,0	2,4	1,8	2,2	1,9	2,6	2,9	1,5	1,6	2,6	1,7	1,9	1,6	2,3
	1,2	2,5	1,8	2,8	2,9	2,1	2,2	2,0	2,2	1,9	2,4	1,7	2,0	2,2	2,8
	2,9	2,6	2,0	2,7	2,6	2,6	2,8	1,9	2,3	2,0	1,3	1,3	2,1	2,7	2,8
	2,1	2,4	2,1	1,3	1,0	1,9	2,3	2,2	2,0	1,9	1,9	1,8	1,5	2,5	2,9
	2,6	2,4	1,7	2,4	1,7	2,2	2,9	2,4	2,2	3,0	2,9	1,8	2,1	2,2	2,3
	1,4	2,0	1,9	1,9	1,9	2,3	2,4	2,5	2,1	2,7	2,6	1,9	2,6	2,1	2,2
	2,5	1,8	2,7	2,1	3,0	1,6	1,9	2,4	1,5	1,4	2,6	2,1	2,7	2,0	2,0
	2,0	2,4	2,0	1,9	2,7	2,0	1,8	2,2	2,0	2,3	1,9	2,5	2,9	3,0	2,3
	2,5	2,9	2,1	2,5	1,6	2,7	1,9	1,8	1,6	2,0	2,1	1,4	2,3	2,3	-
	2,4	2,3	-	-	-	2,3	1,4	2,3	-	1,9	1,7	-	2,2	2,2	-
	2,4	1,8	-	-	-	1,8	-	2,7	-	2,4	2,1	-	-	2,0	-
	2,4	-	-	-	-	-	-	1,5	-	2,1	-	-	-	-	-
2,1	-	-	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	
<b>Média</b>	<b>2,2</b>	<b>2,1</b>	<b>1,9</b>	<b>2,4</b>	<b>2,2</b>	<b>2,1</b>	<b>2,2</b>	<b>2,0</b>	<b>2,0</b>	<b>2,2</b>	<b>2,2</b>	<b>2,0</b>	<b>2,2</b>	<b>2,2</b>	<b>2,2</b>
<b>% Inibição</b>	<b>-3</b>	<b>5</b>	<b>11</b>	<b>-9</b>	<b>-3</b>	<b>3</b>	<b>-3</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>0</b>	<b>-2</b>	<b>7</b>	<b>2,2</b>		