



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Filipa Barroso Guerra

Remoção fotocatalítica de micropoluentes
em meios porosos funcionalizados

Ana Filipa Barroso Guerra
Remoção fotocatalítica de micropoluentes
em meios porosos funcionalizados

UMinho | 2015

outubro de 2015



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Filipa Barroso Guerra

Remoção fotocatalítica de micropoluentes
em meios porosos funcionalizados

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

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

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta dissertação teve marcos humanos essenciais. As palavras que se seguem são destinadas àqueles que contribuíram para a realização da presente dissertação. A todos deixo aqui o meu sincero e humilde agradecimento.

Aos meus orientadores científicos, Professor Doutor António Armando de Lima Sampaio Duarte e Professora Doutora Maria Teresa Pessoa Amorim que sempre me souberam ouvir e apoiar. A eles o meu sincero agradecimento pela partilha de conhecimentos, disponibilidade, dedicação, incentivo e cordialidade com que sempre me receberam. Agradeço ainda, não só pelas críticas, correções e sugestões, que em muito contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e académico, mas também pela escolha deste tema que me é muito caro. Termino expressando a esperança de que um dia esta nossa “parceria” possa abraçar um novo projeto, porque efetivamente foi uma honra poder ter sido vossa orientanda.

Ao Professor Doutor Carlos Augusto Leal Gomes do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho pela sua colaboração. Ao Pedro Araújo e ao Márcio Dinis Pereira pela disponibilidade, apoio e imprescindível ajuda na fase inicial da presente dissertação.

À Universidade do Minho, nomeadamente aos Departamentos de Engenharia Civil e de Engenharia Têxtil, pelo equipamento e material disponibilizados e colaboração dos respetivos técnicos de laboratório, Sr. Rui Oliveira e D. Anabela Pereira. Um especial agradecimento ao Sr. Rui, não só pelo apoio, conhecimentos técnicos e ajuda incondicional, mas também pela alegria e simpatia com que sempre fui recebida.

À Teresa Linhares, pela companhia e alegria ao longo de todo o trabalho laboratorial, pelas palavras de conforto, que nos momentos mais críticos me ajudaram a manter motivada.

A todos os meus verdadeiros amigos, que sempre estiveram presentes. À Daniela, à Kelly e principalmente à Maria Pires um especial obrigada, pelo incansável apoio, palavras de consolo, momentos de distração e por todo o carinho e paciência ao longo destes cinco anos. É com uma ternura muito especial que guardo comigo esta verdadeira amizade que nos une.

Aos meus Pais e Irmão, que são o meu maior exemplo, pelo enorme amor, compreensão, carinho e pela qualidade de vida a todos os níveis que sempre me proporcionaram na concretização deste nosso sonho.

RESUMO

A contaminação e poluição do meio ambiente têm sido apontadas como um dos maiores problemas da sociedade moderna. A constante preocupação com a preservação da saúde humana impulsiona o necessário desenvolvimento de novos e mais sustentáveis processos de tratamento para remoção de micropoluentes das águas, dado que alguns deles podem ser precursores de substâncias potencialmente cancerígenas e apresentar comportamento refratário às tecnologias convencionais instaladas na grande maioria das estações de tratamento de água (ETA). Estudos científicos recentes têm vindo a evidenciar a potencialidade da fotocatalise heterogénea (FH) e do efeito catalítico do dióxido de titânio (TiO_2) na remoção eficaz de micropoluentes orgânicos refratários, assumindo-se como alternativa viável a outras formas de oxidação mais dispendiosas. Neste contexto, o presente trabalho de investigação tem como objetivo principal o desenvolvimento e avaliação da eficiência da aplicação de técnicas de fotocatalise heterogénea na remoção de antibióticos e pesticidas (neste caso, o cloridrato de oxitetraciclina (OTC) e atrazina (ATZ)), em meio aquoso, baseada na utilização de filtros foto-oxidativos. Na funcionalização do meio poroso foi utilizado o método sol gel, que se baseia na utilização de nanopartículas TiO_2 , imobilizadas em grãos de quartzo. Na presente dissertação são apresentadas as metodologias e os resultados experimentais obtidos nos ensaios de degradação de OTC e ATZ, sob incidência de radiação solar com contributo das nanopartículas de TiO_2 , em duas colunas de filtração com meios porosos de dimensão diferente. A determinação da concentração dos poluentes foi realizada por espectrometria UV – visível. A dissertação contempla ainda a análise toxicológica dos subprodutos da adsorção. As eficiências e cinéticas de degradação da OTC e ATZ foram obtidas através dos resultados dos ensaios efetuados no reator fotocatalítico de fluxo contínuo, para diferentes caudais e concentrações iniciais de 20 mg/L e 5 mg/L, respetivamente, usando uma matriz de água sintética. A melhor eficiência de fotodegradação da OTC e ATZ foi de 98% e 13%, com uma quantidade de energia solar acumulada de 1832 kJ/L e 1648 KJ/L respetivamente, obtida para um caudal de 12 L/h na coluna reativa com meio poroso de menor dimensão, em sistema fechado. O teste de toxicidade realizado às soluções resultantes do tratamento por adsorção mostrou que a presença de TiO_2 não incrementa nem induz toxicidade na água filtrada.

Palavras-Chave: remoção de micropoluentes; filtros fotocatalíticos; cinéticas de foto-oxidação; nanopartículas de TiO_2 ; atrazina; oxitetraciclina.

ABSTRACT

The contamination and pollution of the environment have been identified as one of the biggest problems of modern society. Preservation of human health has always been a main concern for society, which drives the required development of new and more sustainable treatment processes for micropollutants removal from water. Those can be precursors of potentially carcinogenic substances and can present refractory behavior to conventional technologies installed in most existing Water Treatment Plants (WTP). Recent scientific studies have demonstrated the potential of heterogeneous photocatalysis (HP) and the photocatalytic effect of the titanium dioxide (TiO_2), in refractory organic micropollutants removal, assuming it as a viable alternative to other more expensive oxidation techniques. In this context, the present research work aims to contribute to the development and evaluating of heterogeneous photocatalysis efficiencies in antibiotics and pesticides removal (in this case, oxytetracycline hydrochloride (OTC), and atrazine (ATZ)) from water, based on photo-oxidative filters application. The functionalization of the porous medium was made by sol-gel method, which is based on the use of TiO_2 nanoparticles immobilized on quartz grains. In the present dissertation are shown the methodologies and the results by testing OTC and ATZ degradation under solar radiation with the contribution TiO_2 nanoparticles, in two filtration columns with porous environment of different sizes. The pollutant concentration measurement was performed by spectrometry UV- visible. A simplified toxicological analysis way carried out using a normalized biotests of water samples taken before and after the adsorption process. The efficiencies and kinetics of OTC and ATZ degradation were defined using the results of tests performed in a photocatalytic reactor in continuous flow. The tests were executed for different flow rates and initial concentrations of 20 mg/L and 5 mg/L of OTC and ATZ, respectively, using a synthetic matrix of water. The best OTC and ATZ photodegradation efficiency was 98 % and 13 %, with an amount of stored solar energy of 1832 KJ/L and 1648 KJ/L, obtained at a flow rate of 12 L/hr in a reactive column with smaller porous environment in a closed circuit. The toxicity tests performed showed that the resulting solutions from the treatment by adsorption with TiO_2 do not increase or induce toxicity in the filtered water.

Keywords: micropollutants removal; photocatalytic filters; photo-oxidation kinetics; TiO_2 nanoparticles; oxytetracycline; atrazine

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento e relevância do tema	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Estrutura da dissertação	5
2. ESTADO DA ARTE	7
2.1. Generalidades.....	7
2.2. Micropoluentes emergentes	10
2.3. Processos de oxidação avançada.....	18
2.4. Fotocatálise Heterogénea com TiO ₂	21
2.4.1. Mecanismos e fundamentos	24
2.4.2. Principais fatores intervenientes no processo.....	27
2.4.3. Aplicações da fotocatalise heterogénea.....	32
2.4.4. Formas de imobilização do TiO ₂	32
2.4.5. Duração da atividade catalítica	35
2.4.6. Impactos nos seres vivos da exposição às nanopartículas de TiO ₂	35
2.5. Tipos de reatores fotocatalíticos	36
2.6. Estudos sobre a viabilidade económica da técnica de fotocatalise heterogénea.....	39
3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO	41
3.1. Descrição da instalação experimental.....	41
3.2. Caracterização do sistema de filtração fotocatalítico.....	44
3.2.1. Material usado na contenção do meio poroso	44
3.2.2. Composição e preparação do meio poroso.....	46
3.2.3. Funcionalização do meio poroso com nanopartículas.....	49
3.3. Equipamento Laboratorial utilizado	50
3.4. Definição dos ensaios laboratoriais a realizar.....	52
3.4.1. Ensaios hidráulicos.....	52
3.4.2. Ensaios de filtração oxidativa	55
3.4.2.1. Micropoluentes a remover	56
3.4.2.2. Quantificação da energia solar acumulada durante os ensaios.....	58

3.4.2.3.	Definição dos cenários de análise para avaliação de eficiências de remoção....	59
3.4.3.	Ensaio de adsorção	61
3.4.4.	Ensaio de avaliação da toxicidade	62
4.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	65
4.1.	Caracterização dos constituintes do material do meio poroso	65
4.2.	Avaliação das perdas de carga no sistema de filtração fotocatalítico	67
4.3.	Espectros de absorção e curvas de calibração dos micropoluentes.....	72
4.4.	Ensaio de degradação de micropolvente por filtração oxidativa fotocatalítica	74
4.4.1.	Influência das condições hidráulicas na eficiência do processo de degradação....	74
4.4.2.	Influência do oxigênio dissolvido.....	80
4.4.3.	Influência do pH	84
4.4.4.	Influência da energia solar acumulada	86
4.4.5.	Síntese dos resultados dos ensaios de degradação.....	88
4.4.6.	Cinética de degradação dos micropoluentes.....	90
4.4.7.	Regeneração do meio poroso fotocatalítico.....	93
4.5.	Ensaio de adsorção da OTC no meio poroso	95
4.6.	Ensaio de toxicidade aos subprodutos do processo de adsorção.....	97
5.	CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	99
5.1.	Conclusões.....	99
5.2.	Desenvolvimentos futuros.....	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
	ANEXOS	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Vias de Poluição do meio ambiente pelos fármacos e seus metabólitos.	8
Figura 2 Esquema concetual do mecanismo da fotocatalise heterogénea com TiO ₂	24
Figura 3 Esquema de degradação da matéria orgânica	26
Figura 4 Velocidade da reação em função da intensidade luminosa.....	31
Figura 5 Reator Solar Cilíndrico Parabólico (PTR)	37
Figura 6 Reatores de leito fixo e filme fino (TFFBR).....	38
Figura 7 Reflexão solar em: a) PTR b) CPC. Coletor parabólico composto.....	39
Figura 8 Instalação experimental adaptada aos objetivos do presente trabalho.....	41
Figura 9 Esquema da instalação experimental com o sistema de filtração reativa a funcionar em sistema aberto.	43
Figura 10 Esquema da instalação experimental com sistema de filtração reativa a funcionar em circuito fechado.	43
Figura 11 Propriedades óticas do vidro incolor DURAN® usado nas colunas de filtração ...	45
Figura 12 a) Fragmentação manual do quartzo; b) Fragmentação mecânica com triturador de mandíbulas.....	47
Figura 13 a) Amostra das impurezas do quartzo retiradas manualmente; b) amostra das impurezas usadas na análise por difração de raio X.....	48
Figura 14 Representação real das três granulometrias obtidas.....	48
Figura 15 Avaliação das perdas de carga iniciais na camada filtrante G2, para diferentes caudais.	53
Figura 16 Colunas reativas antes (a), durante (b) e após (c) o ensaio de adsorção.....	62
Figura 17 Germinação das sementes de <i>Lactuca Sativa</i> , após 72 h de incubação.....	63

Figura 18 Espectro por difração de raio X de uma amostra de quartzo puro ($d < 212 \mu\text{m}$).....	66
Figura 19 Espectro das impurezas encontradas no lote de quartzo ($d > 212 \mu\text{m}$).....	66
Figura 20 Correlação entre a velocidade angular da bomba peristáltica e o caudal filtrado ..	68
Figura 21 Perdas de carga iniciais (cm), obtidas experimentalmente.....	70
Figura 22 Perdas de carga iniciais obtidas analiticamente.....	71
Figura 23 Espectros de absorção da OTC e ATZ em solução numa água sintética	72
Figura 24 Curvas de calibração da OTC e ATZ	73
Figura 25 Evolução da remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito misto (Fase 1: Sistema Aberto).....	75
Figura 26 Evolução de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito misto (fase 2: Sistema Fechado)	77
Figura 27 Evolução da degradação de OTC por filtração fotocatalítica em sistema fechado.	78
Figura 28 Evolução de degradação da ATZ por filtração fotocatalítica em sistema fechado.	79
Figura 29 Evolução de degradação da OTC por filtração fotocatalítica em sistema fechado, com e sem arejamento da solução.....	81
Figura 30 Evolução de degradação da ATZ por filtração fotocatalítica em sistema fechado, com e sem arejamento da solução.....	82
Figura 31 Ensaio-teste: influência do arejamento, sem exposição solar e contacto com partículas de TiO_2 na degradação de OTC.....	83
Figura 32 Valores iniciais e finais do pH da solução usada nos ensaios fotocatalíticos.....	84
Figura 33 Evolução da rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar acumulada (Fase 1: Sistema aberto).....	86
Figura 34 Evolução do rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar acumulada (Fase 2: Sistema Fechado).....	87

Figura 35 Evolução do rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar acumulada em ensaios realizados num único circuito (Sistema Fechado)	88
Figura 36 Cinética de decaimento da OTC e da ATZ (circuito fechado)	92
Figura 37 Cinética de decaimento da OTC (sistema fechado: circuito misto).....	92
Figura 38 Capacidade regenerativa das colunas reativas ao longo do ensaio E3_C1_6_SF...	94
Figura 39 Evolução da capacidade fotocatalítica do meio poroso funcionalizado.	95
Figura 40 Perfil de adsorção da OTC pelo quartzo revestido com TiO_2 , na ausência de radiação solar	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Micropoluentes emergentes detetados em matrizes de água distintas	12
Tabela 2 Concentração dos micropoluentes emergentes detetados em águas residuais e sistemas hídricos portugueses.	14
Tabela 3 Valores guia para a qualidade da água para consumo humano definidos pela WHO para os pesticidas	17
Tabela 4 Potencial Oxidativo de alguns agentes oxidantes	20
Tabela 5 Sistemas típicos dos processos de oxidação avançada	21
Tabela 6 Síntese dos estudos mais recentes relativos à fotocatalise com TiO ₂	22
Tabela 7 Energia <i>band gap</i> correspondente a diferentes comprimentos de onda e radiação UV	30
Tabela 8 Métodos e materiais de suporte usados na imobilização do catalisador TiO ₂ em POA	34
Tabela 9 Principais propriedades físicas do vidro usado nas colunas de filtração	45
Tabela 10 Descrição da metodologia usada na bibliografia e a adotada no presente trabalho.	49
Tabela 11 Listagem dos equipamentos utilizados no revestimento do quartzo com TiO ₂	50
Tabela 12 Equipamentos utilizados na realização e controlo dos ensaios de degradação.....	51
Tabela 13 Taxas de filtração aplicadas nos ensaios hidráulicos.....	54
Tabela 14 Condições hidráulicas dos ensaios de degradação dos poluentes.....	54
Tabela 15 Tempos de retenção hidráulica correspondentes aos caudais dos ensaios hidráulicos.	55
Tabela 16 Propriedades físico-químicas da OTC e ATZ	56

Tabela 17 Concentrações de OTC e ATZ usadas na definição das curvas de calibração.....	58
Tabela 18 Caracterização dos cenários de análise dos ensaios de filtração oxidativa.....	60
Tabela 19 Reta de calibração dos caudais de alimentação do sistema de filtração.....	67
Tabela 20 Resumo das eficiências de degradação de OTC e ATZ, obtidas nos ensaios	89
Tabela 21 Caracterização da cinética de degradação de OTC e ATZ nos ensaios fotocatalíticos	90
Tabela 22 Percentagens de inibição registadas antes e após o ensaio de adsorção.....	97

NOMENCLATURA

ASTM	American society for testing and materials
ATZ	Atrazina
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
<i>d</i>*	Diâmetro específico
DE	Desreguladores endócrinos
<i>e</i>	Porosidade do leito
ERO	Espécies reativas de oxigénio
<i>f</i>	Fator de resistência
FH	Fotocatálise heterogénea
<i>g</i>	Aceleração gravítica
K	Coeficiente de adsorção da matéria
<i>K</i>	Constante de velocidade da reação
Kaap	Constante de velocidade aparente de 1ª ordem
L	Espessura do leito filtrante
ME	Micropoluentes emergentes
MON	Matéria orgânica natural
OTC	Oxitetraciclina
PCHP	Produtos de cuidado e higiene pessoal
PCZ	Ponto de carga zero
POA	Processos de oxidação avançada
POP	Poluentes orgânicos persistentes
<i>r</i>	Velocidade inicial da foto-oxidação
SQBA	Substâncias químicas e biologicamente ativas
TiO₂	Dióxido de titânio
<i>U</i>	Velocidade de filtração
<i>x</i>	Fração mássica
ΔH	Perda de Carga
Ø	Fator de forma da partícula

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento e relevância do tema

O bem mais precioso para a existência da vida na Terra é a água, pois a qualidade desta desempenha um papel fundamental na subsistência dos seres vivos e sustentabilidade dos ecossistemas terrestres.

Além da necessidade do Homem ingerir cerca de dois a três litros de água diariamente, sob a forma líquida ou contida em alimentos, grande parte das atividades humanas requerem um consumo de água, nas suas diferentes utilizações (industrial, agrícola, recreativa, transporte, geração de energia e outras). A disponibilidade da água é pois essencial (e a sua escassez limitadora) à sustentabilidade do atual nível civilizacional.

Nas últimas décadas do séc. XX verificava-se a tendência de um aumento (por vezes exponencial) do consumo de água proporcional ao desenvolvimento socioeconómico das regiões (Belyaev, 1987) e ao nível de vida das populações, tendo até sido usado como indicador de desenvolvimento dos países. Atualmente, e face ao crescimento populacional a nível mundial, a consciência de que a água (em quantidade e qualidade) é um recurso escasso que requer um uso eficiente e racional, tem implicado uma mudança gradual de paradigma nos países mais desenvolvidos, onde se procuram implementar políticas que preservem os ecossistemas aquáticos e origens de água, rejeitando padrões não sustentáveis de consumo de água e produção de resíduos sólidos, líquidos e gasosos.

Entre todos os poluentes inseridos no ambiente pela atividade humana, e de acordo com o relatório *Water for People-Water for Life* (UNESCO, 2003), os poluentes orgânicos são os principais responsáveis pela ocorrência de surtos de doenças transmissíveis por via hídrica, tais como, a diarreia, febre tifoide, cólera, gastroenterites e outras doenças infecciosas, que provocam, diariamente, a nível mundial, a morte de mais de 6000 pessoas. Os avanços tecnológicos e a constante preocupação em desenvolver e testar processos mais eficientes e económicos no tratamento da água assumem um carácter cada vez mais importante na preservação da saúde e bem-estar das populações.

Sumariamente, as principais fontes de poluição têm origem em atividades antropogénicas, tais como, as agrícolas, domésticas e industriais. Sendo que, as causas primordiais de poluição dos recursos hídricos são as descargas industriais, mesmo que em pequenas quantidades, o uso excessivo de pesticidas, fertilizantes agrotóxicos e os depósitos de resíduos sólidos urbanos. O

tratamento destas águas residuais engloba diversos processos, químicos e biológicos (e.g., coagulação/floculação, oxidação, adsorção, assimilação) dos poluentes que se combinam com operações físicas, tais como, a sedimentação e a filtração. Contudo, nem mesmo os poluentes orgânicos são todos biodegradáveis, pelo que não existe uma classe definitiva de todos os compostos orgânicos persistentes (Malato *et al.*, 2002).

Não obstante o contínuo desenvolvimento de soluções inovadoras de tratamento mais eficazes e eficientes e, a crescente industrialização das sociedades suscita constantemente novos problemas e desafios às entidades gestoras de sistemas de abastecimento de água e de drenagem e tratamento de águas residuais, devido à produção intensiva e introdução de novos compostos orgânicos refratários nas massas de água, que, em conjunto com a matéria orgânica natural (MON) dificultam cada vez mais a obtenção de uma água segura para consumo humano. Entre estes, destacam-se os chamados poluentes orgânicos persistentes (POP) que possuem na sua composição precursores de subprodutos da desinfecção, alguns de elevada toxicidade para o ser humano. E, compostos não biodegradáveis com efeitos potencialmente carcinogénicos e /ou mutagénicos e capazes de, quando ingeridos, provocar graves alterações nos sistemas endócrino e neurológico dos seres vivos (WHO, 2011).

Os micropoluentes orgânicos emergentes são substâncias que ainda não foram incluídas em programas nacionais ou internacionais de monitorização mas que são introduzidos no meio ambiente continuamente e sem controlo. Estes compostos não são necessariamente novos, mas a sua presença no meio ambiente e os seus efeitos ecotoxicológicos não haviam sido estudados até há pouco tempo. Dentre os poluentes emergentes destacam-se os fármacos, disruptores endócrinos, produtos de cuidado e higiene pessoal, retardadores de chama e plastificantes organofosforados (Ternes, 2006).

A principal via de entrada destes micropoluentes no meio ambiente é através da descarga nas massas hídricas de efluentes domésticos e hospitalares, com ou sem tratamento. A ocorrência dos mais variados micropoluentes emergentes no meio ambiente aquático (rios, lagos, estuários, oceanos, águas subterrâneas) vem sendo relatada por diversos autores (Heberer, 2002a, b; Weigel *et al.*, 2004; Alder *et al.*, 2006; Bester, 2007a), sendo inclusive reportadas ocorrências de micropoluentes emergentes em águas para consumo humano (Stackelberg *et al.*, 2004 e 2007).

Muitos destes micropoluentes emergentes não são removidos ou são apenas parcialmente removidos pelos processos convencionais de tratamento de águas residuais (Bester, 2007a; Andresen *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2008). Portanto, para propiciar uma remoção satisfatória destes poluentes durante o tratamento da água residual estão a ser desenvolvidas e adotadas técnicas especializadas de tratamento, como a ozonização, os processos de oxidação avançada (POA), a filtração por membranas e a adsorção com carvão ativado e/ou com outros novos sorbentes (Ternes *et al.*, 2003; Joss *et al.*, 2006b; Snyder *et al.*, 2007).

Face ao aparecimento destes poluentes emergentes e aos altos custos associados às tecnologias avançadas habitualmente adotadas na sua remoção, é necessário e essencial a incorporação no esquema de tratamento convencional de tecnologias alternativas e sustentáveis, ou seja, mais amigas do ambiente, eficientes e de baixo custo.

Assim os POA surgem como tecnologias emergentes aplicáveis em sistemas de tratamento de águas com grande potencial na remoção eficaz de cianotoxinas, MON, pesticidas, fármacos, fragâncias, bem como, no controlo da formação de subprodutos da desinfecção (Vieira *et al.*, 2007). Os POA são tecnologias emergentes no tratamento de água com uma grande capacidade em mineralizar vários compostos orgânicos, produzindo água, dióxido de carbono e outros compostos inorgânicos mais simples (Andrade, 2011).

Vários estudos têm vindo a ser realizados pela comunidade científica, tendo como objetivo reduzir eventuais lacunas presentes nas diretivas que se encontram atualmente em vigor. Como foco geral, avaliam o comportamento de reagentes e métodos inovadores de remoção de poluentes e contaminantes perigosos da água ou do ar para atender às atuais normas ambientais e a obter uma água segura para consumo humano. A preocupação em identificar novos poluentes, limitar as suas produções ou uso, bem como em encontrar soluções para a sua remoção/eliminação, traduz-se no crescente número de publicações em jornais e revistas científicas da especialidade. Porém, as investigações incidindo nestes métodos inovadores de remoção de poluentes orgânicos emergentes são ainda algo incipientes.

O desenvolvimento de tecnologias inovadoras e sustentáveis é cada vez mais importante para as entidades gestoras de sistemas de tratamento de águas (de abastecimento ou residuais), que procuram alternativas eficazes, eficientes e de menor custo, nomeadamente em termos energéticos. Com este trabalho de investigação pretende-se dar um contributo não apenas para

o avanço do conhecimento neste domínio, mas também testar esses processos em condições hidráulicas e operacionais que sustentem a sua translocação e desenvolvimentos futuros.

1.2. Objetivos

Neste trabalho de investigação, o principal objetivo é o de contribuir para o desenvolvimento e aplicação, à escala piloto, de técnicas inovadoras e eficientes de remoção de micropoluentes emergentes em filtros reativos oxidativos, através de processos de fotocatalise heterogénea (FH) com utilização de nanopartículas de TiO_2 imobilizadas na funcionalização do meio poroso (revestimento de partículas).

De forma a atingir o presente propósito, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

- Consolidação da pesquisa bibliográfica efetuada para sistematização do conhecimento atual neste domínio, nomeadamente quanto às técnicas e materiais de funcionalização do meio poroso;
- Calibração e otimização do funcionamento da instalação piloto, constituída por colunas de filtração oxidativas, em função de diversos parâmetros (hidráulicos e físicos);
- Estudo e otimização na aplicação de técnicas e métodos laboratoriais a usar na funcionalização do meio poroso reativo, eficazes na remoção de micropoluentes emergentes, nomeadamente antibióticos e pesticidas;
- Avaliação da eficiência e da cinética de fotodegradação de poluentes emergentes, em diferentes condições operacionais e de funcionalização, à escala laboratorial, por efeito da radiação solar como fonte de energia na ativação das nanopartículas de TiO_2 imobilizadas no meio poroso em análise no processo de FH;
- Identificação e avaliação dos parâmetros abióticos que possam influenciar o processo de oxidação dos micropoluentes (intensidade de radiação, pH, arejamento da mistura a oxidar);
- Avaliar a capacidade regenerativa do meio poroso filtrante reativo;

- Estudo da evolução da capacidade adsorptiva da instalação experimental com colunas de filtração reativa, na ausência da radiação solar, com o contributo do catalisador das nanopartículas de TiO₂ imobilizadas, na remoção de OTC;
- Avaliar a eventual toxicidade induzida pelo micropolvente e/ou pela presença de TiO₂ através de ensaios (biotestes) aos subprodutos do processo de adsorção.

1.3. Estrutura da dissertação

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

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

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

A sintetização dos resultados experimentais e a respetiva análise crítica são apresentados no Capítulo 4. O primeiro subcapítulo corresponde à caracterização hidráulica do funcionamento do reator, seguido da definição da curva de calibração “absorvância vs. concentração de OTC ATZ” utilizada neste estudo. As partes subsequentes correspondem à análise dos resultados dos ensaios de fotodegradação dos micropoluentes e de adsorção, com o contributo das nanopartículas de TiO₂ imobilizadas no meio poroso, bem como dos testes de toxicidade aos

subprodutos do processo de adsorção, obtidos no ensaio para uma solução com OTC, num filtro funcionalizado com TiO_2 .

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

CAPÍTULO 2

Estado da Arte

2. ESTADO DA ARTE

No presente capítulo é apresentada uma síntese bibliográfica, efetuada com o objetivo de verificar o estado da arte sobre o tema desta dissertação, fazendo-se uma contextualização de vários conceitos que serão abordados ao longo da mesma.

2.1. Generalidades

A produção de novos produtos químicos, em especial dos medicamentos, tem sido incrementada desde que começou a ser feita à escala industrial. Em todo o mundo, enormes quantidades de fármacos são produzidos e consumidos sendo lançados no meio ambiente de forma contínua.

A história das ciências farmacêuticas é impressionante e preenchida de sucesso. Os produtos da indústria farmacêutica ganharam dimensão global, fazendo parte do nosso dia-a-dia. Eles ajudam-nos a prosseguir no estilo de vida moderno, contribuindo para a nossa saúde e elevada qualidade de vida.

Os compostos farmacêuticos, ou fármacos, constituem um grande grupo de formulações medicinais usadas nos seres humanos e nos animais, onde cada um tem a sua função terapêutica, sendo produzidos para terem um efeito biológico em determinadas concentrações, surgindo como micropoluentes prioritários em distintos meios aquáticos.

Os fármacos são introduzidos continuamente no meio ambiente, no solo e em águas superficiais sob a forma de misturas complexas desses compostos com os seus metabolitos, devido à excreção por via urinária ou através das fezes dos seres humanos e animais (Dalrymple, 2007), ao despejo de medicamentos fora de validade em descargas de água não tratadas, ou presentes no tratamento de águas residuais, de efluentes de hospitais e de indústrias farmacêuticas.

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

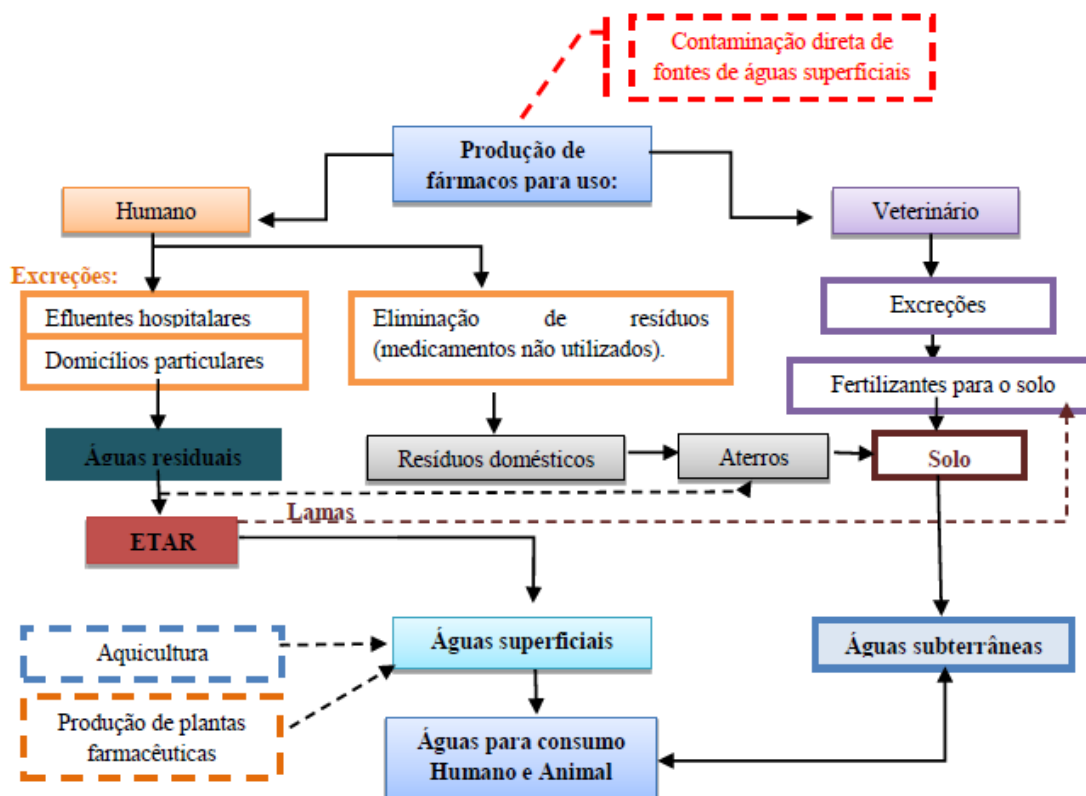


Figura 1 Vias de Poluição do meio ambiente pelos fármacos e seus metabólitos.

A utilização de medicamentos de uso veterinário representa, geralmente, um problema agravado comparativamente com o uso de fármacos para consumo humano, pelo facto de serem administrados em doses maiores e de os efluentes agro-pecuários serem depositados no solo sem qualquer tipo de tratamento prévio, poluindo diretamente as águas subterrâneas (Caliman & Gavrilescu, 2009). Acresce, também o facto, de que alguns dos fármacos não são metabolizados pelo organismo, o que origina a sua excreção na forma ativa, o que provoca um aumento do possível impacto nas cadeias tróficas (Fent *et al.*, 2006).

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

É igualmente importante ter em consideração os seus efeitos toxicológicos sobre a flora ambiental, já que, quer no meio terrestre, quer no meio aquático, existem vários ME capazes de

estabelecer fortes ligações com os bio sólidos, o solo e com os sedimentos de fixação dessas plantas. Muito embora não se conheça completamente quais os riscos para a saúde de quem ingere plantas sujeitas a bioacumulação de ME, é sabido que tal bioacumulação tem efeitos nocivos comprovados sobre o crescimento das plantas. O conhecimento da toxicidade provocada pela bioacumulação deste composto nas plantas é de extrema relevância para o conhecimento do seu impacto ambiental, dado que existe um potencial risco toxicológico na cadeia alimentar, assim como a inibição de mecanismos naturais de destoxificação (Migliore & Brambilla, 1995; Jjemba, 2002).

Os compostos farmacêuticos têm assim, uma resistência de largo espectro e propriedades inerentes bioativas, evidenciando a relevância destes compostos em termos de contaminação ambiental (Fent, 2006), constituindo a longo prazo um risco elevado para o meio ambiente, para meios aquáticos e para os organismos terrestres.

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

De referir ainda, que existem outros micropoluentes encontrados em várias matrizes de água, provenientes da agricultura, as chamadas substâncias fitofarmacêuticas, vulgarmente conhecidas por pesticidas, que apesar de terem uma legislação em vigor por serem um poluente à muito conhecido, a ocorrência e insistência destes no meio ambiente em concentrações superiores à norma, acarretam de grande preocupação.

Hoje a preocupação com a presença de compostos emergentes em ambientes aquáticos e seus possíveis impactos ambientais é cada vez maior. Urge adequar a legislação vigente à necessidade de preservação do meio ambiente bem como desenvolver métodos analíticos e técnicas suficientemente sensíveis, mas economicamente sustentáveis, para determinar e remover eficazmente estas substâncias químicas e biologicamente ativas (SQBA) e respetivos metabolitos mitigando assim os riscos ambientais associados.

2.2. Micropoluentes emergentes

Nos últimos anos, a presença e persistência de determinados compostos nos meios hídricos têm suscitado particular interesse pela comunidade científica, constatado pelo número crescente de estudos e publicações acerca do seu impacto ambiental e risco para a saúde humana (Pham e Proulx, 1997; Vogelsang *et al.*, 2006; Rosal *et al.*, 2010). Assim, dado o contexto atual, onde novas substâncias são constantemente introduzidas no meio ambiente, o foco das pesquisas na analítica ambiental foi recentemente estendido, além dos poluentes ambientais clássicos, como as dioxinas e pesticidas, para os chamados “Micropoluentes Emergentes” (ME).

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

- i. **Produtos farmacêuticos:** Segundo a legislação portuguesa (D.L. N.º 176/2006, de 30/08) um produto farmacêutico/medicamento é definido como *toda a substância ou associação de substâncias apresentada como possuindo propriedades curativas ou preventivas de doenças em seres humanos ou dos seus sintomas ou que possa ser utilizada ou administrada no ser humano com vista a estabelecer um diagnóstico médico ou, exercendo uma ação farmacológica, imunológica ou metabólica, a restaurar, corrigir ou modificar funções fisiológicas.*
- ii. **Produtos de cuidado e higiene pessoais (PCHP):** O termo produtos para cuidado pessoal é usado para classificar os produtos químicos que são utilizados como ingredientes em cosméticos, champô, perfumes, detergentes, amaciantes de roupas, produtos de limpeza, produtos para cuidado da pele, protetores solares, repelentes de insetos, desinfetantes e muitos outros produtos. Ao contrário dos fármacos, os PCHPs não necessitam passar pelo corpo humano e com isso eles entram nos efluentes principalmente durante as operações de limpeza e através de banhos e da higienização pessoal (Ternes *et al.*, 2006).
- iii. **Desreguladores Endócrinos (DE):** trata-se de substâncias presentes no ambiente capazes de se acumular e alterar a função do sistema hormonal dos organismos, aumentando o risco de efeitos nocivos na saúde dos seres vivos. Alguns destes DE

ocorrem naturalmente, enquanto outros podem ser encontrados nos **pesticidas**, produtos eletrônicos, produtos de higiene pessoal, cosméticos, aditivos alimentares e descargas nas águas residuais.

iv. Retardadores de Chama e Plastificantes Organofosforados (RCPOs):

Retardadores de chama são utilizados para evitar que compostos combustíveis queimem. Estes compostos são geralmente utilizados para proteção de tecidos, espumas de construção e todos os tipos de materiais poliméricos usados em carros, componentes e equipamentos eletrônicos, móveis etc. Existem três principais grupos de retardadores de chama atualmente no mercado: organofosforados, organobromados e compostos inorgânicos, como sais de antimônio ou boro.

Os avanços tecnológicos e o desenvolvimento de novas técnicas analíticas nos últimos 15 anos permitiram a análise de poluentes orgânicos polares, como os fármacos, em baixas concentrações e em todos os tipos de água (esgotos, águas superficiais, águas subterrâneas e água potável) e em matrizes sólidas (lodo de esgoto, estrumes, solos e sedimentos).

Adicionalmente, resultados a respeito de graves efeitos de feminização ou masculinização de organismos aquáticos ocasionados por baixas concentrações na ordem de ng/L de compostos perturbadores endócrinos (como exemplo hormonas), tem contribuído para atrair a atenção do público e da comunidade científica. Eventualmente, existem preocupações de que outros poluentes emergentes concebidos para ter efeitos biológicos especiais também sejam perigosos ao meio ambiente. Obviamente, o desenvolvimento adequado destas pesquisas poderá determinar que alguns destes poluentes emergentes sejam incluídos nos programas de monitoramento e até mesmo tenham seus limites legais estabelecidos no futuro (Ternes *et al.*, 2006; Reemtsma *et al.*, 2008).

São várias as publicações recentes sobre os constituintes farmacêuticos em variados tipos de águas (águas de consumo e águas residuais). A velocidade a que vai continuar a produção e o livre uso dos fármacos nos próximos 10 a 50 anos é difícil de prever, mas a sua libertação no meio ambiente é de esperar que vá aumentar, especialmente nas grandes economias (Kümmerer, 2010). Na **Tabela 1** apresenta-se uma síntese de alguns dos principais estudos realizados em diferentes países.

Tabela 1 Micropoluentes emergentes detetados em matrizes de água distintas

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

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

Em Portugal, também têm sido realizados vários trabalhos de monitorização da presença de ME em águas superficiais, sendo recentemente publicado o primeiro estudo, realizado ao longo do Estuário do Rio Douro, sobre a monitorização de seis compostos farmacêuticos emergentes, trimetoprim, propranolol, sulfametoxazol, carbamazepina, diazepam e metabolitos activos de fenofibratos e ácido fenofibrico (Madureira *et al.*, 2010).

Os compostos monitorizados foram encontrados pelo menos uma vez no Estuário do Rio Douro em níveis de ng/L. A carbamazepina foi sempre quantificada em cada uma das amostras do estuário, com concentrações a variar entre 0,37 ng/L e 178 ng/L (Madureira *et al.*, 2010). Em Portugal, entre 2001 e 2005, a carbamazepina foi responsável por 26% do consumo de anticonvulsionantes (Infarmed). Além disso, a sua eficiência de remoção em ETAR é muito baixa ($\leq 10\%$), como descrito por Ternes em 1998. Estes factos, aliada à sua resistência à fotodegradação nas águas de superfície quando comparada com a resistência de outros compostos, explicam a sua presença generalizada em áreas estuarinas do Rio Douro.

A distribuição espacial dos compostos farmacêuticos ao longo do Estuário do Rio Douro mostrou uma tendência geral de maiores concentrações na zona que corresponde à área mais urbanizada (Madureira *et al.*, 2010).

Na **Tabela 2** apresenta-se um quadro síntese, com alguns dos valores máximos das concentrações de ME, detetados em outros estudos semelhantes ao anteriormente citado.

Tabela 2 Concentração dos micropoluentes emergentes detetados em águas residuais e sistemas hídricos portugueses.

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

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

Os compostos farmacêuticos podem provocar toxicidade, dependendo do composto específico em questão. Os antibióticos podem causar mudanças irreversíveis a longo prazo no genoma dos microrganismos, fazendo-os resistentes, mesmo a baixas concentrações. Mais importante é a presença de compostos que causam disfunção endócrina nos sistemas aquáticos, sendo sabido que causam disfunção no sistema endócrino do ser humano com efeitos cancerígenos e mutagénicos (Bredhult *et al.*, 2007).

Se os compostos farmacêuticos e os seus metabolitos e produtos de transformação não forem eliminados durante o tratamento de águas residuais, estes podem entrar no meio aquático e eventualmente entrar na zona de abastecimento de água (Kümmerer, 2010). Assim como nas ETAR, é importante alertar para o facto de que nas Estações de Tratamento de Água (ETA) também não há garantia que os ME sejam removidos eficazmente pelos tratamentos convencionais aplicados, uma vez que já foram detetados em águas para abastecimento público (Watkinson *et al.*, 2009; Padhye *et al.*, 2014).

A preocupação ambiental e sobretudo na saúde humana também recai sobre outros poluentes, como os pesticidas. A preocupação relativa aos efeitos dos pesticidas para a saúde humana, no que diz respeito ao consumo de águas contaminadas, incide em potenciais efeitos como carcinogénese, mutagénese, teratogénese, neurotoxicidade, alterações imunológicas na reprodução e desregulações endócrinas (Batista, 2003).

Um pesticida ideal apenas deveria afetar os inimigos das culturas e degradar-se num período necessário à sua eficácia, ou em substâncias não-toxicas. Porém, após a sua aplicação nos ecossistemas agrícolas, os pesticidas adquirem uma dinâmica complexa que poderá resultar na contaminação de várias matrizes ambientais, nomeadamente na água subterrânea, ao qual se tem dado particular relevância a nível mundial, por representar um importante recurso hídrico para abastecimento público e por ser de difícil recuperação, uma vez contaminado com pesticidas (Batista *et al.*, 2000a).

A contaminação de águas subterrâneas e superficiais pela agricultura tem sido relatada por todo o mundo. Na água subterrânea a nível mundial, mas particularmente na América do Norte e na Europa, foram detetados pesticidas dos principais grupos químicos, especialmente herbicidas, devido a vários aspetos associados ao seu uso, modo de aplicação e propriedades físico-químicas. Os pesticidas detetados com maior frequência incluem herbicidas do grupo das triazinas (atrazina, simazina), das acetanilidas (alacoloro, metolacoloro), inseticidas (aldicarbe e seus metabolitos, e carbofurão) e nematocidas usados na desinfeção do solo. Em geral, verifica-se que os pesticidas e metabolitos estão presentes em baixas concentrações na água subterrânea (Batista, 2003).

A simazina e atrazina, retiradas do mercado em 2005 e 2007, respetivamente, bem como os seus metabolitos, permanecem como contaminantes em águas subterrâneas por toda a Europa, com valores superiores a 0,1 µg/L. A terbutilazina, substância que veio substituir a atrazina e simazina, também tem vindo a ser detetada com concentrações superiores à norma.

Num estudo sobre o impacto dos pesticidas em áreas agrícolas produtoras de vinho no norte de Espanha, foram monitorizados oito pesticidas durante 2000 e 2001, nas águas superficiais e subterrâneas (poços junto às áreas agrícolas). Nas águas subterrâneas, 12% dos resultados das amostras excederam os 0,1 µg/L impostos pela União Europeia. A máxima concentração detetada de atrazina no rio Douro foi de 2,46 µg/L nas águas subterrâneas e 0,63 µg/L nas superficiais. No rio Ebro predominou a ocorrência de desetilatrazina, com um máximo de 1,25 µg/L nas águas subterrâneas, e a atrazina nas águas superficiais com 0,41 µg/L de concentração. No rio Minho, a desetilatrazina foi detetada em 13 amostras acima de 0,1 µg/L, com um máximo de concentração de 0,30 µg/L, nas águas subterrâneas. A simazina foi detetada quatro vezes com um máximo de 0,35 µg/L nas águas superficiais. O rio Douro é o mais contaminado no norte da Espanha (Hildebrandt *et al.*, 2008).

Também em Portugal foi desenvolvido um estudo a nível nacional, em 1999, com o objetivo de avaliar a exposição do meio aquático a substâncias perigosas (no âmbito da Diretiva 76/164/CEE do Conselho, de 4 de Maio de 1976), verificou-se que os herbicidas atrazina e simazina foram as substâncias mais frequentemente detetadas, tendo sido doseados resíduos entre 0,01 e 2,74 µg/L, para a atrazina, e entre 0,05 e 0,74 µg/L, para a simazina (Azevedo *et al.*, 1999, 2000, 2001; Vinhas *et al.*, 2002).

Na **Tabela 3** encontram-se para alguns dos pesticidas as concentrações máximas admitidas pela WHO (2011), que não põem em causa a qualidade da água para consumo humano.

Tabela 3 Valores guia para a qualidade da água para consumo humano definidos pela WHO para os pesticidas

Substância Ativa	Valor Guia (µg/L)	Substância Ativa	Valor Guia (µg/L)
1,2-dibromo-3-chloropropane	1	diclorprope	100
1,2-dibromoetano	0,4	dimetoato	6
1,2-dicloropropano	40	endrina	0,6
1,3-dicloropropeno	20	fenoprope	9
2,4,5-T	9	hidroxiatrazina	200
2,4-D	30	isoproturão	9
2,4-DB	90	lindano	2
alacloro	20	MCPA	2
aldicarbe	10	mecoprope	10
aldrina/dieldrina	0,03	metocicloro	20
atrazina	100	metolacloro	10
carbofurão	7	molinato	6
cianazina	0,6	pendimetalina	20
clordano	0,2	simazina	2
clorotolurão	30	terbutilazina	7
clorpirifos	30	trifluralina	20

De acordo com a Diretiva Quadro Água (DQA), os Estados-Membros da UE deverão garantir a proteção das massas de água, a fim de evitar a deterioração da sua qualidade, com o objetivo de atingir um bom estado das mesmas até 2015.

Na Europa, várias empresas fornecedoras de água para abastecimento público foram forçadas a grandes investimentos em tecnologias para reduzir os níveis de resíduos de pesticidas da água, de modo a atingir o limite imposto pela UE, de 0,1 µg/L, uma vez que a ocorrência destes produtos nas origens de água, principalmente nas superficiais, se revelou bastante frequente (Batista, 2003).

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

convencional das ETAR tecnologias alternativas eficientes, mais amigas do ambiente e de baixo custo.

2.3. Processos de oxidação avançada

Os problemas que se colocam ao tratamento das diferentes águas residuais estão principalmente ligados à incapacidade dos processos convencionais corresponderem às exigências cada vez maiores da qualidade da água descarregada para o ambiente, mais precisamente à incapacidade de tratar efluentes com elevadas concentrações de compostos orgânicos e com baixa biodegradabilidade. Assim, para fazer face a esta problemática têm sido desenvolvidas diversas técnicas, umas mais recentes que outras, e que tanto podem ser aplicadas isoladamente ou em conjunto para por exemplo, serem utilizadas como pré-tratamento aos processos convencionais.

A destruição de poluentes orgânicos por processos oxidativos tem como vantagem o facto de destruí-los e não somente transferi-los de fase. A mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, biológicos ou químicos. Entre os processos oxidativos de tratamento convencionais utilizados industrialmente, o tratamento biológico é o mais eficiente no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e redução dos poluentes. No entanto, apresentam também desvantagens como o facto de requerer um longo tempo para que o efluente atinja os padrões exigidos, ainda que apresente um avanço com relação a outros processos físico-químicos utilizados, como por exemplo, a adsorção usando carvão ativado, processo largamente utilizado, que se baseia somente na transferência de fase dos contaminantes, sem que estes sejam destruídos.

No sentido de desenvolver tecnologias para minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, têm sido realizados vários estudos de forma a permitir, não só a remoção de substâncias contaminantes, mas também a sua completa mineralização. Hoje em dia, a nível mundial, desenvolvem-se em vários países tratamentos e prevenções de emissões de poluentes no ar, água e solo.

A remoção efetiva das substâncias incluídas nos efluentes residuais é um desafio, devido à variedade de compostos químicos produzidos nos polos industriais. Na maioria dos casos, as substâncias da indústria farmacêutica são resistentes à degradação biológica. O tratamento biológico não destrói os compostos farmacêuticos em águas, pelo que se têm desenvolvido

sistemas não – biológicos para a sua destruição, mais concretamente, processos avançados de oxidação (POAs) (Klavarioti *et al.*, 2009).

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

Individuais ou concomitantemente, os POA podem acompanhar outras operações físicas, processos químicos e biológicos incrementando beneficentemente as eficiências dos tratamentos convencionais. Os POA tanto podem ser aplicados na fase de pré-tratamento, para converter compostos recalcitrantes noutros biodegradáveis e assim removíveis no subsequente tratamento biológico, como em afluentes contendo na sua composição frações biodegradáveis, no pré-tratamento biológico, seguido de pós-tratamento químico, evitando a competição das substâncias biodegradáveis com o oxidante químico (Klavarioti *et al.*, 2009).

Uma das primeiras definições de PAO remonta a 1987 e foi produzida por Glaze (1987) citado por O'Shea & Dionysiou (2012) e diz que são processos que "envolvem a produção de radicais hidroxilo em quantidade suficiente para contribuir para a purificação da água". No entanto esta definição tem evoluído com o tempo graças a novos estudos que permitiram o desenvolvimento de novas técnicas para produção de radicais hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) e outras espécies reativas de oxigénio, tais como o radical superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), o radical hidroperóxido ($\text{HO}_2\bullet$) e o radical alcóxilo ($\text{RO}\bullet$), entre outros (Wang & Xu, 2012). Apesar da descoberta de mais espécies ativas relacionadas com estes processos o radical hidroxilo continua a ser preponderante na maior parte deles (O'Shea & Dionysiou, 2012).

A eficácia dos PAO está relacionada com os radicais referidos anteriormente com especial relevo para o radical hidroxilo. Estes radicais são átomos ou moléculas com a capacidade de ter uma existência independente e que possuem um ou mais eletrões desemparelhados. Estas características fazem com que estas espécies tenham um potencial bastante elevado, como é o caso do radical hidroxilo. Se compararmos os potenciais de outros oxidantes (nomeadamente os usados em processos convencionais), como está exposto na **Tabela 4**, podemos ter uma ideia

da grande capacidade de oxidação do radical hidroxilo, que lhe permite oxidar e decompor nos seus constituintes básicos numerosos compostos orgânicos perigosos e não perigosos, e até recalcitrantes, de uma forma não seletiva, (Wang & Xu, 2012), entre eles, os compostos farmacêuticos e os pesticidas.

Tabela 4 Potencial Oxidativo de alguns agentes oxidantes

Oxidante	Potencial de Redução (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxilo (HO)	2,80
Oxigénio (atómico)	2,42
Ozono (O ₃)	2,08
Peróxido de Hidrogénio (H ₂ O ₂)	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigénio (molecular-O ₂)	1,23

A variedade de processos atualmente existente para produção de radicais hidroxilos deve-se em boa parte à procura da forma mais eficiente e com melhor custo-eficácia para produzir estas espécies (Wang & Xu, 2012). Esta variedade de processos permitirá escolher o processo que melhor se adaptará aos diversos problemas apresentados no tratamento de diferentes águas residuais.

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

Na **Tabela 5** (adaptada de Huang *et al*, 1993), é possível verificar de forma esquemática os sistemas típicos dos POA.

Tabela 5 Sistemas típicos dos processos de oxidação avançada

Sistemas Homogéneos	Com Irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de eletrões
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
Sistemas Heterogéneos	Sem Irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Feton)
	Com Irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV	
Sistemas Heterogéneos	Sem Irradiação
	Electro-Feton

Nos sistemas homogéneos, a combinação de radiação UV com oxidantes fortes promove a remoção de matéria orgânica e de cor (Byrne *et al.*, 2011). Por sua vez, os sistemas heterogéneos que utilizam catalisadores, como o dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe₂O₃) e sulfureto de zinco (ZnS), demonstram maior eficiência a degradar compostos orgânicos refratários (Chong *et al.*, 2010).

Dos vários catalisadores empregues na FH, o TiO₂ tem sido o mais utilizado, devido à possibilidade de ativação na presença de luz solar, insolubilidade na água, boa estabilidade térmica e química para uma gama variável de pH, resistência à corrosão, baixo custo e carência de toxicidade, quando comparado com outros semicondutores, devido à resistência à degradação química e mecânica, e pelo facto de ser o catalisador mais ativo e a permanecer estável após os ciclos catalíticos (Malato *et al.*, 2009).

2.4. Fotocatálise Heterogénea com TiO₂

A fotocatalise heterogénea (FH) utilizando o TiO₂ é considerada uma tecnologia de ponta que só nas duas últimas décadas vem sendo estudada como aplicação na remediação ambiental, o que torna o tema com grandes possibilidades de ser explorado.

Na **Tabela 6** Sintetizam-se os mais recentes contributos na evolução do conhecimento científico no domínio da fotocatalise heterogénea com TiO₂ como catalisador.

Tabela 6 Síntese dos estudos mais recentes relativos à fotocatalise com TiO₂

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

O estudo mais recente relativo a esta temática, e que mais se aproxima da investigação da presente dissertação, foi desenvolvido por Dias (2014). Nesta investigação, à escala piloto, foi estudado o poder de filtros foto-oxidativos na remoção de antibióticos (mais concretamente, oxitetraciclina, (OTC)), em meio aquoso, através da avaliação das eficiências do processo de

fotocatálise heterogénea promovido durante a filtração. A melhor eficiência de degradação de OTC obtida, com o contributo das nanopartículas de TiO_2 foi de 99%, para uma concentração inicial de 20 mg/L de OTC, um caudal de 6 L/h, em circuito fechado.

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

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

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

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

2.4.1. Mecanismos e fundamentos

A FH com TiO_2 imobilizado corresponde a um tipo de POA em que se faz passar o líquido (água) sobre o material inerte que imobiliza o TiO_2 . O desenvolvimento científico nesta área do conhecimento tem evidenciado a potencialidade do FH com utilização de TiO_2 para a remoção de micropoluentes emergentes (Miranda-García *et al.*, 2011). O estudo de suportes para o TiO_2 tem sido bastante investigado, destacando-se os suportes de vidro, alumínio e telha cerâmica (Gumy *et al.*, 2006).

O mecanismo de FH utilizando TiO_2 (**Figura 2**) compreende uma série de reações de oxidação e redução que se desenvolvem à superfície. Estas reações devem-se à presença de um elétron solitário na sua órbita mais externa. Quando se faz incidir um fóton, com energia ($h\nu$) maior ou igual à energia *band gap*, o elétron excitado passa da banda de valência para a banda de condução, (**Equação 4**) formando um par de elétrões (e^- e h^+) e uma “cavidade” na banda de valência (Gaya & Abdullah, 2008).

A **Figura 2** ilustra o mecanismo de foto-oxidação do TiO_2 (adaptado de Ziolli & Jardim, 1998; Silva, 2012).

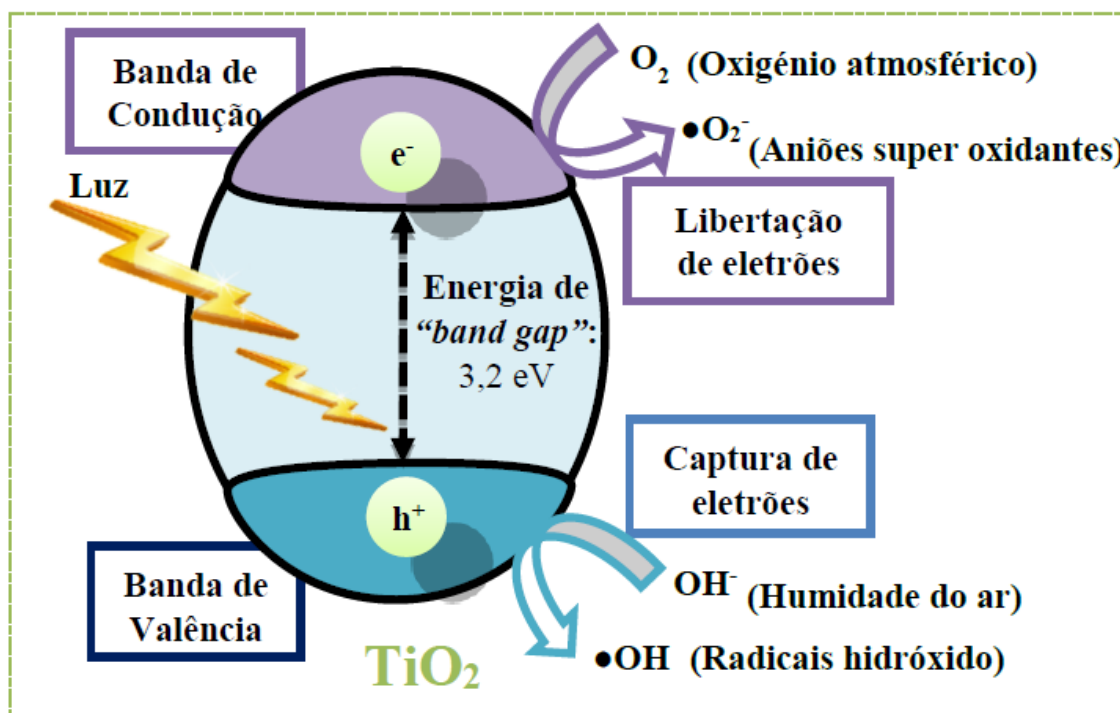


Figura 2 Esquema conceitual do mecanismo da fotocatalise heterogénea com TiO_2 .

A lacuna positiva gerada na BV oxida diretamente o poluente ou a água para produzir radicais $\bullet\text{OH}$, enquanto o par de eletrões formado na BC reduz o oxigénio adsorvido sobre o catalisador. A ativação do TiO_2 (*Equação 1*) pode ser representada pelas seguintes etapas (Ahmed *et al.*, 2010).



A reação de redução dá-se na BC pela libertação de eletrões, ao passo que a reação de oxidação ocorre na BV quando da captura de eletrões. O eletrão excitado combina com o oxigénio dando origem ao $\bullet\text{O}_2^-$ (reação de redução) (*Equação 2*). Por sua vez, o ião de hidrogénio (H^+) combina com o ião hidróxido formando o radical $\bullet\text{OH}$ (reação de oxidação) (*Equação 3*).



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



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

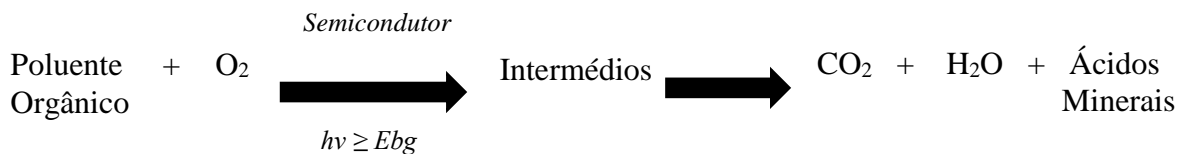


Figura 3 Esquema de degradação da matéria orgânica

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

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

Em que,

r₀ – Velocidade inicial da foto-oxidação (mg /L· min);

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

k – Constante de velocidade da reação (mg/L·min);

K – Coeficiente de adsorção da matéria (L/mg).

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

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

Em que,

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

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

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

2.4.2. Principais fatores intervenientes no processo

A taxa de oxidação e a eficiência do sistema fotocatalítico resultam da interação de um número considerável de parâmetros. Os parâmetros operacionais podem ser subdivididos em parâmetros intrínsecos ao material fotocatalítico e parâmetros extrínsecos dependentes das condições ambientais circundantes, sendo esta divisão limitada pela superfície do fotocatalisador em instalações experimentais. O pH é um exemplo de um parâmetro intrínseco, ao passo que a intensidade de luz é um exemplo de um parâmetro extrínseco (Friedmann *et al.*, 2010).

A combinação dos parâmetros operacionais com as operações físicas e os processos químicos do sistema catalítico podem convergir de forma a melhorar o desempenho do reator fotocatalítico (Gaya & Abdullah, 2008).

Nos tópicos seguintes faz-se uma abordagem sintética dos efeitos dos parâmetros que mais influenciam a eficiência deste processo de oxidação avançada: dosagem do catalisador; pH; oxigénio dissolvido (OD); concentração inicial de poluente; a intensidade da luz solar e a transmissividade das superfícies do TiO₂ à radiação UV.

i. Dosagem do catalisador (TiO₂)

Num sistema fotocatalítico heterogéneo, a taxa de reação fotocatalítica é diretamente proporcional à quantidade de TiO₂, ou seja, uma maior concentração de TiO₂ proporciona um aumento da velocidade da reação fotocatalítica (Gaya & Abdullah, 2008). Esta relação de proporcionalidade é obtida em função da geometria e condições de funcionamento do reator, de modo a evitar o excesso de TiO₂ e a garantir uma absorção total e eficaz de fótons (Bamba *et al.*, 2008).

A reação fotocatalítica é induzida pela absorção de fótons de luz e quando a quantidade de TiO₂ aumenta consideravelmente nem todas as nanopartículas são excitadas. No caso da fotocatalise heterogénea com TiO₂ suspenso, o aumento da concentração de TiO₂, induzindo um estado de elevada turvação, promove uma diminuição na absorção de fótons de luz e, desta forma, a diminuição da taxa de reacção fotocatalítica (Chen *et al.*, 2007).

ii. Concentração hidrogeniônica (pH)

O pH pode ser um dos parâmetros mais importantes para o processo fotocatalítico, pois qualquer alteração de pH afeta o ponto isoelétrico das nanopartículas, ou seja, altera-se o valor do pH para o qual existe um equilíbrio entre as cargas negativas e positivas. Este valor do pH, também conhecido como ponto de carga zero (PCZ), está normalmente compreendido entre 4,5 e 7,0 dependendo do tipo de catalisador utilizado.

Para as partículas de TiO_2 o PCZ tem o valor de pH de 6,5 (Friedmann et al., 2010), enquanto no caso do TiO_2 Degussa P-25, composto por 80% de anatase e 20% rutilo, o ponto isoelétrico é próximo do valor de pH de 6,9 (Gaya & Abdullah, 2008).

Quando o pH da água é inferior ao ponto isoelétrico do TiO_2 , a carga da superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente e gera forças de atração por compostos com carga negativa. Este fenômeno pode intensificar a absorção de fótons de luz para ativar o TiO_2 proporcionando a ocorrência de sucessivas reações fotocatalíticas devido ao excesso de íons H^+ . Assim, uma diminuição do pH proporciona uma maior ação bactericida na maioria dos agentes desinfetantes. Por sua vez, se o pH da água é superior ao PCZ do TiO_2 , o catalisador encontra-se carregado negativamente exercendo forças de repulsão (Gogniat *et al.*, 2006).

Quando se verifica que o pH da água é semelhante ao PCZ do TiO_2 , o catalisador é incapaz de promover reação fotocatalítica e tende a aglomerar-se formando partículas cada vez maiores e com maior massa favorecendo assim a sua sedimentação (Fernández-Ibáñez *et al.*, 2003). Esta propriedade física é utilizada em fotocatalisadores com TiO_2 suspensos para a sua posterior recuperação.

iii. Oxigênio dissolvido (OD)

Geralmente o oxigênio é fornecido à reação através de arejamento, que, além de ser uma fonte econômica de oxigênio, tem também a vantagem de manter a mistura homogênea no reator, no caso de o catalisador ser utilizado na forma de suspensão (Gogate & Pandit, 2004).

O OD no reator é um parâmetro que assegura a eliminação suficiente de elétrons que recombina com os elétrons excitados presentes na banda de condução (Chong *et al.*, 2009a). Ou seja, na ausência de compostos capazes de absorver o elétron excitado, este recombina

novamente com o íon H^+ , tornando-se assim fundamental a presença de oxigênio, que age como recetor de elétrons em excesso, para o bom funcionamento do processo de fotocatalise (Chong *et al.*, 2010).

A presença de OD permite a formação de ERO ($\bullet OH$, do H^+ , do H_2O_2 e do O_2^-) que apesar de numerosas, não influenciam tanto a taxa de oxidação da matéria orgânica quanto as reações na superfície do TiO_2 (Gaya & Abdullah, 2008). O OD é ainda responsável pela formação de outras ERO, estabilização dos intermediários dos radicais, mineralização e flutuação das partículas de TiO_2 (no caso do catalisador suspenso) (Habibi *et al.*, 2005).

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

iv. Concentração inicial do Poluente

Na FH existe uma dependência entre a taxa de reação do fotocatalisador com TiO_2 e a concentração de poluente presente na água a tratar (Chong *et al.*, 2009b). Inicialmente a taxa de oxidação fotocatalítica aumenta com o aumento da concentração de substrato, no entanto, após atingir certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo (Teixeira & Jardim, 2004).

Estudos mostram que para se verificar a mineralização completa ou a desinfecção, é necessária uma maior concentração de poluente e/ou contaminante, o que implica um maior tempo de radiação. No entanto, o tempo de radiação depende também da natureza química desse poluente, já que o excesso de substrato orgânico conduz a uma redução da eficiência fotocatalítica, sobretudo se simultaneamente ocorrer a saturação das superfícies de exposição das partículas de TiO_2 e, conseqüentemente, desativação fotocatalítica (Saquib & Muneer, 2003).

Note-se também que um outro fator a ter em conta é a influência da absorção da radiação pelo poluente no processo fotocatalítico, uma vez que quanto maior for a sua absorção menor será a radiação disponível para ativar o catalisador. Deste modo, a presença de substratos capazes de

absorver radiação na faixa de comprimento de onda para a fotocatalise influenciará a cinética da reação fotocatalítica. (Teixeira & Jardim, 2004).

v. Intensidade e comprimento de onda da radiação incidente

Os efeitos induzidos pelo comprimento de onda da radiação solar incidente no fotocatalisador são significativos e dependem do tipo de catalisador e da fase cristalina (anátase ou rutilo) do TiO₂ uma vez que a energia *band gap*, a necessária para excitar o eletrão, varia com essa fase. A energia *band gap* para a fase anátase e rutilo é de 3,2 eV e de 3,0 eV, respetivamente (Gaya & Abdullah, 2008).

Usando o TiO₂ Degussa P-25, cuja fase cristalina predominante é a anátase, é necessário um comprimento de onda inferior a 380nm ($\lambda < 380\text{nm}$) para obter a ativação do TiO₂ (Bahnemann, 2004).

Na **Tabela 7** encontram-se classificados, para cada tipo de radiação ultravioleta (UV) os correspondentes comprimentos de onda e energia *band gap* (Rincón & Pulgarin, 2003).

Tabela 7 Energia *band gap* correspondente a diferentes comprimentos de onda e radiação UV

Radiação UV	λ (nm)	Energia Band gap (eV)
UVA	315-400	3,10 - 3,94
UVB	280-315	3,94 - 4,43
UVC	100-280	4,43 - 12,4

Verifica-se assim a partir do **Tabela 7**, que a radiação UVA é suficiente para a ativação da fotocatalise com TiO₂, independentemente da fase cristalina (Gaya & Abdullah, 2008). A radiação UVA e UVB são o tipo de radiação que atinge a superfície terrestre, correspondendo apenas a 5% da luz natural incidente, sendo esta a radiação necessária para causar a excitação do catalisador (Gaya & Abdullah, 2008).

Segundo Chong *et al.* (2010), a intensidade da luz é um dos parâmetros que menos influência na reação fotocatalítica, apesar de a atividade fotocatalítica ser regulada por fótons de luz, dado que mesmo uma intensidade de luz reduzida ($\approx 1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) é suficiente para induzir a reação

fotocatalítica (Fujishima *et al.*, 2000). Para baixas intensidades observa-se dependência linear, ao passo que, para elevadas intensidades, esse comportamento não se mantém e a taxa depende da raiz quadrada da intensidade da luz, conforme ilustrado na **Figura 4** (adaptada de Gálvez & Rodríguez, 2001).

As reações químicas são lentas e sob intensidades luminosas elevadas não utilizam os eletrões e as lacunas na mesma velocidade em que são gerados, promovendo, assim, a formação de um número maior de eletrões na BV do que na BC (Malato *et al.*, 2009).

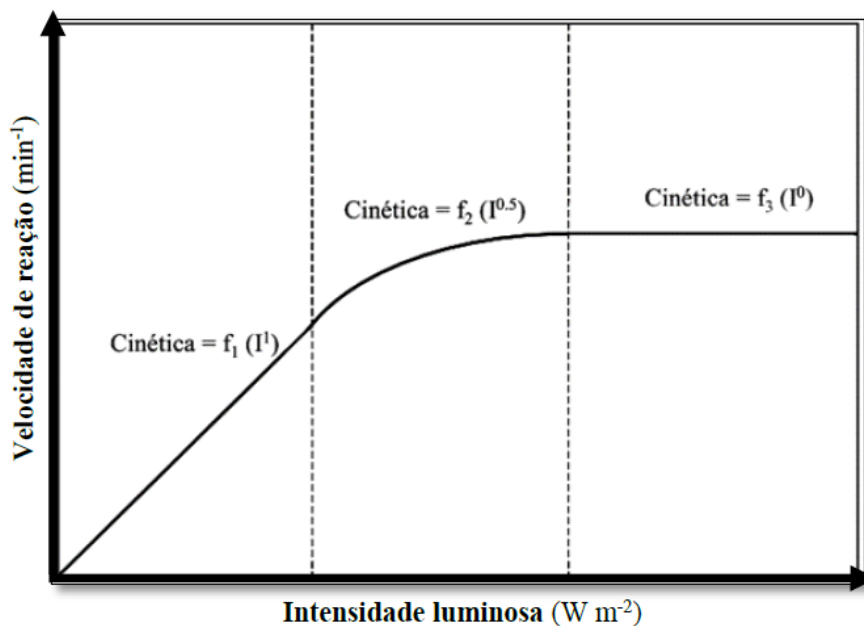


Figura 4 Velocidade da reação em função da intensidade luminosa

Diversos são os estudos que demonstram uma eficiência fotónica superior para intensidades luminosas reduzidas. Como por exemplo, comprimentos de onda mais curtos resultam em taxas de degradação mais elevadas de *4-clorofenol*, com pequenas quantidades de produtos intermédios formados, uma vez que este comprimento de onda está associado a uma maior energia de fótons (Bhatkhande *et al.*, 2002). Porém, o efeito desinfetante do catalisador depende em grande parte da duração da intensidade da luz, sem interrupção (Chong *et al.*, 2010).

Portanto, de forma a prever a radiação mínima necessária para otimizar a taxa de degradação de poluentes, serão necessários estudos mais aprofundados acerca do efeito do comprimento de onda *vs.* catalisador, bem como o tipo e quantidade de produtos intermédios formados.

2.4.3. Aplicações da fotocatalise heterogénea

Além do tratamento de efluentes industriais, desinfecção de água de abastecimento e das águas residuais domésticas, outras aplicações potenciais da fotocatalise heterogénea são: remediação de águas subterrâneas, descontaminação do solo, descontaminação do ar em recintos fechados, tratamento de gases, superfícies auto-esterilizantes etc. Sobre as superfícies auto-esterilizantes impregnadas com fotocatalisadores e submetidas à irradiação, sabe-se que tem sido objeto de estudos principalmente no Japão. As principais aplicações nessa área são em azulejos, janelas, vidros de automóveis e espelhos retrovisores. Neste caso camadas ultrafinas (transparentes) de TiO_2 são utilizadas (Ollis, 2000).

Os ambientes que exigem extrema higiene como hospitais, salas de cirurgia, laboratórios farmacêuticos etc podem se beneficiar com a tecnologia. A empresa japonesa TOTO, principal fabricante de materiais cerâmicos no país, vem desenvolvendo azulejos auto-esterilizantes impregnados com TiO_2 , nos quais o efeito bactericida se mantém enquanto houver iluminação (Tryk *et al*, 2000).

Kondo *et al* (2003) avaliaram a eficiência de um sistema fotocatalítico com TiO_2 e radiação UV na descontaminação do ar ambiente, em que foi verificada a inativação de 98% das bactérias e 99% dos fungos (bolors e leveduras).

O tratamento de gases também tem sido amplamente relatado como potencial aplicação do processo fotocatalítico em ambientes industriais e residenciais onde são detetadas concentrações significativas de compostos orgânicos voláteis. Dentre as substâncias em forma de vapor que foram comprovadamente destruídas pelo processo TiO_2/UV estão álcoois, cetonas, compostos aromáticos, substâncias nitrogenadas e hidrocarbonetos halogenados (Sánchez *et al.*, 2001). Ultrapassando a área ambiental, o processo TiO_2/UV foi aplicado com êxito na destruição de células cancerígenas.

2.4.4. Formas de imobilização do TiO_2

Um catalisador pode ser usado de duas maneiras: em suspensão na solução ou aderido sobre um material suporte como vidro, membranas cerâmicas, alumínio, aço inoxidável, sílica gel, fibras óticas e outros. Dentre as modalidades de uso do catalisador suportado, pode-se distinguir

dois grupos: fotocatalisadores dispersos em uma matriz que serve de suporte e fotocatalisadores imobilizados em forma de recobrimentos ou películas (Candal et al., 2001).

O uso do catalisador em suspensão resulta em maior eficiência do que o mesmo catalisador imobilizado. Isto ocorre porque o transporte de massa é mais efetivo com o catalisador na forma suspensa, por se tratar de uma reação de superfície. No entanto em termos económicos é mais vantajoso o uso de catalisador imobilizado, que evita a instalação de um novo filtro para remover as partículas de TiO_2 suspensas na água.

No revestimento de suportes com o TiO_2 têm sido empregadas duas técnicas principais (Pozzo et al., 1997; Candal et al., 2001; Wanke, 2012).

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

Quanto à segunda alternativa, as partículas de TiO_2 são geradas *in situ* por um dos seguintes métodos: processo sol-gel (é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol, e subsequentemente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel húmido); deposição física (consiste num grupo de técnicas de deposição, as quais tem em comum o facto de permitirem o transporte material no estado sólido entre o material alvo e o substrato a ser revestido), ou química (processo que envolve reações químicas entre componentes na fase gasosa e a superfície da amostra, resultando numa deposição não volátil e composta no substrato); a vapor e *grafting* (método em que um grupo funcional (e.g. monómero, polímero, reagente polar) é ligado por covalência à cadeia do polímero, sendo um processo irreversível).

No **Tabela 8** apresenta-se uma síntese de conclusões de estudos sobre a eficiência de remoções de várias substâncias, incluindo ME, obtida para diferentes métodos e materiais de suporte usados na imobilização do catalisador TiO_2 .

Tabela 8 Métodos e materiais de suporte usados na imobilização do catalisador TiO₂ em POA

Referência bibliográfica	Tema abordado	Método	Principais conclusões
(Zulfakar <i>et al.</i> , 2011)	Avaliação da degradação fotocatalítica do fenol num reator de leito fluido com TiO ₂ imobilizado em quartzo	Método sol-gel	Degradação eficiente para concentrações iniciais de fenol reduzidas. A concentração ótima de TiO ₂ foi de 0,33g/L um valor acima deste resulta na redução da degradação do fenol ao longo do tempo
(Ben-Moshe <i>et al.</i> , 2012)	Estudo da atividade catalítica da areia de quartzo revestida com nano partículas de óxido de cobre (II) na degradação de um corante orgânico.	Método sol-gel	A areia revestida demonstrou elevada capacidade catalítica atingindo a oxidação completa do corante.
(Ivanova <i>et al.</i> , 2013)	Comparação da degradação fotocatalítica do ácido oxálico (AO) e do dicloroacético (DCA) em substâncias metálicas (cobre, aço inoxidável e titânio)	Pulverização a frio	A taxa de degradação de AO foi superior, ajudando na regeneração da superfície metálica quando empregue depois de um primeiro ciclo com DCA. O aço inoxidável e o titânio revelaram ser materiais mais adequados do que o cobre.
(Hanaor e Sorrel, 2014)	Estudo sobre revestimentos de TiO ₂ na sua fase mista (anátase-rutilo) em areia de quartzo, zircão e rutilo.	Método sol-gel	A areia de quartzo possui foto atividade superior comparativamente às restantes areias.

O desenvolvimento de materiais revestidos por catalisadores tem como objetivo alcançar uma boa aderência entre o catalisador e o material-suporte, preservando a atividade fotocatalítica do catalisador. No entanto, existem fatores que podem comprometer a atividade fotocatalítica do TiO₂, tais como:

- Mudanças na estrutura da banda de energia do TiO₂, resultante das ligações químicas deste com o suporte e/ou pequena espessura do filme do catalisador;
- Alteração da estrutura cristalina do catalisador, devida ao tratamento térmico durante a imobilização;
- Diminuição da área superficial ativa, devido à aglomeração de partículas catalíticas na ligação com o suporte utilizado;
- Aprisionamento de partículas catalíticas dentro de micróporos do suporte não permitindo a incidência da radiação UV sobre a mesma.

2.4.5. Duração da atividade catalítica

Um problema prático que pode ocorrer a longo prazo é a diminuição da atividade catalítica do TiO_2 durante o processo de fotocatalise. Os catalisadores em sistemas heterogêneos podem ser desativados principalmente devido ao “envenenamento” (saturação pelo acúmulo de subprodutos da oxidação) e lixiviação. A perda da atividade catalítica dependerá do catalisador, do suporte e das características da água a ser tratada (Pirkanniemi & Sillapã, 2002).

Rao *et al.* (2004) investigaram a atividade do dióxido de titânio como catalisador na degradação de corante e de águas residuais (pré-tratadas biologicamente). O TiO_2 foi imobilizado em diferentes materiais suportes e também utilizado em suspensão. Observou-se que após quatro semanas de uso o dióxido de titânio diminuiu a sua eficiência como catalisador em cerca de 4, 5 e 10 vezes quando o suporte foi filme de polímero, fibras orgânicas e pedra-pomes, respectivamente. Dois fatores contribuíram para tal fato: o arraste de partículas de TiO_2 durante o uso e o acúmulo de subprodutos da degradação na superfície do catalisador. Este último fenômeno também foi observado quando o catalisador foi usado em suspensão, mas sua capacidade catalítica foi parcialmente recuperada após exposição a longo tempo de radiação. O desenvolvimento de algas sobre o material suporte também foi apontado pelos autores como um dos fatores prejudiciais à fotocatalise quando o substrato utilizado foi o de água residual (pré-tratada biologicamente)

Guimarães e Barreto (2003) afirmam que a superfície ativa do TiO_2 nos reatores fotocatalíticos pode ser reduzida pela adsorção de material particulado, inclusive agregados de microrganismos

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

As características físico-químicas das nanopartículas de TiO_2 , bem como a variabilidade das condições ambientais e experimentais são três categorias de fatores que mais influenciam os efeitos ecológicos, a toxicologia e os efeitos na saúde humana e animal, decorrentes da presença de TiO_2 na água.

O tamanho e a fase cristalina do TiO_2 são as duas características físico-químicas mais referidas nos estudos de avaliação dos efeitos ecológicos, humanos e animais das partículas de TiO_2 . Os

investigadores Oberdorster (2000) e Elder *et al.* (2006) relacionaram o tamanho das partículas com a sua transferência para o sistema respiratório, fígado e regiões do cérebro. A fase cristalina é uma característica físico-química das partículas de TiO₂ que apresenta uma relação linear com o grau de toxicidade. Está comprovado que a fase cristalina anátase apresenta maior formação de ERO em comparação com o rutilo, pelo que esta induz maior toxicidade que o rutilo.

Tendo em vista indícios que sugerem que a toxicologia genética das nanopartículas de TiO₂ está mais relacionada com a sua área superficial do que propriamente com a sua composição, o Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional estabeleceu normas de exposição ao TiO₂ em 2011 cujos limites estão compreendidos entre, 0,3 mg/m³ para partículas ultrafinas e 2.4 mg/m³ para partículas finas (NIOSH, 2011).

A maioria dos estudos ecológicos relacionados com a utilização do catalisador TiO₂ procedeu à avaliação do potencial destas partículas na inibição de microrganismos, nomeadamente da bactéria *E. coli*, que em contra partida pode ser usado para avaliar o seu potencial como agente bactericida a explorar como agente alternativo nos processos de desinfecção (Coleman *et al.*, 2005).

Relativamente aos efeitos na saúde humana, podem ser caracterizados como efeitos não cancerígenos e cancerígenos. Atualmente, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro (Iarc, 2010) classifica as partículas de TiO₂ como possivelmente cancerígeno para os seres humanos (Grupo 2B), após relatos de efeitos não cancerígenos em trabalhadores expostos às partículas de TiO₂. No entanto, estudos realizados em animais expostos, por via cutânea, oral e respiratória, permitiram aferir quais os potenciais efeitos nesses seres vivos e extrapolar algumas conclusões sobre o risco para a saúde pública. Nesses estudos, entre os efeitos observados provocados pelo contacto com as partículas de TiO₂ destacam-se: tumor e inflamação pulmonar, e lesões hepáticas e renais.

2.5. Tipos de reatores fotocatalíticos

Nas últimas décadas, vários foram os estudos e os desenvolvimentos relativos a modelos e configurações de reatores fotoquímicos, operando continuamente ou em pistão, em série ou paralelo, utilizando o fotocatalisador em suspensão ou imobilizado (Herrmann, 1999; Candal *et al.*, 2001).

Os principais desafios no desenvolvimento de reatores fotocatalíticos em escala industrial são a distribuição uniforme de luz em todo o reator e garantir elevadas áreas superficiais para o catalisador, por unidade de volume do reator. Os primeiros reatores fotocatalíticos, que se consideram os passos iniciais para industrialização da tecnologia, foram desenvolvidos nos Laboratórios Nacionais da Sandia (Sandia National Laboratories), Estados Unidos, 1989, seguidos dos reatores da Plataforma Solar de Almería, Espanha, 1990 (Gálvez *et al.*, 2001).

Os reatores fotocatalíticos dividem-se em duas grandes classes principais quanto à absorção de luz: os concentrados, que utilizam somente radiação direta (**Figura 5**) e os não concentrados, que utilizam tanto a radiação direta como a difusa (**Figura 6**).

De entre os fotocatalisadores concentrados destaca-se o reator cilíndrico parabólico (PTR, do inglês, Parabolic Trough Reactor). Este tipo de reator concentra a luz solar em uma linha focal por meio de espelhos parabólicos e utiliza apenas a radiação direta (**Figura 5**, adaptada de Malato *et al.*, 2007). Foi originalmente projetado para aplicações térmicas e é composto, basicamente, por concentrador/reflector, tubo absorvedor transparente de vidro (fotorreator), sistema para acompanhamento da posição solar e estrutura suporte (Gálvez *et al.*, 2001). As vantagens desses reatores são: fluxo turbulento que favorece a transferência de massa e ausência de vaporização dos compostos voláteis. Como desvantagens pode-se citar elevado custo, apenas a radiação direta é aproveitada, baixa eficiência ótica e quântica, necessidade de adicionar oxigênio e superaquecimento do líquido a ser tratado (Gálvez *et al.*, 2001).

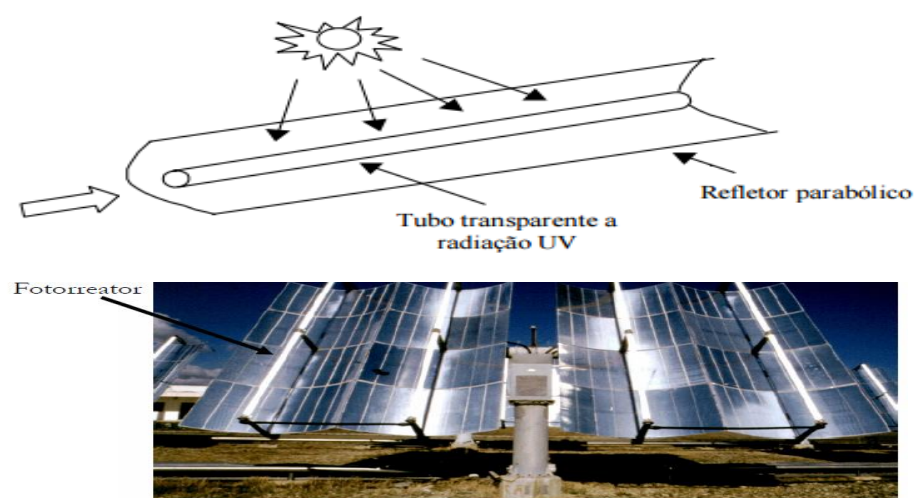


Figura 5 Reator Solar Cilíndrico Parabólico (PTR)

Relativamente aos fotocatalisadores não concentrados destaca-se o reator de leito fixo de filme fino (em inglês, Thin-Film-Fixed-Bed-Reactor TFFBR), representado na **Figura 6**, adaptada de Bahnemann, 2004. Nesta conceção, os reatores não concentram a luz e podem utilizar tanto a radiação solar direta como a difusa, neste caso o reator é composto por uma placa de vidro plana, revestida pelo fotocatalisador, por onde a solução a testar se esco.

Comparativamente com os anteriores, são geralmente mais vantajosos porque utilizam os dois tipos de radiação (direta e difusa); apresentam uma eficiência quântica e ótica superior; não há necessidade de separação do catalisador da fase líquida após oxidação; existe transferência de oxigénio atmosférico para a lâmina d’água; são de construção simples, baixo custo e fácil manutenção. As desvantagens são: possível limitação de massa pois o fluxo é laminar; vaporização de compostos voláteis e necessidade de uma grande área de exposição (Gálvez & Rodríguez, 2001).

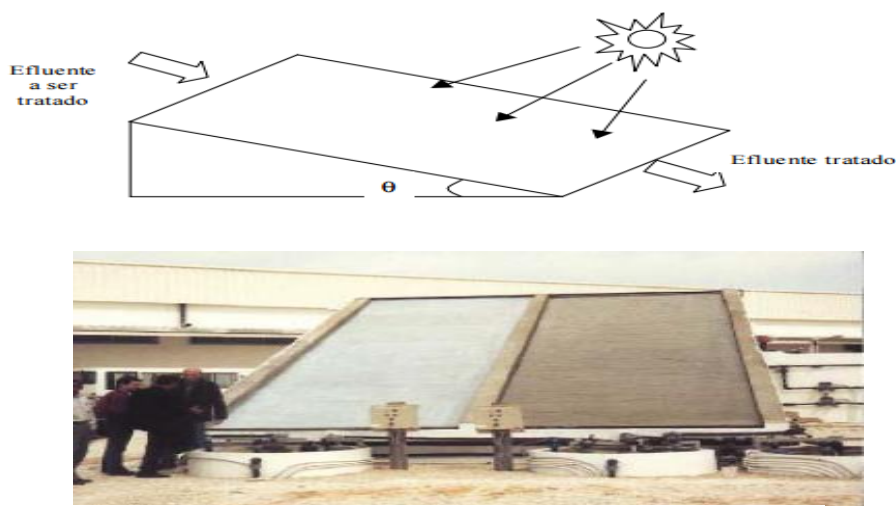


Figura 6 Reatores de leito fixo e filme fino (TFFBR)

Atualmente, o tipo de reator mais utilizado no tratamento de efluentes é o coletor parabólico composto (CPC) que resultou da combinação do reator solar cilíndrico parabólico com o reator de fluxo laminar. São coletores estáticos com superfície refletiva (geralmente alumínio polido) em que praticamente toda a radiação UV que chega à área de abertura do coletor (direta e difusa) é refletida para o reator, iluminando a parte inferior do tubo em virtude da forma da superfície refletora (**Figura7**, Adaptado de Alfano et al. (2000)). Os reatores solares tipo CPC constituem uma das melhores opções para os processos fotocatalíticos com luz solar, pois reúnem as vantagens dos reatores PTR e sem concentração de luz (Gálvez & Rodriguez, 2001).

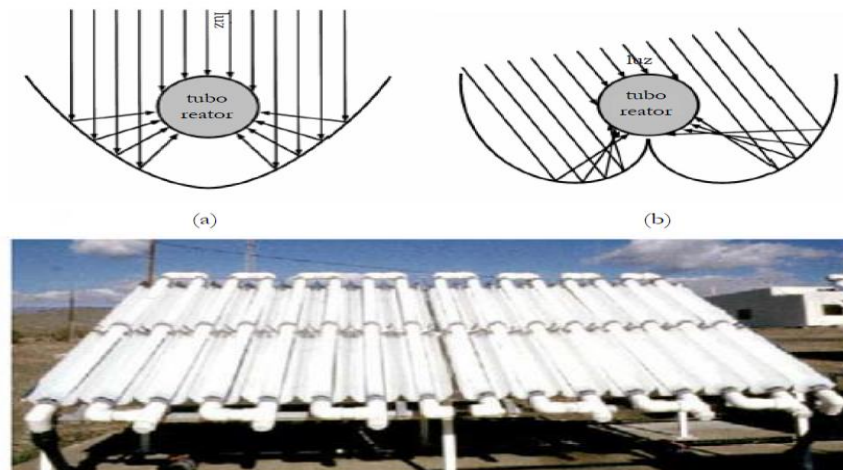


Figura 7 Reflexão solar em: a) PTR b) CPC. Coletor parabólico composto.

2.6. Estudos sobre a viabilidade económica da técnica de fotocatalise heterogénea

Embora as pesquisas científicas sobre o uso da fotocatalise com TiO_2 no tratamento de efluentes tenham sido iniciadas há aproximadamente duas décadas, ainda são poucas as aplicações industriais/comerciais desta tecnologia.

A grande dificuldade para utilização do processo em tratamento de águas residuais, com uso de energia solar, é a baixa velocidade das reações que resulta em grande exigência de energia/tempo de residência. Assim sendo, é essencial que o consumo de energia seja considerado quando da avaliação da fotocatalise em aplicações específicas.

Neste sentido, para viabilizar a comercialização da técnica, os estudos devem ser centrados na melhoria da foto-eficiência do processo. Segundo investigadores, o setor industrial estima que para obter aceitação no mercado, o custo da tecnologia solar para tratamento de efluentes deverá ser menos do que a metade do custo das tecnologias convencionais. Para Bahnemann (2004) a geração artificial de fotões é a maior fonte de custos durante a operação de estações de tratamento fotocatalítico de águas residuais. Portanto, a utilização da luz solar é uma alternativa sensata tanto do ponto de vista económico quanto ecológico.

Vidal *et al.* (1999) realizaram um detalhado estudo de custos do processo fotocatalítico no tratamento de água de abastecimento, e segundo os autores, para uma instalação de 500 m^2 e capacidade de tratamento de 42 L/h.m^2 o custo total é competitivo com as tecnologias

convencionais. Na pesquisa foi considerada a luz solar como fonte de radiação e o uso do TiO_2 em suspensão com separação posterior do meio líquido realizada por ultrafiltração (assumindo perdas de 10 %).

Já Alaton *et al.* (2002) avaliaram três Processos Oxidativos Avançados (O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$) no tratamento de efluentes típicos da indústria têxtil, ou seja, com elevada cor. As necessidades energéticas para os três processos foram avaliadas em termos de energia elétrica por ordem de grandeza do contaminante (cor) removido em 1 m^3 de efluente tratado. Do ponto de vista econômico, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ é o mais atrativo sistema de oxidação avançado para o tratamento do efluente em questão, em termos de completa remoção de cor, muito próximo ao processo de ozonização. Segundo os autores, a fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$) apresentou taxas de degradação relativamente lentas. Considerando os custos operacionais, o processo fotocatalítico só pode competir com a ozonização ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ quando a luz solar for usada ao invés da luz artificial UV-A.

CAPÍTULO 3

Metodologia de Investigação

3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

Neste capítulo será descrita a metodologia usada na realização deste trabalho de investigação, designadamente o sistema de filtração reativa (instalação à escala piloto), os equipamentos laboratoriais, os reagentes e outros materiais utilizados, bem como os cenários de funcionamento definidos e que serviram de base à programação dos vários tipos de ensaios efetuados: hidráulicos, de degradação de poluentes, de adsorção e de toxicidade.

3.1. Descrição da instalação experimental

Neste estudo realizaram-se ensaios experimentais num sistema de filtração reativa usando um meio poroso fotocatalítico, com o propósito de testar e avaliar a eficiência de remoção de micropoluentes emergentes (um antibiótico e um pesticida) numa solução aquosa, à escala piloto. Essa instalação (*Figura 8*), já usada em estudos anteriores (Dias, 2014) e agora adaptada aos objetivos deste trabalho é constituída por duas colunas cilíndricas de vidro (de borossilicato), onde se coloca os meios porosos, uma bomba peristáltica, três reservatórios, dois descarregadores e tubos de ligação, em silicone, com um diâmetro interno (D_{in}) de 4 mm.



Figura 8 Instalação experimental adaptada aos objetivos do presente trabalho

Inicialmente procedeu-se à fixação das colunas num suporte vertical de ferro através de abraçadeiras galvanizadas, revestidas por borracha, para manter as colunas ao mesmo nível, de modo a que as suas condições de funcionamento hidráulico sejam iguais.

A utilização de colunas de vidro do tipo boro-silicato visa garantir uma maior transmissividade da radiação UV. As suas dimensões (750 mm de comprimento, 70 mm de diâmetro nominal com 62mm de diâmetro interno e um volume efetivo de 4470 mm³) resultaram da consideração dos diâmetros disponíveis no mercado e dos limites de aplicabilidade recomendados na bibliografia (Peters *et al*, 1991).

Posteriormente procedeu-se à colocação do meio filtrante nas colunas. Na colocação do meio filtrante, o enchimento foi efetuado lentamente, por sucessivas camadas de quartzo, recorrendo-se, nesse procedimento, ao auxílio de um funil juntamente com uma mangueira flexível de comprimento semelhante ao da coluna. Este procedimento foi adotado para garantir que o enchimento não danificasse as paredes de vidro da coluna. No fundo de cada coluna, antes do enchimento das mesmas, colocou-se um filtro de geotêxtil como suporte do meio filtrante, para impedir que as suas partículas mais finas fossem segregadas durante os ensaios de filtração.

O reservatório de alimentação (0) constitui o ponto de partida de todo o circuito hidráulico que assegura o funcionamento gravítico dos filtros (fluxo descendente). A solução a filtrar é elevada (com o auxílio da bomba peristáltica) para os descarregadores existentes a montante das colunas de filtração, que permitem controlar a carga hidráulica presente em cada filtro. O fluxo permeado é recolhido na base da coluna de filtração e encaminhado para o seu destino final. No caso de os ensaios se realizarem em sistema aberto, o destino final será os reservatórios de chegada (1) e (2), dependendo da coluna, onde se recolhem as amostras da solução para análise (**Figura 9**). No caso de a instalação experimental funcionar em contínuo, ou seja, em sistema fechado, a solução filtrada é devolvida, novamente, ao reservatório de alimentação (0), iniciando-se um novo ciclo de filtração com efeito cumulativo na qualidade final da solução sucessivamente filtrada (**Figura 10**).

Na **Figura 9** apresenta-se um esquema da constituição desta instalação piloto de filtração, quando operada em sistema aberto. Estes ensaios de filtração em sistema aberto poderão ocorrer, simultaneamente, em ambas as colunas.

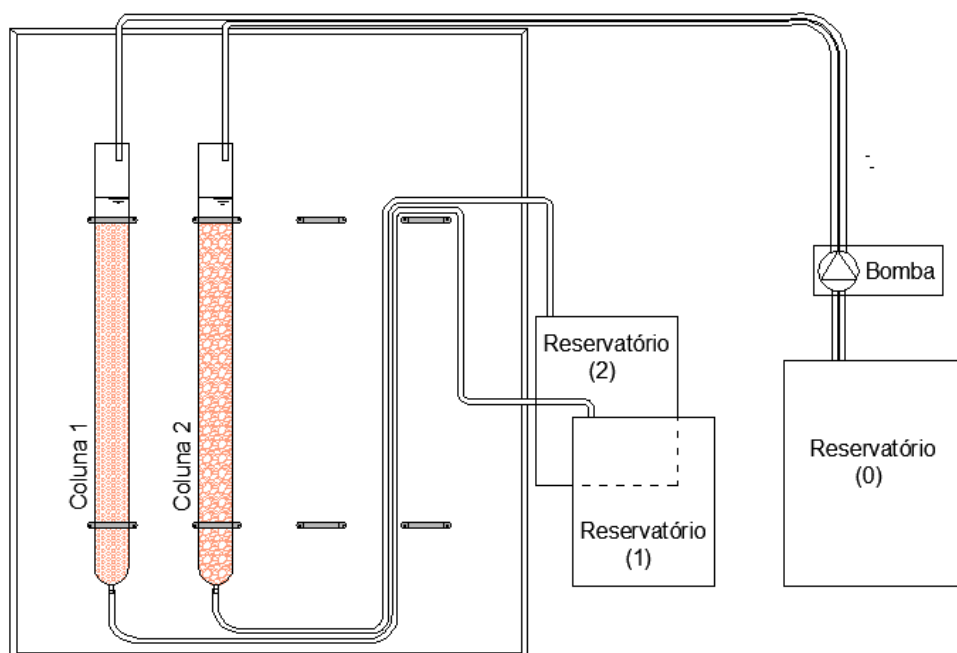


Figura 9 Esquema da instalação experimental com o sistema de filtração reativa a funcionar em sistema aberto.

Por outro lado, quando os ensaios a realizar são executados em sistema fechado, a coluna 1 e o reservatório (0) são os únicos em funcionamento, sendo que a alimentação e o escoamento da coluna 1 é feito diretamente para o reservatório (0), existindo assim recirculação da solução aquosa durante um tempo determinado, conforme o esquematizado na **Figura 10**.

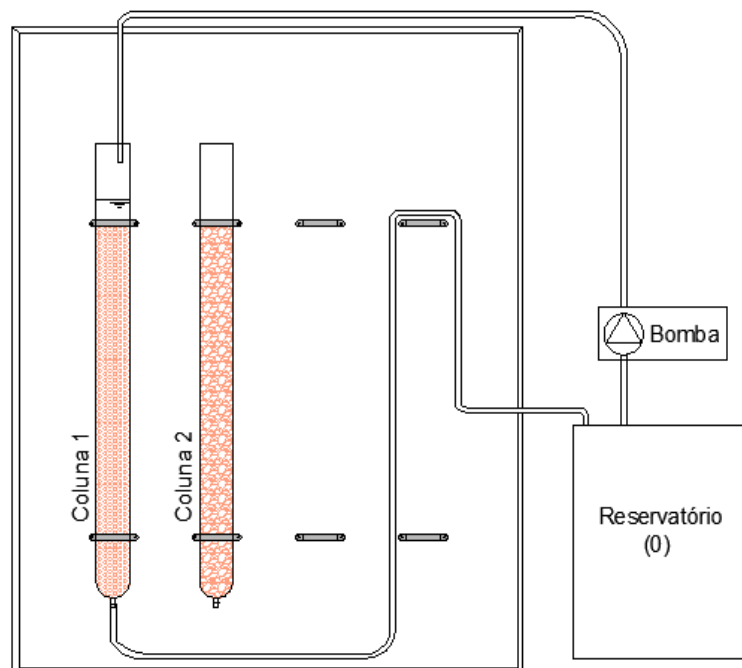


Figura 10 Esquema da instalação experimental com sistema de filtração reativa a funcionar em circuito fechado.

Refira-se que quando os ensaios a realizar são executados em sistema misto, numa primeira fase a solução é submetida a uma circulação em sistema aberto do reservatório (0) para o reservatório (1), como demonstrado na **Figura 9**. Posteriormente a solução recolhida no reservatório (1) é utilizada numa segunda fase do sistema misto mas agora operando em sistema fechado, sendo que a alimentação e o escoamento da coluna 1 é feito diretamente para o reservatório (1), existindo assim recirculação da solução.

3.2. Caracterização do sistema de filtração fotocatalítico

As colunas de filtração foram concebidas para funcionar como reatores oxidativos através de fotocatalise heterogénea, sendo constituídos por três elementos fundamentais: o vidro borossilicato, que serve de contenção ao meio poroso e garante a transparência à radiação UV (solar ou de lâmpada); o quartzo, que além de funcionar como meio poroso de elevada transparência à radiação UV, serve de suporte às nanopartículas do fotocatalisador; e o TiO_2 imobilizado, usado como agente fotocatalisador na funcionalização do meio poroso.

3.2.1. Material usado na contenção do meio poroso

O vidro de boro-silicato (do tipo DURAN®), usado nas colunas de filtração (reator fotocatalítico) para contenção do meio poroso, é altamente resistente a soluções neutras e ácidas, ácidos concentrados e misturas de ácidos, bem como ao cloro, bromo, iodo e substâncias orgânicas. A sua resistência química é superior ao da maioria dos metais e outros materiais, mesmo durante períodos prolongados de exposição e a temperaturas superiores a 100°C . Só o ácido fluorídrico e o ácido fosfórico concentrado (e altamente alcalino) provocam a corrosão deste tipo de vidro a temperaturas elevadas (superiores a 100°C).

Resultado da adição de boro aos componentes tradicionais do vidro, este tipo de vidro (DURAN®), apresenta a seguinte composição: 81 % de dióxido de silício (SiO_2); 13% de trióxido de boro (B_2O_3); 4% de óxidos de sódio e de potássio (Na_2O , K_2O); e 2% de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Como o vidro de boro-silicato tem um comportamento considerado inerte, não existe nenhuma interação (troca iónica) entre o meio poroso e o vidro que o envolve, prevenindo-se, assim,

potenciais efeitos de interferência nos processos em estudo. As suas principais propriedades físicas são apresentadas na **Tabela 9**.

Tabela 9 Principais propriedades físicas do vidro usado nas colunas de filtração

Propriedades físicas	Capacidade
Coefficiente de expansão térmica linear (α)	$3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Temperatura de transformação (T_g)	525 °C
Massa específica (ρ) a 25° C	2,23 g/cm ³
Módulo de elasticidade (E)	$63 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$
Coefficiente de Poisson (μ)	0,20
Condutividade térmica (λ_w) a 90 °C	1,2 W/ (m·K)
Índice de retração ($\lambda = 587,6 \text{ mm}$)	1,473

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

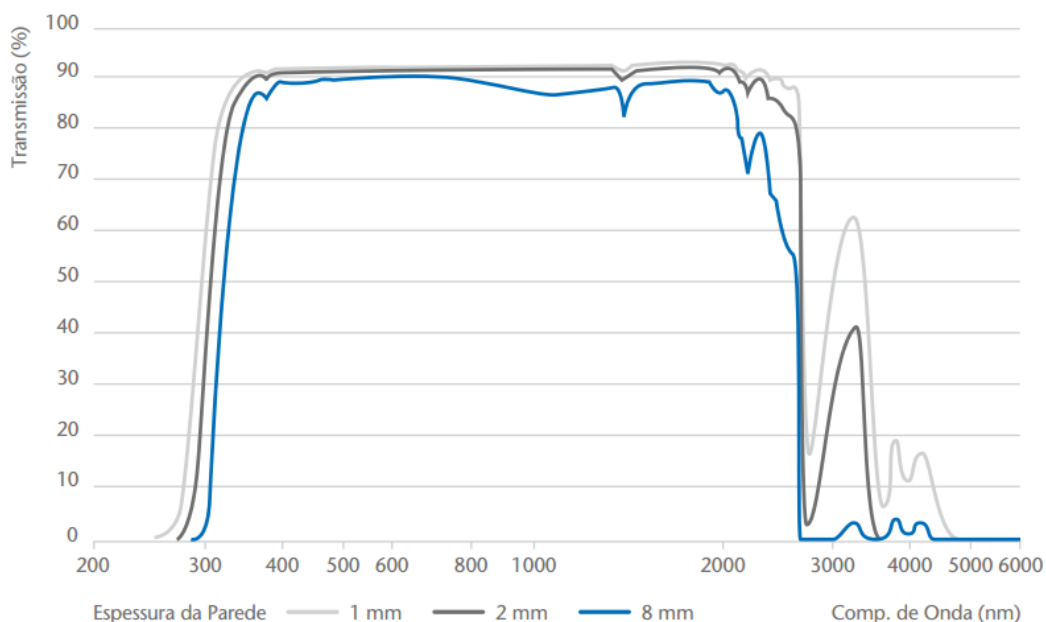


Figura 11 Propriedades óticas do vidro incolor DURAN® usado nas colunas de filtração

Sendo a porosidade do meio filtrante um dos principais parâmetros que influenciam a eficiência global do processo fotocatalítico deve-se ter em consideração, a escolha do diâmetro das colunas da instalação experimental e a granulometria do meio poroso que se pretende utilizar.

Segundo Peters *et al.* (1991), a dificuldade de distribuição/execução do meio poroso tende a ser excessiva se a razão entre o diâmetro interno da coluna e o diâmetro do material de enchimento for inferior a sete. Logo, para o diâmetro máximo de enchimento, de 5,67 mm, a razão de proporcionalidade obtida é de onze, sendo superior à razão mínima recomendada para favorecer uma distribuição adequada (homogénea) das partículas do meio poroso.

3.2.2. Composição e preparação do meio poroso

O material selecionado para a constituição do meio poroso do filtro fotocatalítico foi o quartzo, quer pela sua abundância na região, quer pelo facto de possuir a peculiar capacidade de não absorver a radiação UV, permitindo a passagem dos fotões para o interior do meio poroso, possibilitando assim a ativação do fotocatalisador.

Com efeito, o quartzo ocupa uma fração significativa da crosta terrestre e ocorre praticamente no mundo inteiro e em quase todos os tipos de rocha, sendo considerado dos minerais mais comuns e abundantes na Terra. Este mineral apresenta uma estrutura cristalina trigonal, com fratura concoidal e brilho vítreo, sendo composta por tetraedros de dióxido de sílica (SiO_2), na proporção de 46,7% de sílica e 53,3% de oxigénio. É um composto químico quase puro e tem propriedades constantes. Contudo, análises espectrográficas têm revelado que até os cristais quase perfeitos contêm impurezas de lítio, sódio, potássio, alumínio, magnésio e titânio, podendo observar-se que as propriedades físicas variam com a presença destas impurezas. Uma das propriedades, que as diversas impurezas conferem, é a cor, que apresenta uma grande variedade nos vários tipos de quartzo (incolor, róseo, amarelo, avermelhado, branco e cinzento). No caso do quartzo róseo a impureza responsável pela cor é o titânio, presente em quantidades vestigiais. O brilho do quartzo é variável, do vítreo ao fosco, e o mesmo ocorre com sua cor, que oscila por diversas tonalidades, como já referido anteriormente.

Entre as propriedades físicas mais significativas do quartzo destaca-se a sua dureza, sete na escala *Mohs*, num máximo de dez (que corresponde ao diamante).

Para o desenvolvimento deste estudo recolheram-se lotes de quartzo róseo numa pedreira em Ponte da Barca, Viana do Castelo. Como a dimensão dos blocos, presentes nesses lotes, era excessiva, procedeu-se à trituração dos mesmos, para reduzir o tamanho dos grãos de quartzo, e assim facilitar a obtenção da granulometria desejada e a necessária remoção de impurezas.

A fragmentação do quartzo foi realizada em duas etapas no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, em Braga. Inicialmente recorreu-se à fragmentação manual (*Figura 12a*), com recurso a uma marreta, e em seguida, com recurso ao triturador de mandíbulas (*Figura 12b*), procurou-se obter uma maior homogeneidade granulométrica.

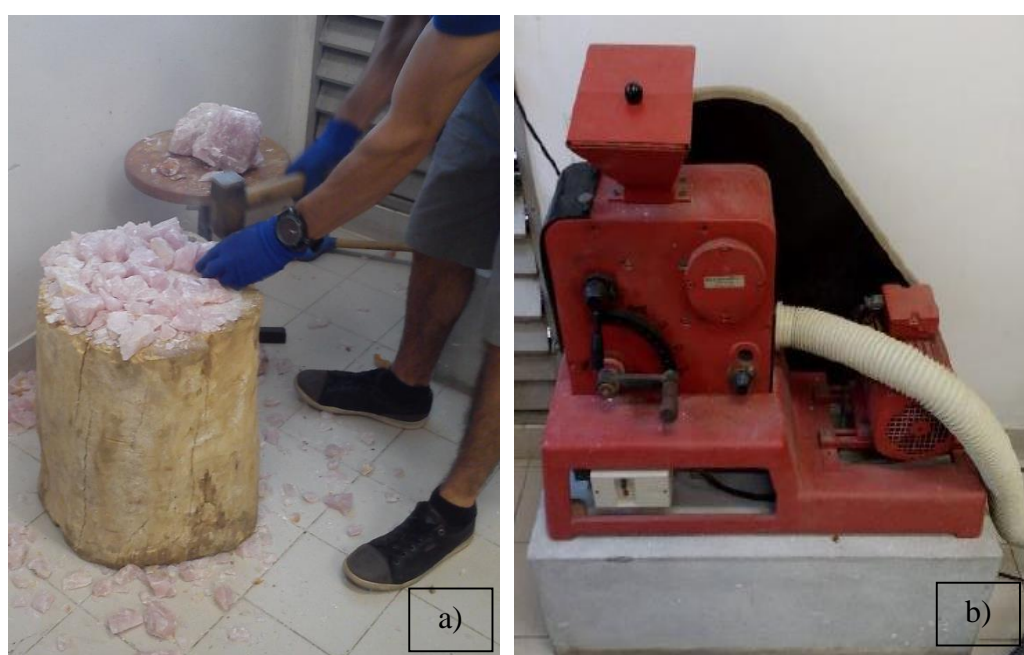


Figura 12 a) Fragmentação manual do quartzo; b) Fragmentação mecânica com triturador de mandíbulas.

Após a fragmentação, recolheram-se amostras de quartzo puro e das respetivas impurezas, que foram objeto de uma análise de difração raio X, visando obter um conhecimento detalhado dos constituintes do lote de quartzo utilizado e a sustentar a explicação de eventuais influências da sua presença no processo de filtração reativa. Os resultados desta caracterização encontram-se descritos no capítulo quatro, referente à “apresentação e análise de resultados”.

Para que o meio filtrante fosse homogéneo e para evitar a existência de características de opacidade, procedeu-se à remoção manual das impurezas. Na *Figura 13*, está apresentada uma amostra das impurezas retiradas do lote de quartzo.

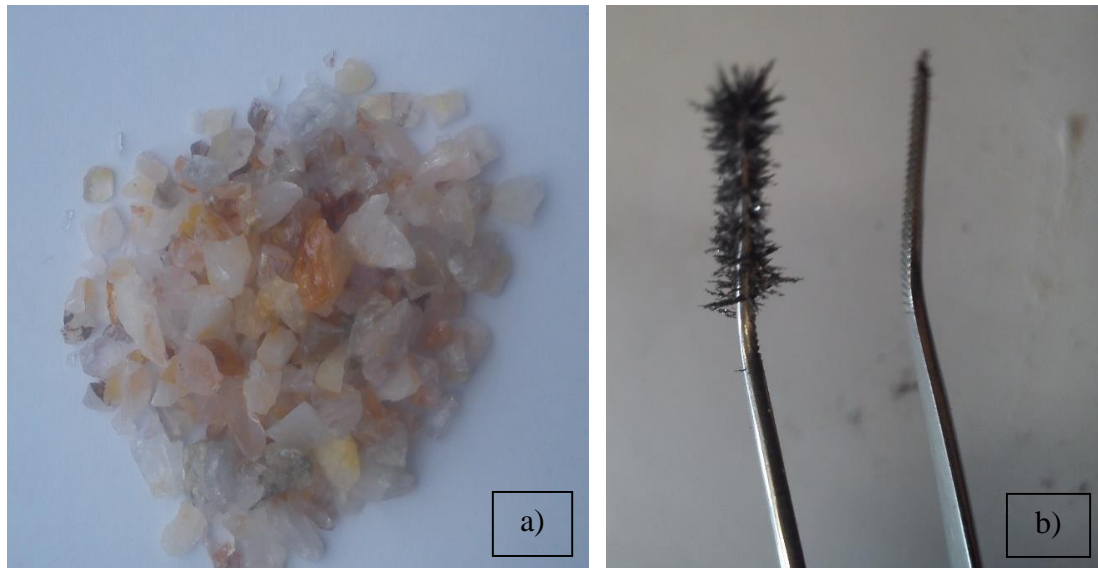


Figura 13 a) Amostra das impurezas do quartzo retiradas manualmente; b) amostra das impurezas usadas na análise por difração de raio X

Finalizada a trituração e remoção das impurezas do quartzo, procedeu-se a uma análise granulométrica a seco, por meio de um conjunto de peneiros da série ASTM (#3,5, #4, #8, #10, #20), obtendo-se assim 3 granulometrias distintas (**Figura 14**):

- G1= [5,67; 4,75[mm
- G2= [4,75; 2,36[mm
- G3= [2; 0,85[mm

As três granulometrias foram usadas nos ensaios hidráulicos efetuados no âmbito deste estudo, mas apenas as granulometrias G1 e G2 foram usadas na constituição do meio filtrante fotocatalítico, sendo a coluna 1 (C1) constituída somente pela fração G2 e a coluna 2 (C2) pela mistura das frações G1 e G2 em igual proporção volumétrica.

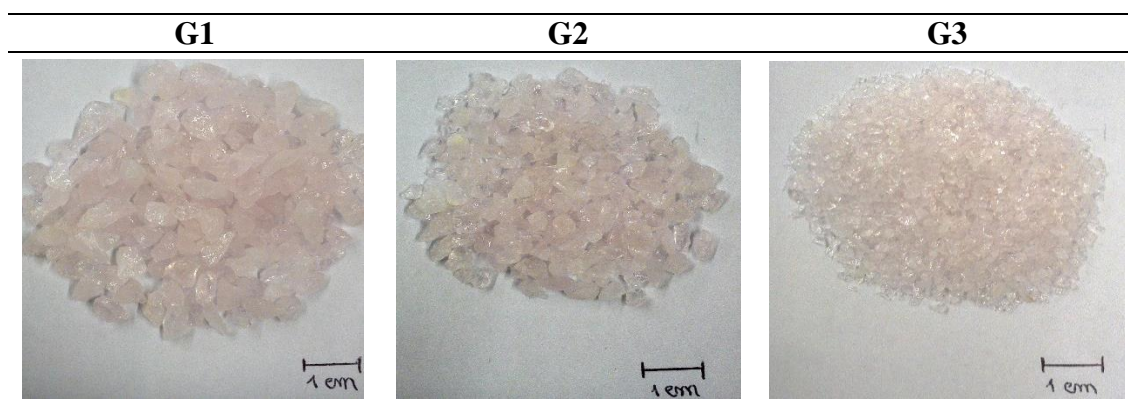


Figura 14 Representação real das três granulometrias obtidas.

3.2.3. Funcionalização do meio poroso com nanopartículas

A escolha do dióxido de titânio (TiO₂) para fotocatalisador deve-se à sua estabilidade térmica e química, permanência após diferentes ciclos catalíticos, resistência à degradação química e mecânica e ainda por ser considerado o catalisador mais ativo (Malato *et al.*, 2009).

A funcionalização do meio poroso com este fotocatalisador teve como base a metodologia usada por Dias (2014) e descrita por Jeong *et al.* (2004), que prevê a execução das quatro etapas a seguir apresentadas na **Tabela 10**, precedidas de uma lavagem do quartzo em água destilada e subsequente secagem a 100 °C (numa estufa), durante 12 horas.

Tabela 10 Descrição da metodologia usada na bibliografia e a adotada no presente trabalho.

Etapas	Procedimento descrito na bibliografia	Novo procedimento
Etapa 1 Preparação da solução inicial	Dissolve-se 5 g de TiO ₂ em 300 mL de água desionizada, sendo a solução submetida a agitação por ultrassons, durante 20 minutos, para homogeneização	Igual ao descrito na bibliografia
Etapa 2 Banho de imersão	Por cada 10 mL de solução inicial adiciona-se 1 g de quartzo, num balão de <i>Erlenmeyer</i> , sendo submetida a agitação por ultrassons, durante 10 minutos.	Por cada 10 mL de solução inicial adiciona-se 2 g de quartzo, num balão de <i>Erlenmeyer</i> , sendo submetida a agitação por ultrassons, durante 10 minutos.
Etapa 3 Secagem do catalizador	Separa-se o quartzo da solução inicial, seguindo-se a secagem a 150°C numa estufa, durante 2 horas.	Separa-se o quartzo da solução inicial, seguindo-se a secagem a 300°C numa estufa, durante 2 horas.
Etapa 4 Repetição das etapas 2 e 3	Finalizada a primeira sequência, repetem-se as etapas 2 e 3 mais quatro vezes	Finalizada a primeira sequência, repetem-se as etapas 2 e 3 mais três vezes .





Com estas alterações relativamente às metodologias anteriormente usadas e apresentadas na **Tabela 10**, conseguiu-se uma melhoria substancial na técnica de revestimento do meio granular, que em caso de transposição do procedimento para a escala industrial, trará significativos benefícios económicos.

3.3. Equipamento Laboratorial utilizado

Para a execução dos ensaios/tarefas foi essencial recorrer ao auxílio de inúmeros equipamentos. A seguir serão relacionados os principais equipamentos usados.

Os equipamentos utilizados no procedimento de imobilização do TiO₂ nos grãos de quartzo encontram-se identificados na **Tabela 11**.

Tabela 11 Listagem dos equipamentos utilizados no revestimento do quartzo com TiO₂

Equipamentos	Observações
<p>Balança analítica <i>Radwag</i></p> 	<p>Tem uma capacidade de 220 g e uma leitura mínima de 0,1 mg.</p>
<p>Ultrassons <i>Selecta Group</i></p> 	<p>O dispositivo ultrassónico possui uma frequência máxima de 50 Hz.</p>
<p>Estufa <i>WTB Binder - 7200</i></p> 	<p>Estufa de secagem com temperatura máxima de 250°C.</p>
<p>Mufla <i>Select-Horn</i></p> 	<p>Mufla de secagem com capacidade para 3,6 L e temperatura máxima de 1150°C.</p>

Nos ensaios hidráulicos apenas foi necessário o uso da bomba peristáltica. Por outro lado, nos ensaios de filtração oxidativa dos micropoluentes, com o contributo dos filmes de nanopartículas de TiO₂, os equipamentos utilizados para a realização e controlo dos mesmos, encontram-se descritos na *Tabela 12*. Importa referir que todos os equipamentos foram frequentemente calibrados de acordo com os procedimentos e soluções padrão indicadas pelo fabricante.

Tabela 12 Equipamentos utilizados na realização e controlo dos ensaios de degradação

Equipamento		Observação
<p>Bomba peristáltica <i>WATSON – MARLOW 503U</i></p>		<p>Permitirá encaminhar a solução dos depósitos para o reator fotocatalítico.</p>
<p>Espectrofotómetro UV – visível <i>Shimadzu UV – 1800</i></p>		<p>Leitura de amostras com um volume ≈ 4 mL para a identificação da absorvância no comprimento de onda de 354 nm.</p>
<p>Agitador magnético <i>IKAMAG-RCT</i></p>		<p>Equipamento provido de controlo da velocidade de agitação e temperatura.</p>
<p>Radiómetro <i>OHM – HD 9021</i></p>		<p>Radiómetro composto por uma célula de identificação da luz ($W m^{-2}$).</p>
<p>Medidor de pH <i>Crison – micropH 2000</i></p>		<p>Capacidade de medição para temperaturas entre os 20 e os 135°C</p>

3.4. Definição dos ensaios laboratoriais a realizar

3.4.1. Ensaio hidráulicos

A definição dos caudais de circulação, o estudo das taxas de filtração, a avaliação dos tempos de retenção hidráulica (no filtro e/ou no sistema, em função do número de ciclos) e a determinação das perdas de cargas iniciais correspondem aos parâmetros hidráulicos mais relevantes para caracterizar as condições hidráulicas de funcionamento do filtro fotocatalítico em estudo.

Os ensaios hidráulicos foram executados numa das colunas de filtração, preenchida com quartzo ainda não revestido (i.e., sem fotocatalisador), de modo a estudar e otimizar as condições hidráulicas de funcionamento da instalação, para selecionar as que deveriam ser posteriormente reproduzidas nos ensaios de degradação dos poluentes a efetuar no âmbito deste trabalho.

Os ensaios hidráulicos foram realizados para caudais de 2,4, 6, 8, 10, e 12 L/h. A escolha dos caudais de 2 a 6 L/h justifica-se pela existência de resultados de estudos anteriores que demonstram a degradação do OTC para um tempo de retenção de 1 h. Posteriormente, selecionaram-se os restantes caudal até á duplicação daquele valor máximo, de modo a que neste estudo se possa avaliar tal efeito na eficiência do processo de degradação de micropolvente.

A definição do caudal bombeado em função da velocidade angular da bomba peristáltica é fundamental no controlo das condições reais do escoamento no filtro fotocatalítico. Para esse efeito, determinou-se o tempo de enchimento de uma proveta de 250 mL, em função de diferentes velocidades angulares da bomba, de modo a calibrar a relação entre o caudal escoado e as diferentes velocidades da bomba.

Para determinação da perda de carga inicial no filtro, realizaram-se ensaios hidráulicos para cada uma das três granulometrias (G1, G2 e G3), adotando-se uma altura de camada filtrante de apenas 20 cm (**Figura 15**). Em cada um deles, procedeu-se aos ajustes necessários da altura dos tubos de alimentação e restituição de água filtrada, de forma a estabilizar a altura da água (carga hidráulica) nas colunas de filtração. Os resultados experimentais obtidos foram comparados, posteriormente, com os obtidos analiticamente através da fórmula teórica (empírica) de *Carman-Kozeny*, considerando meios homogéneos com grãos de dimensão variável (**Equação 10**).

$$\Delta H = f_1 \times \frac{L}{\phi} \times \frac{1-e}{e^3} \times \frac{U^2}{g} \times \sum \frac{x}{d^*} \quad (10)$$

Em que,

ΔH - Perda de Carga [m];

f - Fator de resistência [adimensional];

L - Espessura do leito filtrante [m];

ϕ - Fator de forma da partícula [adimensional];

e - Porosidade do leito [adimensional];

U - Velocidade de filtração [m/s];

g - Aceleração gravítica [m/s²];

x - Fração mássica [adimensional];

d^* - Diâmetro específico [mm].



Figura 15 Avaliação das perdas de carga iniciais na camada filtrante G2, para diferentes caudais.

A taxa de filtração (q_0) ou caudal específico corresponde ao volume de água por unidade de tempo que atravessa a secção da coluna de filtração (C1 ou C2). Sendo a vazão e a secção

transversal do filtro constantes, a taxa de filtração (ou carga superficial) média pode ser calculada pelo coeficiente entre o caudal (Q) e área da secção da coluna de filtração (A).

Deste modo, obtiveram-se as diferentes taxas de filtração correspondentes a cada um dos caudais usados nos ensaios hidráulicos, apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13 Taxas de filtração aplicadas nos ensaios hidráulicos

A (cm ²)	Q (L/h)	q ₀ [m/h]
30,2	2	0,7
	4	1,3
	6	2.0
	8	2,6
	10	3,3
	12	4.0

Com base nos resultados obtidos nos ensaios hidráulicos, selecionaram-se as condições que definem os ensaios de degradação dos poluentes (**Tabela 14**).

Tabela 14 Condições hidráulicas dos ensaios de degradação dos poluentes

Coluna reativa	Q (L/h)	Tipo de sistema
C1 (G2)	6	Misto (Aberto + Fechado)
		Fechado
	12	Misto (Aberto + Fechado)
		Fechado
C2 (G1+G2)	6	Aberto
		-
	12	Aberto
		-

De referir que as escolhas apresentadas na **Tabela 14** foram também definidas com base em estudos já desenvolvidos e com o objetivo de estudar novas condições de funcionamento e novos parâmetros. Os caudais de circulação adotados nos ensaios de degradação são 6 e 12 L/h, pelo facto de se ter verificado, em estudos anteriores, a melhor eficiência de degradação para o caudal 6 L/h e por se querer, agora, avaliar a variação da eficiência numa situação com o dobro deste caudal, de modo a aproximar a taxa de filtração dos valores usualmente observados (à escala real) nas ETA. A altura da camada filtrante foi definida em 0,64 m, de modo a permitir uma comparação com os resultados obtidos em trabalhos de investigação anteriores, sendo que

a escolha da granulometria G2 foi também devido a esse facto. Por forma a estudar a influência da granulometria na eficiência do processo de FH em estudo, foi definida uma granulometria diferente para a coluna C2, resultante da já referida mistura das frações G1 e G2 em igual proporção.

Para a determinação do tempo de retenção hidráulica (TRH) nas diferentes colunas, foi determinado o volume de vazios do meio poroso (V_v), através da medição do volume de água presente nos interstícios da camada filtrante de cada coluna. Deste modo, a cada um dos caudais usados nos ensaios de foto-oxidação correspondem os valores do TRH apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15 Tempos de retenção hidráulica correspondentes aos caudais dos ensaios hidráulicos.

Q (L/h)	V_v (L)		TRH (min)	
	C1	C2	C1	C2
2			20	22
4			10	11
6	0,67	0,74	6,70	7,35
8			5	6
10			4	4
12			3,35	3,68

Numa unidade de tratamento com fluxo contínuo e regime de escoamento uniforme, o TRH representa o tempo médio de permanência da água nesse órgão, e pode ser calculado pelo coeficiente entre o volume (V_v) e o caudal (Q).

3.4.2. Ensaios de filtração oxidativa

O presente trabalho incide principalmente no estudo e avaliação da filtração oxidativa através de fotocatalise heterogénea (FH) de dois micropoluentes: um antibiótico, a oxitetraciclina (OTC) e um pesticida, a Atrazina (ATZ).

A seleção da OTC deve-se ao facto de ser um micropolvente emergente, muito utilizado em unidades agrícolas, que apesar de não constar nos programas de controlo de qualidade da água

(PCQA), surge com maior frequência nos meios recetores, devido à reduzida eficácia dos processos de tratamento de águas convencionais.

A Atrazina é um parâmetro de qualidade das águas já incluído nos programas de controlo de pesticidas, daí a razão da sua escolha, aliada ao facto de a sua eficiência de remoção, utilizando processos convencionais de tratamento de águas residuais, ser geralmente insuficiente, surgindo intacta nos meios recetores.

O objetivo dos ensaios de degradação destes micropoluente foi avaliar a eficiência da sua remoção através de filtração oxidativa fotocatalítica, em função de diferentes parâmetros e/ou condições de ensaios (cenários de análise), por forma a demonstrar a capacidade e viabilidade desta nova técnica de remoção como um processo sustentável a incluir em futuras estações de tratamento de água ou na requalificação das já existentes.

No decorrer dos ensaios laboratoriais foram realizadas medições da intensidade de luz, da variação do pH e da absorvância, para controlo e caracterização da qualidade da água sintética. Além destes parâmetros de análise, foi verificada a influência na degradação dos poluentes (OTC e ATZ) do arejamento introduzido à solução.

3.4.2.1. Micropoluentes a remover

No que diz respeito aos reagentes empregues, ambos adquiridos à empresa Sigma-Aldrich, utilizou-se, como simulador do antibiótico OTC, o cloridrato de oxitetraciclina com um grau de pureza de 95 %, cor amarela e forma cristalina. A Atrazina (ATZ) utilizada apresenta um grau de pureza de 95%, cor branca e forma cristalina. Note-se que a solubilidade em água da atrazina é quase nula, sendo necessário a adição de metanol.

Algumas propriedades físico-químicas das substâncias OTC e ATZ utilizadas neste estudo, apresentam-se na *Tabela 16*.

Tabela 16 Propriedades físico-químicas da OTC e ATZ

Propriedades	Oxitetraciclina	Atrazina
Fórmula química	$C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$	$C_8H_{14}ClN_5$
Massa molecular (g/mol)	496,890	215,680
Solubilidade em água (mg/mL)	50	0,033

O agente catalisador utilizado no presente estudo foi o TiO₂ P-25 (Degussa Corporation AEROXIDE®), com 99,5% de grau de pureza, que possui um tamanho de partícula de 21 nm e área superficial de 50 ± 15 m²/g, com uma relação anátase/rutilo de 80:20.

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

Assim, através da determinação de curvas de calibração para cada substância, pode obter-se a relação entre a absorvância medida e a respetiva concentração presente na amostra, uma vez que concentrações diferentes correspondem a absorvâncias diferentes, segundo a lei de *Lambert – Beer*. O traçado das curvas de calibração implica a utilização de pelo menos cinco amostras com concentrações diferentes do composto a medir (neste caso a OTC e a ATZ).

Neste estudo foram preparadas dez e oito concentrações diferentes, para a OTC e a ATZ, respetivamente, para uma melhor definição de cada uma das curvas de calibração.

No caso da OTC, a solução-mãe (C_i) foi obtida através da dissolução de 100mg de OTC em 1L de água destilada. Relativamente à solução-mãe de ATZ, sendo um composto difícil de dissolver em água, misturou-se primeiro 10mg de ATZ em 10 mL de metanol e posteriormente a água destilada, até se obter uma solução de 10mg/L. As restantes concentrações (*Tabela 17*) correspondem a dissoluções obtidas através da diluição da solução-mãe para um volume específico (V_i). A concentração correspondente ao V_i a retirar da solução – mãe pode ser determinada através da *Equação 11*:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (11)$$

Em que:

C_i- Concentração da solução mãe;

V_i- Volume específico a retirar da solução mãe;

C_f- Concentração da diluição;

V_f- Volume total da diluição.

Tabela 17 Concentrações de OTC e ATZ usadas na definição das curvas de calibração

Oxitetraciclina - OTC		Atrazina – ATZ	
Concentração (mg/L)	Absorvância	Concentração (mg/L)	Absorvância
0	0	0	0
1	0,031	0,1	0,025
3	0,094	0,5	0,085
5	0,15	1	0,162
10	0,297	2	0,345
15	0,444	3	0,523
20	0,597	5	0,864
26	0,778	8	1,41
32	0,948	10	1,683
40	1,143		
46	1,341		

Assim, através de comprimentos de onda, entre os 190 e 400 nm, fez-se a leitura da absorvância das diferentes concentrações dos compostos em análise. As respetivas curvas de calibração foram obtidas por regressão linear, em função dos picos de absorvância verificados para determinados comprimentos de onda. A concentração da OTC e ATZ foi estimada pela sua capacidade de absorção de radiação no comprimento de onda de 354 nm e 222 nm, respetivamente.

3.4.2.2. Quantificação da energia solar acumulada durante os ensaios

Para além do controlo analítico dos parâmetros absorvância e pH foi efetuado o registo da intensidade da radiação solar, em “W/m²”, a cada 15 ou 30 min, com o auxílio de um radiómetro. Os dados obtidos da radiação instantânea (W/m²) foram utilizados no cálculo da quantidade de energia solar acumulada (Q_{450-950nm}) recebida em qualquer ponto da superfície do reator fotocatalítico num intervalo de tempo Δt e por unidade de volume (*Equação 12 e 13*).

$$Q_{450-950n} = Q_{450-950n-1} + \Delta t_n \times \overline{450 - 950} \times \frac{A_r}{V_t} \quad (12)$$

Com,

$$\Delta t = t_n - t_{n-1} \quad (13)$$

Em que,

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

Δt_n - Intervalo de tempo que contempla a recolha da amostra;

$\overline{450 - 950}$ - Intensidade da Radiação solar (450-950 nm) média medida durante o intervalo de tempo Δt_n (W/m²);

A_r - Área do reator fotocatalítico (m²);

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

3.4.2.3. Definição dos cenários de análise para avaliação de eficiências de remoção

Os ensaios de degradação dos micropoluentes em estudo decorreram tanto no Laboratório de Química no Departamento de Engenharia Têxtil como no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil, ambos localizados no campus de Azurém, em Guimarães.

Nos ensaios de foto-oxidação, as colunas foram colocadas na parte exterior do laboratório, na varanda virada a sudoeste, onde a incidência de luz solar é máxima no período da tarde.

Os ensaios de filtração oxidativa foram realizados utilizando uma água sintética para que houvesse apenas influência dos parâmetros em análise nos processos de fotocatalise dos micropoluentes, evitando efeitos colaterais da potencial interferência de outros constituintes presentes nas águas naturais. A escolha das concentrações iniciais dos micropoluentes (20 mg/L de OTC, e 5 mg/L de ATZ) foi efetuada tendo em conta, simultaneamente, a informação de estudos anteriores (Dias, 2014) e o facto de se pretender aproximar essas concentrações às que na realidade é possível encontrar em diversas matrizes de águas poluídas com esses compostos.

Um dos objetivos específicos deste estudo, além da avaliação da eficiência de degradação dos micropoluentes, é a análise de evolução do comportamento (durabilidade) do revestimento (filme) de TiO₂ durante os processos de oxidação da OTC e da ATZ, pelo que, propositadamente, se utilizou a mesma amostra de quartzo revestido (funcionalizado) em todos os ensaios de oxidação fotocatalítica realizados nas colunas de filtração da instalação experimental.

A opção de efetuar ensaios em sistema aberto, isto é, sem recirculação da água filtrada, resulta do facto de se pretender manter a concentração inicial da OTC constante, para avaliar a capacidade máxima de retenção de massa de poluente no meio poroso durante a filtração, até se atingir a saturação do meio poroso funcionalizado.

A **Tabela 18** resume as condições de realização de cada um dos ensaios de filtração reativa realizados na instalação experimental (cenários de análise), em função de diversos parâmetros, tais como o caudal, o tipo de circulação, o tipo de poluente, a concentração inicial do micropoluentes e o tempo de exposição à radiação solar. Além destes parâmetros foi analisada a influência do oxigénio dissolvido, por arejamento da solução, e monitorizada a evolução do pH.

Tabela 18 Caracterização dos cenários de análise dos ensaios de filtração oxidativa

Ensaio	Sistema	Coluna reativa	Caudal (L/s)	Poluente	Concentração (mg/L)	Arejamento	Exposição solar (min)
E1_C1_6_SM	Aberto	C1	6	OTC	20	Sem	90
	Fechado						210
E1_C2_6_SA	Aberto	C2					90
E2_C1_12_SM	Aberto	C1	12	OTC	20	Sem	60
	Fechado						210
E2_C2_12_SA	Aberto	C2					60
E3_C1_6_SF	Fechado	C1	6	OTC	20	Sem	270
E4_C1_12_SF	Fechado	C1	12	OTC	20	Sem	270
E5_C1_12_SF_Arej	Fechado	C1	12	OTC	20	Com	270
E6_C1_12_SF	Fechado	C1	12	ATZ	5	Sem	270
E7_C1_12_SF_Arej	Fechado	C1	12	ATZ	5	Com	270

Para uma fácil identificação dos ensaios de filtração reativa em análise, e das suas condições, definiram-se nomenclaturas específicas, referentes, por esta ordem, ao número do ensaio, à identificação da coluna de filtração, ao valor do caudal, ao tipo de sistema (aberto, fechado ou misto) e ao eventual arejamento da solução. Por exemplo, no caso do **E5_C1_12_SF_Arej**, o significado que lhe está subjacente é relativo ao ensaio cinco, na coluna de filtração um, para o caudal de 12 L/h, em sistema de circuito fechado, com arejamento da solução. Por outro lado o

E1_C1_6_SM significa ensaio número um, na coluna reativa um, para o caudal de 6 L/h, em sistema misto, sem arejamento da solução. O acrónimo SM sinaliza um sistema/circuito misto correspondente a uma situação de funcionamento em sistema aberto nos primeiros 60 ou 90 minutos de ensaio e com recirculação na fase final do mesmo.

O cálculo da eficiência de degradação da OTC e ATZ por fotocatalise com TiO₂ imobilizado, durante a operação de filtração, baseou-se nos valores obtidos da absorvância no início e no final do ensaio.

Para os ensaios de filtração oxidativa, com o contributo das nanopartículas de TiO₂, procedeu-se ao estudo da cinética de degradação, considerando apenas os ensaios que proporcionaram a maior eficiência na degradação de poluente, neste caso ensaios em circuito fechado com OTC e ATZ, para cada uma das concentrações iniciais analisadas. De acordo com a informação bibliográfica recolhida, a evolução do decaimento da concentração dos poluentes deverá ser descrita, muito provavelmente, por uma cinética de primeira ordem.

Após conclusão dos ensaios de filtração oxidativa por fotocatalise heterogénea, para o cenário com melhor eficiência, reproduziram-se as mesmas condições para um ensaio sem influência de luz solar, de modo a avaliar a capacidade adsortiva do filtro oxidativo.

3.4.3. Ensaio de adsorção

Um dos objetivos específicos deste trabalho é avaliar a capacidade de adsorção do quartzo quando revestido com o TiO₂. Para isso selecionaram-se as condições do ensaio de filtração oxidativa onde se verificou a melhor eficiência de remoção de micropolvente.

O sistema de filtração é alimentado através do reservatório (0) que se encontra sobre um agitador magnético para manter a solução homogénea. O ensaio, à semelhança dos ensaios de oxidação, foi efetuado com uma solução de água sintética com uma concentração inicial de OTC de 20 mg/L, sendo o caudal percolado, regulado pela bomba peristáltica, recolhido no reservatório (0) (funcionamento em sistema fechado).

O ensaio decorreu durante 210 min, na ausência de radiação solar, assegurada pelo revestimento prévio das paredes do reator (coluna de filtração) com papel de alumínio (**Figura 16**).



Figura 16 Colunas reativas antes (a), durante (b) e após (c) o ensaio de adsorção.

De referir, que o objetivo inicial deste tipo de ensaio era avaliar a adsorção tanto da OTC como da ATZ, no entanto por falta de reagente suficiente de ATZ, não foi possível realizar esse ensaio.

3.4.4. Ensaio de avaliação da toxicidade

Uma vez que avaliação da toxicidade aos subprodutos do processo de FH numa solução com OTC foi estudada por Dias (2014), onde se demonstrou que o processo de foto-oxidação não induz toxicidade à solução final e tendo em conta que as percentagens de remoção obtidas nos ensaios de foto-oxidação na remoção de ATZ foram bastante reduzidas, uma vez tratando-se de um bioensaio com sementes de alface previu-se que a presença de um pesticida ainda em grandes quantidades fosse afetar os níveis de toxicidade, elevando-os. Assim, apenas se avaliou a toxicidade do OTC e/ou do TiO_2 através dos subprodutos obtidos no ensaio de adsorção de OTC, cujos resultados serão apresentados no próximo capítulo.

Na avaliação da toxicidade dos subprodutos obtidos no ensaio de adsorção, no filtro oxidativo com OTC, foi utilizado um teste de toxicidade simples, não normalizado mas padronizado pela organização internacional WaterTox Network (Ronco *et al.*, 2002). Este teste de toxicidade consiste num bioensaio com utilização de sementes de alface da espécie *Lactuca Sativa*.

O teste de toxicidade foi realizado para amostras de água antes e após o processo de adsorção com nanopartículas de TiO₂. Na realização prática deste ensaio foram colocadas 20 sementes em quatro placas de Petri sobre um papel de filtro Whatman nº 2, onde as sementes foram embebidas em 2 mL de cada uma das diluições (100%, 75%, 50% e 25%). Cada caixa de Petri foi posteriormente revestida, com papel de alumínio, de modo a não se perder a solução por evaporação, e incubada no escuro durante 72h, período após o qual foi realizada a medição das retículas (**Figura 17**)

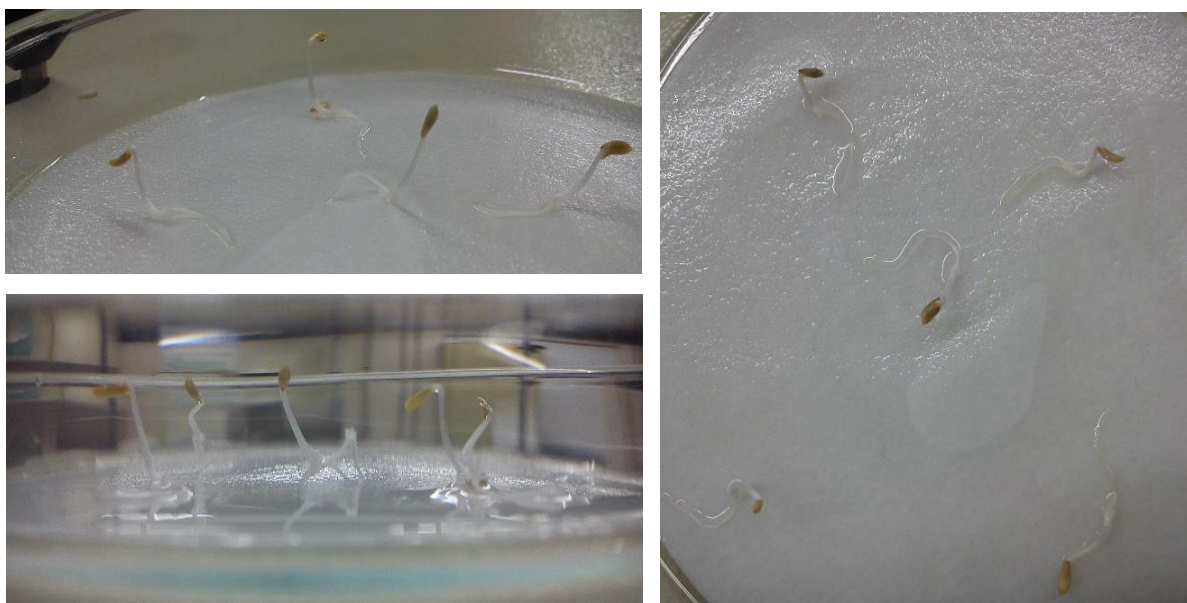


Figura 17 Germinação das sementes de *Lactuca Sativa*, após 72 h de incubação

O cálculo da percentagem de inibição, para cada uma das diluições, foi efetuado através da **Equação 14**.

$$I(\%) = \frac{CMC - CMD}{CMC} \times 100 \quad (14)$$

Em que,

$I(\%)$ - Percentagem de inibição;

CMC - Comprimento médio de controlo da radícula (em H₂O) (cm);

CMD - Comprimento médio da diluição χ da radícula (cm);

O parâmetro CI_{50} corresponde à concentração do agente tóxico que causa inibição sobre 50% dos organismos testados. Este parâmetro pode ser calculado com base em gráficos representativos da “percentagens de inibição vs concentração das diluições das soluções” antes e após o processo de fotodegradação, sendo os valores obtidos neste trabalho apresentados no capítulo seguinte.

CAPÍTULO 4

Apresentação e Análise de Resultados

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar e analisar os resultados obtidos nos vários tipos de ensaios de filtração realizados na instalação experimental, assim como analisar resultados relativos à avaliação da toxicidade, através de um bioensaio, em amostras recolhidas antes e após o processo de adsorção no meio poroso funcionalizado com partículas de TiO₂.

4.1. Caracterização dos constituintes do material do meio poroso

A difratometria de raio X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, particularmente na engenharia, ciências dos materiais e geociências

A difratometria por raio X consiste na emissão de fotões, que ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos eletrões de um átomo. O fotão de raio X após colisão com um eletrão muda a sua trajetória, mantendo, porém, a mesma energia do fotão incidente. Sob o ponto de vista da física, pode dizer-se que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo eletrão e reemitida, pelo que cada eletrão atua como centro de emissão raio X. As linhas de raios X características são específicas do número atómico da amostra e o comprimento de onda ou a energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está a emitir a radiação. Espectros de raios X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogénio (Castilho *et al*, 2005).

O difratómetro de raio X é capaz de determinar a energia dos fotões que ele recebe, permitindo assim traçar graficamente um espectro, com a abcissa relativa à energia dos fotões e em ordenada o número de fotões recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade é no mínimo de 2 minutos (Castilho *et al*, 2005).

Neste estudo foram analisadas por difração raios X duas amostras relativas ao lote de quartzo usado como meio poroso. A primeira amostra é referente ao quartzo puro, obtido depois da peneiração, com uma dimensão dos grãos inferior a 212 µm.

Na **Figura 18**, é apresentado o espectro, obtido por difração raios X, relativo a essa amostra de quartzo puro ($d < 212 \mu\text{m}$).

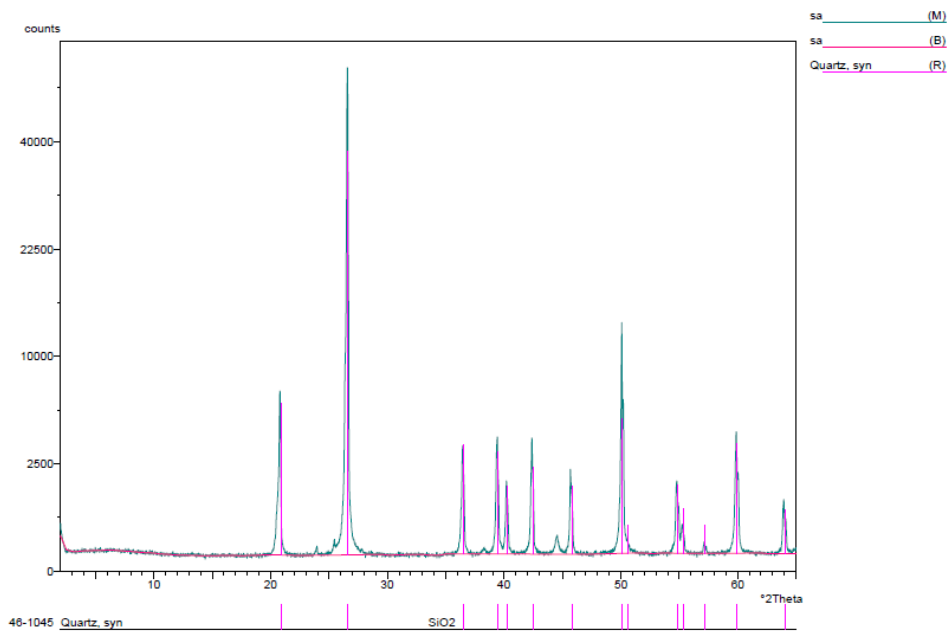


Figura 18 Espectro por difração de raio X de uma amostra de quartzo puro ($d < 212 \mu\text{m}$).

A segunda amostra é relativa ao conjunto de impurezas retiradas do mesmo lote de quartzo, a partir da fração com dimensão superior a $212 \mu\text{m}$.

Da análise do espectro (**Figura 19**), é possível verificar que o quartzo estava a ser contaminado com goethite (um tipo de óxido de ferro), muscovite (um tipo de mica) e caulinite (um tipo de argila).

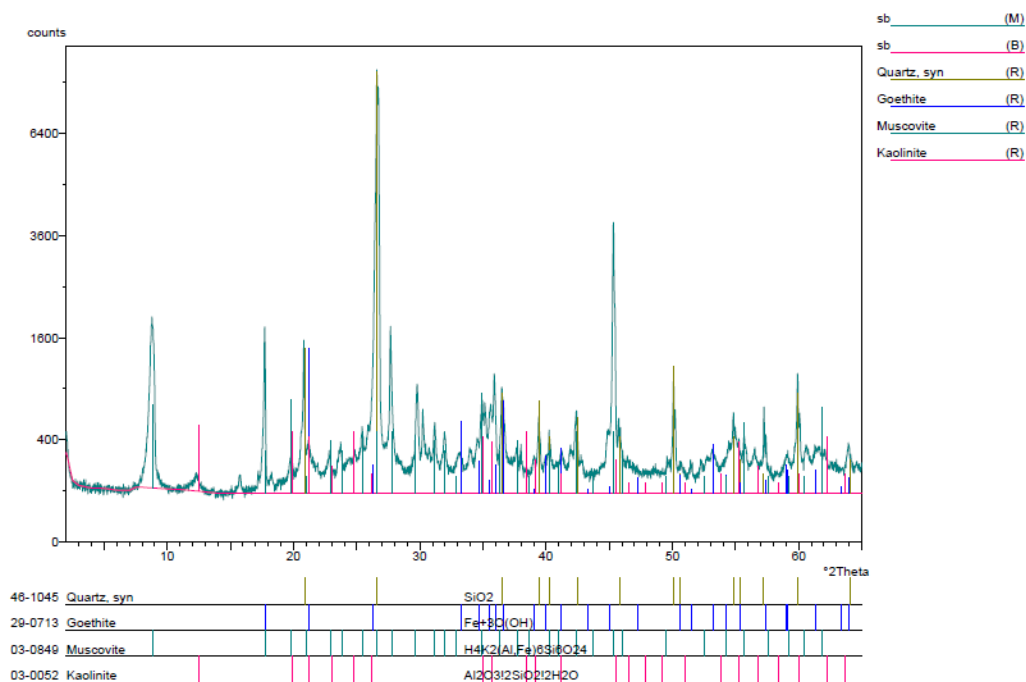


Figura 19 Espectro das impurezas encontradas no lote de quartzo ($d > 212 \mu\text{m}$).

De modo a garantir características de transparência do meio poroso as impurezas foram retiradas manualmente, sendo facilmente identificadas pela diferença de cor comparativamente à do quartzo-róseo puro.

4.2. Avaliação das perdas de carga no sistema de filtração fotocatalítico

Os ensaios hidráulicos foram precedidos duma calibração da bomba peristáltica, usando um volume de controlo (250 mL) e medindo os respetivos tempos de escoamento, de modo a correlacionar a velocidade de rotação observada com o valor do caudal (médio). Por forma, a que o erro dessa correlação fosse mínimo, repetiu-se este procedimento pelo menos duas vezes. Na **Tabela 19** são apresentadas as condições ensaiadas que serviram de base à definição desta reta de calibração.

Tabela 19 Reta de calibração dos caudais de alimentação do sistema de filtração.

Volume de controlo (L)	ω (rpm)	Tempo médio (s)	Q (L/h)
0,25	66	75	12
	56	91	10
	46	119	8
	36	150	6
	25	208	4
	13	418	2

Com base nestes resultados experimentais foi possível determinar, por regressão linear, uma linha de tendência que permite correlacionar qualquer velocidade angular da bomba com o valor do caudal de filtração em ensaios posteriores (**Figura 20**).

De referir que neste ensaio de calibração a altura do meio poroso usada foi de apenas 10 cm, já que este valor da altura do meio poroso afeta a perda de carga do escoamento, e desse modo o valor do caudal escoado, mas não introduz nenhuma diferença entre o caudal de entrada e saída do sistema.

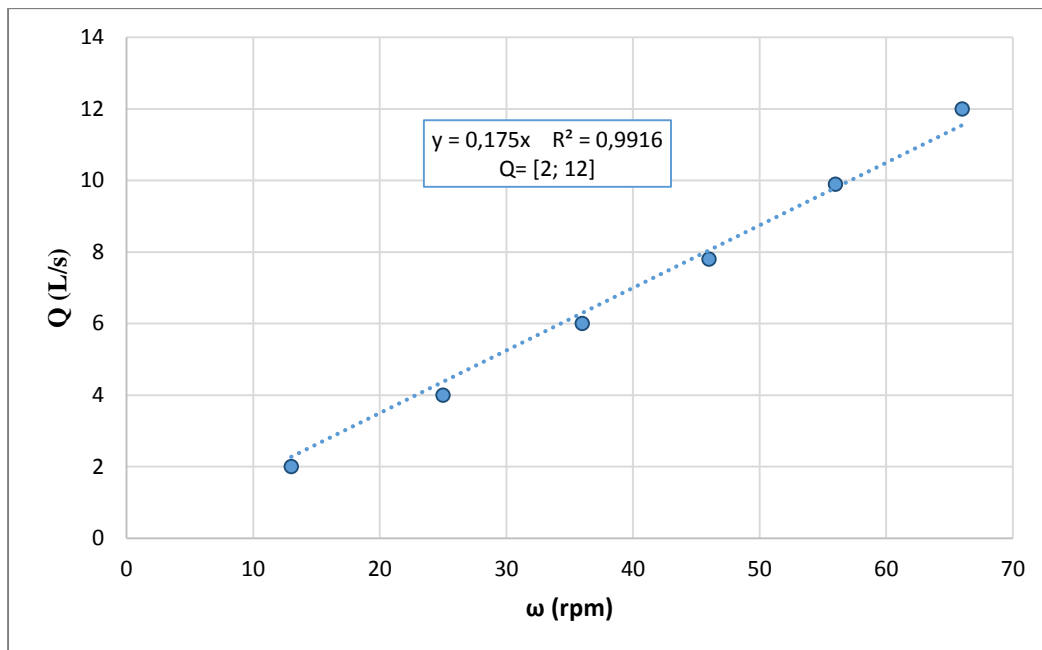


Figura 20 Correlação entre a velocidade angular da bomba peristáltica e o caudal filtrado

No que diz respeito à velocidade de filtração, os critérios usados na classificação dos filtros não são geralmente coincidentes, entrando-se, por vezes, na prática com objetivos de qualidade a atingir após a filtração. Segundo Costa (1996) as taxas de filtração, em filtros rápidos, devem variar entre 2,4 m/h e 4,8 m/h, critério que compreende os valores experimentais, obtidos no presente estudo, de 2 e 4 m/h, para caudais aplicados de 6 e 12 L/h, respetivamente.

Outros critérios mais abrangentes, face ao funcionamento de diferentes ETA, referem taxas de filtração entre 5 e 14 m/h, para o caso de filtros monocamada de alta carga. Assim, no contexto deste trabalho, pode-se afirmar que as taxas de filtração observadas nas colunas de filtração (expostas na **Tabela 13**) correspondem a uma situação de filtração rápida de baixa carga, no caso do caudal de 6 L/h, e de média carga, para o caudal de 12 L/h, usualmente presentes na maioria dos sistemas de filtração de ETA à escala real, conferindo a este estudo um interesse e reprodutibilidade acrescidos.

A reprodutibilidade dos resultados e conclusões deste estudo ficam ainda mais reforçados pelo facto de tais taxas de filtração terem sido obtidas para uma altura do meio filtrante de 64 cm, valor perfeitamente plausível nos sistemas de filtração rápida de uma ETA.

Relativamente ao meio poroso, como não foi possível realizar um estudo detalhado da composição granulométrica do meio filtrante, não se pode determinar o seu coeficiente de

uniformidade, sendo apenas possível estimar os diâmetros efetivos de cada uma das três frações consideradas na caracterização granulométrica efetuada e apresentada no capítulo anterior.

Na avaliação da perda de carga durante a operação de filtração é fundamental quantificar as perdas de carga iniciais no filtro para os diferentes caudais de percolação. A perda de carga depende do caudal específico, do tempo de filtração, da carga hidráulica, da concentração e natureza dos sólidos em suspensão e das características granulométricas do meio filtrante.

Dada a incerteza e imprevisibilidade associada ao fenómeno de colmatação dos interstícios em profundidade ao longo do tempo, a obtenção de modelos que descrevam o perfil da perda de carga e a eficiência de remoção em função do tempo de filtração, com base em dados experimentais, constituem valiosos instrumentos para a conceção, operação e manutenção de uma ETA.

No caso específico deste estudo, em que se utilizou na filtração fotocatalítica uma água sintética isenta de partículas em suspensão, a perda de carga final, após vários ciclos de filtração, será muito próxima da inicial, dado que a erosão do meio filtrante será praticamente nula para estas velocidades de percolação e eventualmente arrastamento de partículas finas foi mitigado pela lavagem do material de enchimento antes da sua colocação na coluna de filtração.

Logo, nesta situação, ganha particular relevo a determinação experimental das perdas de carga iniciais, e sua comparação com os resultados analíticos obtidos através de fórmulas de cálculo empíricas, pelo facto de se manterem praticamente constantes até ao final da operação, ao contrário do que aconteceria com água natural durante o seu tratamento numa ETA.

A determinação experimental e analítica dos valores da perda de carga inicial no filtro visando a sua comparação foi efetuada para um número significativo de caudais (2, 4, 6, 8, 10 e 12 L/h) e diferentes granulometrias (G1, G2 e G3), considerando uma mesma altura de camada filtrante (20 cm). Esta espessura de camada filtrante foi a selecionada para a realização dos ensaios hidráulicos, não só para se tentar minimizar o desgaste (abrasão) das paredes do suporte do meio filtrante (de modo a que o vidro não perdesse as suas características de transparência), mas também pelo facto de se conseguir fazer extrapolações (confirmadas em ensaios prévios), com base nos conceitos teóricos associados a sistemas hidráulicos em série.

Os ensaios hidráulicos foram efetuados com carga hidráulica constante sobre o filtro, tendo o aumento das perdas de carga sido compensado através da diminuição do nível da seção do tubo

de entrada no reservatório de jusante. Este procedimento implicou que os valores experimentais da perda de carga inicial contabilizassem também a perda de carga na tubagem de saída, o que, mesmo sendo numa pequena extensão, pode distorcer a comparação dos valores. Daí que, num futuro estudo com o objetivo de comparar métodos de cálculo destas perdas de carga se recomende a instalação de piezómetros à entrada e saída do filtro, embora, a esta escala, tal procedimento seja complexo e muito sensível em termos de rigor de medição.

Nas **Figuras 21 e 22** estão representados os valores das perdas de carga iniciais obtidas experimentalmente e analiticamente (formulação empírica) para cada um dos caudais e granulometrias ensaiadas.

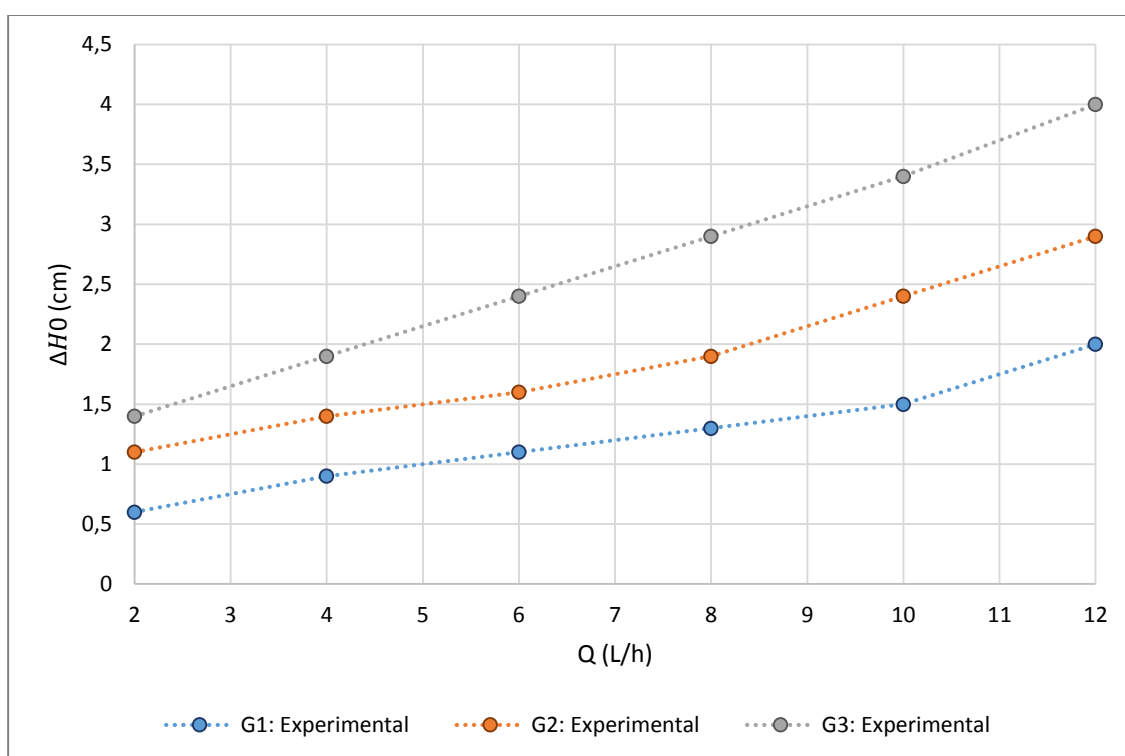


Figura 21 Perdas de carga iniciais (cm), obtidas experimentalmente.

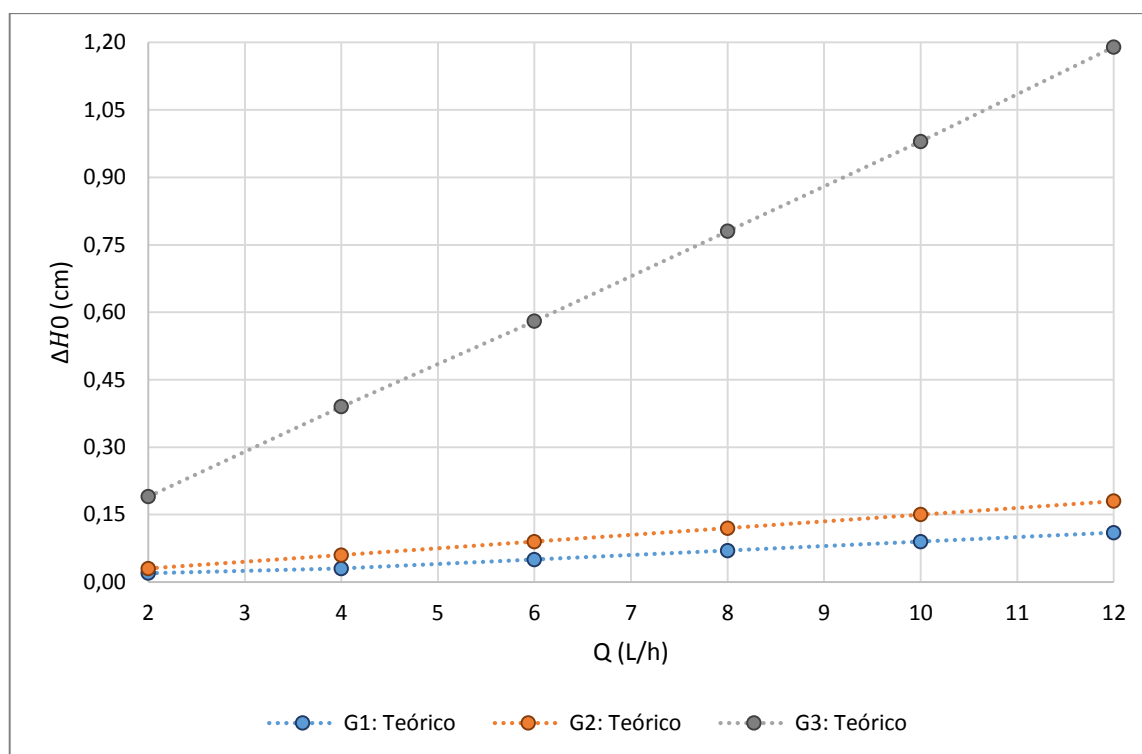


Figura 22 Perdas de carga iniciais obtidas analiticamente.

Na análise dos resultados verifica-se que o comportamento da perda de carga inicial aumenta proporcionalmente com o aumento do caudal e com a diminuição da granulometria, tanto nos resultados experimentais como analíticos. Isto justifica-se, no caso do caudal, pelo facto de a velocidade de percolação ser também proporcional ao caudal a filtrar, isto é, para caudais maiores ou menores a circulação da solução pelos interstícios é feita com maior ou menor velocidade, respetivamente.

Relativamente à granulometria, a perda de carga inicial varia na razão inversa da dimensão dos grãos do meio filtrante, dado que uma diminuição dessa dimensão provoca um decréscimo do volume de vazios, ou seja uma redução da dimensão dos interstícios (seção de vazão) e consequentemente aumento da velocidade de percolação.

Analisando os valores da perda de carga inicial, verifica-se que a evolução dos resultados experimentais e analíticos descreve o mesmo comportamento. No entanto, os resultados experimentais conduziram a valores de perda de carga inicial significativamente superiores aos resultados obtidos pela expressão teórica de *Carman-Kozény*. Segundo Ramísio (2007), as principais diferenças entre os modelos teóricos e os sistemas filtrantes reais são encontradas nas simplificações associadas à conceção dos modelos, no que se refere à caracterização do meio filtrante particulado (esférico, monodisperso, monodenso). Neste caso concreto, acresce o facto

já referido de estarmos a contabilizar a perda de carga na tubagem de saída, cujo diâmetro é reduzido podendo originar uma perda sensível a esta escala.

Relativamente à perda de carga nos ensaios de filtração oxidativa através de FH, verificou-se, em ambas as colunas, que esta se manteve constante ao longo do tempo, confirmando a não “colmatação” dos interstícios do meio filtrante. Tal constatação revela que durante a filtração, à medida que as partículas de micropolvente iam sendo retidas/oxidadas apenas se verificou uma progressiva mudança de cor do catalisador e recuperação da sua cor primitiva como será apresentado e explicado no ponto relativo a esses ensaios.

4.3. Espectros de absorção e curvas de calibração dos micropoluentes

No sentido de obter um método (indireto) de determinação da concentração de cada um dos micropolvente (OTC e ATZ) foi medida a absorção destes constituintes através dum espectrofotómetro UV-visível, num intervalo de comprimento de onda compreendido entre 190 e 400 nm. Na **Figura 23** é exibido o resultado do varrimento efetuado a duas soluções, uma de OTC e outra de ATZ.

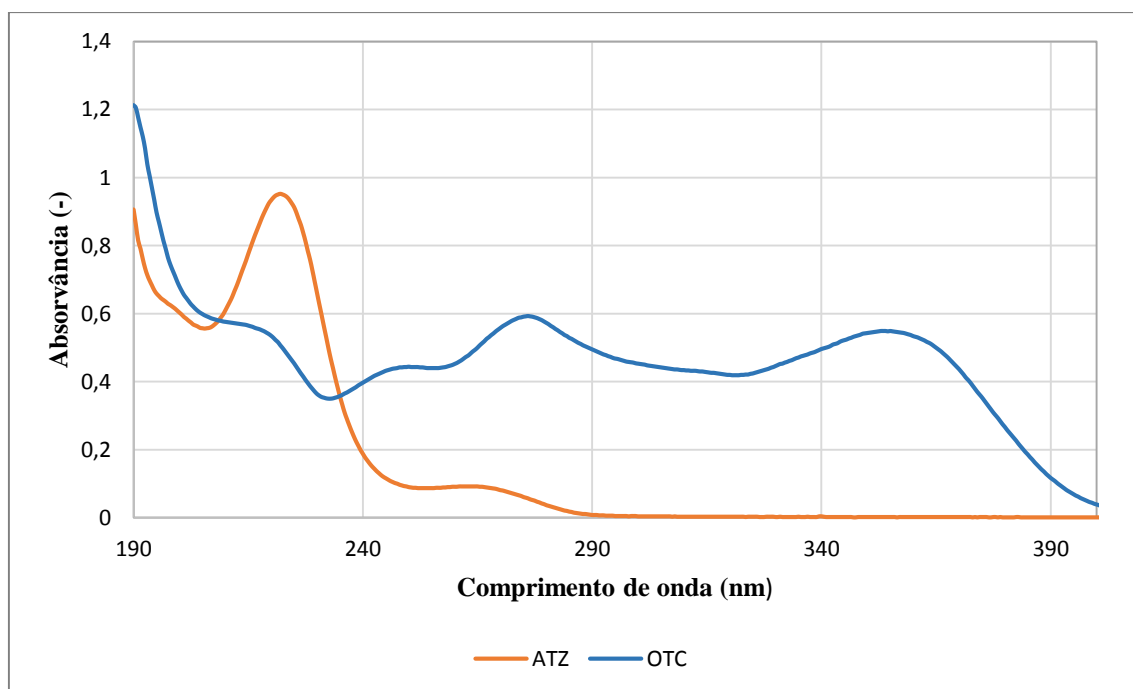


Figura 23 Espectros de absorção da OTC e ATZ em solução numa água sintética

Relativamente ao espectro de adsorção da OTC é possível detetar dois picos bem definidos, em diferentes comprimentos de onda: 276 e 354 nm; no entanto, à semelhança do já ocorrido em estudos anteriores (Pereira, 2013; Dias, 2014), para se avaliar a adsorção do OTC ao longo dos ensaios a curva de calibração foi apenas definida em função do comprimento de onda de 354 nm, correspondente ao segundo pico de degradação, uma vez que ambos os comprimentos de onda apresentam coeficientes de correlação idênticos, e também para permitir uma comparação mais adequada com estudos anteriores.

No caso do espectro de absorção da ATZ, para avaliar a sua concentração ao longo dos ensaios de oxidação fotocatalítica, a curva de calibração foi definida em função do comprimento de onda de 222 nm, correspondente ao pico mais definido do espectro.

Na **Figura 24**, são apresentadas as duas curvas de calibração, referentes a cada um dos micropoluentes em estudo, sendo possível obter uma equação, com uma elevada corelação, que permite obter concentrações de cada substância em função dos dados experimentais obtidos através da absorvância medida em cada uma das amostras.

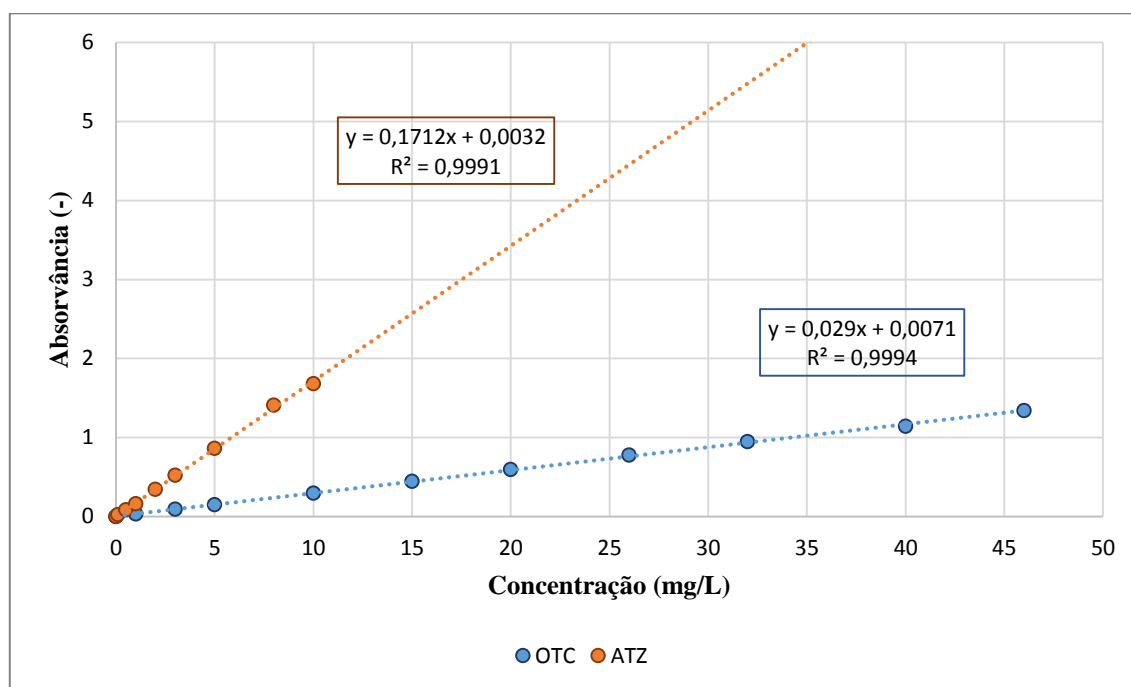


Figura 24 Curvas de calibração da OTC e ATZ

Por simplificação, a **Equação 14 e 15** foram as únicas utilizadas para o cálculo das concentrações de OTC e de ATZ, respetivamente, em todos os ensaios de filtração oxidativa realizados.

$$C_{(OTC)} = 34,483Abs_{(x)} - 0,245 \quad (14)$$

$$C_{(ATZ)} = 5,841Abs_{(x)} - 0,189 \quad (15)$$

Em que,

$C_{(x)}$ – concentração de OTC/ATZ da amostra (x) (mg/L)

$Abs_{(x)}$ – absorvância da amostra (x);

4.4. Ensaios de degradação de micropoluinte por filtração oxidativa fotocatalítica

4.4.1. Influência das condições hidráulicas na eficiência do processo de degradação

Durante a execução de todos os ensaios fotocatalíticos realizados na instalação experimental, o reservatório (0), e o reservatório (1), utilizado posteriormente para a fase em circuito fechado do sistema misto, foram mantidos em agitação contínua, por meio de um agitador magnético, a fim de homogeneizar a solução do depósito responsável pela alimentação do sistema.

Em função dos valores obtidos da absorvância ao longo do tempo, calcularam-se as concentrações de OTC e ATZ correspondentes aos diferentes instantes de extração das amostras, através da correlação entre essas duas grandezas fornecida pelas respectivas curvas de calibração. A eficiência de remoção dos micropoluentes foi calculada com os valores da absorvância de modo a evitar a propagação de erros de arredondamentos nos coeficientes das curvas de calibração.

A apresentação dos resultados é feita por ordem cronológica da realização dos ensaios fotocatalítico, em que a eficiência das condições dos primeiros ensaios define as condições dos ensaios subsequentes.

Inicialmente, pretendeu-se estudar a capacidade do sistema para degradação da OTC, considerando diferentes caudais (6 e 12 L/h), diferentes granulometrias do meio filtrante (C1 e C2) e circuitos hidráulicos distintos (sistema misto, aberto e fechado), para as mesmas condições de concentração de solução. A extração das amostras, no caso dos circuitos abertos, é feita no instante inicial e final diretamente do reservatório de alimentação (0) e dos

reservatórios de chegada (1) e (2), respetivamente, sendo as amostras intermédias retiradas diretamente do tudo de escoamento. Por outro lado, em circuitos fechados as amostras são retiradas simultaneamente à saída do tubo de escoamento e no reservatório (1), no caso da fase em sistema fechado do sistema misto, e reservatório (0) nos sistemas de um único circuito (sistema fechado), por forma a ter uma análise do processo de degradação mais detalhada.

Na **Figura 25 e 26**, apresenta-se a evolução da concentração de OTC ao longo do tempo para ensaios fotocatalíticos, executados em sistema aberto e fechado (sistema misto). Recorda-se que a nomenclatura “E1_C1_6_SA”, por exemplo, refere-se ao primeiro ensaio fotocatalítico, para estudar a degradação da OTC na coluna de filtração C1, com um fluxo de 6 L/h e um funcionamento do sistema em circuito aberto.

Note-se que os ensaios 1, à semelhança do ensaio 2, foi inicialmente realizado durante 60 min (cujos resultados são apresentados no **Anexo I**), mas tendo-se verificado que ao fim desse tempo a OTC continuava a degradar, ao contrário do esperado, decidiu-se realizar novos ensaios com uma duração 90 min, cujos resultados estão representados na **Figura 22**.

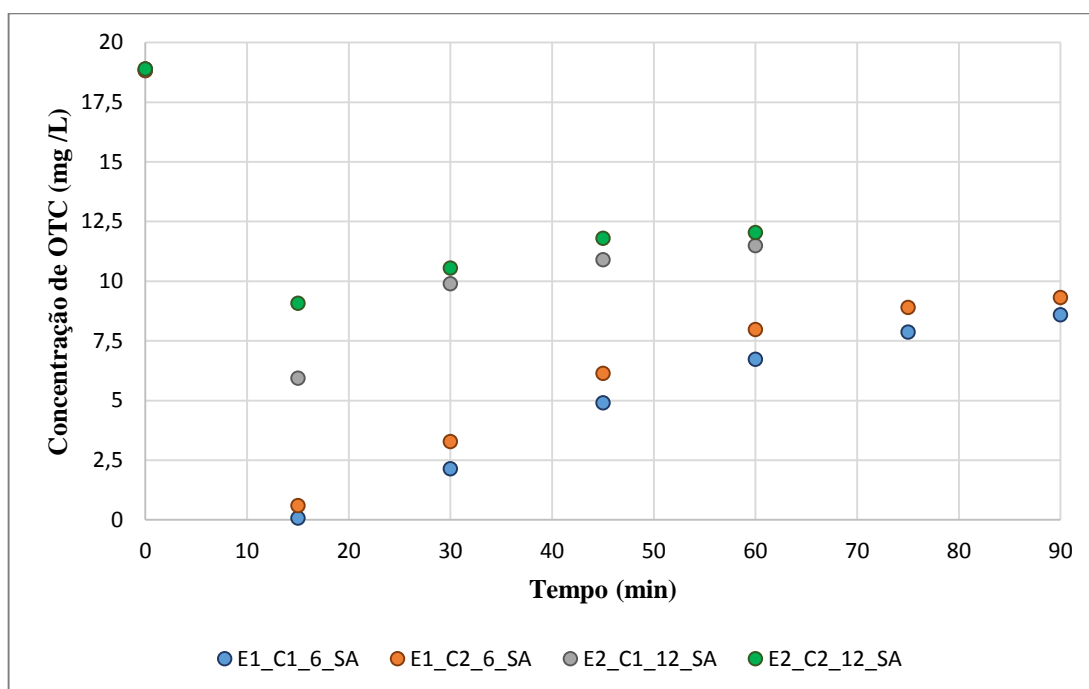


Figura 25 Evolução da remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito misto (Fase 1: Sistema Aberto)

Analisando os resultados da **Figura 25**, é possível verificar que o comportamento de degradação, em sistema aberto, tem um decaimento semelhante para os quatro ensaios, com uma diminuição abrupta de concentração de OTC nos primeiros minutos, com tendência a

saturar e a estabilizar nos minutos que se seguem. É possível verificar ainda que os ensaios com menor caudal (6 L/h) têm maior eficiência do que os com o dobro do caudal, isto porque o tempo de retenção hidráulico é maior permitindo a ocorrência de um maior número de reações de oxidação. Nos ensaios com maior caudal (12 L/h), as colunas de filtração tendem a saturar num período de tempo menor devido ao maior volume de solução filtrado, para um mesmo tempo de filtração, e conseqüentemente que passa no meio filtrante e que obriga a uma maior retenção de massa de OTC.

Para um mesmo caudal, os ensaios foram realizados em paralelo de modo a permitir afirmar que a eficiência de remoção na coluna C1 é ligeiramente superior à da coluna C2, justificável pelo facto de a área de contacto entre a solução e as partículas de TiO₂ ser maior na coluna C1, face ao menor volume de vazios resultante da sua granulometria.

A eficiência de remoção para os ensaios E1_C1_6_SA, E1_C2_6_SA, E2_C1_12_SA e E2_C2_12_SA, é de 72, 68, 54 e 49 %, respetivamente, verificando-se que a energia solar acumulada nos ensaios E1 é de 661 KJ/L e nos E2 de 453,25 KJ/L.

A **Figura 26** mostra a evolução da degradação de OTC para ensaios fotocatalíticos, sob radiação solar, com uma duração de 210 min e em sistema fechado. De referir que estes ensaios são a continuação dos anteriores (em sistema aberto), alterando apenas a condição do sistema, e excluindo a análise de degradação para a coluna reativa com menor eficiência (C2), como mostraram os resultados anteriores. A nomenclatura de “T” e “R”, acrescentada aos ensaios, visa identificar o local de recolha de amostras, significando “Saída do tubo de escoamento” e “Reservatório (1)”, respetivamente.

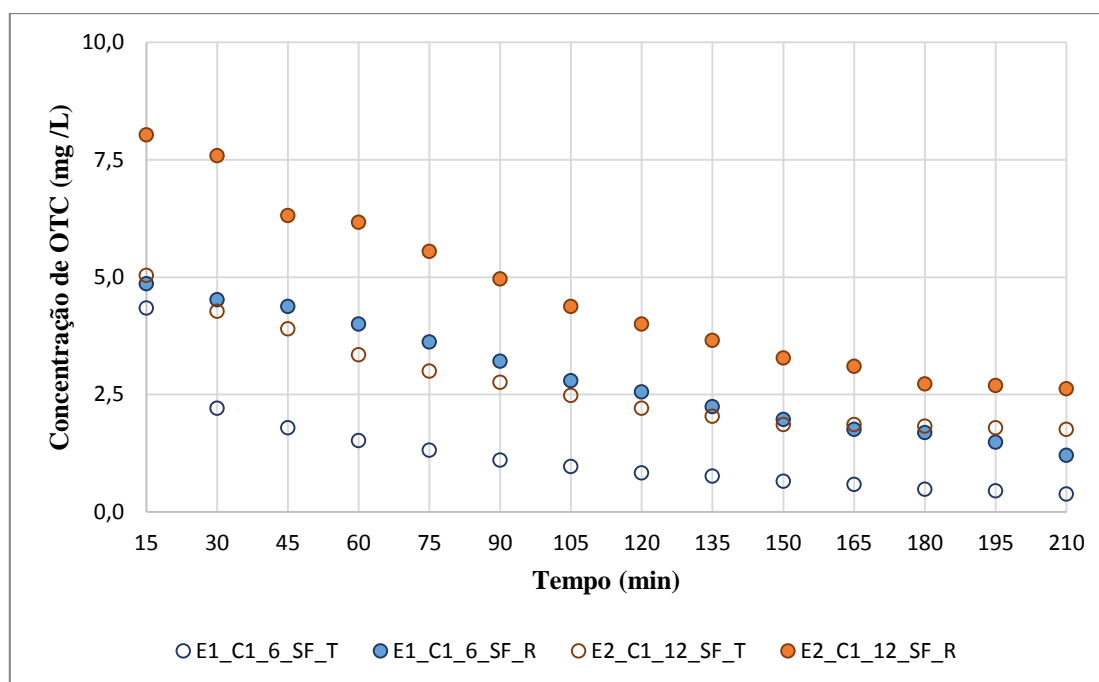


Figura 26 Evolução de remoção de OTC por fotocatalise sob radiação solar em circuito misto (fase 2: Sistema Fechado)

A partir da análise da **Figura 26** é possível verificar que a evolução do decaimento da concentração em ambos os ensaios é praticamente idêntica, quer pelos resultados obtidos para as amostras recolhidas à saída do tudo de escoamento (T), quer para os obtidos nas amostras recolhidas no reservatório (R).

Nas amostras retiradas à saída do tubo de escoamento, as concentrações de OTC são menores do que as recolhidas no reservatório, como seria previsível, uma vez que a solução após percorrer o filtro reativo retorna ao reservatório, homogeneizando-se com a solução de OTC já existente, que tem maior concentração.

Como o volume de solução recolhida no respetivo reservatório, no fim do ensaio em sistema aberto (fase 1 do sistema misto), é superior nos ensaios com maior caudal, assim como a concentração inicial na fase 2, verificou-se que a percentagem de remoção de OTC é inferior.

Após 210 min de duração do ensaio em sistema fechado (fase 2), as concentrações finais de OTC no ensaio E1_C1_6_SF apresentam valores mais reduzidos do que no ensaio E2_C1_12_SF, correspondendo a percentagens de remoção com valores de 71 e 67%, respetivamente, verificando-se uma energia solar acumulada nos ensaios com caudal de 6 L/h com 1032 KJ/L e 794 KJ/L para o ensaio com caudal de 12 L/h.

Depois da análise dos resultados apresentados nas **Figura 25 e 26**, confirmar-se que a limitação do ensaio a um único circuito (**Figura 26**), neste caso sistema fechado, é mais vantajosa, pois permite atingir eficiências de remoção de OTC superiores. Por esse motivo os ensaios seguintes foram realizados apenas em sistema fechado, obtendo-se os resultados apresentados na **Figura 27**.

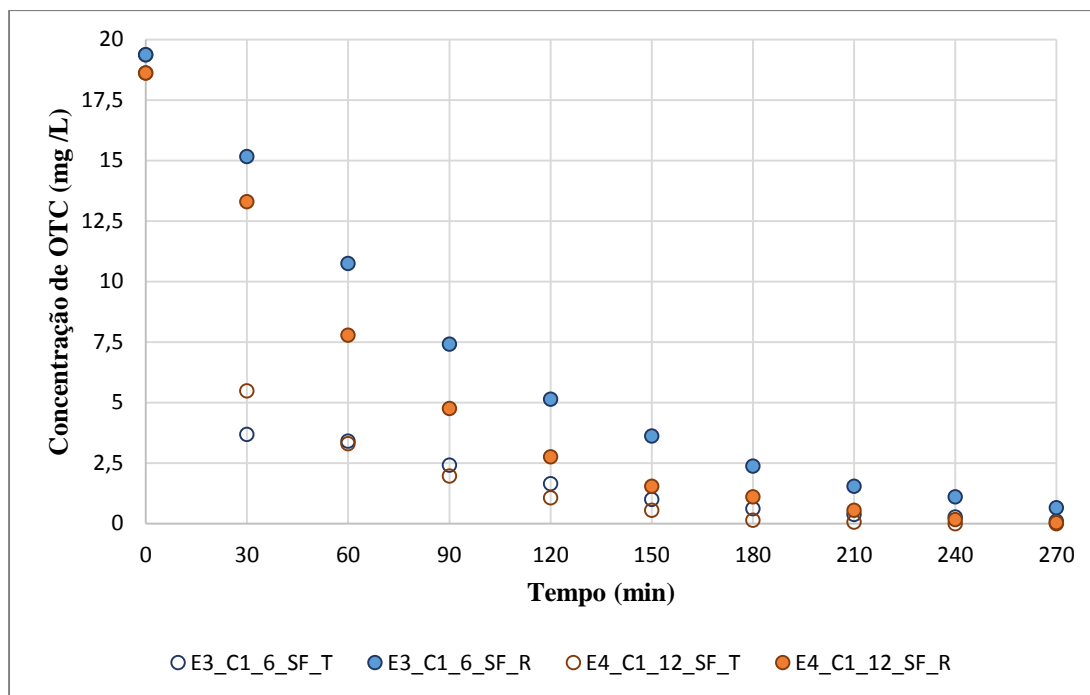


Figura 27 Evolução da degradação de OTC por filtração fotocatalítica em sistema fechado.

Da análise dos resultados da **Figura 27** é possível verificar que existe um decaimento abrupto da concentração de OTC para ambos os ensaios, nos primeiros 120 min do ensaio, continuando o decaimento nos minutos seguintes de forma mais suave. A degradação da OTC nas amostras recolhidas à saída do tubo de escoamento apresenta um comportamento quase idêntico em ambos os ensaios. Por outro lado nas amostras recolhidas no reservatório (0), apesar de o comportamento ser semelhante, verifica-se uma ligeira diferença entre os valores da concentração, que pode ser explicada pela diminuta diferença na concentração inicial de OTC da solução usada no ensaio.

Nesse contexto, é correto afirmar, que a velocidade de reação do ensaio E4_C1_12_SF é ligeiramente superior à do ensaio E3_C1_6_SF. No entanto, para um mesmo meio filtrante, o tempo de retenção hidráulico é diretamente proporcional ao número de recirculações da solução, isto é, o caudal 6 L/h tem o dobro do tempo de retenção da solução que o caudal 12 L/h, pelo que, para se obter uma mesma eficiência de remoção (para ambos os caudais), com o

caudal 12 L/h seria necessário recircular a solução o dobro das vezes, como se pode constatar pela proximidade dos valores das concentrações de OTC obtidas nestes ensaios.

As eficiências de remoção obtidas para os ensaios E3_C1_6_SF e E4_C1_12_SF são de 95 e 98 %, para valores de energia solar acumulada de 1813 e 1832 KJ/L, respetivamente. De salientar, que na última amostra recolhida à saída do tubo de escoamento, do ensaio com caudal 12 L/h, a percentagem de remoção da OTC atingiu mesmo os 100 %.

Do exposto anteriormente, conclui-se que o ensaio com melhor eficiência de degradação até esta fase do programa de ensaios, corresponde às condições hidráulicas do cenário de análise E4_C1_12_SF (caudal de 12 L/h, granulometria G2/ coluna reativa C1 e funcionamento em sistema fechado).

Com base nesta constatação, optou-se por, no estudo da degradação de um novo poluente, a atrazina (ATZ), se usar apenas as condições de ensaio que conduziram à melhor degradação de OTC, de modo a comparar o comportamento (degradação) de ambos os micropoluentes em cenários de maior eficiência.

Na **Figura 28**, está ilustrada a evolução da degradação da ATZ ao longo dum ensaio com duração de 270 min, usando uma concentração inicial de 5 mg/L (aproximadamente, uma vez que na preparação da solução se obteve uma concentração de 5,4 mg/L).

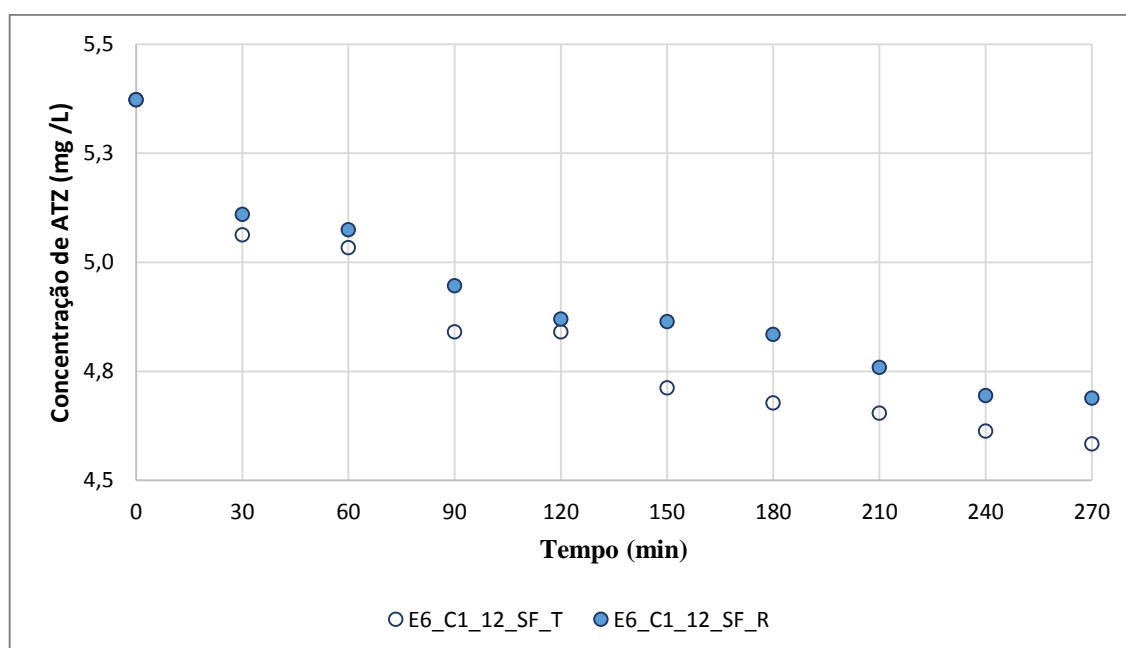


Figura 28 Evolução de degradação da ATZ por filtração fotocatalítica em sistema fechado.

Dos resultados apresentados na **Figura 28**, constata-se que a evolução da degradação da ATZ, tanto nas amostras retiradas à saída do tubo de escoamento como no reservatório, demonstra comportamentos semelhantes, apesar de a concentração à saída do tubo de escoamento ser menor, como esperado e já explicado anteriormente.

Comparativamente aos resultados homólogos obtidos na degradação da ATZ ocorre com uma velocidade de reação bastante mais lenta, obtendo-se apenas percentagens de remoção de 15 e 13 %, para as amostras finais à saída do tubo de escoamento e no reservatório, respetivamente. A energia solar acumulada durante este ensaio foi cerca de 1649 KJ/L.

A reduzida percentagem de remoção de ATZ deve-se também ao facto do composto em causa ter uma estrutura molecular mais complexa, o que torna o processo de fotocatalise mais lento, confirmando a necessidade de um maior tempo de reação/contacto com o meio poroso fotocatalítico. Assim ressalta-se a importância e a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a degradação de diferentes micropoluentes uma vez que diferentes compostos têm também diferentes comportamentos, sendo um erro generalizar esses comportamentos.

4.4.2. Influência do oxigénio dissolvido

Estudos de vários autores (Chong *et al.*, 2010; Gaya & Abdullah, 2008) comprovaram que o uso de oxigénio dissolvido (OD) como recetor de eletrões pode melhorar as eficiências de degradação num sistema fotocatalítico. Isto porque, na ausência de compostos capazes de absorver eletrões foto-excitados, o OD assegura o processo oxidativo durante a absorção de fótons pelo semicondutor, evitando a acumulação de eletrões na banda de condução (BC) que favorece a recombinação do par e^-/h^+ na superfície do TiO_2 . Assim o oxigénio age como recetor de eletrões em excesso, permitindo um bom funcionamento do processo de fotocatalise.

No sentido de avaliar/validar tal efeito (incremento da degradação) neste sistema inovador de filtração oxidativa, realizaram-se dois ensaios (E5_C1_12_SF_Arej e E5_C1_12_SF) para as mesmas condições de análise onde se verificaram as melhores eficiências de remoção de OTC e de ATZ, mas agora efetuando o arejamento da solução, recorrendo-se para tal a uma bomba de compressão com difusor poroso de porcelana. Infelizmente não foi possível medir a quantidade de oxigénio fornecida devido a uma avaria do equipamento a utilizar para esse efeito.

Na **Figura 29** apresentam-se uma comparação entre os resultados do ensaio fotocatalítico com arejamento da solução de OTC e os obtidos para o similar sem esse procedimento.

A nomenclatura “Arej”, acrescentada ao cenário de análise, identifica um ensaio em que houve arejamento da solução com OTC (E5_C1_12_SF_Arej) e ATZ (E7_C1_12_SF_Arej).

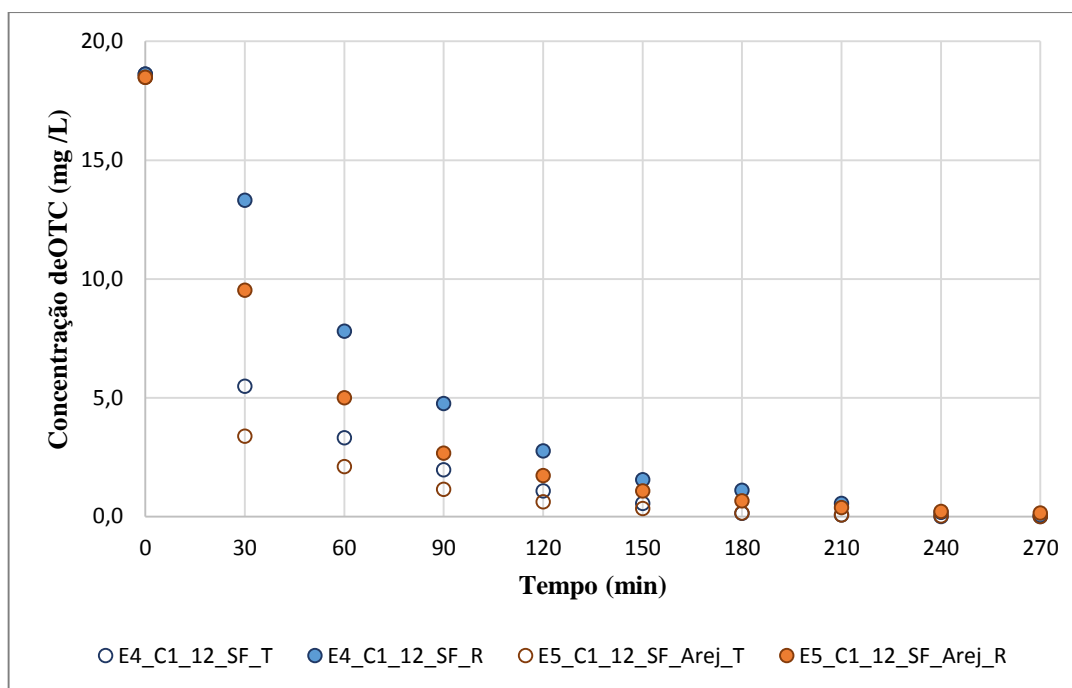


Figura 29 Evolução de degradação da OTC por filtração fotocatalítica em sistema fechado, com e sem arejamento da solução.

Na análise da evolução de degradação da OTC (**Figura 29**) é possível constatar de imediato uma alteração significativa no processo de degradação, até aos 180 min, induzida pelo arejamento da solução.

Sendo as condições iniciais idênticas nos dois ensaios, e apesar do ensaio E4_C1_12_SF usufruir de uma energia solar acumulada superior (1832 KJ/L), relativamente ao ensaio E5_C1_12_SF_Arej (1575 KJ/L), verifica-se uma melhoria significativa na degradação da OTC, tanto nas amostras recolhidas à saída do tubo de escoamento, como nas recolhidas no reservatório. Após os 180 min a variação dos valores obtidos em ambos os ensaios já não é significativa.

Assim, é possível concluir que o decaimento da concentração de OTC no ensaio com arejamento é bastante superior ao do ensaio sem arejamento para os primeiros tempos do ensaio

experimental (180 min), embora no final do ensaio se atinja, em ambos, percentagens de remoção na ordem dos 98 %.

Face aos resultados obtidos nos ensaios com a OTC, decidiu-se que seria relevante, para este estudo, repetir as mesmas condições de ensaio agora para uma solução com AZT, por forma a analisar se num micropolvente de natureza diferente a influência do arejamento seria ou não semelhante à verificada para a OTC. Os resultados obtidos são apresentados na **Figura 30**.

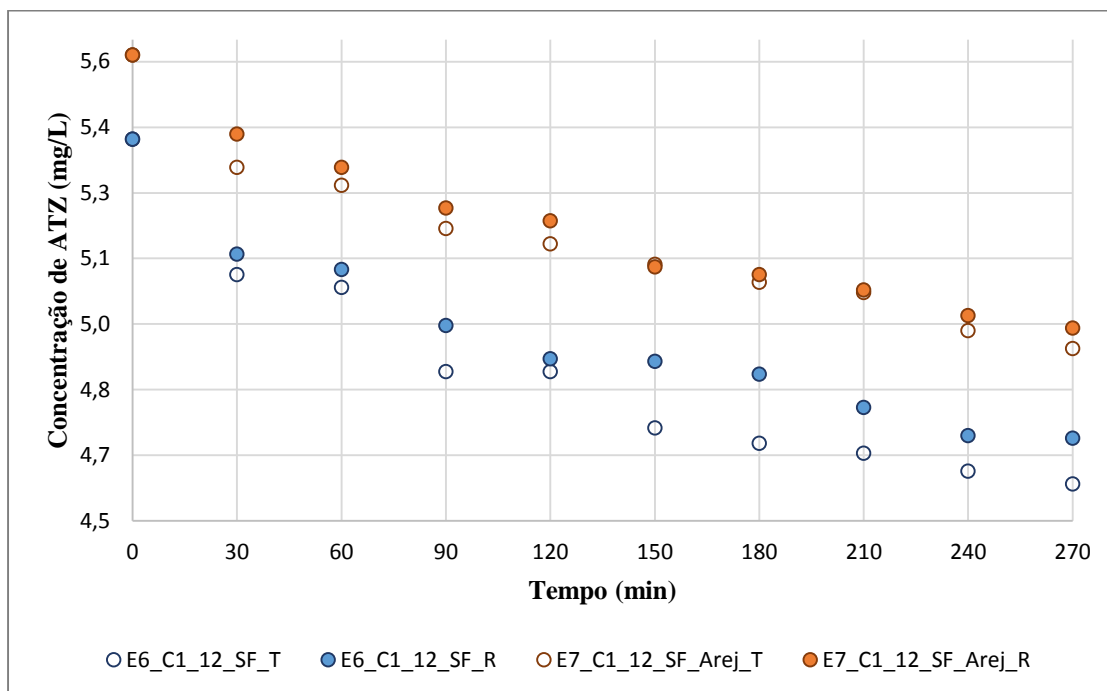


Figura 30 Evolução de degradação da ATZ por filtração fotocatalítica em sistema fechado, com e sem arejamento da solução.

Da análise destes resultados, constata-se que no caso da ATZ a influência do arejamento não é significativa, podendo tal ocorrência ser explicada pelo facto de a concentração ser mais elevada nos ensaios com arejamento. A energia solar acumulada no ensaio E7_C1_12_SF_Arej e no ensaio E6_C1_12_SF, teve valores de 1598 e 1650 KJ/L, respetivamente.

Em termos de decréscimo da quantidade de ATZ na solução, ambos os ensaios descrevem um comportamento de degradação semelhante, correspondente a reações lentas, apesar de no ensaio com arejamento existir um decaimento ligeiramente mais acentuado do que no ensaio E6_C1_12_SF, como se poderá verificar no subponto 4.4.6, relativo à análise das cinéticas de degradação dos micropoluentes. Mesmo com o processo de arejamento a percentagem de remoção de ATZ apenas atingiu os 11 %.

Após a análise anterior, entendeu-se ser pertinente executar um ensaio teste com o objetivo de verificar se o arejamento da solução tem influência apenas no processo de fotodegradação da OTC (isto é, em conjunto com a exposição solar e as nanopartículas de TiO_2), ou se acontece alguma reação química que favoreça a degradação do poluente, mesmo sem exposição solar e sem contacto com o catalisador TiO_2

Para esse ensaio preparou-se uma solução de OTC com uma concentração inicial próxima de 20 mg/L de OTC e 2L de volume, a qual foi sujeita a arejamento, tendo-se revestido um balão volumétrico com papel de alumínio. De 15 em 15 min foram retiradas amostras, durante um período de 210 min, o mesmo do ensaio E5_C1_12_SF_Arej, para o qual se verificou significativo o efeito do arejamento. Na **Figura 31** apresentam-se os resultados obtidos neste ensaio-teste.

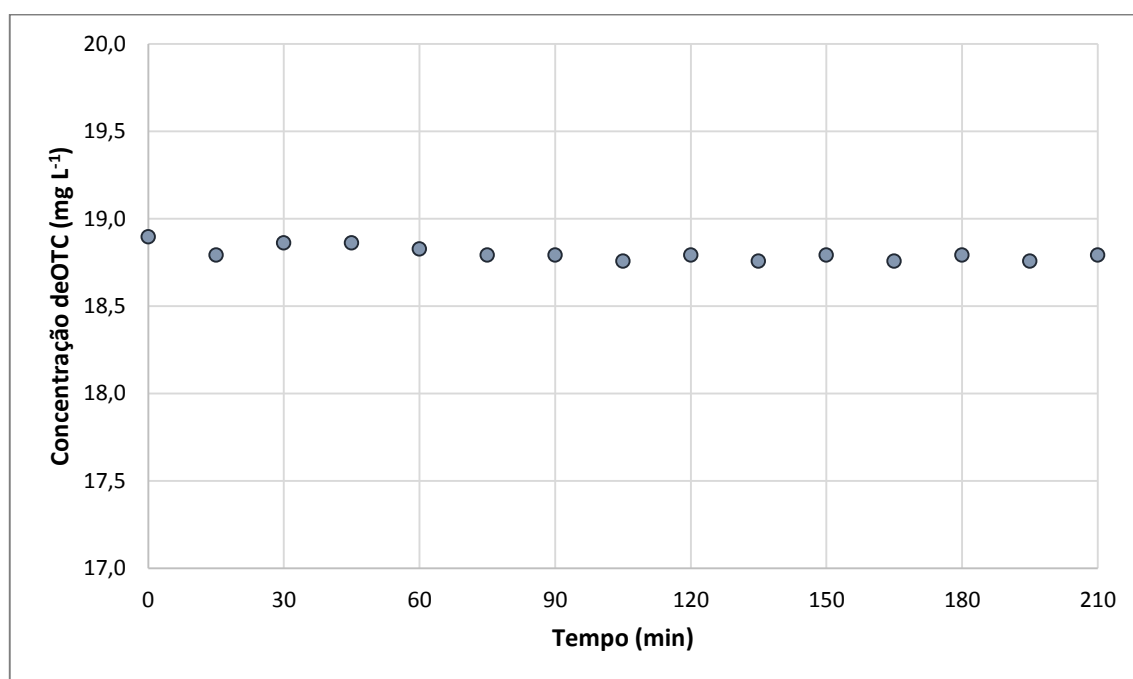


Figura 31 Ensaio-teste: influência do arejamento, sem exposição solar e contacto com partículas de TiO_2 na degradação de OTC

Os resultados obtidos neste teste, traduzidos numa variação mínima da concentração, parecem confirmar que o efeito do arejamento da solução, de aumento do decaimento da concentração de OTC, só ocorre no processo de oxidação por FH não se verificando degradação sensível com a mera introdução de oxigénio (composto estável na presença de oxigénio) nem volatilização do constituinte.

A taxa de oxidação dos compostos orgânicos além de acontecer, maioritariamente, como reações na superfície do catalisador-TiO₂, o facto de existir OD permite a formação de espécies reativas de oxigénio (ERO) que durante o processo de fotocatalise heterogénea (FH) são responsáveis pela degradação de matéria orgânica (Habibi *et al.*, 2005).

4.4.3. Influência do pH

O pH inicial do meio é um parâmetro de análise complexa, pois está fortemente relacionado com o estado de ionização da superfície catalítica.

Quando a solução em contacto com o catalisador estiver num meio com pH abaixo do ponto isoeléctrico (pH para o qual existe um equilíbrio entre as cargas negativas e positivas), que para o TiO₂ é próximo de 6,9), haverá na superfície do TiO₂ uma predominância de cargas positivas. Ao contrário, num meio com pH maior que 6,9 a superfície está carregada negativamente. Este aspeto torna-se fundamental na análise das interações expectáveis entre o semiconductor e a molécula-alvo a ser adsorvida.

Na **Figura 32** são apresentados os valores iniciais e finais do pH nas amostras recolhidas no reservatório respetivo, para cada um dos ensaios fotocatalíticos realizados.

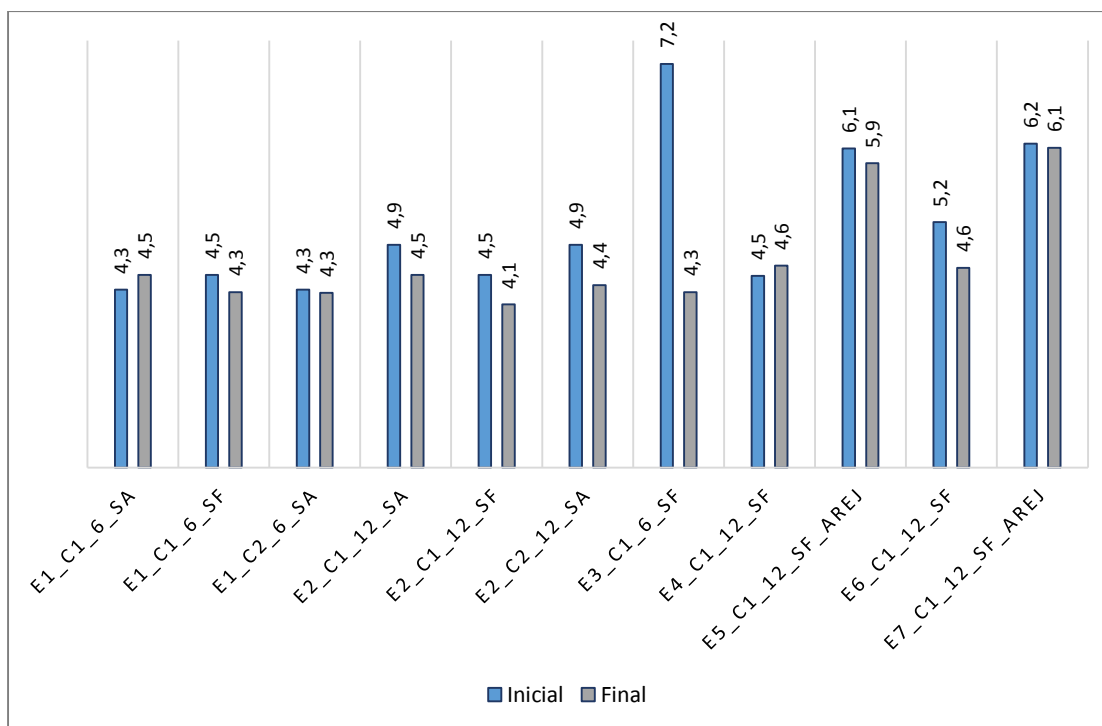


Figura 32 Valores iniciais e finais do pH da solução usada nos ensaios fotocatalíticos

Da análise destes resultados, é possível verificar que a variação dos valores do pH inicial e final é muito pequena, à exceção do ocorrido no ensaio E3_C1_6_SF.

O pH da solução inicial e final nos ensaios fotocatalíticos é inferior a 6,9, ponto isoelétrico do TiO₂, o que significa que a solução em contacto com o catalisador estando em um meio com pH abaixo do ponto isoelétrico a carga da superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente e gerando forças de atração por compostos com carga negativa. Este fenómeno pode intensificar a absorção de fotões de luz para ativar o TiO₂ proporcionando a ocorrência de sucessivas reações fotocatalíticas devido ao excesso de catiões H⁺, sendo a adsorção do micropolvente favorecida.

No ensaio E3_C1_6_SF, contrariando a tendência dos restantes ensaios, verifica-se a ocorrência de um pH inicial superior ao ponto isoelétrico do TiO₂, podendo ser explicado por algum erro de medição do equipamento já que instantes após o início do ensaio esse valor sofre uma brusca alteração para um pH mais ácido, como pode ser observado no registo do ensaio apresentado no *Anexo II*.

Comparando os valores do pH inicial e final, em todos os ensaios (*Figura 32*), conclui-se que há uma ligeira variação do valor desse parâmetro ao longo do processo fotocatalítico, tal facto pode ser explicado pelas sucessivas reações de decomposição de matéria orgânica existente na solução, pois sempre que um composto orgânico é degradado existe consequente formação de ácidos, como demonstrado na *Figura 3* do capítulo “estado da arte”.

Nos ensaios E1_C1_6_SA e E4_C1_12_SF, verifica-se aumento muito ligeiro do pH final comparativamente com o pH inicial, podendo ser justificado por algum tipo de influência externa ao sistema, que, no entanto não afetou a degradação do micropolvente.

Relativamente aos ensaios sujeitos a arejamento (E3_C1_12_SF e E7_C1_12_SF) pode-se constatar uma diferença significativa, relativamente aos restantes ensaios, pois apresentam valores de pH substancialmente mais elevados. Neste trabalho, a razão dessa ocorrência não foi aprofundada, sendo necessário a realização de novos ensaios para perceber com detalhe esta verificação da influência do oxigénio dissolvido no valor do pH.

No *Anexo II* estão representados os comportamentos do pH ao longo de todos os ensaios de filtração oxidativa. Da sua análise poderá observar-se um decaimento do pH, com comportamento constante ao longo dos ensaios, tanto para os ensaios com a OTC como para

ensaios com a ATZ. A variação do pH à saída do tudo de escoamento e no reservatório são semelhantes.

4.4.4. Influência da energia solar acumulada

As **Figuras 33, 34 e 35** apresentam a evolução da rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar acumulada por litro de água ($Q_{450-950nm}$) nos ensaios caracterizados na **Tabela 18**. A maioria dos ensaios não foi realizada em paralelo (simultâneo), pelo que a quantidade de energia acumulada nos intervalos de tempo considerados não toma um valor constante.

Comprovando os valores registados na **Figura 25**, a análise dos resultados da **Figura 33**, vem mostrar novamente que a degradação de OTC em sistema fechado não é significativa comparativamente com as obtidas nos ensaios (unicamente) em circuito fechado. A intensidade medida no radiómetro ficou compreendida entre os intervalos $825-810 \text{ W/m}^2$ e $903-798 \text{ W/m}^2$ para os ensaios “E1_C1_6_SF” / ”E1_C2_6_SF” e “E2_C1_12_SF” / ”E2_C2_12_SF”, respetivamente.

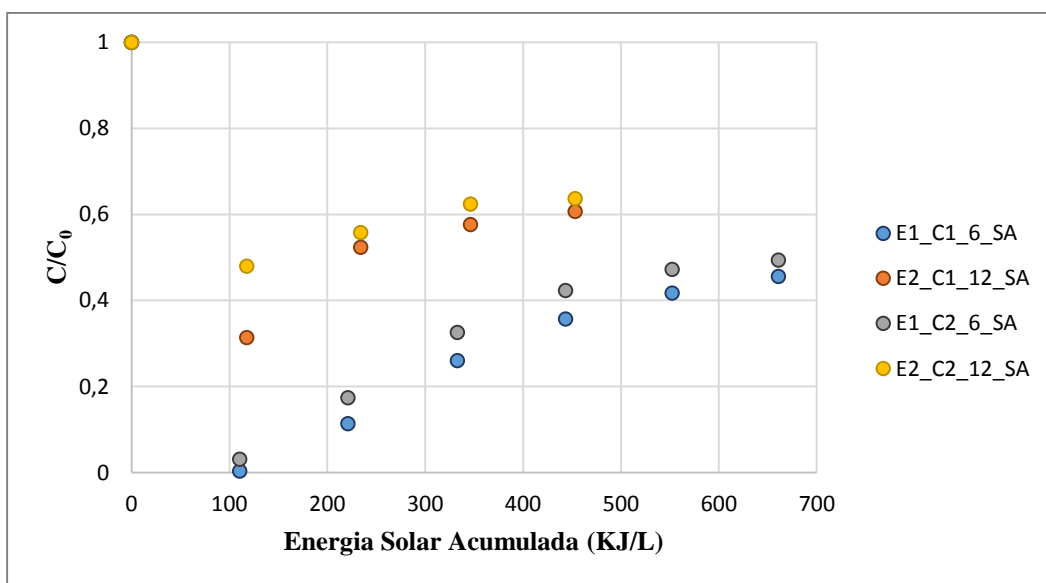


Figura 33 Evolução da rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar acumulada (Fase 1: Sistema aberto)

Da análise Dos resultados **Figura 34** conclui-se que a $Q_{450-950nm}$ requerida para uma degradação máxima da concentração inicial de OTC é de 1032 e 794 KJ/L, para os ensaios E1_C1_6_SF e E2_C1_12_SF, com percentagens de remoção de 71 e 67 %, respetivamente. Neste caso, afirma-se que existiu maior rendimento para o ensaio que esteve sujeito a uma maior energia

acumulada. No entanto, outros parâmetros podem ter influenciado estas percentagens, tal como o tempo de retenção hidráulica associado a diferentes caudais. A intensidade média medida no radiómetro ficou compreendida entre 240-806 e 120-726 W/m², para os ensaios E1_C1_6_SF e E2_C1_12_SF, respetivamente.

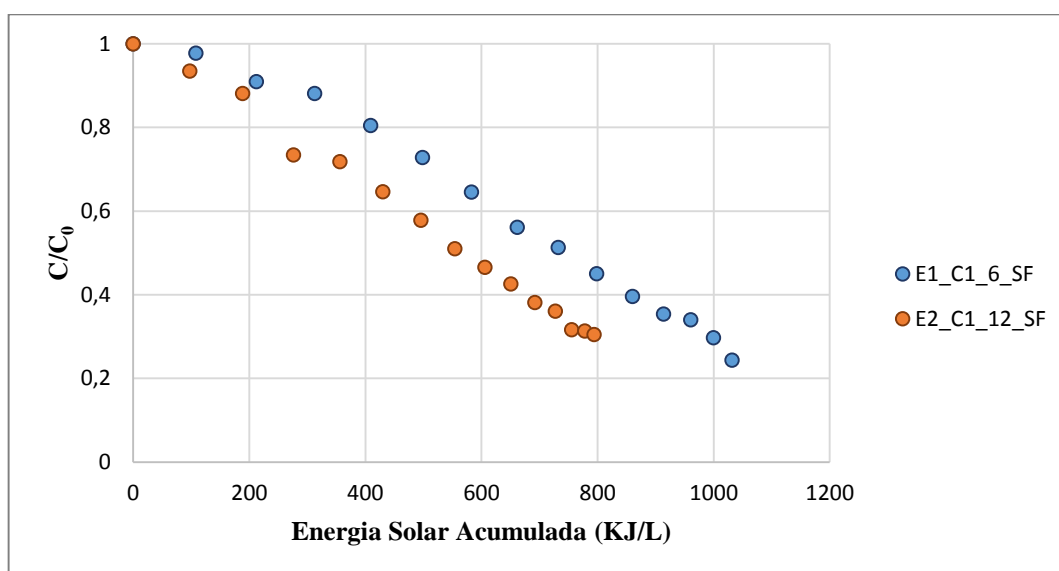


Figura 34 Evolução do rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar acumulada (Fase 2: Sistema Fechado)

Da análise dos resultados da **Figura 35**, conclui-se que a $Q_{450-950nm}$ requerida para uma degradação máxima da concentração da OTC é de 1813, 1832 e 1575 KJ/L, para os ensaios E3_C1_6_SF, E4_C1_12_SF e E5_C1_12_SF, respetivamente. A intensidade de radiação medida no radiómetro ficou compreendida entre 952-448, 910-359 e 819-339 W/m², para os ensaios E3_C1_6_SF, E4_C1_12_SF e E5_C1_12_SF, respetivamente. No caso da ATZ, a $Q_{450-950nm}$ ficou compreendida entre 1649 e 1598 KJ/L, para intensidade de radiações medidas entre 830-347 e 755-358 W/m², nos ensaios E6_C1_12_SF e E7_C1_12_SF_Arej, respetivamente.

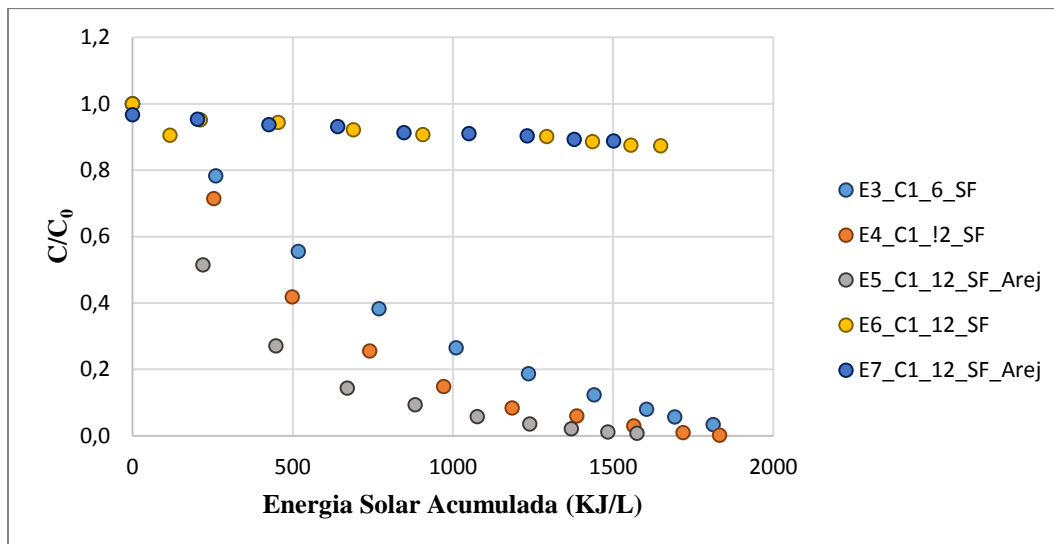


Figura 35 Evolução do rácio C/C_0 em função da quantidade de energia solar acumulada em ensaios realizados num único circuito (Sistema Fechado)

Do exposto anteriormente, conclui-se que a $Q_{450-950nm}$ tem influência no rendimento do sistema fotocatalítico, não se podendo ainda estabelecer valores de referência (mínimos ou máximos) da quantidade de energia solar para os quais o rendimento dos ensaios fotocatalíticos é efetivamente condicionado, uma vez que existem outros parâmetros, como a concentração inicial, o caudal e a intensidade do arejamento que também influenciam as diferentes percentagens de degradação obtidas nos ensaios realizados.

Para que se possa ter uma conclusão mais sustentada e quantificada, recomenda-se a realização de ensaios exatamente com as mesmas condições hidráulicas e oxidativas, mas sujeitos a quantidades de radiação solar diferentes, de modo a avaliar com rigor a influência da energia associada à radiação solar incidente.

4.4.5. Síntese dos resultados dos ensaios de degradação

Na **Tabela 20** são apresentados, de forma sucinta, todos os resultados obtidos, para todos os parâmetros considerados, nos diferentes ensaios de filtração oxidativa para degradação de micropolvente (OTC e ATZ) através de fotocatalise heterogénea com TiO_2 imobilizado.

De referir, que os resultados expostos na **Tabela 20** vêm confirmar que a limitação do ensaio a um único circuito, neste caso fechado, permite atingir eficiências de remoção superiores para menores tempos de contacto (reação com o meio poroso funcionalizado).

Tabela 20 Resumo das eficiências de degradação de OTC e ATZ, obtidas nos ensaios

Ensaio	Poluente	Exposição solar (min)	Radiação (W/m ²)		pH		Absorvância		Concentração (mg/L)		Remoção parcial (%)	Remoção final (%)
			Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final		
E1_C1_6_SA	OTC	90	825	810	4,29	4,48	0,555	0,153	18,83	4,97	72	92
E1_C1_6_SF		210	806	240	4,48	4,36	0,153	0,044	4,97	1,21	71	
E1_C2_6_SA		90	825	810	4,29	4,25	0,555	0,177	18,83	5,79	-	68
E2_C1_12_SA		60	903	798	4,87	4,48	0,557	0,258	18,90	8,57	54	85
E2_C1_12_SF		210	726	120	4,48	4,10	0,258	0,085	8,57	2,62	67	
E2_C2_12_SA		60	903	798	4,87	4,35	0,557	0,287	18,90	9,57	-	49
E3_C1_6_SF		270	952	448	7,20	4,36	0,571	0,028	19,38	0,66	-	95
E4_C1_12_SF		270	910	359	4,47	4,67	0,549	0,010	18,62	0,03	-	98
E5_C1_12_SF_Arej		270	819	339	6,11	5,92	0,545	0,013	18,48	0,14	-	98
E6_C1_12_SF		ATZ	270	830	347	5,16	4,57	0,923	0,806	5,37	4,69	-
E7_C1_12_Arej	270		755	358	6,17	6,12	0,956	0,849	5,57	4,94	-	11

4.4.6. Cinética de degradação dos micropoluentes

Após a conclusão dos ensaios, procedeu-se à definição e análise da cinética de degradação de cada um dos micropoluentes, tendo-se considerado apenas ensaios cujos resultados revelaram melhores eficiências do processo de oxidação fotocatalítica. Assim apenas os ensaios limitados a um único circuito (sistema fechado) e os ensaios relativos à fase 2 sistema fechado dos sistemas mistos irão ser objeto da análise da cinética de degradação.

Com base nos valores representativos de cada um desses ensaios foram realizadas regressões exponenciais, para os momentos de cada ensaio com maior decréscimo da concentração do poluente (90 ou 60 min), com o intuito de descrever o decaimento de OTC e ATZ por cinéticas de primeira ordem (*Equação 16*). A utilização dos dados já apresentados em pontos anteriores, nomeadamente a concentração inicial e a concentração obtida em cada tempo de amostragem, conduziu a regressões com uma variância (R^2) aceitável, conforme se pode verificar pelos valores fornecidos na *Tabela 21*.

$$r_0 = Kaap \times C_0 \quad (16)$$

Tabela 21 Caracterização da cinética de degradação de OTC e ATZ nos ensaios fotocatalíticos

Ensaio	$Kaap$ (min^{-1}) 10^{-3}	R^2	r_0 ($\text{mg/L} \cdot \text{min}$) 10^{-3}
E1_C1_6_SF	4,30	0,99	21,4
E2_C1_12_SF	4,20	0,98	36,1
E3_C1_6_SF	6,20	0,99	120
E4_C1_12_SF	7,20	0,96	134
E5_C1_12_SF_Arej	12,20	0,97	225
E6_C1_12_SF	0,70	0,92	3,76
E7_C1_12_SF_Arej	0,70	0,96	3,89

Relembre-se que os ensaios E6_C1_12_SF e E7_C1_12_SF são respeitantes à degradação da ATZ, sendo os restantes ensaios respeitantes à degradação da OTC. Relativamente à OTC, os ensaios E1_C1_6_SF e E2_C1_12_SF pertencem à parte dos realizados em sistema fechado do circuito misto, sendo os restantes ensaios limitados a um único sistema.

Da análise da **Tabela 21** é possível concluir que a constante K_{aap} dos ensaios em sistema fechado do sistema misto, apesar de serem muito próximos, a velocidade de reação é mais elevada no ensaio com caudal 12 L/h. Relativamente aos ensaios em sistema unicamente fechado, à semelhança dos ensaios E1_C1_6_SF e E2_C1_12_SF, traduzem uma constante K_{aap} maior no ensaio E4_C1_12_SF do que no ensaio E3_C1_6_SF. Assim um aumento do caudal promove um aumento da velocidade de degradação e que por sua vez promove um aumento de degradação de OTC.

Relativamente ao ensaio com arejamento, confirma-se a conclusão obtida através da análise da **Figura 29**, de que a introdução de OD na solução promove uma velocidade de reação maior comparativamente ao ensaio sem arejamento. As diferenças da constante K_{aap} e r_0 são notórias, entre ambos os ensaios, quase duplicando o respetivo valor.

Os ensaios realizados para a degradação da ATZ, apresentam velocidades de reação bastante mais reduzidas do que as apresentadas nos ensaios com a OTC, como se pode constatar através da análise da **Tabela 21** e **Figura 38**.

Salienta-se que para o ensaio E7_C1_12_SF_Arej, apesar de lhe corresponder uma constante K_{aap} idêntica à do ensaio sem arejamento (E6_C1_12_SF), a velocidade de reação obtida nesse ensaio é ligeiramente superior à deste outro, apesar de tal diferença não ser relevante para a eficiência de degradação da ATZ.

Nas **Figuras 38** e **39** é possível visualizar os resultados experimentais ao longo do de reação, bem como as projeções de decaimento do rácio C/C_0 de OTC e ATZ (linhas a tracejado) obtidas com as regressões exponenciais, para os primeiros tempos do ensaio.

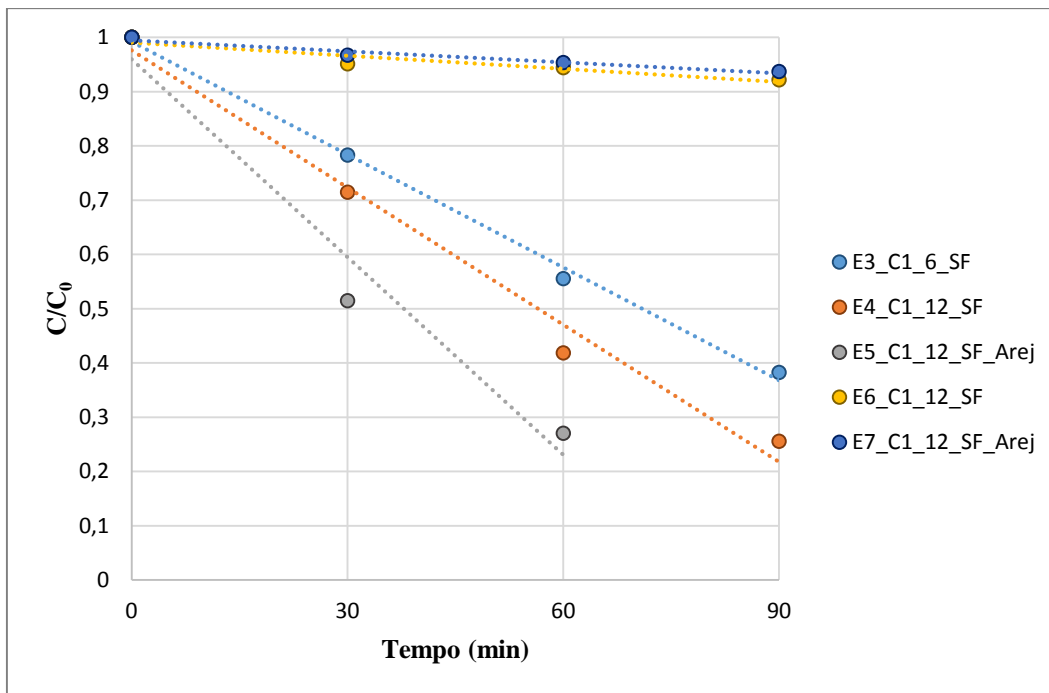


Figura 36 Cinética de decaimento da OTC e da ATZ (circuito fechado)

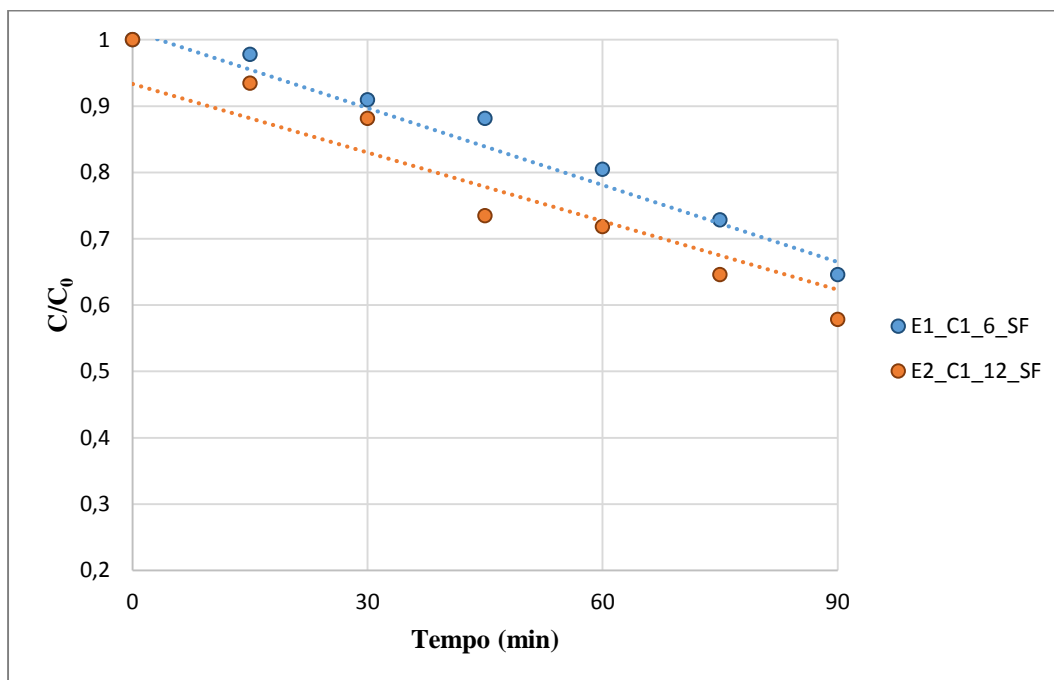


Figura 37 Cinética de decaimento da OTC (sistema fechado: circuito misto)

Importa salientar que a concentração inicial C_0 e as concentrações $C_{(t)}$ usadas para determinação da cinética de degradação dos ensaios realizados, foram obtidas com base nas amostragens retiradas no reservatório (0) e (1).

4.4.7. Regeneração do meio poroso fotocatalítico

As eficiências de degradação obtidas ao longo dos ensaios fotocatalíticos realizados revelam que o TiO_2 presente no meio poroso funcionalizado possui capacidade de se regenerar, mesmo depois de ser utilizados várias vezes, verificando-se que este retoma a sua atividade inicial.

À medida que a atividade fotocatalítica do meio poroso funcionalizado foi ocorrendo durante os ensaios de degradação, verificou-se, no caso do OTC, o aparecimento de uma coloração amarelada, característica da cor do antibiótico. Este facto pode ser justificado pelo aumento da aglomeração das partículas depositadas nas partes ativas do catalisador que vai perdendo gradualmente a sua capacidade fotocatalítica. Contudo, após cerca de 5h de foto-oxidação, o meio poroso funcionalizado retoma a sua coloração característica, com tonalidade branca, indicando a ausência de OTC. Tal acontecimento é justificado pelo decréscimo da concentração de OTC e consequente aumento do número de nanopartículas do TiO_2 ativadas pela radiação solar.

Refira-se que nos ensaios de degradação da ATZ não foi observado um comportamento do meio poroso semelhante ao dos ensaios com a OTC, muito provavelmente pelo facto de a cor característica da atrazina ser o branco, que é a mesma cor característica do meio poroso revestido com TiO_2 .

Na **Figura 38** ilustra-se a evolução da coloração do meio poroso funcionalizado ao longo dum ensaio de degradação de OTC e que evidencia a sua capacidade de auto-regeneração, mantendo a atividade fotocatalítica (aparentemente inalterada) após ter sido utilizado (muitas vezes) nos sucessivos ensaios de degradação dos micropoluentes. No caso desta figura, relativa à evolução regenerativa num ensaio com OTC, pode ser observado que inicialmente o quartzo toma uma tonalidade amarelada que se vai alastrando (em profundidade) e ganhando intensidade na coluna reativa, com o aumento do tempo de exposição solar, como consequência do processo adsorptivo e da atividade fotocatalítica do TiO_2 . A partir de um determinado tempo, a cor amarelada vai-se desvanecendo até a coluna filtrante tomar a coloração inicial, devido à já referida diminuição da concentração de OTC no filtro, provocada pela ocorrência de sucessivas reações de oxidação deste composto.



Figura 38 Capacidade regenerativa das colunas reativas ao longo do ensaio E3_C1_6_SF.

De modo a ter-se uma maior percepção da capacidade regenerativa e tempo de vida do meio poroso funcionalizado em estudo, é ilustrado na **Figura 39** uma escala temporal dos dias em que se realizaram os ensaios experimentais, assim como as eficiências de remoção em função da energia solar acumulada.

É importante referir, que o ensaio E0_C1_6_SM, não foi analisado no presente trabalho, mas colocado em anexo, pois como já foi referido anteriormente, neste ensaio para 60 min em sistema aberto, a capacidade de saturação não foi esgotada, voltando este ensaio a ser repetido para em tempo de 90 min, na parte em sistema aberto (E1_C1_6_SM). Refira-se ainda que a percentagens de remoção nestes dois ensaios foi semelhantes, para quantidades de energia solar acumulada diferentes em quase o dobro, o que indicia e permite se concluir que haverá um limiar mínimo para a energia da radiação solar que é suficiente para a obtenção de eficiências satisfatórias de remoção de micropoluentes com comportamento similar ao da OTC.

Na **Figura 39** estão apenas representados os ensaios realizados na coluna reativa um, uma vez que foi a coluna mais utilizada. Como é possível verificar, a coluna mantém a sua eficiência na degradação de micropoluentes ao longo de todo o período de realização dos diversos ensaios fotocatalíticos.

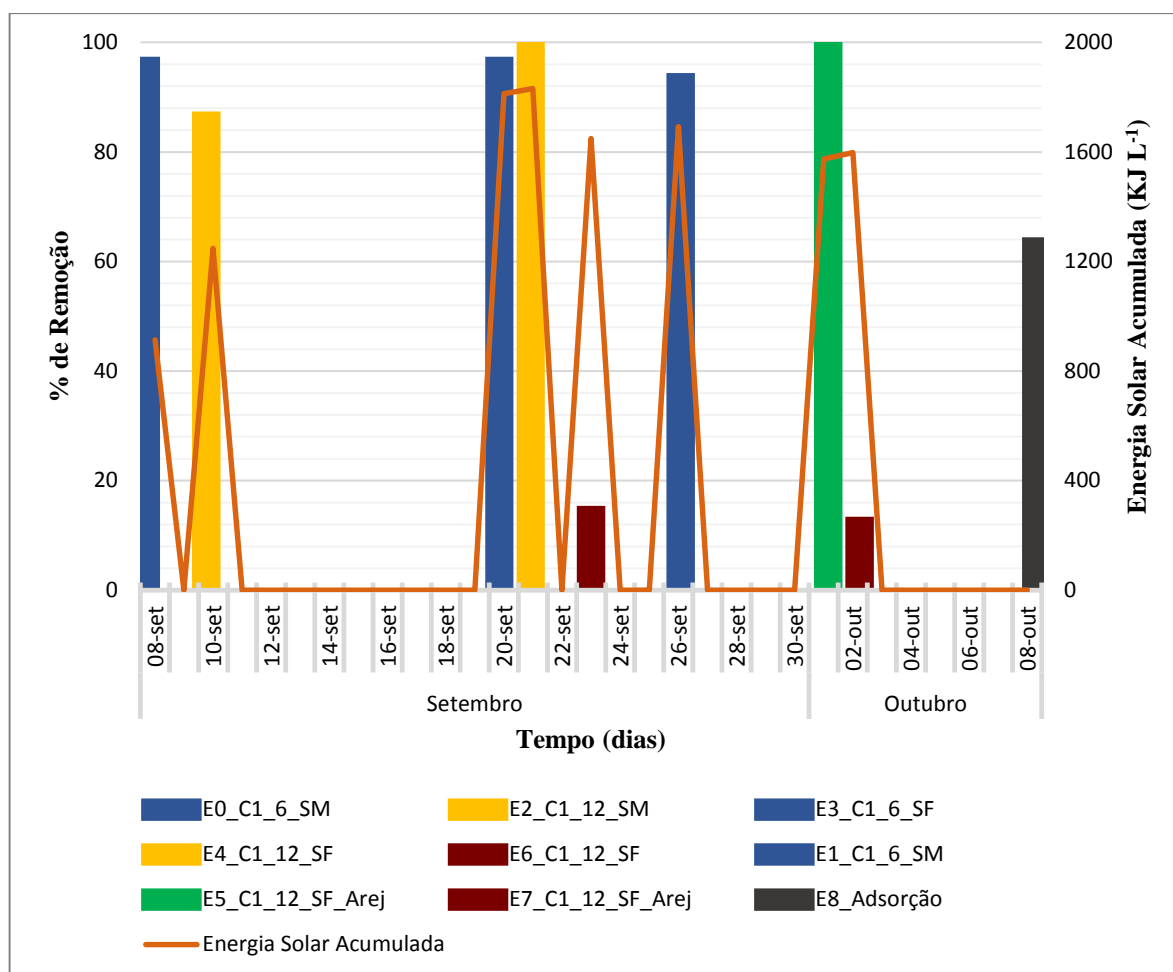


Figura 39 Evolução da capacidade fotocatalítica do meio poroso funcionalizado.

No futuro será relevante, para a potencial aplicação deste sistema à escala industrial, investigar sobre a efetiva “vida útil” da atividade fotocatalítica deste inovador sistema de filtração reativo, através do prolongamento do seu funcionamento durante um horizonte temporal mais alargado (mas que, neste caso, seria incompatível com o tempo disponível para a realização do presente trabalho).

4.5. Ensaio de adsorção da OTC no meio poroso

A **Figura 40** mostra a evolução do comportamento da concentração de OTC, à saída do tubo de escoamento e no reservatório (0), verificada no ensaio realizado na ausência de radiação/luz solar de modo a avaliar o potencial adsorptivo dos grãos de quartzo, com revestimento.

Refira-se que o presente ensaio de adsorção foi realizado para as condições que conduziram a uma maior eficiência de remoção nos ensaios de oxidação fotocatalítica da OTC, ou seja o

funcionamento do sistema em sistema fechado, a utilização da granulometria da coluna de filtração 1 e um caudal filtrado de 12 L/h.

Apenas foi avaliado o carácter adsorvito dos grãos revestidos com TiO_2 , uma vez que no estudo realizado por Dias (2014) se conclui que o quartzo sem revestimento não apresentava um comportamento adsorvito.

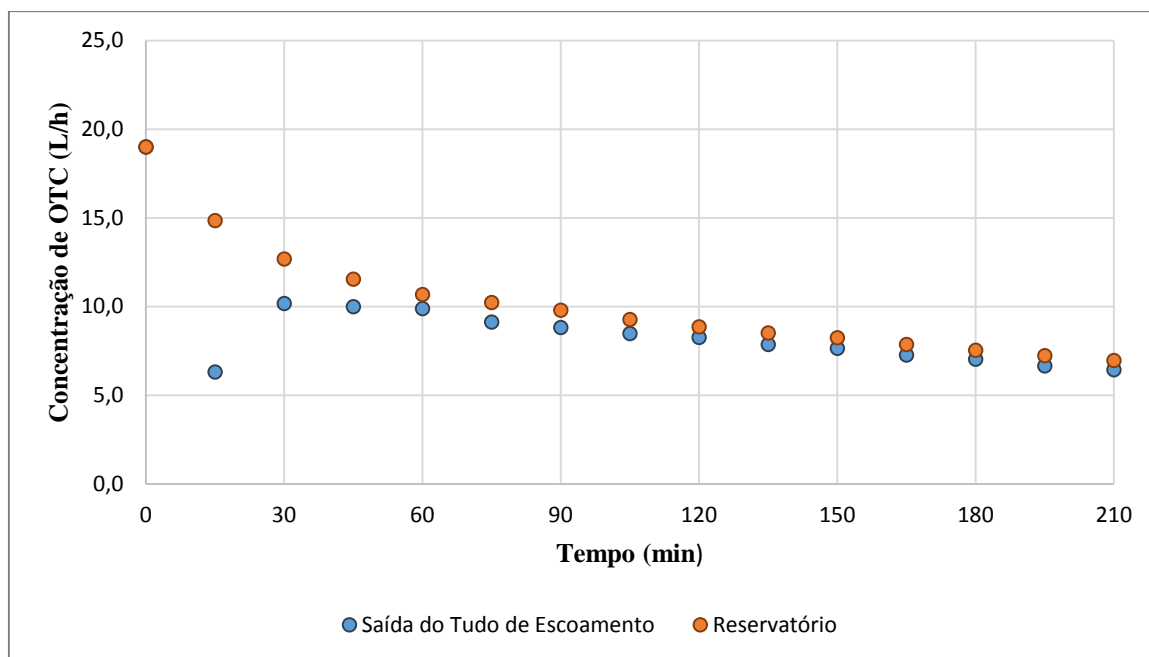


Figura 40 Perfil de adsorção da OTC pelo quartzo revestido com TiO_2 , na ausência de radiação solar

Através da análise dos resultados da **Figura 40**, verifica-se que na primeira amostragem obtida à saída do tubo de escoamento, isto é, nos primeiros 15 min, a OTC é removida em cerca de 66 % à medida que a solução com OTC vai circulando no filtro o seu material granular vai saturando e tende para um comportamento praticamente contante onde o processo adsorvito atinge o ponto de equilíbrio.

No entanto, é possível concluir que a capacidade máxima de saturação do meio poroso não foi totalmente atingida, uma vez que o decaimento da concentração não tomou valores efetivamente constantes. A eficiência de remoção final neste ensaio de adsorção foi de aproximadamente 62 %.

4.6. Ensaio de toxicidade aos subprodutos do processo de adsorção

Como já referido anteriormente apenas se analisou a toxicidade dos subprodutos do último ensaio realizado na instalação experimental nomeadamente, o ensaio de adsorção, cuja percentagem de remoção foi de 62%. Após os resultados da toxicidade aos subprodutos do ensaio de adsorção, poderá ser avaliada a influência da presença da OTC e/ou TiO₂ na solução final.

A **Tabela 22** sintetiza as percentagens de inibição calculadas para as diluições de 25, 50, 75 e 100% antes e após o tratamento adsorptivo com o contributo das nanopartículas de TiO₂. A percentagem de inibição antes e depois do tratamento para uma concentração de 20 mg/L e caudal 12 L/h foram calculadas com os dados experimentais dos ensaios feitos em simultâneo, isto é à mesma temperatura (aproximadamente 21°C), podendo-se assim comparar os valores obtidos. No **Anexo III** são apresentados em tabela o registo dos valores das medições das radículas de sementes, ao longo de 3 dias, que permitem o cálculo da percentagem de inibição.

Tabela 22 Percentagens de inibição registadas antes e após o ensaio de adsorção.

Diluições	Antes (t = 0 min)		Após (t = 210 min)	
	C (mg/L)	I (%)	C (mg/L)	I (%)
100	19	39	6,97	28
75	14,25	16	5,23	15
50	9,5	12	3,49	8
25	4,75	9	1,74	3

Através da análise da **Tabela 22**, constata-se que a percentagem de inibição aumenta com a concentração da OTC nas soluções. Uma vez que as percentagens de inibição antes do tratamento (t=0 min) são superiores às percentagens após o tratamento (t=210 min), verifica-se que o tratamento por adsorção com TiO₂ imobilizado proporciona uma redução do micropoluente e por sua vez, uma redução na inibição do crescimento das sementes.

Refira-se que as percentagens de inibição obtidas nas diluições após o tratamento apesar de diminuírem em comparação com as percentagens de inibição obtidas nas diluições antes do tratamento, constata-se que o valor da percentagem de inibição continua considerável, tal pode ser explicado pelo facto de o ensaio de adsorção ter apenas uma percentagem de remoção de 62%.

Em contrapartida constata-se também, que a presença de TiO_2 na solução após o processo de adsorção não induz toxicidade à solução, uma vez que todas as diluições após o processo de adsorção têm percentagens de inibição mais reduzidas comparativamente às diluições obtidas antes do processo.

Comparativamente aos possíveis resultados aos subprodutos dos ensaios de fotodegradação com ATZ, poder-se-á concluir que o comportamento inibitório de um antibiótico (OTC) nesta espécie vegetal (*Lactuca Sativa*) será muito provavelmente diferente do induzido por um outro tipo de micropolvente, mais ainda quando se trata de um pesticida (ATZ). Assim, além da função natural dos pesticidas, que favorece a inibição do crescimento das sementes de alface, acresce ainda o facto das percentagens de remoção obtidas nos ensaios com a ATZ serem reduzidas.

Todavia, tendo em conta os resultados obtidos no ensaio toxicológico, conclui-se que a diminuição da OTC proporciona uma diminuição da percentagem de inibição e a presença de TiO_2 não induz toxicidade à solução uma vez que as percentagens de inibição antes do tratamento são superiores às percentagens após o tratamento, indicando que o processo de adsorção não induziu ao aparecimento de subprodutos tóxicos para estes organismos teste (sementes de *Lactuca Sativa*).

CAPÍTULO 5

Conclusões e Desenvolvimentos Futuros

5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

5.1. Conclusões

O objetivo geral da presente dissertação foi alcançado com base na compreensão dos fenômenos relevantes do processo de oxidação avançada, sustentada num processo de investigação assente em princípios teóricos decorrentes do desenvolvimento científico da temática estudada.

No decorrer da análise de múltiplos artigos científicos, muitos dos quais inumerados no capítulo do estado da arte, constata-se a óbvia preocupação pela reduzida eficiência de remoção, nas estações de tratamento de água, de todos os micropoluentes tipicamente detetados em efluentes, provando que os processos convencionais, tais como tratamentos biológicos são incapazes de eliminar este tipo de poluentes, em percentagens elevadas, uma vez que estes apresentam comportamentos diferentes durante os processos de tratamento.

Neste contexto, novas tecnologias devem ser desenvolvidas, de modo a que a quantidade de micropoluentes emergentes descarregados para o meio ambiente seja reduzida. Os processos de oxidação avançada surgem assim, como uma alternativa altamente promissora e de baixo custo, que podem ser aplicados individual ou combinados com o tratamento biológico.

De acordo com as taxas de filtração observadas, para o caudal de 6 e 12 L/h, o escoamento no filtro fotocatalítico corresponde a uma situação de filtração rápida de baixa (2 m/h) e média carga (4 m/h), respetivamente. Estes valores experimentais são muito próximos do que usualmente está presente na maioria dos sistemas de filtração de ETA à escala real, conferindo a este estudo um interesse acrescido, na possibilidade da sua fácil reprodutibilidade à escala industrial.

No desenvolvimento dos ensaios hidráulicos para o estudo do comportamento da perda de carga inicial, em filtros com diferentes granulometrias, verificou-se que os filtros têm comportamento semelhante ao que é analiticamente esperado, aumentando com o aumento do caudal e com a diminuição do meio poroso.

A perda de carga, nos ensaios de filtração fotocatalítica verificou-se constante ao longo do tempo, confirmando a não “colmatação” dos interstícios do meio filtrante. Esta constatação revela que, durante a filtração, à medida que as partículas iam sendo retidas na superfície do catalisador, estas rapidamente iam sendo degradadas, comprovada pela mudança de cor nos primeiros momentos do ensaio, voltando novamente ao tom inicial, no final do ensaio.

Tendo em conta os ensaios laboratoriais realizados, verificou-se que a OTC apresenta dois picos em diferentes comprimentos de onda (276 e 354 nm) e a sua degradação depende das condições de ensaio. Contudo, com base na bibliografia e tendo em conta que no segundo pico a degradação é sempre mais elevada, definiu-se a relação entre absorvância e a concentração de OTC para o comprimento de onda de 354 nm, obtida experimentalmente através da construção da curva de calibração. Relativamente à ATZ, verificou-se um único pico para o comprimento de onda de 222 nm, para o qual se definiu curva de calibração.

Nos ensaios realizados na instalação experimental de fluxo contínuo em sistema aberto e fechado, numa primeira fase (sistema aberto) avaliou-se o comportamento da degradação de OTC para ambas as colunas (C1 e C2) com diferentes caudais (6 e 12 L/h), onde se constatou um decaimento semelhante para todos os ensaios. Nos ensaios com menor caudal (6 L/h) verifica-se uma maior eficiência do que os com o dobro do caudal (12 L/h), isto porque o tempo de retenção é maior permitindo a ocorrência de um maior número de reações de FH. Nos ensaios com caudal de 12 L/h, as colunas de filtração tendem a saturar num menor período de tempo, comparativamente aos ensaios com caudal de 6 L/h, isto deve-se à maior quantidade de volume de solução, para um mesmo período de tempo, que passa no meio filtrante e que obriga a uma maior retenção de quantidade de OTC. Como os ensaios, para o mesmo caudal, foram realizados em paralelo, conclui-se que a eficiência de remoção na coluna C1 (meio filtrante de menor granulometria) é ligeiramente superior à coluna C2 (meio filtrante com maior granulometria), justificado pelo facto de a área de contacto entre a solução e as partículas de TiO_2 ser maior na coluna C1. A eficiência de remoção para os ensaios E1_C1_6_SA, E1_C2_6_SA, E2_C1_12_SA e E2_C2_12_SA, é de 72, 68, 54 e 49 %, respetivamente. Relativamente a energia solar acumulada nos ensaios com caudal 6 L/h e 12 L/h, é de 661 KJ/L e 453.25 KJ/L, respetivamente.

Por outro lado, a fase final do circuito misto (sistema fechado), em que se excluiu a análise de degradação para a coluna reativa de menor eficiência (C2), verificou-se uma evolução do decaimento da concentração em ambos os ensaios praticamente idêntica. As concentrações finais de OTC no ensaio E1_C1_6_SF apresentam valores mais reduzidos do que o ensaio E2_C1_12_SF, embora a concentração obtida no sistema anterior (sistema aberto) tenha sido também menor, e cujas percentagens de remoção exibem valores de 71 e 67%, respetivamente. Relativamente à energia solar acumulada, para o ensaio com caudal de 6 L/h o valor obtido foi 1032 KJ/L e 794 KJ/L para o ensaio com caudal de 12 L/h.

Os ensaios fotocatalíticos realizados num único circuito, em sistema fechado, revelaram eficiências de remoção da OTC entre 95 e 98%, para os ensaios E3_C1_6_SF e E4_C1_12_SF, respetivamente, tendo até chegado aos 98 e 100% de remoção à saída do tubo de escoamento, na análise da última amostragem, respetivamente. Esta eficiência foi atingida em cerca de 40 ciclos de contacto completos, com um tempo de retenção de 6,7 min por ciclo, e uma quantidade de energia solar acumulada de 1813 KJ/L, no ensaio com caudal 6 L/h. No caso do ensaio com caudal de 12 L/h, a eficiência foi atingida para cerca 79 ciclos de contacto entre a solução e o meio reativo, num período de 3,4 min por ciclo, e uma energia solar acumulada de 1832 KJ/L. Estas eficiências demonstram que no ensaio com caudal de 6 L/h o tempo de retenção é diretamente proporcional ao número de ciclos de contacto, entre a solução e a superfície do meio poroso funcionalizado, do ensaio para o dobro do caudal, 12 L/h.

No que se refere à remoção da ATZ, comparativamente aos resultados obtidos na degradação de OTC para as mesmas condições, demonstrou-se que a velocidade de remoção é mais reduzida, confirmando a necessidade de um maior tempo de reação para se obter melhores eficiências de remoção do micropoluente. Neste ensaio apenas se obteve 13 % de remoção da ATZ para uma energia solar acumulada de 1649 KJ/L.

Na análise da influência do oxigénio dissolvido com arejamento da solução, a eficiência de remoção da OTC e ATZ, demonstrou um aumento da velocidade de reação na degradação dos mesmos. No caso do ensaio com OTC, verificou-se uma remoção de 50% para os primeiros 30 min de ensaio, comparativamente aos 30% obtidos no ensaio sem arejamento da solução. Relativamente à degradação de ATZ constatou-se que a influência do oxigénio dissolvido não é significativa, embora o decaimento da degradação do micropoluente, no ensaio com arejamento seja ligeiramente mais acentuado do que o ensaio sem arejamento.

No que concerne à influência do pH nos ensaios realizados, o comportamento foi o esperado, à exceção do ensaio E3_C1_6_SF que logo nos primeiros momentos a condição é corrigida para um pH mais ácido, o que prova um erro na medição do equipamento. O pH inicial e final dos ensaios foi inferior a 6,9, ponto isotérmico do TiO₂, favorecendo o fenómeno de absorção de fotões de luz para ativar o catalisador proporcionando sucessivas reações de fotodegradação. Como expectável, o comportamento do pH foi diminuindo ao longo do tempo, tendência verificada em quase todos os ensaios, facto explicado pelas sucessivas reações de decomposição do poluente com conseqüente produção de ácidos.

Resumidamente, e como base nos resultados obtidos no cálculo da cinética de degradação pode-se concluir que a limitação do ensaio a um único circuito, neste caso fechado, torna-se mais vantajosa, na medida em que se obtêm melhores percentagens de remoção. Relativamente aos caudais, a velocidade de reação é superior nos ensaios com caudal de 12 L/h. O arejamento, no caso da degradação da OTC, aumenta a velocidade de degradação em quase o dobro, comparativamente ao ensaio sem a influência do mesmo. No caso da degradação da ATZ, a velocidade de reação é ligeiramente maior no ensaio com influência do arejamento, apesar de em ambos os casos a velocidade seja muito reduzida.

O ensaio de adsorção permitiu concluir que o quartzo revestido com TiO_2 tem comportamento adsorptivo, sendo que para os primeiros 60 min de ensaio reteve cerca de 50% de OTC, com uma remoção final de 62%, apesar do meio poroso não ter atingido completamente a sua capacidade máxima de saturação.

O estudo da toxicidade em amostras de água antes e após o tratamento por adsorção permitiu concluir que a diminuição da concentração da OTC permite uma diminuição da percentagem de inibição, por outro lado a presença de TiO_2 na solução final não induz toxicidade na água, uma vez que as sementes de alface *Lactuca Sativa* registaram inibições superiores na amostra inicial comparativamente à amostra final, com percentagens de inibição entre 39 e 28 %, respetivamente.

Com a realização deste trabalho de investigação conclui-se que a FH com TiO_2 é uma tecnologia promissora de pré/pós-oxidação para sistemas de tratamento de água em pequenos e médios aglomerados populacionais, uma vez que outras tecnologias já consolidadas, como a pré-ozonização, poderão vir a ter a sua sustentabilidade económica comprometida, face aos elevados custos operacionais que comportam.

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

5.2. Desenvolvimentos futuros

Após a realização do presente trabalho de investigação e tendo em conta o estado da arte neste domínio do conhecimento, sugerem-se alguns desenvolvimentos futuros que julgo serem pertinentes para a viabilização e otimização do processo de FH com TiO_2 imobilizado como um processo de oxidação avançado e, que poderão conduzir a importantes trabalhos de investigação futuros, nomeadamente:

- Caracterizar e estudar a influência, do filme de TiO_2 imobilizado no quartzo para averiguar qual a fase do catalisador (anátase, rutilo), espessura e densidade do revestimento, após calcinação, por meio de (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Investigar a influência de novas espessuras e diâmetros das colunas compostas por vidro borossilicato, comparativamente ao vidro comum no processo FH com TiO_2 imobilizado;
- Aprofundar o estudo de diferentes espessuras, assim como de diferentes arranjos em diferentes camadas de meio filtrante, na otimização da FH;
- Aprofundar o estudo da composição/distribuição granulométrica do meio poroso;
- Aprofundar o estudo da velocidade de escoamento, do tempo de retenção, e da radiação solar, por forma a descobrir quais as condições mínimas e máximas para que seja possível ocorrer, com boas eficiências, o processo de FH;
- Tendo em conta, que neste estudo se provou que o arejamento da solução influencia a eficiência do processo de FH, seria interessante estudar a degradação de poluentes com medição simultânea do OD, de modo a monitorizar a variação do OD ao longo do tempo de reação (formação de ERO);
- Monitorizar a variação de temperatura na instalação experimental, consequente da exposição solar, e respetivas perdas de volume de soluto (sobreaquecimento do reator);
- Utilizar matrizes de água diferentes (e.g. água de abastecimento; água de abastecimento com um simulador de matéria orgânica; água residual com presença de matéria orgânica), na realização de novos ensaios;

- Analisar/identificar os subprodutos de oxidação resultantes do processo fotocatalítico heterogêneo com TiO₂ imobilizado bem como utilizar organismos-teste pertencentes a diferentes níveis tróficos (algas, dáfias, peixes), de modo a tirar proveito das diferentes sensibilidades destes organismos, garantindo uma avaliação toxicológica mais completa;
- Avaliar a ação bactericida e viricida das nanopartículas de TiO₂;
- Avaliar a eficiência de degradação por FH noutros micropoluentes;
- Dado que a instalação experimental é estática, estudar a possibilidade de implementar um coletor com superfície refletiva ao redor das colunas do reator possibilitando que praticamente toda a radiação UV chegue à área de abertura do coletor (direta e difusa);
- Avaliar a possibilidade de a radiação UV constituir uma alternativa economicamente viável à radiação solar, de modo a que este POA não esteja dependente da aleatoriedade da sua intensidade;
- Avaliar o poder dos filtros foto-oxidativos, na remoção de cor/turvação;
- Análise custo-benefício desta técnica de remoção em relação a outros processos alternativos;
- Modelação matemática das cinéticas de oxidação observadas experimentalmente;

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmed, S. et al. (2010). Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. *Water, Air & Soil Pollution*, 215(4), 3-29.

Alfano, O. M. et al. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, 58(3), 228-230.

Almeida, A. et al. (2014). Human and Veterinary Antibiotics Used in Portugal-A Ranking for Ecosurveillance. *Toxics*, 2(2), 188-225.

Andrade, R. M. (2011). *Comparação da eficiência de processos avançados de oxidação na remoção de matéria orgânica em água para consumo humano*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Braga.

Andresen, J.S., Weigel, S. & Bester, K. (2007). Organophosphates Flame-retardants and Plasticizers. In: Bester, K. Personal Care Compounds in the Environment Pathways, Fate and Methods for Determination. *Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.*, 1, 310-322.

Azevedo, D.A. et al. (1999). Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by GC/MS and HPLC/APCI/MS. *J.Chromatogr.A*, 879, 13-26.

Azevedo, D.A. et al. (2000). Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 879(1), 13-26.

Azevedo, D.A. et al. (2001). Analysis of priority pesticides and phenols in Portuguese river water by liquid chromatography-mass spectrometry. *Chromatographia*, 53 (3/4): 113-118.

Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77, 442-445.

Bamba D. et al. (2008). Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters*, 6(3), 163-167.

Batista, S. (2003). *Exposição da água subterrânea a pesticidas e nitratos em ecossistemas agrícolas do Ribatejo e Oeste e da Beira Litoral*. Tese de doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

Batista, S. et al. (2000a). Contaminação de águas subterrâneas no Ribatejo e Oeste e no Centro Litoral com pesticidas e nitratos. *Actas 5º Congresso da água, Culturgest*, 25-29. Lisboa: APRH.

Belyaev, V. (1987). *Per Capita Water Use in the world*. Instituttoo de Geografia da Escola Nacional de Ciências, Moscovo, Rússia.

Ben-Moshe, T., Dror, I. & Berkowitz, B. (2012). Copper Oxide Nanoparticle-Coated Quartz Sand as a Catalyst for Degradation of an Organic Dye in Water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(6), 3105-3116.

Berlioz-Barbier, A. et al. (2014). Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS/MS analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406(4), 1259-66.

Bester, K. (2007a). *Personal Care Compounds in the Environment: Pathways, Fate and Methods for Determination*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 1, 15-20.

Bhatkhande, D.S, Pangarkar, V.G. & Beenackers. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(1), 102-116.

Borchardt, D. & Ibish, R. (2013). *Integrated Water Resources Management in a Changing World: Lessons Learnt and Innovative Perspectives*. Publisher: IWA Publishing. London.

Boxall, A.B.A. et al. (2003). *Are veterinary medicines causing environmental risks?*. USGS Staff—Published Reserch, 288-294.

Bredhult, C.B.M. (2007). Effects of some endocrine disruptors on the proliferation and viability of human endometrial endothelial cells in vitro. *Reproductive Toxicology*, 23(4), 550-559.

Brown, K. et al. (2004). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *The Science of the total environment.*, 366(2-3), 772-783.

- Byrne, J. et al. (2011). Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review. *International Journal of Photoenergy*, 1-12.
- Calamari, D. & Zuccato, E. (2003). Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environmental Science & Technology*, 37(7), 1241-1248.
- Caliman, F.A. & Gavrilesco, M. (2009). Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment - A Review. *CLEAN - Soil, Air, Water.*, 37(4-5), 277-303.
- Castilho, C.M.C. et al. (2005). Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas. *Revista Brasileira de Ensino a Física*, 27(4), 15- 20.
- Castro, J.P. & Faria, P. (2001). *Oxidação Química com Reagente de Fenton*. Projeto de investigação no Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto., Porto.
- Chatzitakis, A. et al. (2008). Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water research*, 42(2), 378-386.
- Chen, C.C. et al. (2007). UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 520-528.
- Chong, M.N. et al. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
- Chong, M.N. (2009b). Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of congo red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 27(9), 1904-1914.
- Christen, V. et al. (2010). Highly active human pharmaceuticals in aquatic systems: A concept for their identification based on their mode of action. *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 96(3), 167–181.
- Coleman, H. M. et al. (2005). Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 113(1), 55-63.

Conley, J. et al. (2008). Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentration in upper Tennessee River basin. *Chemosphere*, 73 (8), 1178-1187.

Costa, M.I da S. (1996). *Estudo de trababilidade da água da albufeira de Crestuma-Lever pelo processo de filtração directa*. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade do Porto, Porto.

Dalrymple, O.Y. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(2), 121-134.

Daneshvar, A.S. (2010). Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river-lake system. *Chemosphere*, 80(3), 301-309.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health.*, 214(6), 325-350.

Dias, D.F. (2014). *Filtração reativa em meios porosos foto-oxidativos*. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Braga.

Diebold, U. (2003). The Surface of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(1), 75-209.

DURAN DROUP. (2009). DURAN GROUP- Optical Properties of DURAN. Available at: <http://www.duran-group.com/en/about-duran/duran-properties/optical-properties-ofduran.html> [Acedido a 5 de Outubro, 2015].

Eddy, M. et al. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. New York: McGrawHill.: (4th Edition.).

Elder, A. et al. (2006). Translocation of Inhaled Ultrafine Manganese Oxide Particles to the Central Nervous System. *Environmental Health Perspectives*, 114(8), 1172-1778.

Esplugas, S. et al. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water research.*, 36(4), 1026-1034.

Fatta, D.A. (2007). Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(6), 515-533.

- Feitosa-Felizzola, J. & Chiron, S. (2009). Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology*, 364(1-2), 50-57.
- Fent, K., Weston, A. & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 122-159.
- Fernández-Ibáñez P., Blanco, J. & Malato, S. (2003). Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, 37(13), 3180-3188.
- Friedmann, D., Mendive, C. & Bahnemann, D. (2010). TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(4), 398-406.
- Fujishima A., Honda. K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor. *JACS*, 238(5358), 37-38.
- Fujishima, A., Rao T.N. & Tryk D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1-21.
- Gálvez, J. & Rodriguez, S. (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. 3, 52-76.
- Gaya, U.I. & Abdullah, A.H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
- Georgaki, I., Vasilaki, E. & Katsarakis, N. (2014). A Study on the Degradation of Carbamazepine and Ibuprofen by TiO₂ & ZnO Photocatalysis upon UV/Visible-Light Irradiation. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 518-529.
- Gogate, P.R. & Pandit, A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 501-548.
- Gogniat, G. et al. (2006). The bactericidal effect of TiO₂ photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity. *FEMS Microbiology Letters*, 258 (1), 18-24.

Goslich, R., Dillert, R. & Bahnemann, D. (1997). Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, 35(4), 128-137.

Guimarães, J.R. & Barreto, A.S. (2003). Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20(4), 380-403.

Gumy, D. et al. (2006). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. *Solar Energy*, 80(10), 1376-1381.

Habibi M.H., Hassanzadeh, A. & Mahdavi, S. (2005). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 172(1), 89-96.

Hanaor, D. a. H. & Sorrell, C.C. (2014). Sand Supported Mixed-Phase TiO₂ Photocatalysts for Water Decontamination Applications. *Advanced Engineering Materials*, 16(2), 248-252.

Heberer, T. & Reddersen, K. (2001). *Occurrence and fate of pharmaceutical residues in the aquatic system of Berlin as an example for urban ecosystems*. Institute of Food Chemistry, Technical University of Berlin, Alemanha.

Heberer, T. (2002a). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1-2), 5-17.

Heberer, T. (2002b). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, 179-183.

Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115-129.

Hildebrandt, A. et al. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research*, (42), 3315-3326.

Hua, W. B. (2006). Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River. *Water Research*, 40(12), 2259-2266.

IARC, International Agency for Research on Cancer (2010). Titanium dioxide. *In Carbon black, titanium dioxide and talc*. Lyon, France.

- Ivanova, I. et al. (2013). Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates. *Catalysis Today*, 209, 84-90.
- Jeong, J., Sekiguchi, K. & Sakamoto, K., 2004. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources. *Chemosphere*, 57(7), 663–671.
- Jjemba, P.K. (2002). The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 93(1-3), 267–278.
- Johnson, A.C. et al. (2013). Do concentrations of ethinylestradiol, estradiol, and diclofenac in European rivers exceed proposed EU environmental quality standards? *Environmental science & technology*, 47(21), 1297-1304.
- Joss, A. et al. (2006b). Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management. *London: IWA Publishing*, 56-63.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. & Guwy, A.J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales. *Water research*, 42(13), 3498-3518.
- Kavan, L. et al. (1996). Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *Catalysis Today*, 79(17), 6716-6723.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402-417.
- Knacker, T. & Metcalfe, C. (2010). Introduction to the special issue on environmental risk assessment of pharmaceuticals. *Integrated environmental assessment and management*, 6 Suppl, 511-3. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20821716>. Acedido em 10 de junho de 2015.
- Kondo, M.M. et al. (2003). Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. *Quimica Nova*, 26(1), 121-133.

Kümmerer, K. (2003). Significance of antibiotics in the environment. *The Journal of antimicrobial chemotherapy*, 52(1), 2-7.

Kümmerer, K. (2010). Pharmaceuticals in the Environment. *Environment and Resources*, 35, 57-75.

Kupper, T. et al. (2004). Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere*, 54, 151-167.

Kwon, Y. (2002). Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex. *Journal of Ceramic Processing Research*, 121(8), 146-149.

Laenge, R., Steger-Hartmann, T. & Schweinfurth, H. (2006). The environmental risk assessment of human pharmaceuticals in the overall EU regulatory affairs process. *Regulatory toxicology and pharmacology : RTP*, 45(3), 150-223.

Lazar, M., Varghese, S. & Nair, S. (2012). Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Update. *Catalysts*, 2(4), 572-601.

Madureira, T.V. et al. (2010). Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal). *Science of the Total Environment*, 408(22), 5513-5520.

Malato, S. et al. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122(1-2), 137-149.

Malato, S. et al. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-43.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A. & Richter, C. (2002). Photocatalysis with Solar Energy at a Pilot-Plant Scale: An Overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 1-15.

Melo, S. et al. (2009). Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova*, 32(1), 188-197.

Miao, X. et al. (2003). Determination of Carbamazepine and Its Metabolites in Aqueous Samples Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 75(15), 3731-3738.

- Migliore, L., Brambilla, G. & Cozzolino, S. (1995). Effect on plants of sulphadimethoxine used in intensive farming (*Panicum miliaceum*, *Pisum sativum* and *Zea mays*). *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 52(2-3), 103-110
- Miranda-García, N. et al. (2011). Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(4), 294-301.
- Moldovan, Z. (2006). Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64(11), 1808-1817.
- Mons, M.N. et al. (2013). Use of the Threshold of Toxicological Concern (TTC) approach for deriving target values for drinking water contaminants. *Water research*, 47(4), 1666-1678.
- Mukherjee, P. & Ray, A. (1999). Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. Research News. *Chemical Engineering and Technology*, 22(3), 248-253.
- Nagaveni, K. et al. (2004). Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(2), 93-83.
- NIOSH- National Institute for Occupational Safety and Health. (2011). NIOSH current intelligence bulletin: Evaluation of health hazard and recommendations for occupational exposure to titanium dioxide. National Institute for Occupational Safety and Health.
- Nogueira, R. & Jardim, W. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 2(1), 69-72.
- O'Shea, K.E. & Dionysiou, D.D. (2012). Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2112-2113.
- Oberdurst, G. (2000). Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358(1775), 2718-2739.
- Öllers, S. et al. (2001). Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water. *Journal of Chromatography A*, 211(2), 225-234.

Ollis, D.F. (2000). Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. *Chimie/Chemistry*, 3, 391-403.

Padhye, L.P et al. (2014). Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water research*, 51, 266-276.

Paíga, P. et al. (2013). Pilot monitoring study of ibuprofen in surface waters of north of Portugal. *Environmental science and pollution research international*, 20(4), 2410-2420.

Pena, a et al. (2010). Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396(8), 2929-2936.

Pereira, J.H.O.S. et al. (2013). Insights into solar TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline. *The Science of the total environment*, 463, 274-283

Peters, M., Timmerhaus, K. & West, R., 1991. *Plant design and economics for chemical Engineers*. Michigan: Mc Graw-Hill. (4th Edition).

Pham, T. & Proulx, S. (1997). PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. *Water Research*, 31(8), 1887-1896.

Pirkanniemi, K. & Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48, 1031-1047.

Pozzo, R., Baltanas, M. & Cassano, A. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catalysis Today*, 39, 219-231.

Prieto-Rodríguez, L. et al. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of hazardous materials*, 212, 175-181.

Ramísio, P. (2007). *Retenção de metais pesados de escorrência rodoviária por filtração reativa*. Tese de mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Braga.

- Rao, K. V., Subrahmanyam, M. & Boule, P. (2004). Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(4), 205-239.
- Reemtsma, T. et al. (2008). Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water in air: I. Occurrence and fate. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(9), 117-129.
- Rincón A.G. & Pulgarin. C. (2003). Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 44(3), 263-284.
- Rocha, M.J. et al. (2014). Spatial and seasonal distribution of 17 endocrine disruptor compounds in an urban estuary (Mondego River, Portugal): evaluation of the estrogenic load of the area. *Environmental monitoring and assessment*, 186(6), 3337-50.
- Rodil, R. et al. (2012). Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 86(10), 386-399.
- Ronco, S. et al., 2002. Overview of results from the WaterTox intercalibration and environmental testing phase II program: Part 1, statistical analysis of blind sample testing. *Environmental toxicology*, 17(3), 232-240.
- Rosal, R., Rodríguez, A. & Perdigón.-Melón, J. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44(2), 578-288.
- Sánchez, B. et al. (2001). Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea. (M. A. Blesa., Ed.) *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, 27-50.
- Santos, L. et al. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *The Science of the total environment*, 461-462, 302-316.
- Saqib, M. & Muneer, M. (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, 56(1), 37- 49.
- Schriks, M. et al. (2010). Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water research*, 44(2), 461-476.

Serpone N. et al. (1996). Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies. *Photochem Photobiol*, 94(2-3), 191-203.

Silva, L.J.G. et al. (2014). A one-year follow-up analysis of antidepressants in Portuguese wastewaters: occurrence and fate, seasonal influence, and risk assessment. *The Science of the total environment*, 490, 279-287.

Silva, S. (2012). *Técnicas de oxidação avançada no tratamento de água para consumo humano*. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Universidade do Minho. Braga.

Snyder, S.A. et al. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 157-165.

Stackelberg, P.E. et al. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *The Science of the Total Environment*, 329 (1-3), 99-113.

Stackelberg, P.E. et al. (2007). Efficiency of conventional drinking-water-treatment process in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 377, 265-263.

Straub, J. (2013). An Environmental Risk Assessment for Human-Use Trimethoprim in European Surface Waters. *Antibiotics*, 2(1), 115-162.

Suri, R.P. et al. (1993). Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental Research*, 65(5), 620-665.

Szczyrbowski, J. et al. (1999). "Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering. *Leybold Systems GmbH, Wilhelm-Rohn-Strasse*, 39(5), 877-883.

Teixeira, C.P. & Jardim, W.F. (2004). *Processos oxidativos avançados - conceitos teóricos*. UNICAMP, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, 83(1), 385-402.

Ternes, T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), 3245-3260.

Ternes, T.A. et al. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?. *Water Research*, 37, 1977-1982.

- Ternes, T., Giger, W. & Joss, A. (2006). Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management. *IWA Publishing*, London, 15-45.
- Thomaidis, N. et al. (2012). Emerging contaminants: a tutorial mini-review. *Global NEST Journal*, 14(1), 72-79.
- Tryk, D.A., Fujishima, A. & Honda, K. (2000). Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *achievements and future prospects*, 45, 2358-2363.
- UNESCO. (2003). *Water for people Water for life*. Obtido em 4 de março de 2015, de The United Nations World Water and Development Report: <http://www.eird.org/isdr-biblio/PDF/Water%20for%20People.pdf>
- União Europeia. (2010). DIRECTIVA 2010/84/UE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 15 de Dezembro de 2010 *que altera, no que diz respeito à farmacovigilância, a Directiva 2001/83/CE que estabelece um código comunitário relativo aos medicamentos para uso humano.*, 99-74.
- Vanderford, B. et al. (2014). Results of an interlaboratory comparison of analytical methods for contaminants of emerging concern in water. *Analytical chemistry*, 86(1), 674-682.
- Verlicchi, P. et al. (2010). Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *The Science of the total environment.*, 430, 109-118.
- Verlicchi, P. et al. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3-4), 416-428.
- Vidal, A. et al. (1999). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. *Catalysis Today*, 54(3), 280-283.
- Vieira, P., Rosa, M. J. & Alegre, H. (2007). *Estações de tratamento de água para consumo humano em Portugal*. Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Vinhas, T. et al. (2002). Monitorização de substâncias perigosas no meio aquático. *Actas 6º Congresso da Água, Centro de Congressos da Alfândega, Porto, 18-22*.

Vogelsang, C. et al. (2006). Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water research*, 40(19), 3559-3570.

Wang, J. et al. (1998). Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces. *Advanced materials*, 10(2), 135-138.

Wang, J. et al. (2006). Investigation on photocatalytic degradation of ethyl violet dyestuff using visible light in the presence of ordinary rutile TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent. *Water research*, 40(11), 2120-2143.

Wang, J. & Xu, L.J. (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251-325.

Wanke, C. (2012). *Tratamento superficial do polipropileno visando controle da molhabilidade. Tese de doutoramento em ciências dos materiais.* Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

Watkinson, a. J. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. *The Science of the total environment*, 407(8), 2693-2711.

Weigel, S., Berger, U. & Huhnerfuss, H. (2004). Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere*, 56(6).583-592.

WHO. (2011). Guidelines for drinking-water quality, fourth edition. Geneva, Switzerland.

Xu, Y. et al. (2011). Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. *Chemosphere*, 83(7), 963–969.

Yang, L., Yu, L.E. & Ray, M.B. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water research*, 42(13), 3450-3480.

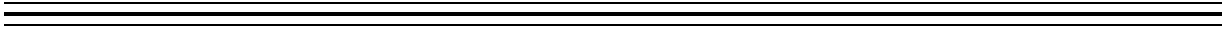
Yoon, Y. et al. (2010). Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *The Science of the total environment*, 408(3), 636-643.

Zhang, Y., Geiben, S. & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 78, 1152-1160.

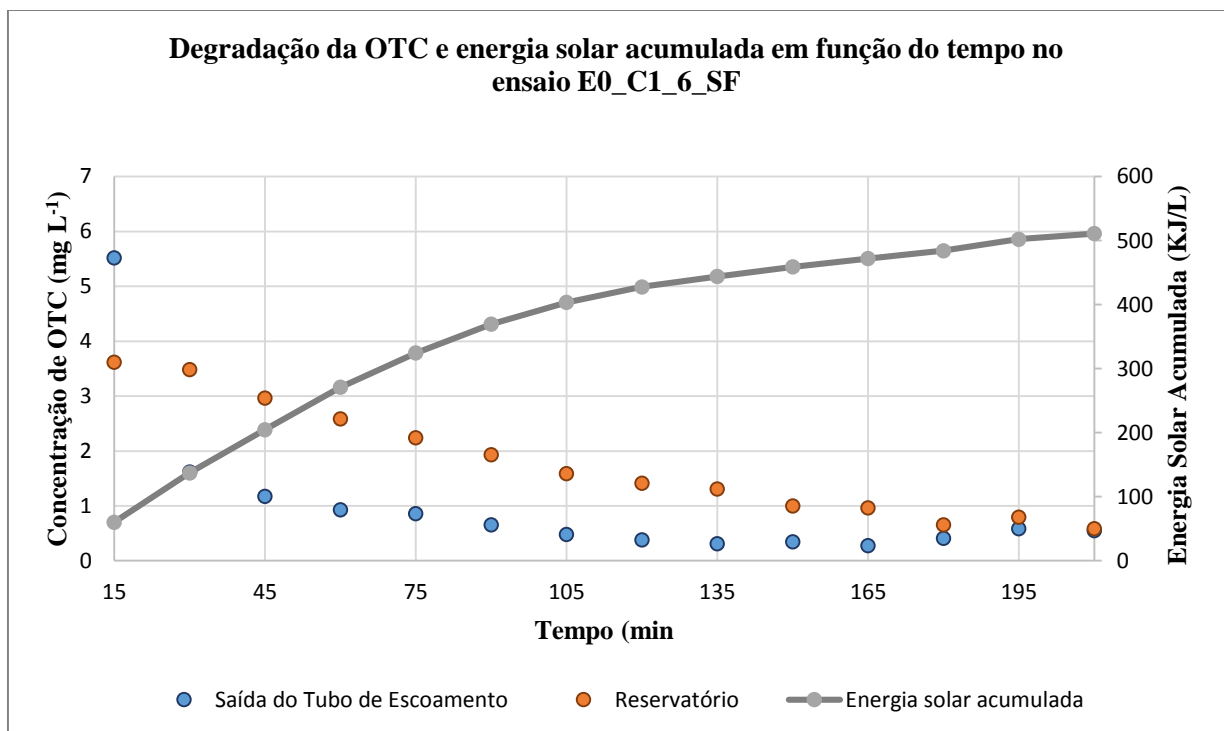
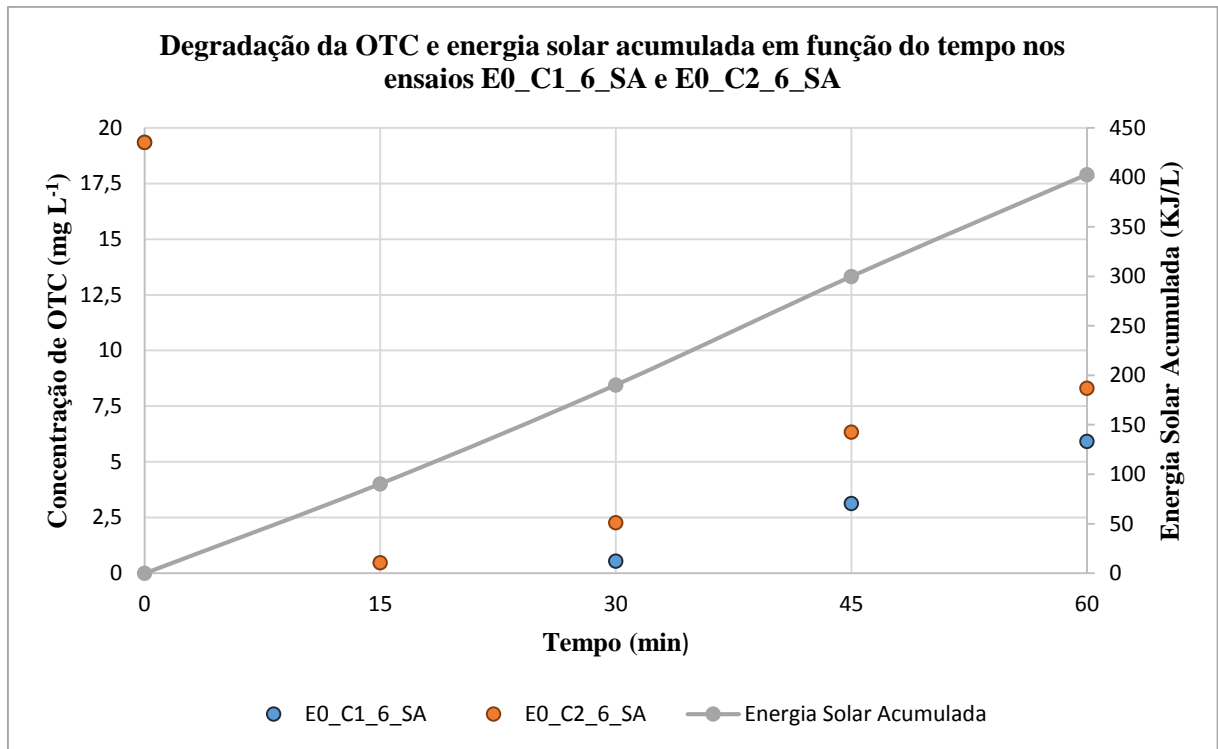
Ziulli, R. & Jardim, W. (1998). Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Quimica Nova*, 21(3), 319-325.

Zulfakar, M. et al. (2011). Photocatalytic degradation of phenol in a fluidized bed reactor utilizing immobilized TiO₂ photocatalyst: Characterization and process studies. *Jornal of Applied Siences*, 11, 2320-2326.

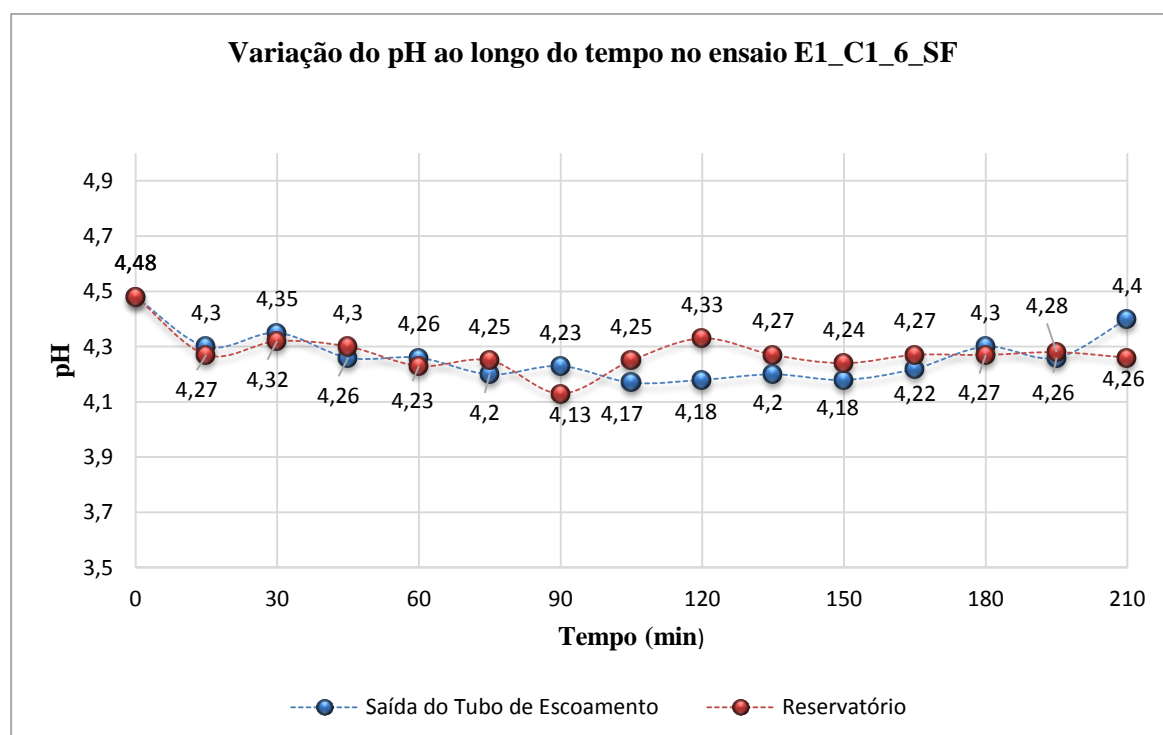
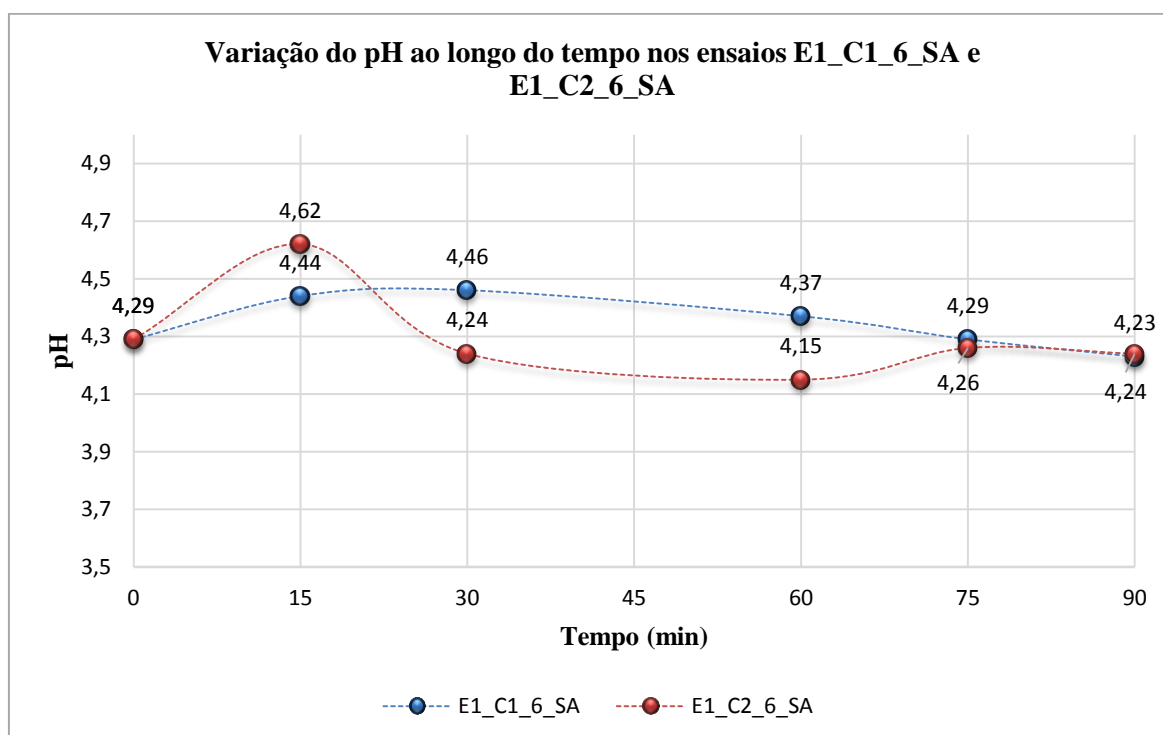
ANEXOS

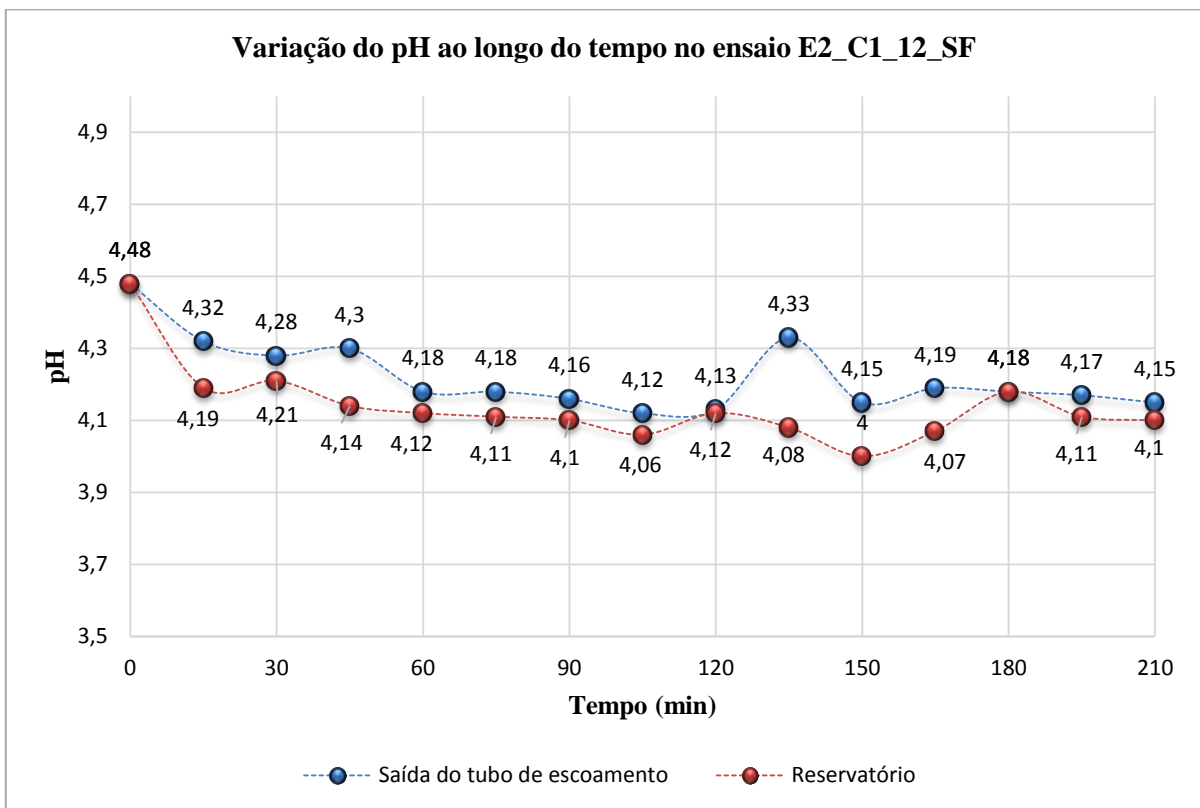
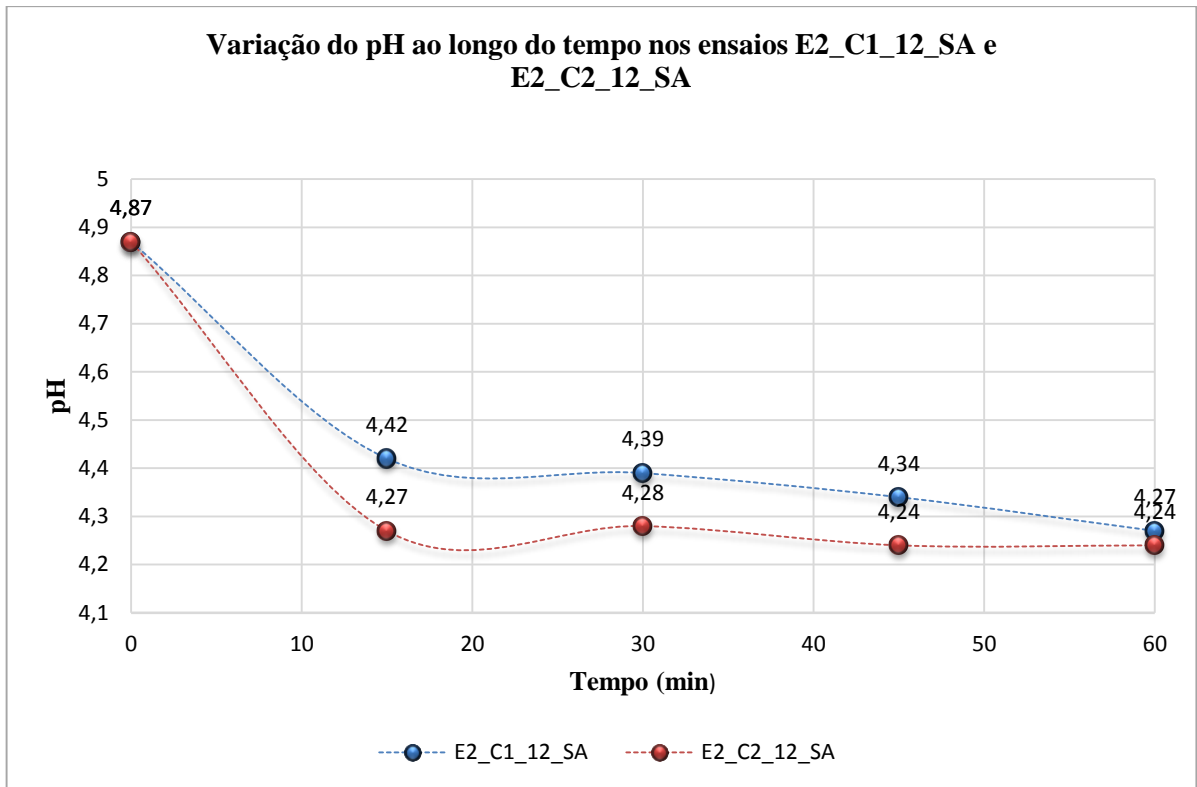


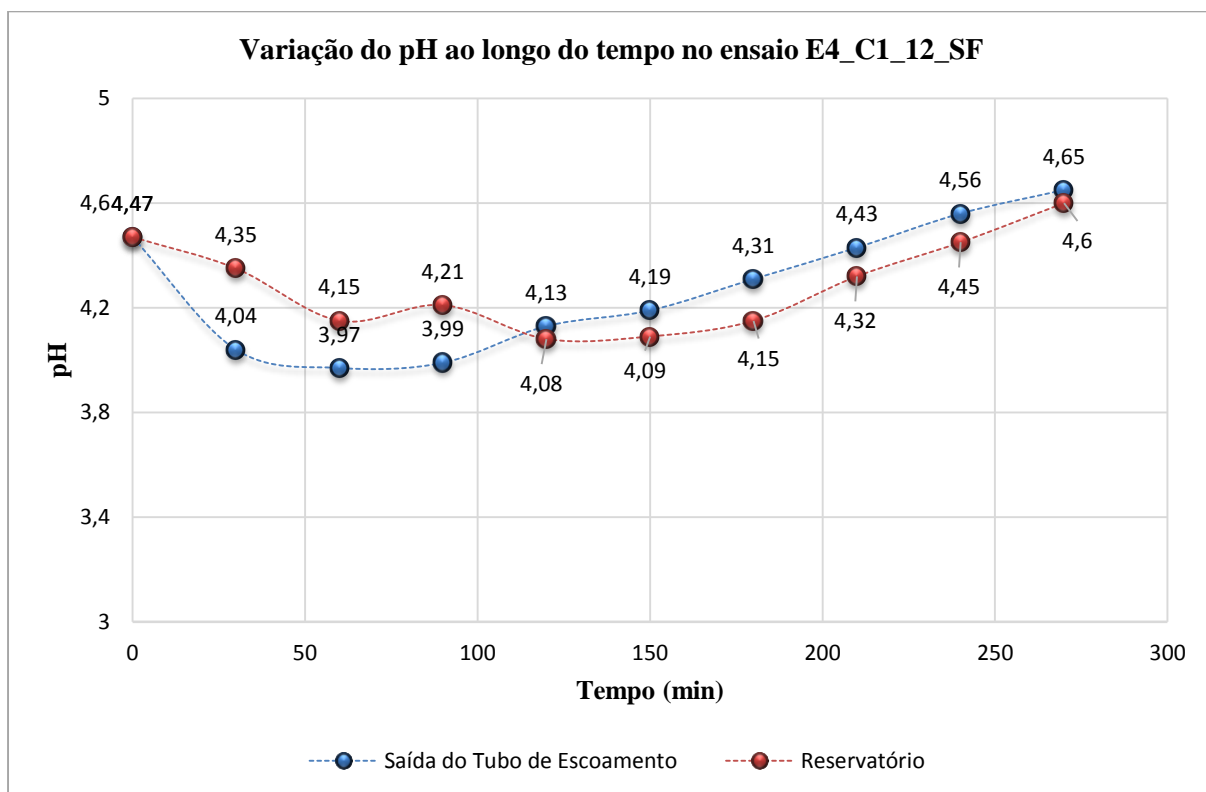
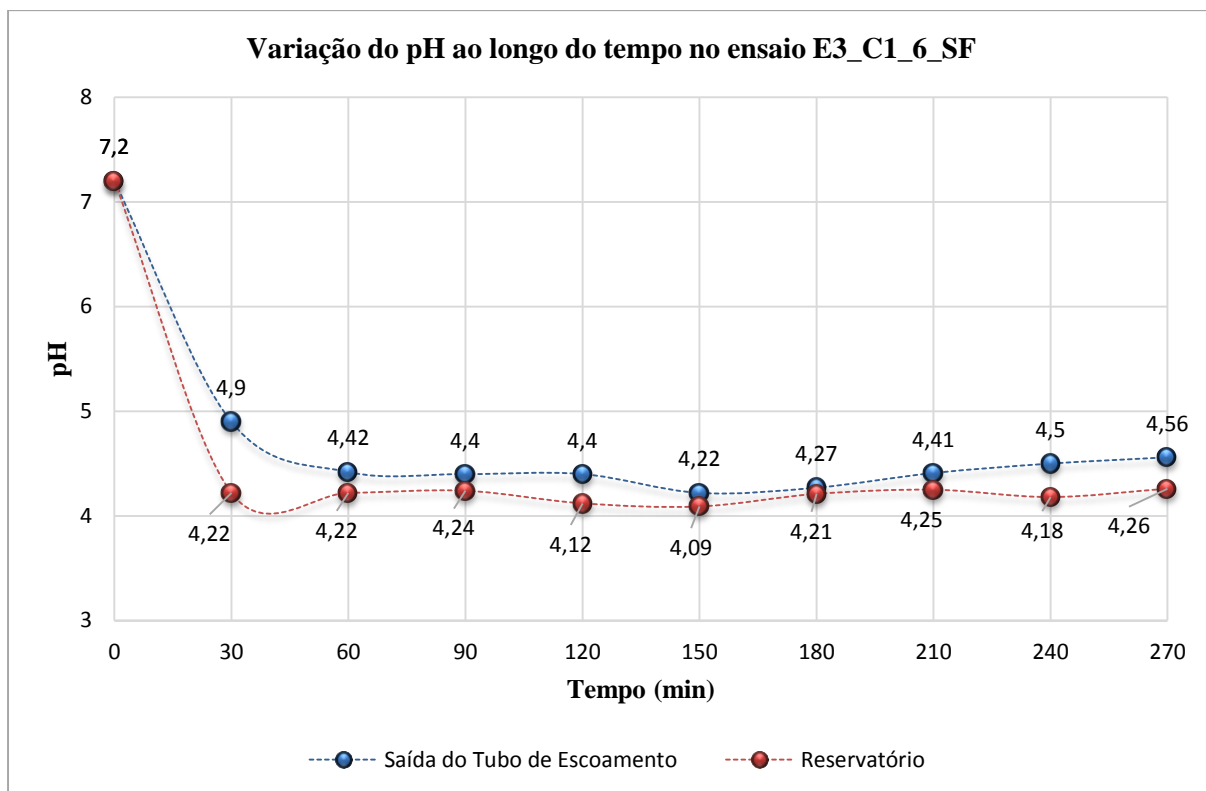
ANEXO I

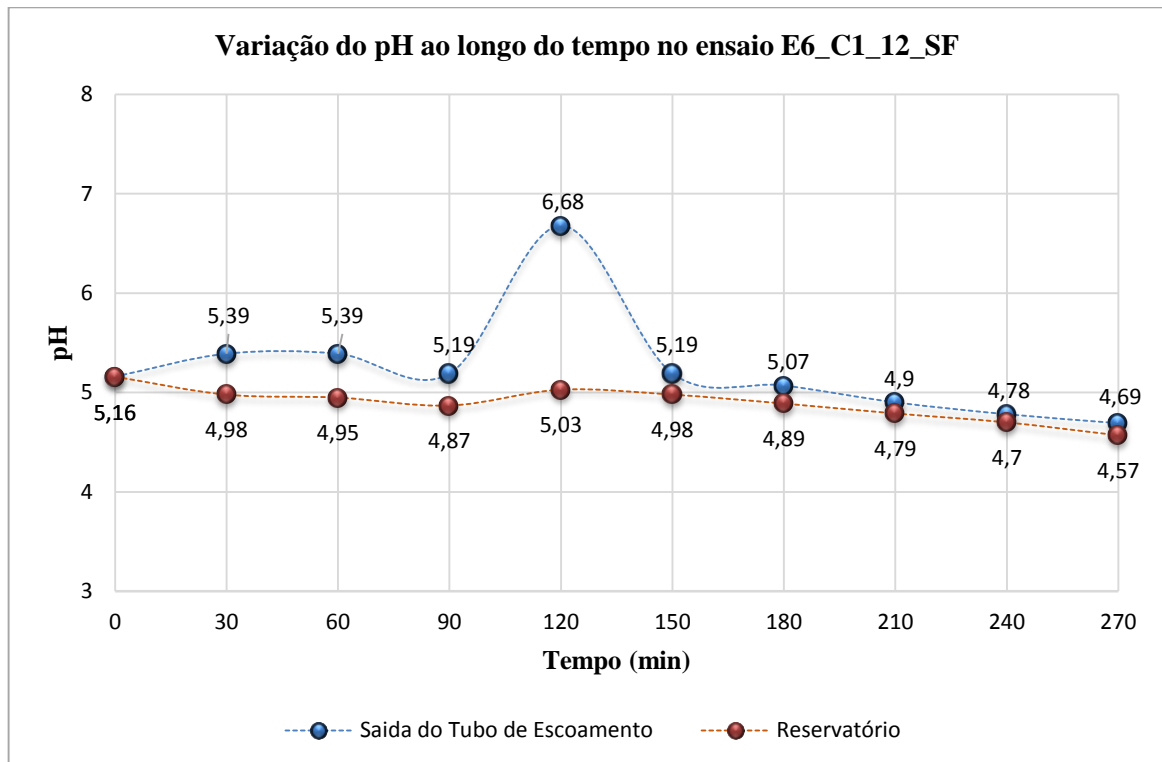
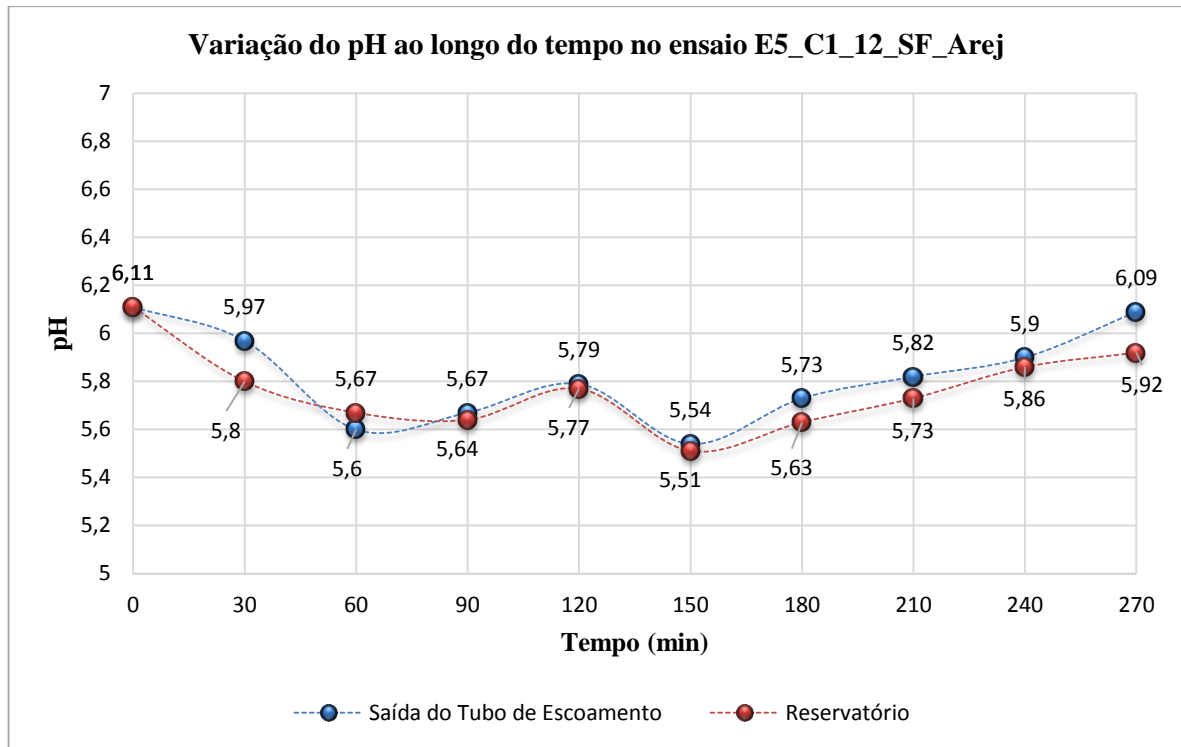


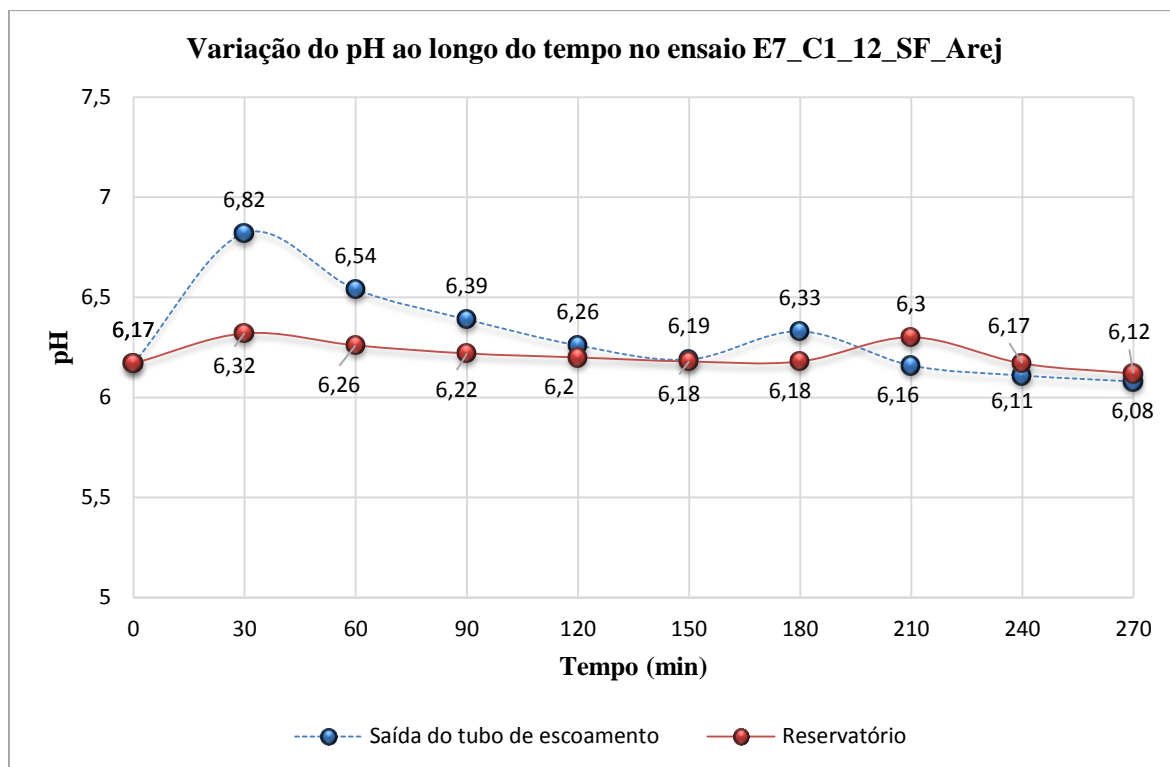
ANEXO II











ANEXO III

			Concentração Inicial				Concentração Final				Água Destilada
			D100	D75	D50	D25	D100	D75	D50	D25	A1
Comprimento da Radícula (cm)	Dia 1	Semente 1	0	0,1	0,2	0,2	0,05	0,1	0,2	0,15	0,3
		Semente 2	0,1	0,15	0,2	0,15	0,15	0,1	0,15	0,15	0,5
		Semente 3	0,1	0,15	0,15	0,1	0,15	0,15	0,15	0,12	0,7
		Semente 4	0,1	0,15	0,1	0,1	0,1	0,15	0,1	0,15	0,3
		Semente 5	0,1	0,15	0,15	0,1	0,15	1	0,1	0,15	0,8
	Dia 2	Semente 1	0,15	0,7	0,9	0,95	0,45	0,9	0,95	0,85	0,7
		Semente 2	0,72	0,85	0,9	0,85	0,9	0,9	0,9	0,9	0,6
		Semente 3	0,8	0,9	0,85	0,9	1	1	1	0,85	0,7
		Semente 4	0,75	0,85	0,75	0,9	0,55	0,9	1	1	1,2
		Semente 5	0,75	0,85	0,9	0,85	0,9	0,8	0,8	1	1,4
	Dia 3	Semente 1	0,75	1,5	2,8	2,8	1,5	2,5	2,9	2,8	2,5
		Semente 2	2,5	2,5	2,8	2	2,2	2,8	2,85	2,85	2,9
		Semente 3	2,1	2,6	2,5	2,9	2,7	2,7	2,5	2,7	2,6
		Semente 4	2	2,6	1,6	2,7	1,8	2,7	3	2,9	2,5
		Semente 5	1,4	2,8	2,9	2,7	1,9	2	1,9	2,9	2,4
		Média	0,82	1,12	1,18	1,21	0,97	1,14	1,23	1,30	1,34
		% Inibição	39	16	12	9	28	15	8	3	