



Daniela Santos Gomes

Remoção de contaminantes emergentes da água integrando processos baseados em Ozono e Nanofiltração

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Dr. Licínio Ferreira e Dr. Rui Martins e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Março, 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Daniela Santos Gomes

Remoção de contaminantes emergentes da água integrando processos baseados em Ozono e Nanofiltração

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Dr. Licínio Ferreira e Dr. Rui Martins e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Dr. Licínio Ferreira

Dr. Rui Martins

Instituições:

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Group on Environment, Reaction, Separation and Thermodynamics (GERST)

Rua Sílvio Lima, Polo II

3030-790 Coimbra, Portugal

Coimbra

Março, 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

"Ninguém é tão grande que não possa aprender, nem tão pequeno que não possa ensinar."

"Quanto mais aumenta o nosso conhecimento, mais evidente fica a nossa ignorância".

John F. Kennedy

Agradecimentos

A todos os que tornaram possível a realização deste trabalho o meu muito obrigada.

Ao Prof. Dr. Licínio Ferreira, meu orientador, pela disponibilidade que sempre demonstrou para esclarecer todas as minhas dúvidas e por todo apoio que me deu durante a realização deste projeto.

Ao Dr. Rui Martins, meu co-orientador, pela sua dedicação, disponibilidade, paciência, simpatia e profissionalismo que tanto o caracterizam; pela motivação e incentivo que me transmitiu, no sentido de ir mais além neste trabalho; pela orientação no laboratório e pelas explicações contínuas que me deu e que me permitiram crescer enquanto engenheira e pessoa; em suma, por ter sido a minha maior ajuda na realização deste trabalho.

A todos os elementos do GERST, em especial aos meus colegas de laboratório, Paula Melero, Susana Santos, Andreia Santos, Joana Lopes, Mariana Pires, Miryam Monteiro, Pedro Martins, Daniela Lopes, Ana Sofia Fajardo, Michael Almeida e Patricia Reis, pelo companheirismo, pela entreatajuda, pelos almoços e jantares e por todas as alegrias que partilhámos dentro e fora dos laboratórios.

À minha “madrinha”, Mafalda Cardoso, por me ter sugerido trabalhar neste projeto tão interessante e por me o ter deixado como “herança”; pela ajuda que me deu no laboratório; pela amizade e carinho que sempre demonstrou para comigo.

Aos meus amigos. Àqueles que atravessaram esta etapa na mesma altura que eu, Dina Batista, Raquel Marques, Tânia Morgado, Diana Travassos, Pedro Santos e João Vareda, demonstrando o que significa companheirismo, às vezes apenas só com um sorriso ou uma palavra amiga. Aos meus grandes amigos de faculdade, Salete Fernandes, Ana Licas, Tiago Ferreira, Inês Lopes e Sara Jacinto, por partilharem comigo os melhores e mais importantes momentos da vida académica Coimbrã e por estarem sempre lá quando mais precisava deles.

A toda a minha família, pelo esforço que fizeram, pelo apoio, pelo amor incondicional e pela paciência que tiveram para comigo nas fases mais complicadas. Ao Hugo Santos, a pessoa mais importante da minha vida e a minha maior fonte de força e inspiração.

Àqueles que não mencionei, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos e a cada um em especial o meu mais sincero OBRIGADA!

Resumo

Nos últimos anos, tem existido uma grande preocupação acerca da presença de contaminantes emergentes no meio ambiente. Entre esses compostos, os fármacos têm recebido especial atenção devido ao seu potencial impacto na saúde humana e no ambiente mesmo em níveis vestigiais. Este tipo de compostos são tóxicos e bio-refratários e a sua imprópria deposição nos esgotos devido a atividades domésticas e industriais diminui a eficiência dos processos convencionais de tratamento biológico. Este facto tem contribuído para a sua ocorrência no meio aquático atingindo também as águas de consumo humano.

Uma melhoria global da qualidade da água é imperativa por forma a diminuir a exposição de organismos vivos a estes contaminantes. Neste contexto, tecnologias como Nanofiltração e Ozonólise, aparentam ser métodos atrativos para a remoção destas moléculas, como alternativa aos processos biológicos. No entanto, não existem muitos estudos usando estes processos para tratar misturas de diversos contaminantes. Face a isto, o objetivo deste trabalho é estudar a eficiência destes dois processos de forma separada e integrada no tratamento da mistura de dois fármacos: Sulfamethoxazol (SMX) e Diclofenac (DCF).

Dois tipos de efluente foram usados neste trabalho: efluente sintético preparado com água destilada e efluente real usando água secundária de uma estação de tratamento de águas residuais municipal (ETAR). Os ensaios de Nanofiltração em descontínuo foram realizados num equipamento de filtração de membrana de folha plana, à escala laboratorial, com escoamento tangencial e em recirculação total. A membrana usada foi a Trisep TS-80, produzida em poliamida e com um *cut-off* entre 100 e 200 Da. As reações de ozonólise decorreram num reator de 0,5 L, agitado magneticamente (300 rpm) e em operação semi-descontínua. Relativamente à integração, a sequência usada foi Nanofiltração seguida de Ozonólise. Para avaliar a eficiência de cada um dos processos foram realizadas análises de HPLC e CQO.

Nas experiências de Nanofiltração foram obtidas retenções superiores dos poluentes para valores de pH elevados devido ao mecanismo de repulsão electrostática. Relativamente ao diferencial de pressão, na gama estudada (5-18 bar), esta variável apresentou um efeito reduzido. Sendo assim, as condições ótimas estabelecidas para este processo foram $\Delta P=10$ bar e pH 6,87, as quais levaram a uma remoção praticamente total de CQO e uma rejeição global dos poluentes de 96%.

No processo de ozonólise verificou-se que a adição de H_2O_2 ao reator e o aumento da sua concentração, bem como da concentração de O_3 levaram a maiores velocidades de degradação de CQO, ou seja permitiram uma mineralização mais rápida dos poluentes. No entanto, doses muito elevadas de H_2O_2 (10 mM) e de O_3 (30 e 45 g Nm^{-3}) provocaram a diminuição da eficiência do processo devido ao efeito *scavenger* e a um menor aproveitamento do O_3 , respectivamente.

A utilização de catalisador Mn-Ce-O não apresentou um efeito significativo na degradação da carga orgânica do efluente, isto foi explicado pelo facto de o efluente se encontrar a pH 7 o que promoveu a repulsão eletrostática entre a superfície do catalisador e os poluentes inibindo assim a adsorção que constitui um passo fundamental para as reacções de superfície. Face a isto, as condições ótimas estabelecidas para este processo foram: uma concentração inicial de H₂O₂ de 5 mM, uma concentração de ozono à entrada do reator (C_{O₃,in}) de 20 g Nm⁻³ e a não utilização de catalisador. Nessa situação conseguiu-se uma redução de CQO de 91 % e uma degradação total dos poluentes iniciais após 45 minutos de reacção (dose de ozono absorvida de 107 g m⁻³). A utilização de efluente real, isto é a presença de matéria orgânica natural teve uma influência negativa na eficiência devido à presença de uma grande quantidade de compostos orgânicos refratários.

Na perspectiva de integração estudada, a Nanofiltração permitiu obter um permeado com um elevado grau de depuração tendo-se atingido os limites paramétricos da água de consumo humano, para os vários parâmetros analisados. Por sua vez, o retido após 120 minutos de tratamento por Ozonólise estava em conformidade com a legislação para ser descarregado nos recursos hídricos.

Este estudo permitiu concluir que a Nanofiltração e a Ozonólise são tecnologias promissoras na remoção de misturas de fármacos de água e provaram ser métodos efetivos na redução de CQO e toxicidade destes efluentes contaminados.

Palavras – chave: Contaminantes emergentes; Fármacos; Sulfamethoxazol; Diclofenac; Nanofiltração; Ozonólise.

Abstract

In recent years, the concern regarding the presence of emerging contaminants in the environment has grown. Among these compounds, pharmaceutical drugs have received special attention due to their potential impact on human health and on environment even at trace levels. These types of compounds are toxic and bio-refractory. Their improper disposal into sewage due to domestic and industrial activities decreases the efficiency of conventional biological treatment processes. This fact has contributed to their occurrence in the aquatic environment reaching waters for human consumption.

An overall improvement of the quality of water is imperative in order to reduce the exposure of living organisms to these contaminants. In this context, technologies such as Nanofiltration and Ozonation seem to be attractive methods for the removal of these molecules, as an alternative to biological processes. However, there are not many studies using these processes to treat mixtures of several contaminants. In this context, the aim of this work is to analyze the effectiveness of these two procedures separately and integrated into the treatment of a mixture of two common drugs: Sulfamethoxazol (SMX) e Diclofenac (DCF).

Two types of effluent were used in this work: synthetic effluent prepared with distilled water and real effluent using secondary water from a wastewater treatment plant (WWTP). The Nanofiltration batch trials were performed in flat-sheet laboratory-scale cross-flow and full recirculation membrane filtration equipment. The membrane used was Trisep TS-80, manufactured in polyamide and with a cut-off between 100 and 200 Da. Ozonation reactions were carried out in a 0.5 L magnetically stirred (300 rpm) reactor and in semi-batch operation. Regarding the integration process, the sequence Nanofiltration followed by Ozonation was used. In order to assess the efficiency of each process, HPLC and Chemical Oxygen Demand (COD) analysis were performed.

In Nanofiltration experiments were obtained higher retentions of pollutants for high pH values due to the mechanism of electrostatic repulsion. Concerning the differential pressure, in the range studied (5-18 bar), this variable demonstrated a reduced effect. Thus, the optimum conditions established for this process were $\Delta P=10$ bar and pH 6.87, which led to an almost total removal of COD and a global pollutant rejection of 96%.

In the Ozonation process was found that the addition of H_2O_2 and the increase of O_3 concentration improved COD degradation speed. This means a faster mineralization of pollutants. However, very high doses of H_2O_2 (10 mM) and O_3 (30 e 45 g Nm^{-3}) led to the decrease of the efficiency of the process owing to the scavenger effect and lower use of O_3 , respectively.

The application of Mn-Ce-O solid catalyst showed no significant effect on degradation of the organic load of wastewater, this was explained by the fact that the effluent was at pH 7 which promoted the electrostatic repulsion between the surface of the catalyst and pollutants inhibiting the adsorption step. In this frame, the optimum conditions established for this process

were: an initial concentration of H_2O_2 to 5 mM, the ozone concentration at the reactor inlet ($\text{C}_{\text{O}_3,\text{in}}$) of 20 g Nm^{-3} and not using catalyst. In this situation a degradation of COD of 91 % and a total degradation of initial pollutants after 45 minutes of reaction was achieved. At those conditions a Transferred Ozone Dose of 107 g m^{-3} was attained. The use of real effluent had a negative influence on process's efficiency due to the presence of a large amount of refractory organic compounds.

In the integration method studied, the Nanofiltration allowed to obtain a permeated with a high degree of depuration within the parametric limits for human drinking water. In its turn, the retained after 120 minutes of treatment by Ozonation was in accordance with the legislation to be discharged in the water resources.

This study led to the conclusion that Nanofiltration and Ozonation are promising technologies on the degradation of pharmaceutical mixtures in water and demonstrated to be effective methods in COD and toxicity removal from these contaminated effluents.

Key-words: Emerging Contaminants; Pharmaceuticals; Sulfamethoxazole; Diclofenac; Nanofiltration; Ozonation.

Índice

Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação e Objetivos	1
1.2. Estrutura da tese	2
2. Fundamentos Teóricos	3
2.1. Contaminantes Emergentes.....	3
2.1.1. Origem e Ocorrências	3
2.1.2. Propriedades físico-químicas dos fármacos	6
2.1.3. Legislação Aplicável	8
2.2. Processos de tratamento utilizados na remoção dos poluentes.....	10
2.2.1. Processos de Membranas	11
2.2.2. Processos de Oxidação Avançados (POA).....	15
3. Estado de Arte	19
4. Materiais e Métodos	29
4.1. Reagentes e Materiais	29
4.1.1. Reagentes químicos	29
4.1.2. Membrana de nanofiltração	30
4.1.3. Catalisador – Mn-Ce-O	31
4.2. Procedimentos experimentais	32
4.2.1. Nanofiltração	32
4.2.2. Ozonólise	36
4.2.3. Integração Nanofiltração e Ozonólise	40
4.3. Técnicas Analíticas	41
5. Apresentação e Discussão dos Resultados	48
5.1. Caraterização dos efluentes usados.....	49
5.2. Nanofiltração	51
5.2.1. Caraterização da membrana.....	51
5.2.2. Nanofiltração de soluções contendo os fármacos.....	55
5.3. Ozonólise	66
5.3.1. Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogénio	67
5.3.2. Efeito da concentração inicial de ozono	71
5.3.3. Efeito da presença do catalisador Mn-Ce-O.....	74
5.3.4. Efeito da matriz aquosa	78
5.3.5. Identificação de produtos intermediários	82
5.4. Integração Nanofiltração e Ozonólise.....	87
6. Conclusões e Perspetivas para trabalhos futuros.....	94

6.1. Conclusões.....	95
6.2. Perspetivas para trabalhos futuros	96
7. Referências	99
Apêndices.....	105

Índice de Figuras

Figura 1 - Fluxograma representativo das vias de chegada dos fármacos às águas de consumo (adaptado de Santos et al. (2010)).	4
Figura 2 - Classes de fármacos detetados no ambiente, expresso em percentagem relativa. Dados recolhidos de 134 artigos publicados entre 1997 e 2009 (adaptado de Santos et al. (2010)).	5
Figura 3 - Especificação do SMX em função do pH da solução (adaptado de Simon et al. (2011)).	8
Figura 4 - Representação do potencial Zeta da membrana TS-80 em função do pH da solução (adaptado de Verliefde et al. (2008)).	31
Figura 5 - Representação esquemática da unidade de Nanofiltração: 1 – Reservatório de alimentação; 2- válvula de controlo bypass; 3 – bomba de alimentação; 4 – manómetro; 5- célula com a membrana; 6 - Rotâmetro (adaptado de Gomes et al., 2010).	33
Figura 6 - Instalação laboratorial do processo de Nanofiltração.	33
Figura 7 - Instalação laboratorial do processo de Ozonólise.	37
Figura 8 - Relação entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão aplicada para água pura.	52
Figura 9 - Retenção real obtida experimentalmente e o respetivo ajuste do modelo matemático, em função do fluxo de permeado.	54
Figura 10 - Efeito do diferencial de pressão aplicado na retenção de CQO para pH 2,70, 5,56 e 9,93.	56
Figura 11 - Efeito do diferencial de pressão aplicado na retenção parcial e global dos poluentes a (a) pH 2,70, (b) pH 5,56 e (c) pH 9,93.	57
Figura 12 - Retenção de (a) CQO e (b) HPLC (adaptado de Cardoso (2014)), para a mistura dos poluentes, em função do pH da alimentação.	58
Figura 13 - Efeito da pressão e do pH no fluxo de permeado para a mistura dos fármacos.	59
Figura 14 - Efeito do pH da alimentação da retenção de CQO para o SMX, a ΔP de 5, 10 e 18 bar.	60
Figura 15 - Efeito no pH na retenção de (a) CQO e (b) HPLC para o DCF, a ΔP de 5, 10 e 18 bar.	61
Figura 16 - Efeito da pressão e do pH no fluxo de permeado par o (a) SMX e (b) DCF.	62
Figura 17 – Efeito do rácio na retenção dos poluentes, medida por (a) CQO e HPLC (b) $\Delta P = 5$ bar, (c) $\Delta P = 10$ bar e (d) $\Delta P = 18$ bar (pH 7).	64
Figura 18 - Efeito da pressão e do rácio entre concentrações dos poluentes (SMX:DCF) no fluxo de permeado.	65
Figura 19 – Evolução da redução de CQO (a) ao longo do tempo e (b) em função da dose de ozono absorvida para ozonólise simples e O_3/H_2O_2 usando diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (pH 7 (tamponizado); $C_{O_3,in} = 10 \text{ g Nm}^{-3}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).	67

Figura 20 – Dose de ozono absorvida em função da dose de ozono injetada para ozonólise simples e O ₃ /H ₂ O ₂ usando diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ (pH7 (tamponizado); C _{O₃,in} = 10 g Nm ⁻³ ; caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹).	69
Figura 21 - Concentração de peróxido de hidrogénio ao longo do tempo para o processo O ₃ /H ₂ O ₂ usando diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogénio (pH 7 (tamponizado); C _{O₃,in} = 10 g Nm ⁻³ ; caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹).	70
Figura 22 - Redução de CQO (a) ao longo do tempo e em função da (b) dose de ozono absorvida e (c) dose de ozono injetada para o processo O ₃ /H ₂ O ₂ usando diferentes concentrações de ozono à entrada (pH7 (tamponizado); [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹)	72
Figura 23 – Concentração de peróxido de hidrogénio ao longo do tempo para o processo O ₃ /H ₂ O ₂ usando diferentes concentrações de ozono à entrada (pH7 (tamponizado); [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹).	74
Figura 24 – Evolução da redução de CQO ao longo do tempo (a) para as várias combinações realizadas, (b) efeito da presença de Mn-Ce-O na ozonólise e (c) efeito da presença de Mn-Ce-O no processo O ₃ /H ₂ O ₂ (pH 7 (tamponizado); [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; C _{O₃,in} = 20 g Nm ⁻³ ;caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹ ; [Mn-Ce-O]=1 g L ⁻¹).	75
Figura 25 – Redução de CQO (a) ao longo do tempo e (b) em função da dose de ozono absorvida e (c) dose de ozono absorvida em função da dose de ozono injetada para O ₃ /H ₂ O ₂ de efluente simulado (pH 7 (tamponizado)) e efluente real (pH natural (~7,58)); (C _{O₃,in} = 20 g Nm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; caudal de gás= 0,2 L min ⁻¹).	79
Figura 26 - Degradação do SMX em função da dose de ozono absorvida para O ₃ /H ₂ O ₂ de efluente simulado (pH 7 (tamponizado)) e efluente real (pH natural (~7,58)); (C _{O₃,in} = 20 g Nm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; caudal de gás= 0,2 L min ⁻¹).	80
Figura 27 – Evolução da concentração de peróxido de hidrogénio no meio reacional ao longo do tempo para O ₃ /H ₂ O ₂ do efluente simulado (pH 7 (tamponizado)) e do efluente real (pH natural (~7,58)) (C _{O₃,in} = 20 g Nm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; caudal de gás= 0,2 L min ⁻¹).	81
Figura 28 - Resultados dos testes de Lumistox para a inibição causada nas Vibrio fischeri quando expostas por 15 e 30 minutos a amostras recolhidas durante o processo O ₃ /H ₂ O ₂ de (a) efluente simulado e (b) efluente real.	82
Figura 29 – Área dos picos HPLC para os principais intermediários formados ao longo da reação de ozonólise de efluente simulado e efluente real.	84
Figura 30 – Evolução da concentração dos iões cloreto, sulfato e nitrato ao longo do tempo para (a) ozonólise simples, (b) O ₃ /H ₂ O ₂ de efluente simulado (pH natural não tamponizado; C _{O₃,in} =10 g Nm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ =5 mM; caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹) e (c) O ₃ /H ₂ O ₂ de efluente real (pH natural tamponizado; C _{O₃,in} =20 g Nm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ =5 mM; caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹). ..	85
Figura 31 – Comparação da evolução da redução de CQO (a) ao longo do tempo e (b) em função da dose de ozono absorvida entre O ₃ /H ₂ O ₂ do efluente real inicial e O ₃ /H ₂ O ₂ do retido proveniente da nanofiltração (C _{O₃,in} = 20 g Nm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; caudal de gás= 0,2 L min ⁻¹).	88

Figura 32 - Evolução da concentração de peróxido de hidrogénio no meio reacional ao longo do tempo para a O ₃ /H ₂ O ₂ do retido proveniente da nanofiltração e para o efluente real (C _{O₃,in} = 20 g Nm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹).....	89
Figura 33 – Evolução da cor do meio reacional ao longo do tempo para o processo O ₃ /H ₂ O ₂ do retido proveniente da nanofiltração (C _{O₃,in} = 20 g Nm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM; caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹).	90
Figura 34 - Resultados dos testes de Lumistox para a inibição causada nas <i>Vibrio fischeri</i> quando expostas por 15 e 30 minutos a amostras recolhidas durante o processo O ₃ /H ₂ O ₂ do retido proveniente do processo de nanofiltração.	90
Figura 35 - Esquema da integração dos dois processos, usada na realização deste trabalho. ..	93

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Dados de Ecotoxicidade para os fármacos SMX e DCF, determinados por diferentes métodos. (retirado de Cleuvers (2003); Kim et al. (2007); Isidori et al. (2005)).	6
Tabela 2 - Principais propriedades físico-químicas do SMX e do DCF (retiradas de Wu et al. (2010); Vergili (2013)).	7
Tabela 3 – Potencial Eletroquímico de oxidação para alguns dos agentes de oxidação mais comuns (Karat, 2013).	16
Tabela 4 - Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Separação por Membrana no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF.	20
Tabela 5 - Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Oxidação Avançada no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF.	22
Tabela 6 - Principais propriedades e características dos fármacos selecionados.	29
Tabela 7 - Lista dos principais reagentes químicos utilizados.	30
Tabela 8 - Principais características da membrana TriSep TS80.	30
Tabela 9 - Caracterização do catalisador Mn-Ce-O pelas técnicas de BET e Porosimetria de Mercúrio. (Retirado de Martins and Quinta-Ferreira (2011b)).	32
Tabela 10 - Experiências realizadas para caracterizar a membrana.	34
Tabela 11 - Ensaios realizados para avaliar o efeito do pH da alimentação na retenção dos fármacos.	34
Tabela 12 - Ensaios realizados para avaliar o efeito do rácio entre poluentes.	35
Tabela 13 - Ensaios de Ozonólise realizados com diferentes objetivos.	38
Tabela 14 – Caracterização dos diversos efluentes usados.	50
Tabela 15 - Coeficientes de transferência de massa e de difusividade da xilose e do NaCl(Cardoso, 2014; Gomes et al., 2010).	53
Tabela 16 - Valores reportados na literatura relativos a raio dos poros para diferentes membranas de nanofiltração.	54
Tabela 17 - Avaliação do fouling da membrana ao longo dos vários ensaios.	66
Tabela 18 - Concentração inicial e final de H ₂ O ₂ nas reações de ozonólise catalítica.	76
Tabela 19 - Análise elementar ao carbono de amostras do catalisador Mn-Ce-O usado nas reações de ozonólise (com e sem peróxido) em comparação com o catalisador fresco e cálculo da percentagem de TOC adsorvido em cada situação.	77
Tabela 20 - Concentração de Mn nas amostras tratadas ao longo do tempo para as diversas reações em que se utilizou o catalisador Mn-Ce-O (com e sem peróxido).	78
Tabela 21 – Cromatogramas obtidos para os ensaios de O ₃ /H ₂ O ₂ de efluente simulado e efluente real ($\lambda=270$ nm).	83
Tabela 22 – Produtos propostos como intermediários da degradação do SMX por ozonólise e respetivos tempos de retenção resultantes da sua injeção em HPLC (Gonçalves et al., 2012).	86

Tabela 23 – Caraterização do efluente real inicial, permeado e retido provenientes da nanofiltração durante o processo de integração.	87
Tabela 24 – Caraterização do permeado e do retido após 120 minutos de ozonólise, para os ensaios realizados no âmbito da integração dos dois processos.	92

Lista de Abreviaturas e símbolos

Abreviaturas

AF – Ácido fumárico (CAS: 110-17-8)	HPLC – High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia líquida de Alta Resolução)
AH – Ácido Húmico (CAS: 1415-93-6)	IBU – Ibuprofeno (CAS: 79261-49-7)
AINE – Anti-Inflamatório Não-Esteróide	KHP – Hidrogênio ftalato de Potássio (CAS: 88-99-3)
AT – Ácido Tánico (CAS:69-72-7)	LC-ESI-QTOF-MS – Liquid Chromatographer-electrospray ionisation-quadrupole-time-of-flight mass Spectrometer
BET – Brunauer-Emmett-Teller	MF- Microfiltração
CBZ – Carbamazepina (CAS:298-46-4)	MOPAC – Combinação de adsorção e ozonólise catalítica com Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ adsorvido em carvão ativado
CBO ₅ – Carência Bioquímica de Oxigênio ao fim de 5 dias	MWCNTs – Multi-walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono multi-estruturados)
CCL3 – Contaminant Candidate List 3 (Lista 3 de Candidatos a Contaminantes)	MWCO – Molecular Weight Cut-Off
CI – Carbono Inorgânico	NF – Nanofiltração
COT – Carbono Orgânico Total	OI – Osmose Inversa
CQO – Carência Química de Oxigênio	OZ – Ozonólise
CT – Carbono Total	PAC – Combinação de adsorção e ozonólise catalítica com carvão ativado
DCF – Diclofenac (CAS:15307-86-5)	PEO – Potencial Eletroquímico de Oxidação
DOA – Dose de Ozono Absorvida	PHE – fenol (CAS: 108-95-2)
DOI – Dose de Ozono Injetada	POA- Processos de Oxidação Avançados
EPA – Environmental Protection Agency (Agência de Proteção do Ambiente)	REACH – Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos)
ETA – Estação de Tratamento de Águas	rpm – rotações por minuto
ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais	RRG – percentagem relativa do comprimento das raízes
ETOL - 17 α -ethynylstradiol	
EUA – Estados Unidos da América	
FDA – Food and Drug Administration (Administração da Alimentação e dos Medicamentos)	
FI – Fouling Index (Índice de Fouling)	
FQ – Fluoroquinolonas	
GC – MS – Gaseous Chromatography – Mass Spectroscopy (Cromatografia Gasosa – Espectroscopia de Massa)	
GI – Germination Index (Índice de Germinação)	

RSG - percentagem relativa de germinação de sementes
 SDF – Sólidos Dissolvidos Fixos
 SDT – Sólidos Dissolvidos Totais
 SDV – Sólidos Dissolvidos Voláteis
 SFT – Sólidos Fixos Totais
 SMX – Sulfamethoxazole (CAS:723-46-6)
 SSF – Sólidos Suspensos Fixos

SST – Sólidos Suspensos Totais
 SSV – Sólidos Suspensos Voláteis
 ST – Sólidos Totais
 SVT – Sólidos Voláteis Totais
 UF- Ultrafiltração
 UV – Ultravioleta
 VLE – Valores Limite de Emissão
 VMA – valor máximo admitido
 VMR - valor máximo recomendado

Nomenclatura

[] – concentração (mM ou mg L⁻¹)
 C – concentração do soluto (mg L⁻¹)
 ⟨C⟩ – concentração média no interior dos poros (mg L⁻¹)
 CO₃ – concentração de ozono (g Nm⁻³)
 D_{in} – diâmetro interno (cm)
 d_p – diâmetro do poro da membrana (m)
 D_∞ – coeficiente de difusão de Stokes-Einstein (m² s⁻¹)
 E₀ – potencial eletroquímico de oxidação (eV)
 H – altura (cm)
 J_v - fluxo volumétrico de permeado (m³.m⁻².s⁻¹)
 J_s - fluxo do soluto através da membrana (m³.m⁻².s⁻¹)
 K_c - factor de impedimento iónico pra a convecção (-)
 K_d - factor de impedimento iónico para a difusão (-)
 k_{DCF} – constante de velocidade da reação de Ozonólise do Diclofenac (M s⁻¹)
 K_f - coeficiente de transferência de massa (m s⁻¹)
 K_{ow} - coeficiente de partição octanol/água (-)

L – espessura da membrana (camada ativa) (m)
 log K_{ow} – logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (-)
 L_p - permeabilidade da membrana (m.s⁻¹.bar⁻¹)
 L_R – comprimento médio das raízes (cm)
 m – massa (mg ou g)
 M - massa molar do soluto (g mol⁻¹)
 n – número de moles dissociadas (mol)
 N_A - número de Avogadro (-)
 N_{SG} – média aritmética do número de sementes germinadas
 Pe – número de Peclet da membrana (-)
 pK_a – constante de dissociação ácida (-)
 R - constante universal dos gases (8.3145 J mol⁻¹ K⁻¹)
 R_f - resistência da camada de *fouling* (m⁻¹)
 R_m - resistência intrínseca da membrana (m⁻¹)
 R_o - rejeição observada (-)
 R_t – resistência total (m⁻¹)
 r_p - raio do poro da membrana (m)
 R_r - rejeição real
 r_s – raio do soluto (m)
 S_a - coeficiente “sieving”(-)

T – temperatura (°C ou K)

V – volume (L)

$\langle V \rangle$ - média radial da velocidade de fluxo num poro cilíndrico (m/s)

<L.d. – inferior ao limite de detecção

Símbolos gregos

ε - porosidade da membrana (-)

\emptyset - coeficiente de distribuição de tamanhos (-)

ΔC - variação de concentração do soluto (mol L⁻¹)

ΔP – diferença de pressão na membrana (bar ou Pa)

$\Delta\pi$ - variação de pressão osmótica (bar ou Pa)

λ – quociente entre o raio do soluto e o raio do poro (-)

μ - viscosidade da solução (bar.s ou Pa.s)

Subscritos

B – branco

f – no instante final

F – do lado da alimentação

i – soluto i

j – após lavagem j

in – à entrada do reator

T – em cada caixa de *petri*

z – posição axial

0 – no instante inicial

5 – após 5 dias

m – membrana

out – à saída do reator

P – do lado do permeado

p - poro

t – instante de tempo

1. Introdução

1.1. Motivação e Objetivos

O desenvolvimento revolucionário de recursos e tecnologias, associado ao aumento das atividades domésticas e industriais, tem levado, nas últimas décadas, a um uso extensivo de fármacos e produtos de cuidado pessoal. Adicionalmente, a deposição inapropriada por parte das indústrias, bem como a excreção de compostos não metabolizados pelo organismo humano são alguns dos factores que têm levado ao aumento da quantidade de contaminantes emergentes nos esgotos e conseqüentemente nas ETARs (Coelho et al., 2009; Hofmann et al., 2007). No entanto, a maioria destes compostos são tóxicos e bio-refratários, e por isso inapropriados para serem tratados por sistemas de tratamento convencionais baseados em processos biológicos, sendo removidos de forma ineficiente. Tal facto, tem contribuído para o aparecimento destas substâncias nos ecossistemas aquáticos em concentrações alarmantes, o que constitui um sério problema ambiental.

Uma das classes de contaminantes emergentes mais problemáticas são os compostos farmacêuticos, dado que apresentam um elevado risco de persistir e se acumularem nos ecossistemas, tendo sido recentemente detetados em águas de consumo humano, o que pode representar sérias conseqüências para a saúde pública. Dois dos compostos farmacêuticos mais prescritos em todo o mundo são o Sulfamethoxazol (SMX) e o Diclofenac (DCF), um antibiótico e um anti-inflamatório, respetivamente.

Por essa razão, a contaminação de águas com estes dois fármacos tem recebido especial atenção nos últimos anos e um grande número de trabalhos, no sentido de os identificar e tratar, tem sido publicado (Dantas et al., 2007). Assim, tem-se verificado um aumento na pesquisa de técnicas de tratamento avançadas com capacidade para os remover das águas, de forma eficiente. Os processos de Separação por Membranas (PSM) e os Processos de Oxidação Avançada (POA) são dois tipos de tecnologias usadas e que se têm revelado bastante eficientes na sua remoção. Contudo, os trabalhos encontrados na literatura geralmente centram-se em poluentes individuais (**3.Estado de Arte**).

No entanto, estas técnicas não estão ainda estudadas e otimizadas para tratar, de forma eficiente, matrizes complexas - com vários tipos de contaminantes, em diferentes proporções, e na presença de outros compostos orgânicos e inorgânicos, que se podem encontrar nos efluentes reais.

A Ozonólise e a Nanofiltração surgem como alternativas interessantes no tratamento de compostos emergentes com o intuito de recuperar a água. Nesse sentido, e no seguimento do trabalho desenvolvido por Cardoso (2014), o primeiro objetivo deste trabalho é otimizar a eficiência de cada um destes processos, avaliando a influência de diversas variáveis operatórias,

bem como da presença de matéria orgânica natural, na remoção e degradação da mistura dos fármacos.

O objetivo final deste estudo é avaliar a utilização integrada dos dois sistemas, previamente otimizados, como tratamento terciário, no intuito de aumentar a eficiência das ETARs na remoção deste tipo de contaminantes e consequentemente evitar a sua entrada no meio ambiente. Tal facto vai contribuir para uma melhoria na qualidade dos recursos hídricos, reduzindo a exposição de organismos vivos a estes poluentes e às consequências que daí podem advir.

1.2. Estrutura da tese

O presente trabalho encontra-se organizado em seis capítulos. O capítulo 1 é referente à introdução, na qual consta o âmbito e a motivação do trabalho, assim como os objetivos da sua realização e a forma como se encontra organizado. No capítulo 2 é feito um enquadramento teórico sobre contaminantes emergentes, onde se aborda a sua origem e ocorrência no meio ambiente, as suas principais propriedades físico-químicas, a legislação ambiental aplicável, bem como o tipo de processos atualmente usados no seu tratamento. Além disso, é apresentado um resumo dos fundamentos teóricos inerentes a tecnologias alternativas de tratamento de efluentes, como é o caso dos Processos de Separação por Membranas (PSM) e dos Processos de Oxidação Avançados (POA), mais especificamente nanofiltração e ozonólise.

O estado de arte está descrito no capítulo 3, no qual se apresenta uma visão global dos trabalhos publicados na literatura, no âmbito da aplicação de PSM e POA no tratamento de soluções aquosas que contenham SMX e DCF. Os materiais usados mais importantes, incluindo reagentes são indicados no capítulo 4. Este capítulo inclui também a descrição dos equipamentos e procedimentos experimentais utilizados na realização das várias experiências, bem como a explicação das técnicas analíticas usadas na caracterização do catalisador e das amostras líquidas.

Os resultados obtidos ao longo da realização das várias experiências usando os processos de nanofiltração e ozonólise são apresentados e discutidos no capítulo 5. No entanto, como esta dissertação tem por principal objetivo avaliar a eficiência do tratamento integrando as duas técnicas, os resultados obtidos nesse estudo são também abordados e discutidos neste capítulo.

As principais conclusões retiradas ao longo de todo o trabalho são apresentadas no capítulo 6. Aqui são também dadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são detalhadas informações relevantes sobre contaminantes emergentes, em específico dos fármacos Sulfamethoxazol e Diclofenac, da sua presença nos sistemas aquíferos e dos processos de tratamento convencionais, implementados atualmente. Além disso, é feita uma abordagem dos princípios fundamentais dos processos de membranas e de oxidação avançados, em especial da nanofiltração e da ozonólise, técnicas usadas neste trabalho.

2.1. Contaminantes Emergentes

2.1.1. Origem e Ocorrências

As questões ambientais têm sido uma preocupação crescente nas últimas décadas, o que se deve a uma maior consciência ecológica da população, que cada vez mais se preocupa com a gestão dos recursos do planeta e a sua disponibilidade para as gerações futuras. Os sistemas aquíferos têm assumido grande importância, dado que a água é fonte de vida e a água doce representa 2,5% da água do planeta, sendo que apenas 1% está disponível para consumo humano. O aparecimento de micropoluentes orgânicos, tais como, fármacos, pesticidas, hormonas e componentes endócrinos, neste tipo de recursos, tem sido alvo de estudo dado ao seu potencial impacto sobre os ecossistemas e a saúde humana.

Segundo o programa internacional para a Segurança Química, os químicos de desregulação endócrina (EDC's) são substâncias ou misturas que alteram a função do sistema endócrino, e conseqüentemente provocam alterações na função reprodutora de várias espécies animais, podendo mesmo levar à extinção de algumas delas (Quintanilla, 2010). Estas podem ser sintéticas como é o caso dos pesticidas, fármacos, produtos de cuidado pessoal, ftalatos, surfactantes, ou naturais, como hormonas ou cafeína (Nikolaou et al., 2007). Atualmente existem mais de 70 000 substâncias químicas classificadas como EDC's.

Um grupo de potenciais EDC's são os fármacos, químicos usados no tratamento ou prevenção de doenças, apresentando uma vasta gama de aplicações, como tratamento de cancro, controlo reproductivo, antibióticos para combater infeções, uso veterinário, entre outras. Do ponto de vista ambiental, este tipo de compostos são considerados contaminantes emergentes dada a extensão e aumento do seu uso para fins humanos e veterinários (Quintanilla, 2010).

A média mundial de consumo *per capita* de fármacos é estimada em cerca de 15 g e nos países industrializados é esperado que esse valor esteja entre 50 a 150 g (Zhang et al., 2008). Em países desenvolvidos como a Inglaterra, Alemanha e Áustria alguns produtos farmacêuticos são consumidos em quantidades superiores a 100 ton/ano. (Nikolaou et al., 2007). Na Alemanha estima-se que mais de 16 000 toneladas de fármacos são gastas a cada ano em cuidados de saúde humana, sendo que entre 60 a 80% acabam por ser descarregados nos efluentes domésticos (Zhang et al., 2008).

Muitos destes compostos não são degradados/metabolizados completamente após a sua aplicação, e como resultado alguns deles são excretados através das fezes e urina, e entram nos ecossistemas, uma vez que os sistemas convencionais de tratamento de efluentes não foram projetados para os remover (Bolong et al., 2009; Zhang et al., 2008). Nas últimas décadas, os poluentes emergentes têm sido detetados em águas de consumo humano, estações de tratamento, efluentes, águas superficiais, águas do mar, solo, sedimentos e peixes (Nikolaou et al., 2007). A **Figura 1** mostra as diferentes vias de chegada dos poluentes emergentes aos aquíferos e à água de consumo.

Uma das grandes preocupações da poluição das águas com este tipo de compostos, reside no facto da maioria deles ser lipofílico e a sua atividade de decaimento ser baixa, o que significa que permanecem ativos por longos períodos de tempo, levando a uma bioacumulação dos mesmos, daí também serem designados por contaminantes orgânicos persistentes (Quintanilla, 2010). A exposição a este tipo de químicos traz consequências a nível humano, incluindo diminuição da fertilidade masculina, defeitos nos fetos, cancro, possível desenvolvimento de resistência aos antibióticos pelas bactérias (Nikolaou et al., 2007). A nível da fauna e flora, podem levar à extinção de espécies e muitos deles são tóxicos para organismos marinhos.

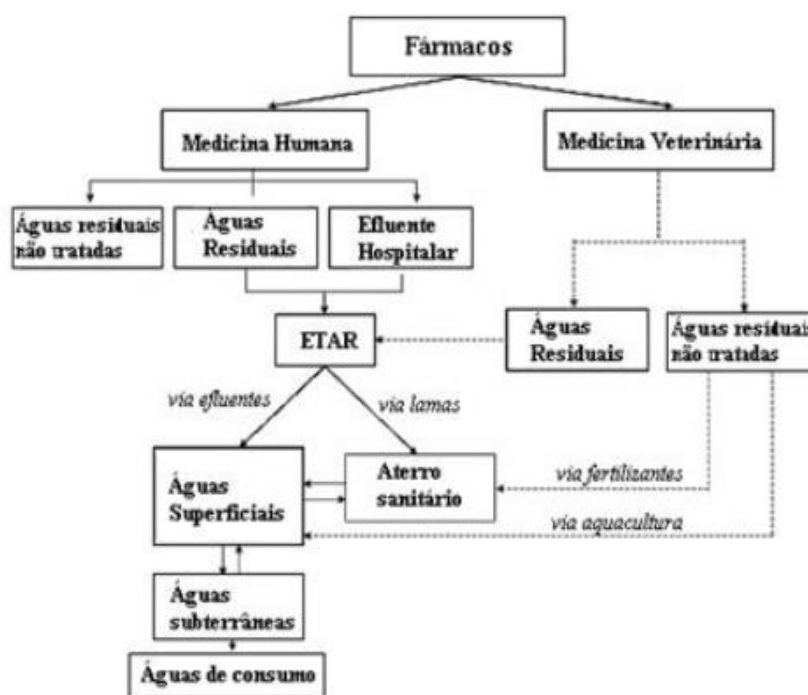


Figura 1- Fluxograma representativo das vias de chegada dos fármacos às águas de consumo (adaptado de Santos et al. (2010)).

Os fármacos mais comuns que são libertados para o meio ambiente são: anti-inflamatórios, analgésicos, antibióticos, agentes reguladores de lípidos e hormonas, **Figura 2** (Santos et al., 2010).

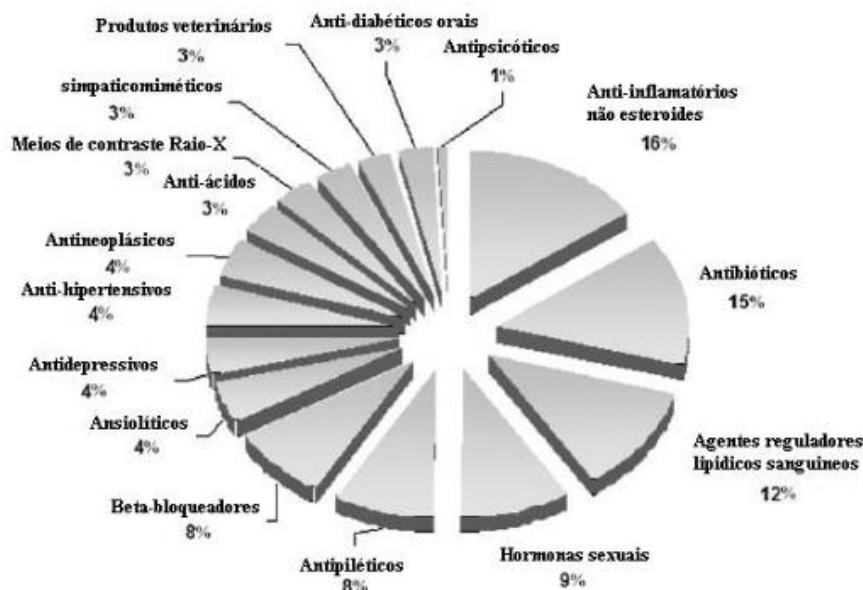


Figura 2 - Classes de fármacos detetados no ambiente, expresso em percentagem relativa. Dados recolhidos de 134 artigos publicados entre 1997 e 2009 (adaptado de Santos et al. (2010)).

Devido ao facto de serem compostos que são facilmente solúveis em água e que apresentam baixa volatilidade, o que indica que a sua distribuição no ambiente ocorre principalmente através do transporte aquoso e também na cadeia alimentar, a sua presença em solos e ambientes aquáticos é significativa (Zhang et al., 2008).

Dois dos fármacos mais encontrados nos diversos meios aquosos são o SMX e DCF (Richardson et al., 2005). O SMX é um antibiótico sintético bacteriostático com um elevado consumo em todo o mundo, entre 100 000 e 200 000 ton/ano. A Alemanha é o maior consumidor deste fármaco, apresentando um consumo *per capita* de 1,786 mg d⁻¹ e o consumo médio europeu *per capita* é de 0,820 mg d⁻¹ (Johnson et al., 2015). O DCF é o anti-inflamatório não-esteróide (AINE) mais utilizado no alívio da dor e inflamação. Na Alemanha são consumidas anualmente cerca de 86 toneladas deste princípio ativo, sendo o seu consumo mundial de 940 ton/ano (Nikolaou et al., 2007; Zhang et al., 2008).

Apesar das concentrações usadas no presente trabalho serem de uma forma geral inferiores às consideradas tóxicas reportadas na **Tabela 1**, o facto é que este tipo de moléculas foi desenhado para estabelecer ligações específicas com recetores celulares, induzindo efeitos biológicos específicos mesmo para baixas concentrações. Dentro da classe dos anti-inflamatórios, o Diclofenac é o que apresenta a toxicidade mais aguda no meio ambiente, fazendo sentir os seus efeitos em concentrações inferiores a 100 ng L⁻¹ (Schulze et al., 2010). Os antibióticos são classificados como extremamente tóxicos para microrganismos e muito tóxicos para algas. A maior preocupação prende-se com o desenvolvimento de mecanismos de resistência a bactérias.

Além disso o aparecimento deste tipo de compostos em águas de consumo humano, mesmo que em concentrações sub-terapêuticas, representa uma potencial ameaça para a saúde

pública, embora ainda sejam desconhecidos os efeitos à sua exposição na saúde humana (Santos et al., 2010).

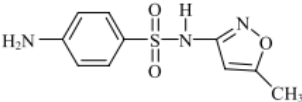
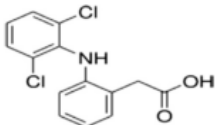
Tabela 1 – Dados de Ecotoxicidade para os fármacos SMX e DCF, determinados por diferentes métodos. (retirado de Cleuvers (2003); Kim et al. (2007); Isidori et al. (2005).

Fármaco	Espécie	Método usado	Dados de Ecotoxicidade (mg L ⁻¹)
Diclofenac	<i>D. magna</i>	EC ₅₀ (48h) (imobilização)	68
		<i>D. subpicatus</i>	EC ₅₀ (inibição de crescimento)
	<i>L. minor</i>	EC ₅₀ (7 dias) (inibição de crescimento)	7,5
		<i>V. fischeri</i>	EC ₅₀ (30 min)
Sulfamethoxazol	<i>V. fischeri</i>	EC ₅₀ (15 min)	78,1
		EC ₅₀ (30 min)	23,3
	<i>D. magna</i>	EC ₅₀ (48 h) (imobilização)	189,2
		EC ₅₀ (96 h) (imobilização)	177,3

2.1.2. Propriedades físico-químicas dos fármacos

Para entender os mecanismos subjacentes aos processos de tratamento utilizados na remoção dos fármacos, é importante conhecer a estrutura química das moléculas, bem como o seu comportamento quando presentes em solução aquosa, para tal nesta secção são apresentadas algumas das suas principais propriedades físico-químicas (**Tabela 2**).

Tabela 2- Principais propriedades físico-químicas do SMX e do DCF (retiradas de Wu et al. (2010); Vergili (2013)).

Propriedade	SMX	DCF
Classe Terapêutica	Antibiótico	Analgésico, Anti-inflamatório
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	C ₁₄ H ₁₁ NCl ₂ O ₂
Massa molar (g mol ⁻¹)	253,3	296,2
Largura molecular (nm)	0,526	0,910
Comprimento molecular (nm)	1,031	1,13
Estrutura		
Constante de dissociação ácida (pK _a)	1,4;5,8	4,08
Momento dipolar (D)	5,4	0,966
Solubilidade em água a 20° C (mg L ⁻¹)	600	2,37
log K _{ow}	0,89	4,51

Das propriedades presentes na **Tabela 2**, as mais relevantes para compreender o comportamento dos fármacos em solução são a constante de dissociação ácida (pK_a) e o coeficiente de partição octanol/água (log K_{OW}). A constante de dissociação ácida corresponde ao valor de pH, para o qual as espécies em solução apresentam um grau de dissociação de 50%, em equilíbrio. De acordo com o pH da solução, as espécies dissociadas podem ser classificadas como iônicas (carregadas positivamente ou negativamente) e não iônicas (espécies neutras) (Quintanilla, 2010).

No caso do SMX, à medida que o pH diminui as espécies neutras formam-se em detrimento das espécies negativas, sendo dominantes a pH 4, como mostra a **Figura 3**. Quando o pH é inferior 1,4 (pK_{a1}) o SMX apresenta-se majoritariamente com carga positiva (Simon et al., 2011).

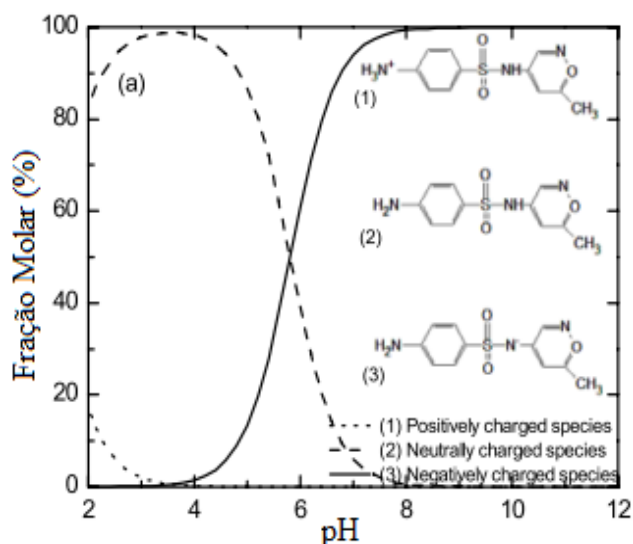


Figura 3 - Especiação do SMX em função do pH da solução (adaptado de Simon et al. (2011)).

O DCF apresenta apenas um valor de pK_a , o que significa que existe apenas na forma neutra e na forma negativa, sendo que à medida que o pH aumenta, as espécies negativas aparecem em detrimento das espécies neutras.

Outra propriedade físico-química importante é o coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{OW}$), calculado a partir do rácio da concentração de equilíbrio de todas as espécies (ionizadas ou não ionizadas) da molécula em octanol e dessas mesmas espécies em água. Compostos com $\log K_{OW}$ superior a 2 são designados por hidrofóbicos e com $\log K_{OW}$ inferior a 2 por hidrofílicos (Quintanilla, 2010). Além disso, o $\log K_{OW}$ pode ser também usado para determinar a afinidade da molécula para complexar com o carbono orgânico. Desta forma, e tendo em conta os valores presentes na **Tabela 2**, o DCF é considerado hidrofóbico e o SMX hidrofílico.

2.1.3. Legislação Aplicável

Vários parâmetros devem ser controlados antes da descarga do efluente para o meio hídrico. Em Portugal, esses parâmetros são regulamentados pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto que estabelece as normas de descarga de águas residuais nos recursos hídricos e no solo. Assim, de acordo com este decreto são definidos no seu anexo XVIII os valores limite de emissão (VLE) para um conjunto de parâmetros e substâncias (**Apêndice A-Tabela A.1**).

Quanto à qualidade de água para consumo humano, esta é regulamentada pelo Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto, o qual são estabelecidos os valores paramétricos limite para cada parâmetro e apresentados no **Apêndice A-Tabela A.2**.

Relativamente aos compostos endócrinos e fármacos, a sua presença em águas para consumo humano não está atualmente regulamentada. No entanto, o artigo 16 da Diretiva 2000/60/CE estabeleceu uma estratégia para controlar a poluição da água por substâncias químicas; a primeira etapa dessa estratégia passou por identificar e listar 33 substâncias de preocupação prioritária, lista essa, aprovada pela Decisão 2455/2001/CE. Uma proposta mais

recente (Diretiva 2008/105/CE) visa garantir um elevado nível de proteção contra riscos para o meio aquático decorrentes dessas 33 substâncias, estabelecendo padrões de qualidade ambiental. Mais recentemente estas duas Diretivas foram substituídas pela Diretiva 2013/39/EU, de 12 de Agosto de 2013. Em consequência da aplicação desta Diretiva, países como a Holanda têm implementado excelentes programas de qualidade da água. Entre eles destaca-se um ambicioso programa de investigação chamado “Qualidade 21”, que visa garantir um elevado nível de qualidade da água potável. Um dos pontos importantes nesta pesquisa é a prevenção do aparecimento de micropoluentes tais como EDC e produtos farmacêuticos, nas águas de consumo humano, recorrendo para tal, a tratamentos como filtração por membranas e UV/POA. Para além disso o governo nacional definiu requisitos de qualidade para a produção e fornecimento de água, estabelecidos no “*Drinking Water Act*” e no “*Drinking Water Decree*” que visam garantir que esta continua a ser de boa qualidade e que está acessível às gerações futuras. Por sua vez a “*Water Framework Directive*” pretende melhorar a qualidade das águas dos rios, das águas superficiais e das águas subterrâneas, indicando, por exemplo, níveis de oxigénio dissolvido, quantidade máxima de metais pesados, tipo e quantidade de peixes que devem existir em certos tipos de água (Government of the Netherlands 2015).

Devido ao impacto no ambiente e na saúde humana dos EDC’s, em Dezembro de 1999, foi emitido um comunicado pelo Parlamento Europeu, intitulado de “Estratégia Comunitária para a Desregulação Endócrina”. Esta estratégia visou implementar um conjunto de ações relacionadas com identificação de substâncias, monitorização, investigação, coordenação internacional e comunicação ao público.

Nos Estados Unidos, a EPA estabeleceu níveis máximos para vários contaminantes nas águas de consumo humano, incluindo alguns pesticidas conhecidos por possuírem atividade de desregulação endócrina. Além disso, publicou uma lista de 104 químicos e 12 contaminantes microbiológicos (“*Contaminant Candidate List 3 – CCL3*”), cuja sua presença em águas de consumo humano não é atualmente regulamentada, dado que não se conhece a sua ocorrência em sistema de águas públicas e para os quais se pretende implementar regulamentação. Essa lista inclui, entre outros, produtos de desinfecção, pesticidas, fármacos e toxinas biológicas. A seleção destas 116 substâncias foi feita com base no seu potencial de ocorrência e impacto na saúde humana (EPA, 2015).

A EPA desenvolveu também programas de avaliação, nos quais determina se certas substâncias apresentam efeito endócrino para a vida selvagem e para os seres humanos. Quanto a fármacos, não existe nenhuma regulamentação federal que regule a sua presença em águas naturais e de consumo humano. Por sua vez, a FDA requer a avaliação da presença de fármacos no ambiente, apenas se a sua concentração na água ou no solo, se espere que exceda 1 mg L^{-1} ou 100 mg kg^{-1} , respetivamente (Quintanilla, 2010).

2.2. Processos de tratamento utilizados na remoção dos poluentes

A maioria dos fármacos não é absorvida/metabolizada pelos organismos a que se destinam e são excretados nas fezes e urina, sendo encaminhados para as estações de tratamento de águas residuais. Os processos de tratamento convencionais são ineficientes na sua remoção devido às suas características físicas e químicas, em particular a sua estabilidade e resistência à biodegradação. Deste modo, torna-se imperativo desenvolver novas estratégias de tratamento capazes de remover este tipo de moléculas com elevada eficiência.

Atualmente, o tratamento de efluentes é baseado em processos físico-químicos e em processos biológicos realizados por microrganismos, numa gama de pH entre 6,5 – 7,5. Na maioria dos casos não existe processamento terciário, sendo o efluente após o tratamento biológico libertado para os recursos hídricos. A maioria dos fármacos apresenta um grau de toxicidade elevada e/ou são resistentes aos tratamentos químicos e biológicos atualmente existentes, sendo removidos com uma eficiência muito baixa, permitindo assim a sua entrada nos ecossistemas.

Heberer (2002) refere que alguns fármacos não são completamente removidos nas estações de tratamento de efluentes, sendo descarregados nos rios. Por sua vez, Seifrtová et al. (2008) reportam uma remoção de fluoroquinolonas (FQ) utilizando processos de lamas ativadas, entre 53 e 92%, havendo uma maior eficiência de remoção durante o Outono, comparativamente com a Primavera. Tal foi devido às temperaturas, excepcionalmente, elevadas no momento de recolha das amostras, o que está de acordo com estudo realizado por Golet et al. (2003), que verificou remoções significativamente maiores, de FQ em ETARs, no Verão do que no Inverno.

Tran et al. (2009) verificaram que a utilização de culturas nitrificadas aumenta a constante de degradação biológica do DCF, relativamente à utilização de lamas ativadas convencionais, de $0,01 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$ para $0,31\text{-}0,52 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$. Joss et al. (2006) referem que utilizando o tratamento biológico com lamas ativadas, dos 35 compostos farmacêuticos estudados, apenas 4 deles apresentaram remoções superiores a 90%, enquanto 17 apresentam remoções inferiores a 50%.

Zhang et al. (2008) realizaram investigações que encontraram que a CBZ é persistente e a sua eficiência de remoção em ETARs, através de processos de lamas ativadas, é inferior a 10%. Esta baixa eficiência de remoção é explicada pelo facto de este não ser biodegradável para as concentrações em que existe nas águas residuais. A eficiência de remoção de DCF em estações de tratamento de efluentes ocorre na maioria dos casos entre 21 e 40% (Zhang et al., 2008). Tudo isto, permite concluir que a remoção dos poluentes emergentes nas estações de tratamento depende da substância em causa, da altura do ano, do clima e do tipo de processos utilizados.

Face ao que foi dito acima, é possível concluir que os sistemas de tratamento convencionais atualmente existentes não têm capacidade de remover este tipo de compostos

com a eficiência desejável. Isto fez com que nos últimas décadas se procurassem desenvolver tecnologias capazes de os degradar com elevada eficiência, evitando desta forma a sua ocorrência no meio ambiente. A utilização de processos de tratamento terciário nas ETARs e ETAs, como por exemplo processos de membranas ou processos de oxidação avançados tem sido amplamente investigada com o intuito de maximizar a remoção de fármacos de águas residuais e águas para consumo humano, tendo-se, segundo a literatura, revelado bastante promissoras.

2.2.1. Processos de Membranas

Os processos de Membranas são processos de separação que usam membranas como uma barreira seletiva através da qual ocorre transferência de massa entre duas fases: o permeado e a alimentação. As membranas podem ser classificadas quanto à sua natureza em sintéticas ou biológicas, e quanto à sua estrutura em simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas.

Os processos de filtração por membranas conduzidos sob pressão podem ser de vários tipos: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (RO). Estes utilizam como força motriz o diferencial de pressão, no entanto as forças motrizes podem ser de outra natureza, tais como: gradiente de concentração (Ex: diálise e a pervaporação), gradiente simultâneo de concentração e de pressão (Ex: permeação gasosa) e gradiente de potencial elétrico (Ex: electrodiálise).

Este tipo de processos constitui uma boa alternativa para o tratamento de efluentes, dado que são baseados numa tecnologia limpa, podem operar de modo contínuo, são de fácil *scale-up*, consomem pouca energia, podem ser integrados com outros processos de separação e têm uma elevada flexibilidade de alteração para satisfazer as necessidades. No entanto, ao longo do tempo verifica-se uma diminuição da sua eficiência, devido à formação de *fouling* - acumulação de soluto na superfície da membrana que leva a uma diminuição do caudal de permeado.

Nanofiltração

A nanofiltração é aplicada na separação de solutos orgânicos de baixo peso molecular (aproximadamente 200 a 1000 Da) e sais inorgânicos com tamanhos que variam entre 1 a 8 nm. Portanto, a NF pode ser utilizada para remover micropoluentes orgânicos e iões divalentes, como cálcio e magnésio. Neste tipo de processo são utilizadas membranas assimétricas, constituídas por uma camada homogénea muito fina, cuja espessura varia de 0,1 a 0,5 μm , suportada numa camada porosa com uma espessura entre 50 a 150 μm (Mulder, 1996). A pressão de operação normalmente varia entre 5 e 20 bar, muito menores que as são necessárias para operar com a osmose inversa.

Comparativamente com outros processos de membranas, a NF apresenta maiores fluxos de permeado do que a OI e retenções significativamente melhores do que a UF, para moléculas pequenas, tais como, açúcares, aminoácidos, péptidos e até iões (Luo & Wan, 2013).

Avaliação do desempenho da membrana

A avaliação do desempenho da membrana é feita através da determinação de dois parâmetros: o fluxo e a seletividade. A seletividade é normalmente expressa pelo coeficiente de rejeição aparente/observada, R_o , e é determinada através da equação 2.1:

$$R_o = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2.1)$$

onde C_F é a concentração do soluto na alimentação e C_P a concentração de soluto no permeado. O valor do coeficiente de rejeição aparente depende das características físico-químicas da membrana e do soluto, do diferencial de pressão e da hidrodinâmica do sistema de escoamento.

A nanofiltração é um processo conduzido sob um gradiente de pressão, sendo, neste caso, o fluxo de água pura através da membrana calculado pela equação de Darcy,

$$J_v = L_p \Delta P = \frac{1}{\mu R_m} \Delta P \quad (2.2)$$

onde J_v é o fluxo de permeado ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$), L_p a permeabilidade da membrana ($\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), μ é a viscosidade da solução (Pa.s), R_m é a resistência intrínseca da membrana (m^{-1}). A permeabilidade da membrana é determinada experimentalmente pelo declive da recta de ordenada na origem nula que relaciona o fluxo de permeado da água pura com a diferença de pressão aplicada.

Outros parâmetros importantes na caracterização da membrana são a porosidade (rácio entre o volume de poros e o volume total da membrana), o diâmetro dos poros e a carga superficial (a membrana possui grupos moleculares que lhe conferem carga quando ela está em meio aquoso).

Transporte de solutos através da membrana

Quando existe transporte de solutos através da membrana, isto é a alimentação não se trata de água pura, na equação 2.2 é introduzido um termo correspondente à pressão osmótica da solução, que deve ser inferior à pressão externa aplicada para que ocorra fluxo de permeado. Neste caso, a relação entre o fluxo de solvente através da membrana, a pressão aplicada e a pressão osmótica é expressa, para membranas ideais semipermeáveis, pelo modelo de Wijmans:

$$J_v = \frac{1}{\mu R_m} (\Delta P - \Delta \pi); \Delta \pi = \frac{RT \Delta C n}{M} \quad (2.3)$$

onde $\Delta \pi$ é a variação de pressão osmótica, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, ΔC é a variação de concentração do soluto, n é o número de moles dissociados e M é a massa molar do soluto. Este modelo considera que a concentração da alimentação no seio

da solução é aproximadamente igual à concentração junto à membrana, o que nem sempre é verdade devido ao efeito de polarização da concentração. Este fenômeno surge devido à acumulação dos solutos rejeitados junto da interface da membrana, formando uma camada que cria uma resistência adicional ao transporte do soluto. Quando as concentrações de soluto são baixas, a pressão osmótica é próxima de zero, e nessa situação o fluxo é descrito pela equação 2.2, que é a equação típica para membranas quando o fluxo é proporcional à diferença de pressão.

Fouling

Em processos de membranas o *fouling* é um fenômeno irreversível bastante frequente. Este consiste numa deposição e acumulação de espécies presentes na alimentação sobre a superfície ou no interior dos poros da membrana, o que leva a uma diminuição da capacidade de difusão das espécies através da mesma, e por sua vez, a uma redução do fluxo devido à existência de uma resistência adicional. Para se tentar evitar que este fenômeno ocorra, a membrana deve ser limpa regularmente com soluções alcalinas e ácidas, agentes oxidantes ou substâncias detergentes, tentando desta forma manter a sua permeabilidade inicial.

Algumas das propriedades do soluto que podem contribuir para a formação de *fouling* são: a carga, a hidrofobicidade, o tamanho molecular e a solubilidade.

Em sistemas em que o fluxo de permeado é constante, observa-se que o *fouling* tende a aumentar com o aumento do ΔP , ao longo do tempo e de forma linear. Quer o sistema esteja a operar a fluxo de permeado constante ou a pressão constante, é possível determinar a resistência específica e o *Fouling Index*. Este parâmetro é definido pela equação 2.4:

$$FI = 1 - \frac{L_{p,j}}{L_{p,0}} \quad (2.4)$$

onde $L_{p,0}$ é a permeabilidade da membrana virgem e $L_{p,j}$ é a permeabilidade da membrana após cada lavagem. Esta permeabilidade é determinada através da equação 2.5:

$$L_{p,j} = \frac{1}{\mu R_{m,j}} \quad (2.5)$$

Dado que este fenômeno causa uma resistência adicional ao sistema, deve ser também contabilizado na lei de Darcy (equação 2.2), sendo adicionado um parâmetro correspondente a essa mesma resistência. Nesse caso a lei de Darcy é descrita pela equação 2.6:

$$J_v = L_p \Delta P = \frac{1}{\mu(R_m + R_f)} \Delta P \quad (2.6)$$

onde R_f corresponde à resistência da camada de *fouling* formada.

Mecanismos de rejeição por membranas

A nanofiltração combina a separação de componentes não carregados (eletricamente) com os efeitos de carga entre a solução e a superfície da membrana. A remoção dos compostos não carregados resulta da exclusão por tamanhos. Por outro lado, os efeitos de carga originam a separação de iões, principalmente, iões multivalentes. Os principais mecanismos que interferem na rejeição do soluto são:

- **Exclusão por tamanhos** ou impedimento estérico, este influencia a rejeição de solutos orgânicos não carregados. Neste mecanismo, solutos com dimensões superiores às dos poros da membrana são retidos. A rejeição deste tipo de compostos aumenta linearmente com a massa molar e a largura molecular e está diretamente relacionado com o *cut-off*. O *cut-off* da membrana é definido como um número expresso em unidades de massa atômica (Daltons), que representa a massa molar, acima da qual 90% dos solutos são rejeitados.
- **Repulsão electrostática**, é importante na separação de solutos carregados. Esta pode ser explicada pela força repulsiva entre as moléculas carregadas negativamente (ou positivamente) e a superfície da membrana, também ela carregada negativamente (ou positivamente). Este tipo de repulsão é governado pelo efeito de Donnan, que é tanto maior, quanto maior for a concentração das espécies na alimentação. Porém, podem existir situações em que é atingido o equilíbrio de Donnan, ou seja, a carga da membrana é neutralizada pelos iões de carga oposta em solução, e neste caso, prevalece o mecanismo de exclusão por tamanhos.
- **Interações adsorptivas**, que se deve à adsorção de compostos hidrofóbicos na membrana, a qual é um factor importante na rejeição de micropoluentes em processos de membranas. Este fenómeno é significativo para espécies neutras. Relativamente às condições operatórias, o fluxo de permeado tem um efeito significativo no grau de adsorção dos compostos. Durante a filtração com membranas, mais centros ativos de adsorção estão acessíveis às moléculas devido ao fluxo convectivo pressurizado, isto é, para maiores pressões de operação e consequentemente maiores fluxos de permeado observa-se uma maior adsorção dos compostos na membrana (Quintanilla, 2010).

Modelo matemático para determinação do diâmetro dos poros da membrana de NF

É possível estimar o diâmetro dos poros da membrana considerando o transporte de um soluto, a retenção do mesmo e os coeficientes hidrodinâmicos. Experimentalmente esta determinação é feita através da medição da rejeição de um soluto não carregado, como por exemplo a xilose, para o qual o transporte através da membrana é apenas governado pelo mecanismo de exclusão por tamanhos. Nesta seção, são apresentadas apenas as equações principais do modelo, sendo o seu completo desenvolvimento descrito no **Apêndice B**.

A rejeição observada/aparente do soluto é calculada através da equação 2.1 e relacionada com a rejeição real através da equação 2.7:

$$\ln\left(\frac{1-R_{o,i}}{R_{o,i}}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{r,i}}{R_{r,i}}\right) + \frac{J_{v,i}}{k_{f,i}} \quad (2.7)$$

onde $R_{o,i}$ é a rejeição observada do soluto i , $R_{r,i}$ é a rejeição real do soluto i , $J_{v,i}$ é o fluxo de permeado e $k_{f,i}$ é o coeficiente de transferência de massa do soluto i que é calculado com base no coeficiente de transferência de massa do NaCl e no rácio entre o coeficiente de difusividade do soluto i e do NaCl.

A rejeição real do soluto pode também ser calculada com recurso à equação 2.8:

$$R_{r,i} = 1 - \frac{C_{P,i}}{C_{m,i}} = \frac{\Phi_i K_{c,i}}{1 - \exp\left(\frac{K_{c,i} r_p^2 (\Delta P - \Delta \pi)}{8 \mu K_{d,i} D_{\infty,i}}\right) (1 - \Phi_i K_{c,i})} \quad (2.8)$$

onde $C_{P,i}$ é a concentração do soluto i no permeado, $C_{m,i}$ é a concentração do soluto i junto à membrana, do lado da alimentação, r_p é o raio do poro da membrana, $K_{c,i}$ é o factor de impedimento iónico para a convecção do soluto i , D_{∞} é o coeficiente de Stokes-Einstein, $K_{d,i}$ é o factor de impedimento iónico para a difusão do soluto i , μ é a viscosidade da solução, ΔP é a pressão transmembranar, $\Delta \pi$ é a pressão osmótica da solução e Φ é o coeficiente de distribuição de tamanhos.

Em primeiro lugar, é calculada a retenção observada pela equação 2.1, a partir de dados obtidos experimentalmente. De seguida, calcula-se a retenção real através da equação 2.7, e posteriormente por aplicação da equação 2.8 é possível determinar o raio dos poros, recorrendo a um processo iterativo. Este processo consiste arbitrar valores para o raio dos poros, até que o somatório dos erros relativos entre a retenção real calculada pela equação 2.7 (a partir de dados experimentais) e a retenção real calculada pela equação 2.8 (previsão do modelo) seja minimizado, isto é, até se conseguir o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais.

2.2.2. Processos de Oxidação Avançados (POA)

Os POA têm por base a geração de radicais hidroxilo (HO^\bullet), que são conhecidos como sendo espécies fortemente oxidantes, altamente reativos e poucos seletivos, permitindo uma mineralização completa ou parcial de vários compostos. Este tipo de radicais ataca as ligações químicas dos compostos quebrando-as (Rosal et al., 2010).

Os POA podem utilizar como fonte de radicais: ozono, peróxido de hidrogénio e radiação UV. Alguns dos processos usam apenas um dos componentes, outros usam uma combinação de vários (Cheremisinoff, 2002).

O potencial eletroquímico de oxidação (PEO) é a propriedade mais comum na caracterização de reações de oxidação/redução, e é apresentada na **Tabela 3** para alguns dos

principais agentes de oxidação. Como se pode verificar os radicais hidroxilo são, a seguir ao flúor, os oxidantes mais ativos que se conhece, com um potencial de oxidação de 2,80 eV.

Tabela 3 – Potencial Eletroquímico de oxidação para alguns dos agentes de oxidação mais comuns (Karat, 2013).

Agente de Oxidação	E_0 (eV)
Flúor	3,06
Oxigénio	1,23
Ozono	2,08
Peróxido de Hidrogénio	1,78
Radicais Hidroxilo	2,80

Ozonólise

Um dos processos de oxidação avançados é a ozonólise, que se baseia no elevado poder oxidante do ozono ($E_0 = 2,08$ eV), e que tem, por isso, a capacidade de reagir com diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Além disso, apresenta um elevado potencial no tratamento de efluentes devido ao facto de ser de fácil produção (a partir de oxigénio), de elevada solubilidade em água (por comparação com o oxigénio), um desinfetante poderoso e ter a capacidade de oxidar poluentes à pressão e temperatura ambiente. Contudo trata-se de um composto tóxico, instável, com elevado poder de corrosão e que tem de ser produzido *in situ* por geradores, que por norma têm baixa eficiência.

O ozono pode reagir com os contaminantes por duas vias: direta e indireta. Na via direta o ozono ataca diretamente as moléculas, enquanto na via indireta os poluentes são oxidados por radicais HO_2^\bullet e HO^\bullet , resultantes da sua decomposição em água. No caso da ozonólise simples, a via de reação é definida pelo pH da solução: a pH ácido (pH <4) é predominante a via direta, a pH intermédio (pH = 4-9) ambas as vias e a pH alcalino (pH > 9) a via indireta (Martins, 2010).

Na fase inicial o ozono reage por via direta, sendo capaz de abrir os anéis aromáticos, atacando de forma electrofílica as posições de maior densidade eletrónica da molécula, como por exemplo ligações insaturadas (Fajardo, 2011). Os subprodutos da reação são substâncias orgânicas menos complexas, tais como ácidos carboxílicos, aldeídos, compostos alifáticos e aromáticos e ainda peróxido de hidrogénio (Soares et al., 2006; Beltrán et al., 2009).

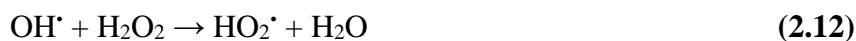
Como se pode observar na **Tabela 3**, e já foi referido anteriormente, a molécula de O_3 é um forte oxidante, contudo a sua reação direta com a matéria orgânica apresenta constantes cinéticas bastante baixas ($0,01 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por oposição para a reação de oxidação indireta com radicais HO^\bullet , as constantes de velocidade são tipicamente $10^6 - 10^9$ ordens de magnitude superiores. Para melhorar a formação de radicais e consequente a degradação dos contaminantes, é sugerido na literatura que o O_3 deve ser combinado com outros oxidantes, nomeadamente H_2O_2 ou radiação UV (Karat, 2013).

A utilização combinada de O₃/H₂O₂ designa-se por peroxone, e é empregue no tratamento de efluentes industriais para destruição de formaldeídos, fenóis, hipocloritos e remoção de sulfuretos. O H₂O₂ é um ácido fraco que combinado com a água se dissocia parcialmente em aniões hidróxidos (HO₂⁻), equação 2.9. O H₂O₂ por si não reage rapidamente com o O₃, mas os aniões HO₂⁻, por outro lado, reagem muito mais rápido e formam radicais OH[•], equações 2.10 e 2.11.



É possível observar que por cada mol de O₃ se produz uma mol de radicais, o que significa que maior quantidade de radicais HO[•] é produzida para a mesma concentração de oxidante (O₃) na presença de H₂O₂, comparativamente com a ozonólise simples (nesse caso são produzidas 0,65 mol de radicais HO[•] por mol de ozono). Além disso, a utilização combinada O₃/H₂O₂ melhora a transferência do ozono da fase gasosa para a fase líquida, devido à decomposição do ozono na promovida no líquido.

A formação de radicais HO[•] é geralmente melhorada com o aumento da concentração de H₂O₂, contudo existe o risco deste começar a atuar como *scavenger* de radicais para elevadas concentrações, causando uma diminuição da sua concentração (equação 2.12). Face a isto, é importante avaliar a dose ótima de H₂O₂ para conseguir a máxima destruição dos poluentes, Ormad et al. (1997) sugere um rácio molar ótimo H₂O₂/O₃ de 0,5. Por sua vez, os resultados reportados por Paillard et al. (1988) indicam que o rácio ótimo a pH 7,5 é de 0,35-0,45 mg de H₂O₂ por mg de ozono.



Outra forma de aumentar a eficiência da ozonólise na remoção dos poluentes, é a sua utilização combinada com catalisador, chamada de ozonólise catalítica. A catálise pode ser homogénea ou heterogénea, dependendo do tipo de catalisador utilizado. No caso da ozonólise catalítica homogénea ocorre ativação da molécula de ozono por iões metálicos presentes em solução aquosa. Por sua vez, a ozonólise catalítica heterogénea ocorre na presença de óxidos metálicos ou óxidos metal/metal imobilizados num suporte (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). No caso da ozonólise catalítica heterogénea a remoção dos poluentes é conseguida, dependendo do catalisador usado e das condições operatórias, através dos seguintes mecanismos:

- O ozono adsorve na superfície do catalisador e formam-se radicais hidroxilo, que posteriormente vão degradar os poluentes dissolvidos.
- Tanto o ozono como os poluentes adsorvem no catalisador e ocorre reação de superfície entre eles;
- O ozono reage com o catalisador dando origem as espécies oxidativas adsorvidas, que vão degradar os poluentes em solução.

A estabilidade do catalisador é um factor importante a ter em consideração. A lixiviação das espécies ativas do catalisador, o envenenamento dos sítios ativos ou o fouling na superfície do catalisador causado por produtos intermediários da reação são parâmetros importantes, que determinam a sua durabilidade (Fajardo, 2011).

3. Estado de Arte

Tendo em conta que o objetivo deste trabalho é estudar a eficiência da remoção simultânea de SMX e DCF integrando os processos de nanofiltração e ozonólise, neste capítulo são apresentados um conjunto de estudos já realizados na aplicação destas tecnologias na remoção de cada um dos fármacos em separado e enquanto misturas.

Na **Tabela 4** é apresentada uma síntese dos objetivos, condições de operação e principais conclusões dos estudos desenvolvidos utilizando processos de separação por membranas na retenção de SMX e DCF. Radjenović et al. (2008) verificou uma rejeição > 95% para o DCF e de 96,4% para o SMX utilizando a membrana NF90-400, no tratamento de águas subterrâneas. Wu et al. (2010) e Nghiem et al. (2006) afirmam que a retenção do SMX é fortemente influenciada pelo pH da alimentação, sendo mais elevada quando este se encontra carregado negativamente ($\text{pH} > \text{pK}_{a2}$) e nessa situação a concentração de SMX praticamente não afeta a sua retenção. Ambos concluíram também que o aumento da força iónica leva a uma pequena diminuição da retenção do SMX, dado que reduz a repulsão electrostática como principal mecanismo de retenção. Simon et al. (2011) concluíram que o *fouling* coloidal não afeta tanto o fluxo de permeado como o *fouling* orgânico. O *fouling* coloidal conduz a uma redução de 20% neste parâmetro enquanto o *fouling* orgânico leva a uma redução de 60%. A utilização combinada dos dois tipos de agentes de *fouling* leva um maior declínio no fluxo de permeado relativamente à sua ocorrência em separado (~70%). Concluíram também que a presença de *fouling* orgânico conduz a um aumento da retenção do SMX neutro em cerca de 20%, provavelmente devido à restrição dos poros. Para pH superior a 7, o *fouling* apresenta um efeito reduzido na retenção do SMX, sendo reportada uma retenção de 98% a pH 10.

Para a membrana TS80, o pH não tem influência na retenção do DCF, obtendo-se retenções de 99 %, no caso de um efluente proveniente de uma estação de tratamento, havendo uma melhoria em cerca de 2% face ao efluente sintético. Analisando o potencial-zeta da membrana TS80, verificou-se que esta é quase neutra a pH baixo, não havendo interações electrostáticas entre a membrana e o soluto. Nessa situação a rejeição dos solutos é apenas determinada por exclusão de tamanhos e interações hidrofóbicas entre soluto e membrana. Mas há medida que o pH da solução aumenta a membrana torna-se carregada negativamente, e nesse caso a rejeição elevada dos fármacos deve-se à repulsão de cargas entre a membrana e os solutos (Verliefde et al., 2008) .

Radjenović et al. (2008) obtiveram uma retenção de DCF superior a 95% utilizando processos de nanofiltração com membranas do tipo NF90-400. Por sua vez, Vergili (2013) reportou uma rejeição de DCF por processos de nanofiltração de 61% em amostras recolhidas numa estação de tratamento de efluentes e de 76% em efluente sintético. Também, no caso do DCF, o aumento da força iónica, através do aumento da concentração de Ca^{2+} implica uma

pequena diminuição na retenção, uma vez que reduz a repulsão electrostática como principal mecanismo de retenção (Verliefde et al., 2008).

Tabela 4- Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Separação por Membrana no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF.

Ref.	Objetivos	Tecnologia	Condições operatórias	Conclusões
Simon et al. (2011)	Estudar as implicações do “fouling” da membrana, na remoção de SMX por processos de NF.	Sistema de NF à escala laboratorial, com escoamento tangencial. Membrana NF270, com uma área de 40 cm ² . Simulação de <i>fouling</i> : Fouling orgânico: ácido húmico; Fouling coloidal: sílica coloidal Ludox HS-30;	[SMX] = 1 g L ⁻¹ (em metanol puro); T=20±0,1°C; Simulação do ambiente natural com solução de eletrólitos (1 mM de CaCl ₂ , 1 mM NaHCO ₃ e 20 mM NaCl); V= 10 L; fluxo de permeado ajustado a 117 L m ⁻² h ⁻¹ e, pH =8;	<i>O fouling</i> coloidal não afeta tanto o fluxo como <i>fouling</i> orgânico; a combinação dos dois agentes de <i>fouling</i> leva a uma maior declínio do fluxo (~50-70% dependendo da concentração do agente de <i>fouling</i>), relativamente à utilização de cada um isoladamente. O <i>fouling</i> na membrana causado pela combinação do ácido húmico e da sílica coloidal leva ao aumento da retenção do sal e do SMX neutro, sendo neste caso o mecanismo predominante o bloqueio dos poros, pelo ácido húmico. Consegue-se uma retenção de SMX de 98 % para pH =10;
Wu et al. (2010)	Estudar a remoção de SMX por NF.	Membrana de poliamida com ponto isoelétrico a pH entre 3.5 e 4 e uma área efetiva de 60 cm ²	T= 20±2°C; ΔP = 0,4 MPa; Influência do pH: [SMX] = 100 µg L ⁻¹ ; pH= 3.5, 4.5, 5.5, 6.5, 8.0 e 8.9; Efeito da concentração: [SMX] = 100, 200, 300, 400 e 500 µg L ⁻¹ ; pH=8,9. Efeito da força iónica na retenção: [Ca ²⁺] = 0 – 20 mmol L ⁻¹ ; pH = 8,9. Presença de ácido húmico e ácido tânico para simular matéria orgânica natural: [AH] = 0 – 18,8 mg L ⁻¹ ; [AT] = 0 – 12,5 mg L ⁻¹ .	A retenção do SMX é fortemente influenciada pelo pH da solução. Dado o baixo potencial de adsorção hidrofóbico na membrana, o principal mecanismo de remoção de SMX é a repulsão de cargas. Os picos de retenção de SMX são atingidos quando o pH da solução é superior ao pK _{a2} (SMX encontra-se na forma negativamente carregada). A retenção do SMX negativamente carregado é independente da [SMX]. A força iónica através do aumento da [Ca ²⁺] leva a uma pequena redução na repulsão electrostática, ou seja uma pequena redução na retenção. O efeito da adição de AH é pequeno na retenção do SMX. A adição de AT acelera a desorção do SMX da membrana, especialmente para [AT] superiores.
Nghiem et al. (2006)	Estudar o papel das interações electrostáticas na retenção de SMX por NF.	Membrana utilizada: TFC-SR2; Unidade de filtração à escala laboratorial com uma área efetiva de 40 cm ² .	T= 20 ± 0,1°C; Solução de eletrólitos (1 mM NaHCO ₃ e 20 mM NaCl); [SMX] = 500 µg L ⁻¹ ; Análise da concentração ao longo do tempo de filtração: pH=4 e 8. Efeito do pH na retenção dos fármacos: pH= 2 – 10. Influência da força iónica na retenção: [NaCl] = 0 – 80 mM para pH= 8; [NaCl] = 0 – 70 mM para pH= 4; [CaCl ₂] = 0 – 8 mM para pH= 8.	A retenção de fármacos ionizáveis é fortemente influenciada pelo pH da solução e pela força iónica. A retenção dos fármacos aumenta com a transformação dos compostos neutros para espécies negativamente carregada, com o aumento do pH para valores acima do pK _{a2} . O aumento da força iónica reduz a repulsão electrostática como principal mecanismo de retenção, contudo a redução na retenção é relativamente pequena.

Tabela 4 - Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Separação por Membrana no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF (continuação).

Ref.	Objetivos	Tecnologia	Condições operatórias	Conclusões
Radjenović et al. (2008)	Avaliação da rejeição de SMX e DCF por NF e osmose inversa no tratamento de água potável.	Tecnologia implementada numa estação de tratamento de águas. Pré-tratamento por filtração e estágio de desinfecção por UV. OI pode ser alimentado com 486 m ³ h ⁻¹ , com o fluxo de permeado de 356.4 m ³ h ⁻¹ (recuperação de 73%). Constituído por 40+20 módulos (cada um com 6 membranas do tipo BW30LE440). NF suporta uma alimentação de 360 m ³ h ⁻¹ , sendo o fluxo de permeado de 234 m ³ h ⁻¹ (recuperação de 65%). Composta por 31+15 módulos (cada um com 6 membranas do tipo NF90-400).	Alimentação: água subterrânea; pH _{inicial} = 7,4; pH _{operação} = 5,6 – 6,1; T = 17°C; [SMX] = 13,5 – 28,7 ng L ⁻¹ (média 21 ng L ⁻¹); [DCF] = 60,2-219 ng L ⁻¹ (média 121,5 ng L ⁻¹); J _{v,NF} = 22,9 L m ⁻² h ⁻¹ ; J _{v,OI} = 22,9 L m ⁻² h ⁻¹ ;	Elevadas rejeições são conseguidas por este processo para fármacos carregados negativamente, como é o caso do DCF e do SMX, através do mecanismo de repulsão electrostática. O DCF apresenta uma excelente rejeição para ambos os processos (> 95%). Relativamente ao SMX a rejeição por NF e OI é respetivamente 96,4 % e 100 %. É então possível concluir que a OI é mais eficiente do que NF, na remoção do SMX.
Verliepde et al. (2008)	Estudar o papel das interações electrostáticas na rejeição de DCF por NF.	Sistema de membrana à escala laboratorial. Membranas usadas: Trisep TS80 e Desal HL	Caudal de alimentação de 150 l. h ⁻¹ (velocidade de 0,2 m. s ⁻¹); T _{alimentação} = 20±1 °C; Operação em circuito fechado. Alimentação 1: água Milli-Q + 5 mM NaCl e água Milli-Q +CaCl ₂ (5 ou 10 mM); pH = 7; Alimentação 2: água uma estação de tratamento de Amesterdão (testar o efeito da matéria orgânica); pH= 7,5; pH = 3 -10 Estudo da rejeição em função do pH: pH = 3 -10	O aumento da [Ca ²⁺] leva a uma diminuição da rejeição do DCF para ambas as membranas (inferior a 3%). A presença de matéria orgânica natural (alimentação 2) teve um efeito positivo na rejeição do DCF (TS80 %R~99% para a alimentação 2), havendo um aumento da rejeição em 2% face á alimentação 1. No caso da TS80, o pH não tem efeito na rejeição do DCF. Contudo para a Desal HL as rejeições são elevadas apenas para valores de pH ente 7-9 (~97%)

Na **Tabela 5** são descritos diversos POA já estudados na degradação do SMX e DCF presentes em soluções aquosas. Gonçalves et al. (2012) identificaram que as principais vias de degradação do SMX são: clivagem da ligação S-N, a hidroxilação do anel benzénico e a oxidação dos grupos amina e sulfato e ainda das ligações duplas C=C. Identificaram também 6 dos principais produtos resultantes da sua degradação, entre os quais o ácido pirúvico, maleico, oxálico e oxâmico. Estes ácidos e o peróxido formam-se inicialmente e de seguida degradam-se por reação direta com o O₃ (Beltrán et al., 2009a). Pequenos tempos de OZ levam a um aumento da toxicidade devido à formação de intermediários mais tóxicos no início da reação (Dantas et al., 2008).

Mizuno et al. (2008) e Martins et al. (2015b) verificaram que a utilização simultânea de H₂O₂ e O₃ aumenta a degradação de COT e CQO, devido à formação de uma maior quantidade de radicais hidroxilo, os quais têm um elevado poder de mineralização. Além disso, Martins et al. (2015b) verificaram que o aumento da concentração de ozono à entrada do reator, bem como, da concentração inicial de H₂O₂ conduz a uma maior mineralização, pelas mesmas razões.

Contudo, quando a concentração de H_2O_2 é demasiado elevada face à concentração de O_3 a eficiência de remoção dos contaminantes diminui devido ao efeito *scavenger* de radicais. Martins et al. (2015b) concluíram que no caso da OZ simples, o grau de mineralização aumenta para valores de pH mais elevados, devido a uma melhor transferência de ozono e formação de mais radicais hidróxilo.

Pocostales et al. (2011) reportam uma remoção quase completa do SMX e do DCF ao fim de 10 minutos de OZ, não havendo diferença ente OZ simples e OZ catalítica com $\gamma-Al_2O_3$ e Co_3O_4/Al_2O_3 . Por sua vez, Martins et al. (2015a) verificaram que a utilização dos catalisadores Mn-Ce-O e N-150 não apresenta um importante efeito na velocidade inicial da degradação do SMX e do DCF quando comparada com a OZ simples. Contudo, em ambos os trabalhos, a utilização de catalisador melhora o grau de mineralização dos compostos, aumentando a degradação de CQO e COT.

Martins et al. (2015a) verificaram, no caso da OZ catalítica com Mn-Ce-O, que o pH do meio apresenta um impacto elevado no grau de mineralização dos compostos, no entanto este não é afetado pela presença de matéria orgânica natural.

Tabela 5 - Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Oxidação Avançada no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF.

Ref.	Objetivos	Tecnologia	Condições operatórias	Conclusões
Gonçalves et al. (2013)	OZ de SMX promovida por nanotubos de carbono multi-estruturados (MWCNT);	Os MWCNT são preparados com Nanocyl 3100 com um diâmetro de 9,5 nm, um comprimento médio de 1.5 μm e uma pureza do carbono superior a 95%. Reator à escala laboratorial com V= 1 L.	[SMX] = 50 ppm em água ultrapura; V_{sol} = 700 mL; pH = 4,8 (natural); m_{MWCNTs} = 100 mg; caudal de gás 150 $cm^3 min^{-1}$; $C_{O_3,in}$ = 50 $g m^{-3}$; velocidade de agitação de 200 rpm.	Completa conversão do SMX conseguida ao fim de 30 min. Os MWCNTs aumentam significativamente o grau de mineralização, comparativamente com OZ simples. O processo catalítico é favorecido pelas características neutras/básicas dos MWCNTs (MWCNT-HNO ₃ _N ₂ _900). O uso sucessivo leva a desativação do catalisador.

Tabela 5 - Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Oxidação Avançada no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF (continuação).

Ref.	Objetivos	Tecnologia	Condições operatórias	Conclusões
Beltrán et al. (2009a)	Análise de catalisadores para melhorar a remoção de SMX e carbono orgânico resultante, em água durante a OZ.	Usando carvão ativado granular: reator tubular em vidro (comprimento de 300 mm e diâmetro de 50 mm) em série com uma coluna de leito empacotado (300 mm de comprimento e diâmetro de 30 mm). Usando catalisadores do tipo Perovskite: reator cilíndrico de vidro de 300 cm ³ com agitação magnética, placa difusora e porta de amostragem. Catalisadores: Darco 12-20, Hydriffin P110, GMI 2000, LaTi _{0,15} Co _{0,85} O ₃ , LaTi _{0,15} Cu _{0,85} O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ e γ -Al ₂ O ₃ /Co (1%)	T= 20°C; C _{O₃,in} = 20 mg L ⁻¹ ; pH tamponizado com NaH ₂ PO ₄ e Na ₂ HPO ₄ (em alguns casos); caudal de gás entre 10 L h ⁻¹ e 25 L h ⁻¹ . Testes a diferentes catalisadores: [SMX] =30 mg L ⁻¹ ; pH=7. Evolução do COT: COT ₀ = 15 mg L ⁻¹ ; pH=7; absorvância de 254 nm; utilização de diferentes catalisadores e OZ simples; tempos de pré-tratamento= 1,4,10 e 30 min; influência do pH (pH=2, 5, 7 e 9).	O SMX é removido completamente ao fim de 6-10 min, não havendo grande diferença entre a utilização de catalisador e OZ simples (à exceção dos 3 primeiros minutos devido a elevada velocidade de reação). Peróxido de hidrogénio e ácidos carboxílicos saturados primeiro formam-se e de seguida degradam rapidamente como resultado de reações diretas com ozono. Para remoção do COT é recomendada a utilização de catalisador, e no caso de se usar carvão ativado, uma diminuição do pH aumenta a velocidade de remoção do COT devido à formação de radicais hidroxilo. No caso de catalisadores de Perovskite um pH baixo tem um efeito negativo, devido à lixiviação de metais pesados.
Gonçalves et al.(2012)	Estudo da OZ de SMX catalisada por materiais de carbono: MWCNTs e carbono ativado.	Reator à escala laboratorial; V= 1 L. Catalisadores utilizados: Carvão ativado - Norit GAC 1240 PLUS; MWCNTs - Nanocyl 3100.	[SMX] = 50 ppm preparada com água ultrapura; V _{sol} = 700 mL; pH~4,8 (natural); pressão e temperatura ambiente; 100 mg de catalisador (se usado); caudal constante e igual a 150 cm ³ min ⁻¹ ; C _{O₃,in} = 50 g m ⁻³ ; velocidade de agitação de 200 rpm; [tert-butanol] = 2mM (se usado);	OZ simples consegue remover o SMX em menos de 30 min, devido ao ataque seletivo a anéis aromáticos e ligações duplas; relativamente à diminuição da [SMX] não existem diferenças significativas entre OZ simples e OZ catalisada. Quanto ao COT uma remoção de 45% é conseguida ao fim de 180 min, com a utilização simultânea de O ₃ e carvão ativado. A presença de <i>tert</i> -butanol acelera a degradação do SMX. A principal vantagem da utilização de catalisador é a mineralização da solução. Foram identificados seis produtos de degradação, entre eles os ácidos maleico, pirúvico, oxálico e oxâmico. As principais vias de degradação identificadas foram a clivagem da ligação S-N, a hidroxilação do anel benzeno e a oxidação dos grupos amina e sulfato. O uso simultâneo de ozono e MWCNTs e um tempo de OZ de 180 min levam a uma diminuição da toxicidade relativamente à solução não tratada.

Tabela 5 - Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Oxidação Avançada no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF (continuação).

Ref.	Objetivos	Tecnologia	Condições operatórias	Conclusões
Dantas et al. (2008)	Estudo da degradação de SMX, em solução aquosa, por OZ.	Reator com V= 1,2 L e com alimentação contínua de O ₃ ;	[SMX] = 200 mg L ⁻¹ ; Caudal de alimentação de O ₃ de 2,04 g h ⁻¹ ; t= 60 min; T = 20°C; pH não ajustado; Influência da temperatura, pH e presença de t-butanol na remoção do COT, CQO e UV ₂₅₄ : V _{sol} = 1 L; pH = 3,7 e 11; T= 10, 20 e 30°C. Determinação da contante cinética: [FA] = [SMX] = 0,5 mM; [t-butanol] = 0,1 M; pH=5 e 7;	Ao fim de 15 min de reação (dose de O ₃ 0,4 g L ⁻¹) consegue-se uma completa degradação do SMX. Ao fim de 60 min de OZ a biodegradabilidade (CBO ₅ /CQO) é de 0,28, indicando uma boa conversão em produtos biodegradáveis. Pequenos tempos de OZ levam a um aumento da toxicidade, devido à formação de intermediários mais tóxicos. Na ausência de t-butanol, a remoção de COT e CQO aumentam com o pH. A temperatura não influencia o comportamento de degradação do SMX. As constantes cinéticas de OZ do SMX são da ordem de magnitude de 10 ⁵ L mol ⁻¹ s ⁻¹ , havendo um pequeno aumento, com o aumento do pH.
Akhtiar et al. (2011)	Estudo dos efeitos da combinação da adsorção com OZ catalítica para remover SMX usando Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ adsorvido em carbono ativado.	Reator de vidro; V = 250 mL.	Mistura O ₂ /O ₃ a 1 L min ⁻¹ ; C _{o3,in} = 48 mg L ⁻¹ ; T = 26 ± 1°C; t = 20 min; Soluções de SMX preparadas com água destilada. Estudos cinéticos: Dois catalisadores; pH = 3, 7,5; [SMX] ₀ = 100 mg L ⁻¹ . Remoção de COT: [SMX] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; pH ₀ = 5 ± 1; presença de dois catalisadores; t = 15 min. Eficiência do consumo de O ₃ : [SMX] ₀ = 200 ppm ; Mistura O ₂ /O ₃ passa através de um branco, PAC/O ₃ e MOPAC/ O ₃ ; t = 5 min; pH ₀ = 4,5-5.	O PAC adsorve mais SMX do que o MOPAC. A quantidade de SMX adsorvida aumenta com [SMX] e T. As condições ótimas de operação são: uma dose de adsorvente de 20 g L ⁻¹ , pH ₀ ~6.5 e tempo de contacto de 50 min. Para pH = 7,5 consegue-se uma remoção completa do SMX ao fim de 3 min de OZ. Para este pH o tipo de catalisador utilizado não apresenta um efeito significativo. Para pH 3 o MOPAC remove maior quantidade de SMX. Um melhor consumo de O ₃ é conseguido no caso MOPAC/ O ₃ . A combinação MOPAC/ O ₃ mostrou na globalidade ser a melhor opção para remover SMX de água, o único problema é que a GC-MS não tem a capacidade de detetar a quantidade de SMX presente em solução (demasiado baixa).

Tabela 5 - Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Oxidação Avançada no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF (continuação).

Ref.	Objetivos	Tecnologia	Condições operatórias	Conclusões
Mizuno et al. (2008)	Estudo da remoção de poluentes orgânicos em tratamento de efluentes através de OZ e O ₃ /H ₂ O ₂ : comparação entre OZ simples, O ₃ /H ₂ O ₂ e OZ seguida de multi estágios O ₃ /H ₂ O ₂ .	Reator semi-descontínuo; V = 300 mL (altura 15 cm e D _{in} = 5 cm); Alimentação da mistura gasosa feita continuamente através de um difusor na base do reator;	T = 20° C; efluente de uma estação de tratamento Nas experiências de OZ simples: Caudal de gás = 50, 100 e 200 mL min ⁻¹ ; C _{O₃, in} = 25, 50 e 100 mg L ⁻¹ . Nas experiências de O ₃ /H ₂ O ₂ : Caudal de gás = 50 e 100 mL min ⁻¹ ; C _{O₃, in} = 50 e 100 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 3, 4, 5, 10, 15 e 50 mg L ⁻¹ . No caso de OZ seguida de multi-estágios O ₃ /H ₂ O ₂ : Caudal de gás = 50 e 100 mL min ⁻¹ ; C _{O₃, in} = 50 e 100 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 2 e 5 mg L ⁻¹ ; Estágios: 1 estágio de 4 ou 7 min; 2 estágios de 15 min; 5 estágios de 15 min.	Quando se aplica O ₃ /H ₂ O ₂ a eficiência de remoção de CQO e COT aumenta devido à formação de radicais hidroxilo com elevado potencial de mineralização. No início não se nota o efeito da adição de H ₂ O ₂ devido às reações competitivas entre os compostos orgânicos e o H ₂ O ₂ para com o O ₃ . Além disso, quando a [H ₂ O ₂] é elevada a eficiência de remoção dos compostos orgânicos diminui, sendo que [H ₂ O ₂] depende de C _{O₃, in} e do caudal de gás. Para evitar a adição de elevadas quantidades de H ₂ O ₂ , sugere-se a utilização de um processo sequencial de OZ seguida de multi-estágios de O ₃ /H ₂ O ₂ . Neste caso o COT, CQO e CBO ₅ diminuem drasticamente ao fim de 79 min, sendo por isso esta uma tecnologia promissora para remover compostos orgânicos em estações de tratamento de efluentes, dado que são fáceis de operar e não requerem longos tempos de espera.
Pocostales et al. (2011)	Estudo de utilização de catalisadores à base de alumina para remover DCF, SMX e ETOL de água, através de OZ.	Utilização de dois reatores em paralelo: reator gás-liquido (altura 300 mm e diâmetro 50 mm), onde a mistura gasosa é introduzida através de uma placa porosa na base; reator de leito fixo carregado com 5 g de catalisador. Catalisadores: γ-Al ₂ O ₃ e Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ .	V _{sol} = 250 mL; T = 20°C; recirculação contínua através do leito catalítico a uma taxa de 2 L h ⁻¹ ; C _{O₃, in} = 20 mg L ⁻¹ ; caudal de gás 25 L h ⁻¹ ; massa de catalisador de 5 g (se usado). Solução preparada com água ultrapura: [DCF] = 30 mg L ⁻¹ ; Influência do pH: pH= 5,7 e 9 (para OZ catalítica); OZ simples pH=7; pH controlado por adição de uma solução de NaOH; experiências realizadas com soluções tamponizadas (pH 5-9) e não tamponizadas (pH 5-6). Efluente secundário de uma estação de tratamento de Badajoz: [DCF]=[SMX]=[ETOL]= 10 mg L ⁻¹ ; pH= 7,5; COT ₀ ~30 mg L ⁻¹ ; CQO ₀ ~80 mg L ⁻¹ .	Não existe adsorção significativa dos fármacos no catalisador. No caso do DCF existe uma rápida remoção, sendo praticamente todo removido ao fim de 10 min de OZ, não havendo grande diferença ente OZ simples e a utilização de catalisador. SMX e ETOL apresentam resultados semelhantes. A mineralização dos compostos é melhorada quando se utiliza catalisador, contudo a remoção do COT é independente do pH e do catalisador usado. A tamponização da solução apresenta uma influência negativa na OZ e na remoção do COT. A utilização de catalisador acelera a degradação dos contaminantes. A realização de 4 testes consecutivos de OZ, mostraram que não há perda de atividade do catalisador na remoção do COT. A OZ do efluente secundário foi feita em dois estágios: no primeiro fez-se uma rápida remoção do CQO seguida de um segundo estágio mais lento, que pode ser melhorado na presença do catalisador Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ .

Tabela 5 - Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Oxidação Avançada no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF (continuação).

Ref.	Objetivos	Tecnologia	Condições operatórias	Conclusões
Beltrán et al. (2009b)	Remoção de DCF de água com OZ e carbono ativado.	Reator tubular de vidro (300 mm de comprimento e 50 mm de diâmetro) em série com uma coluna de leito fixo (com 30 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro). Utilização de 3 tipos diferentes de carbono ativado: P110 Hydrarffin, Darco 12-20 e GMI2000;	Solução aquosa continuamente recirculada a uma taxa de 2 L h ⁻¹ ; [DCF] = 30 mg L ⁻¹ ; massa de carvão ativado de 5 gramas (se usado); caudal de gás = 25 L h ⁻¹ ; C _{O₃,in} = 20 mg L ⁻¹ ; T= 20 °C; pH= 7 (tamponizado). Efeito do pH: pH=5, 7 e 9. Ecotoxicidade determinada com <i>Daphnia magna</i> , antes e após OZ.	A combinação da utilização da OZ com a adsorção leva a uma maior velocidade de degradação do DCF e a uma maior velocidade de remoção de TOC (entre 90 e 95% em 120 min.), o P110 Hydrarffin é o que apresenta menor consumo de ozono e o que apresenta melhor capacidade de adsorção dos intermediários formados. O pH 7 representa as melhores condições para o processo OZ/carbono ativado na mineralização dos compostos orgânicos. Relativamente à toxicidade, a OZ na presença de carvão ativado apresenta melhores resultados comparativamente com a OZ simples.
Coelho et al. (2009)	Avaliar a degradação do DCF em meio aquoso por OZ e estudar a biodegradabilidade, inibição da respiração nas lamas ativadas e a toxicidade em amostras ozonizadas.	Reator a operar em modo descontínuo; mistura gasosa introduzida através de um difusor poroso	[DCF] = 200 mg L ⁻¹ (0,68 mM) em água Milli-Q. Caudal de gás (O ₂ e O ₃) = 50 L h ⁻¹ . V _{sol} = 1 L; T = 21-25°C. pH não tamponizado. t=1h. Determinação das constantes cinéticas a diferentes valores de pH (5, 6 e 7); [PHE] = 59 mg L ⁻¹ . [t-butanol] = 10 mM.	A OZ permite uma remoção de DCF superior a 99 % para um tempo de reação de 30 min e com uma dose de O ₃ de 0,22 g L ⁻¹ . k _{DCF/O₃} = 1,19x10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹ , a pH = 7. 56% dos íões Cl ⁻ e 27% do NH ₄ ⁺ são libertados para a solução, apesar de ao fim de 1 hora a mineralização do DCF ser apenas de 24%; A OZ aumenta a biodegradabilidade e reduz suavemente a toxicidade. A análise de uma solução ozonizada mostra que não há inibição da atividade das bactérias das lamas.
Martins et al. (2015b)	Analisar a contribuição do H ₂ O ₂ na OZ de SMX	Reator com camisa agitado magneticamente e a operar em modo semi- descontínuo; V= 2L; ozono continuamente alimentado ao reator através de dois difusores microporosos colocados na base.	T=20 °C; [SMX] =200 mg L ⁻¹ ; Caudal de gás = 20 L h ⁻¹ ; soluções tamponizadas ao pH desejado por adição de Na ₂ HPO ₄ , H ₃ PO ₄ , KH ₂ PO ₄ e NaOH; tempo de reação= 120 minutos. Efeito do pH inicial: pH = 3, 7,4 e 10,7; C _{O₃,in} =10 g m ⁻³ . Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ : pH =7,4; C _{O₃,in} = 20 g m ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 50 e 130 mg L ⁻¹ . Efeito da concentração de ozono à entrada do reator: C _{O₃,in} = 10 e 20 g m ⁻³ ; pH = 7,4; [H ₂ O ₂] ₀ = 130 mg L ⁻¹ (se usado).	No caso da OZ simples o grau de mineralização é melhorado para valores de pH elevados. Baixas concentrações de O ₃ à entrada são capazes de remover satisfatoriamente o SMX. Contudo, o seu aumento de 10 g m ⁻³ para 20 g m ⁻³ aumenta a remoção de CQO de 28% para 49% e a remoção de COT de 10% para 15% após 120 minutos. A presença de H ₂ O ₂ não apresenta uma relação evidente com o grau de degradação do SMX, contudo o tempo necessário para a sua degradação total é menor. Além disso, o aumento da concentração de H ₂ O ₂ aumenta a degradação de CQO após 12 minutos: 71 % (50 mg L ⁻¹) e 76% (130 mg L ⁻¹) comparativamente com 35% para a OZ simples. E o mesmo acontece com a degradação de COT: 26% (50 mg L ⁻¹) e 32% (130 mg L ⁻¹) comparativamente com 15% para OZ simples.

Tabela 5- Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Oxidação Avançada no tratamento de soluções aquosas contendo SMX e DCF (continuação).

Ref.	Objetivos	Tecnologia	Condições operatórias	Conclusões
Martins et al. (2015a)	Estudar o efeito da OZ catalítica na degradação da mistura de dois contaminantes: SMX e DCF.	Reator de vidro semi-descontínuo agitado magneticamente; V= 0,5 L; ozono continuamente introduzido no reator através de um difusor poroso; Utilização de dois tipos de catalisador: Mn-Ce-O (laboratorial) e N-150 (comercial).	[SMX] = [DCF] = 30 mg L ⁻¹ ; Velocidade de agitação = 300 rpm; Caudal de gás = 0,2 L min ⁻¹ ; soluções tamponizadas ao pH desejado por adição de Na ₂ HPO ₄ , H ₃ PO ₄ , KH ₂ PO ₄ e NaOH; tempo de reação = 120 minutos; C _{O₃,in} = 10 g m ⁻³ . Efeito da presença de catalisador: Soluções preparadas com água ultrapura; pH = 7 (tamponizado); [Mn-Ce-O]=1 g L ⁻¹ ; [N-150]=1 g L ⁻¹ . Efeito do pH na eficiência da OZ catalítica: Soluções preparadas com água ultrapura; pH = 7 (tamponizado), pH=7 (ajustado com NaOH) e pH=7 (não tamponizado); [Mn-Ce-O]=1 g L ⁻¹ ; [N-150]=1 g L ⁻¹ . Análise do impacto da matriz aquosa: Soluções preparadas com água ultrapura e água proveniente do rio Mondego (previamente filtrada); pH = 7 (não tamponizado); [Mn-Ce-O]=1 g L ⁻¹ .	A presença de catalisador não tem um efeito importante da velocidade inicial de degradação dos poluentes quando comparado com a OZ simples. Contudo, ambos os catalisadores aumentam a quantidade de CQO removida após 120 minutos (60% para o N-150, 63% para o Mn-Ce-O e 44% para OZ simples). A eficiência do Mn-Ce-O mostra ser muito dependente do pH enquanto para o N-150 não se observa diferenças significativas. Comparando os dois tipos de efluente, usando OZ catalítica com Mn-Ce-O, não se observam diferenças significativas na degradação de CQO. Em ambos os efluentes a presença de Mn-Ce-O melhora a degradação de CQO e consequentemente o uso do ozono. Tanto OZ simples como OZ catalítica com Mn-Ce-O são capazes de reduzir a toxicidade aguda do efluente.

Cardoso (2014) verificou que a integração dos dois processos (Ozonólise e Nanofiltração) consegue uma elevada remoção destes dois compostos. A Nanofiltração foi realizada num equipamento de filtração de membrana de folha plana, à escala laboratorial e a membrana utilizada foi a TS-80. A filtração foi feita a uma pressão de 7 bar e o pH da alimentação ajustado a 7. A reação de OZ simples foi realizada sem ajuste de pH, com um caudal de gás de 0,2 L min⁻¹ e C_{O₃,in} de cerca de 10 g m⁻³. A eficiência de remoção da integração foi: 99,7 % para o SMX e 99,97 % para o DCF, no caso NF+OZ e 99,39 % para o SMX e 99,92 % para o DCF, no caso OZ+NF.

Dado que na maioria dos trabalhos referidos, cada um dos poluentes é estudado de forma individual, neste trabalho pretendeu-se estudar o uso simultâneo dos dois poluentes, no sentido de avaliar o efeito cumulativo na eficiência das tecnologias de tratamento usadas.

Sendo assim, no caso da NF, estudou-se o efeito do pH da alimentação e do rácio de concentrações no desempenho desta técnica. Além disso, avaliou-se também qual o impacto da lavagem ácida da membrana, no seu desempenho e durabilidade. Relativamente à Ozonólise, fez-se um estudo comparativo entre ozonólise simples e o processo O₃/H₂O₂, avaliando simultaneamente o efeito da concentração de ozono e de peróxido de hidrogénio no desempenho do tratamento.

Quanto à integração das duas técnicas, pretendeu-se estudar não só tratamento do efluente inicial, mas também o tratamento do retido que resulta do primeiro processo de tratamento aplicado, a Nanofiltração.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados todos os reagentes, materiais e metodologias experimentais que foram utilizados nos ensaios de Nanofiltração e Ozonólise, bem como uma breve descrição das técnicas analíticas utilizadas para caracterizar alguns dos materiais e o efluente antes e após os tratamentos a que foi sujeito.

4.1. Reagentes e Materiais

Nesta secção é feita a apresentação das propriedades mais relevantes dos principais reagentes químicos e ainda uma breve caracterização dos materiais utilizados no decurso da atividade experimental.

4.1.1. Reagentes químicos

Os dois principais reagentes utilizados nesta investigação foram os compostos farmacêuticos ativos Sulfamethoxazol (SMX) e Diclofenac (DCF) (**Tabela 6**). Ambos os reagentes foram conservados em câmara de congelação à temperatura de aproximadamente -20°C.

Tabela 6- Principais propriedades e características dos fármacos selecionados.

Propriedades	Sulfamethoxazol (SMX)	Diclofenac (DCF)
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂
Peso molecular (g mol ⁻¹)	253,28	296,2
Número CAS	723-46-6	15307-79-6
Uso médico	Antibiótico	Anti-inflamatório e analgésico
Fabricante	Alfa Aesar (J66565)	Alfa Aesar (J62609)

Para além dos fármacos, foram empregues outros reagentes necessários como auxiliares à realização das várias experiências, entre os quais se destacam os listados na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Lista dos principais reagentes químicos utilizados.

Nome (Formula química)	Caraterísticas	Número- CAS	Fabricante
Ácido clorídrico (HCl)	37%	7647-01-0	Sigma-Aldrich
Fosfato dissódico (Na ₂ HPO ₄)	99,95 %	7558-79-4	Sigma-Aldrich
Fosfato monossódico (NaH ₂ PO ₄)	ACS reagente 98-102 %	10049-21-5	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio (NaOH)	Pellets, 98%	1310-72-2	Panreac
Nitrato de cério (III) hexahidratado (Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O)	99,5 % Muito higroscópico	10294-41-4	Acros Organics
Nitrato de manganês (III) tetra hidratado (Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O)	Muito higroscópico	20694-39-7	Acros Organics
Oxigénio (O ₂)	Pressurizado a 1 bar, > 99,9%	7782-44-7	Praxair
Peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂)	33% p/v	7722-84-1	Panreac
Xilose	>99%	58-86-6	Fluka

Todas as soluções foram preparadas com água destilada produzida no Autostill 4000X, da Jencons e no Destilnorma – L30, da Normax. Quanto aos reagentes utilizados na implementação das diferentes técnicas analíticas, estes são apresentados aquando da sua descrição na seção 4.3.

4.1.2. Membrana de nanofiltração

A membrana selecionada para utilizar no equipamento de Nanofiltração durante a realização deste trabalho experimental foi a “TriSep Flat Sheet Membrane TS80”, produzida pela TriSep® e comercializada pela Sterlitech corporation. Algumas das suas principais propriedades estão resumidas na **Tabela 8**.

Tabela 8- Principais características da membrana TriSep TS80.

Área de filtração	140 cm ²
Gama de pH (25°C)	2-11
Material de fabrico	Poliamida
MWCO (“Cut-off”)	100-200 Daltons

A escolha desta membrana foi feita tendo por base estudos prévios realizados por Quintanilla (2010) que referem que membranas com propriedades semelhantes a esta apresentam uma remoção efetiva dos contaminantes. Para além disso, as especificações dadas pelo fornecedor referem que a TS80 apresenta uma rejeição nominal de iões monovalentes de

80-90%, rejeição de íons divalentes e polivalentes superiores a 99 % e permite obter elevadas rejeições de solutos orgânicos não carregados (Sterlitech corporation, 2015).

Verliefde et al. (2008) determinou o potencial zeta da membrana utilizando uma solução padrão de KCl 10 mM, num analisador electrocinético SurPASS (Anton Paar, Graz, Áustria). Em toda a gama de valores de pH a membrana apresenta um potencial zeta negativo (é carregada negativamente), e à medida que o pH aumenta o potencial zeta diminui, tal como se pode observar na **Figura 4**.

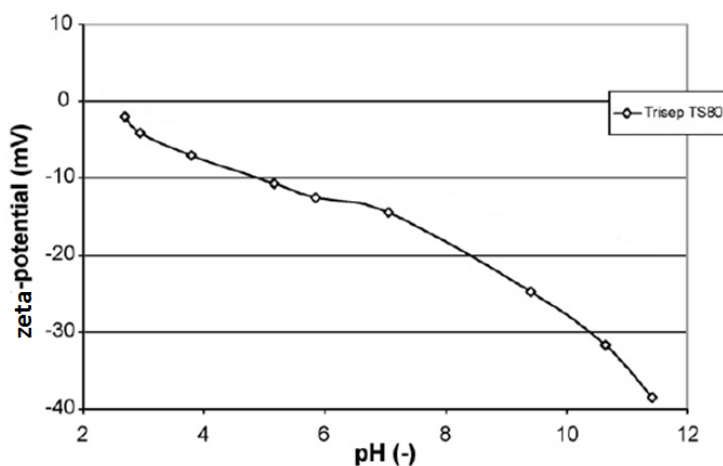


Figura 4 - Representação do potencial Zeta da membrana TS-80 em função do pH da solução (adaptado de Verliefde et al. (2008)).

4.1.3. Catalisador – Mn-Ce-O

(Martins and Quinta-Ferreira 2011) verificaram que tanto o catalisador comercial N-150 (Fe-Mn-O) como o laboratorial Mn-Ce-O apresentam uma elevada capacidade para aumentar a biodegradabilidade de efluentes fenólicos simulados, quando estes são tratados por ozonólise catalítica. Contudo, Cardoso (2014) conclui que no caso da ozonólise catalítica do efluente simulado contendo os dois fármacos selecionados, o Mn-Ce-O conduz a remoções de CQO superiores ao N-150 (63% e 60%, respetivamente). Face a isto, neste trabalho optou-se por usar apenas o Mn-Ce-O.

O Mn-Ce-O é um catalisador produzido à escala laboratorial através da co-precipitação dos precursores de nitrato num rácio molar Mn/Ce de 70/30. O procedimento utilizado na sua preparação encontra-se descrito na seção **4.2.2**.

(Martins and Quinta-Ferreira, 2011b) fizeram uma caracterização do catalisador com recurso às técnicas de BET e Porosimetria de Mercúrio, cujos resultados são apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Caracterização do catalisador Mn-Ce-O pelas técnicas de BET e Porosimetria de Mercúrio. (Retirado de Martins and Quinta-Ferreira (2011)).

Método	Parâmetro	Catalisador Mn-Ce-O
BET	Área específica do catalisador	109
	(m ² g ⁻¹)	
Porosimetria de Mercúrio	Tipo de estrutura	Mesoporosa/Macroporosa
	Diâmetro médio dos poros	
	(intervalo de distribuição do tamanho dos poros) (µm)	

4.2. Procedimentos experimentais

Nesta secção é feita uma breve descrição dos procedimentos utilizados na operação dos equipamentos de Nanofiltração e de Ozonólise, assim como uma apresentação detalhada das condições operatórias utilizadas em cada um deles.

Em todos os ensaios realizados, os reagentes foram pesados na balança AS/220/C/2 da Radwag. No caso em que a completa dissolução dos reagentes foi difícil, recorreu-se ao equipamento de ultrassons UltrasonicsMedia III, JP Selecta®.

4.2.1. Nanofiltração

As experiências de Nanofiltração foram realizadas num equipamento de filtração de membrana de folha plana, à escala laboratorial e com escoamento tangencial, designado como SEPA CF II pela GE Osmonics.

A montagem experimental consiste num reservatório que contém a solução de alimentação, uma bomba de diafragma que bombeia a alimentação para a célula de permeação com a membrana e um rotâmetro para medir e controlar o caudal de retido. Para além disso existe também um manómetro que mede a pressão à saída da membrana e duas válvulas de segurança e controlo de caudal, à entrada e saída da célula - **Figura 5**.

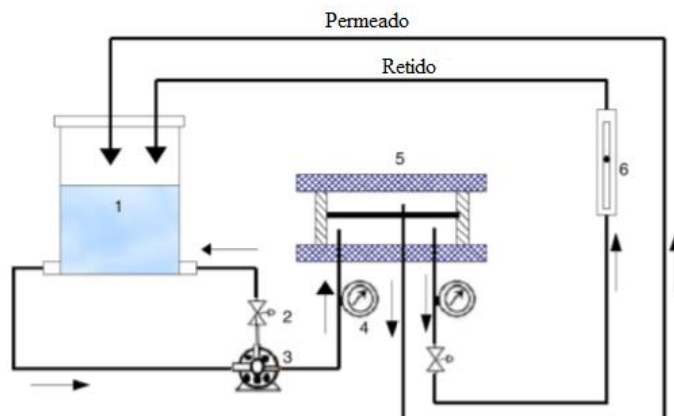


Figura 5 - Representação esquemática da unidade de Nanofiltração: 1 – Reservatório de alimentação; 2- válvula de controle *bypass*; 3 – bomba de alimentação; 4 – manômetro; 5- célula com a membrana; 6 - Rotâmetro (adaptado de Gomes et al., 2010).

Os ensaios foram realizados em modo descontínuo e em reciclo total, uma vez que tanto o retido como o permeado voltavam ao reservatório de alimentação. A temperatura da solução contida no reservatório era de cerca de 20 °C e o volume processado através da membrana foi de 3 L (para o estudo do efeito do pH da solução e da pressão de operação) e 1 L (no estudo do efeito do rácio entre poluentes). A fotografia da instalação laboratorial de Nanofiltração utilizada é apresentada na **Figura 6**.



Figura 6 - Instalação laboratorial do processo de Nanofiltração.

Diversas experiências foram realizadas fazendo uso do equipamento de Nanofiltração com diferentes objetivos. Começou-se por fazer a caracterização da membrana filtrando água destilada e uma solução aquosa de xilose, a diferentes intervalos de pressão transmembranar. Os objetivos desses ensaios e as respetivas condições operatórias encontram-se na **Tabela 10**.

Tabela 10- Experiências realizadas para caracterizar a membrana.

Ensaio	Objetivo da experiência	Condições operatórias
NF1	Determinação da permeabilidade da membrana	Água Destilada $\Delta P = 3, 4, 6, 8, 12, 16$ e 18 bar
NF2	Determinação do diâmetro dos poros	Xilose ($C = 127 \text{ mg L}^{-1}$) $\Delta P = 3, 4, 6, 8, 12, 16$ e 18 bar

O efeito do pH da alimentação (tanto para a mistura de fármacos como para cada um deles individualmente) na retenção dos contaminantes e no fluxo de permeado foi estudado em função do diferencial de pressão aplicado (pressão transmembranar). Os ensaios realizados para avaliar o efeito do pH da alimentação contendo os poluentes são descritos na **Tabela 11**.

Os intervalos de pH e de pressão utilizados tiveram em conta as especificações dadas pelo fornecedor (o pH de operação deve estar entre 2 e 11 e a pressão não pode ultrapassar os 20 bar), por forma a evitar danos na membrana. Outro dos aspetos que se teve em consideração foi a concentração total dos poluentes em solução, mantida em 60 mg L^{-1} .

Tabela 11 - Ensaio realizados para avaliar o efeito do pH da alimentação na retenção dos fármacos.

Ensaio	Objetivo da experiência	Condições operatórias
NF3	Estudar o efeito do pH da alimentação e do diferencial de pressão, na retenção da mistura de fármacos	[SMX] = 30 mg L^{-1} e [DCF] = 30 mg L^{-1} $\Delta P = 5, 10$ e 18 bar pH = 2,7; 3,46; 4,10; 4,68; 5,25; 5,56; 6,11; 6,87; 7,35; 8,01; 8,56; 9,07; 9,64; 9,93.
		[SMX] = 60 mg L^{-1} $\Delta P = 5, 10$ e 18 bar pH = 3,06; 3,92; 4,54; 5,12; 5,4; 6,01; 6,59; 7,06; 7,92; 10,07.
NF5	Estudar o efeito do pH da alimentação e do diferencial de pressão, na retenção do DCF	[DCF] = 60 mg L^{-1} $\Delta P = 5, 10$ e 18 bar pH = 3,00; 4,01; 4,51; 5,05; 5,55; 5,98; 6,48; 7,03; 8,09; 10,04.

Foi avaliado também o efeito do rácio entre a concentração dos poluentes na remoção dos mesmos e no fluxo de permeado (**Tabela 12**). Neste caso, a concentração total dos poluentes na alimentação foi mantida em 30 mg L^{-1} e o pH foi ajustado a pH 7, dado que estas são variáveis que se pretendiam fixar e a este pH verificaram-se rejeições elevadas de acordo com

os resultados obtidos em ensaios realizados previamente. Para além disso, trata-se de um pH favorável para a descarga do efluente para os recursos hídricos.

Tabela 12 - Ensaios realizados para avaliar o efeito do rácio entre poluentes.

Ensaio	Rácio entre concentração de poluente (SMX:DCF)	Condições operatórias
NF6	0:1	[SMX] = 0 mg L ⁻¹ e [DCF] = 30 mg L ⁻¹ ΔP = 5, 10 e 18 bar pH= 7,06
	1:5	[SMX] = 5 mg L ⁻¹ e [DCF] = 25 mg L ⁻¹ ΔP = 5, 10 e 18 bar pH= 6,96
	1:2	[SMX] = 10 mg L ⁻¹ e [DCF] = 20 mg L ⁻¹ ΔP = 5, 10 e 18 bar pH = 6,96
	1:1	[SMX] = 15 mg L ⁻¹ e [DCF] = 15 mg L ⁻¹ ΔP = 5, 10 e 18 bar pH= 7,02
	2:1	[SMX] = 20 mg L ⁻¹ e [DCF] = 10 mg L ⁻¹ ΔP = 5, 10 e 18 bar pH= 7,08
	5:1	[SMX] = 25 mg L ⁻¹ e [DCF] = 5 mg L ⁻¹ ΔP = 5, 10 e 18 bar pH= 6,90
	1:0	[SMX] = 30 mg L ⁻¹ e [DCF] = 0 mg L ⁻¹ ΔP = 5, 10 e 18 bar pH= 7,04

O pH das várias soluções foi ajustado para o valor pretendido através da adição de soluções aquosas de concentração 2 M de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, consoante se pretendia aumentar ou diminuir o pH, respetivamente.

Depois de cada ensaio a membrana foi lavada com água destilada, de seguida com uma solução de HCl (5×10^{-4} M, pH = 3,3) e novamente com água destilada. Essa lavagem teve uma duração de aproximadamente 30 minutos (5 L de cada solução, caudal de retido de 10 mL s⁻¹) e foi realizada a ΔP = 10 bar. Após cada lavagem, determinou-se a permeabilidade da membrana e comparou-se com a obtida para a membrana virgem, isto com o objetivo de verificar o seu estado de degradação através do cálculo do “*Fouling Index*” (Apêndice C- Tabela C.1).

É de relativa importância referir que, em todos os ensaios, as amostras de permeado foram recolhidas após 15 minutos se ter ajustado a pressão e/ou caudal de retido. Este período corresponde ao tempo que o sistema leva a atingir o estado estacionário (Gomes et al., 2010).

As amostras recolhidas foram analisadas pelas técnicas analíticas **COT** no caso da solução de xilose e **CQO** e **HPLC** no caso de soluções contendo contaminantes emergentes. Cada uma destas técnicas analíticas é descrita na seção **4.3**.

4.2.2. Ozonólise

As reações de Ozonólise foram realizadas num reator de vidro semi-descontínuo, cheio com 500 mL do efluente a tratar. Neste foi introduzido continuamente ozono, produzido *in situ* num gerador de ozono (802N, BMT), a partir de oxigénio puro (99,9%) à pressão de 1 bar, fornecido pela Praxair. Contudo, nem todo o ozono foi consumido na reação, saindo parte pela corrente gasosa à saída do reator e sua concentração ($C_{O_3,out}$) foi monitorizada num medidor de ozono (BMT 963 vent, BMT), tendo sido de seguida destruído numa “solução armadilha” de KI (2 g L^{-1}).

Quando as válvulas se encontravam fechadas foi possível medir a concentração de ozono à entrada no reator ($C_{O_3,in}$). Conhecendo a concentração de ozono à entrada (no início e no final da reação) e à saída do reator, em cada instante imediatamente antes de retirar cada amostra, foi possível calcular a dose de ozono efetivamente consumida na reação, ou também designada por Dose de Ozono Absorvida, através da equação 4.1.

$$DOA = \int_0^t G \frac{C_{O_3,in} - C_{O_3,out}}{V} dt \quad (4.1)$$

Para assegurar que o meio reacional estava a operar em regime químico, o sistema foi agitado a uma velocidade de 300 rpm, utilizando para o efeito, um agitador magnético (Agimatic-N, P Selecta®). A fotografia da instalação laboratorial de Ozonólise utilizada é apresentada na **Figura 7**.



Figura 7 - Instalação laboratorial do processo de Ozonólise.

Vários ensaios de ozonólise foram realizados com o objetivo de estabelecer quais as condições operatórias que levavam a uma maior degradação dos contaminantes em análise. Para tal, foi estudado o efeito da concentração de peróxido de hidrogénio, da concentração de ozono à entrada do reator, da presença do catalisador Mn-Ce-O e da matriz aquosa na remoção de CQO e dos contaminantes. Um resumo de todas as condições operatórias utilizadas é apresentado na **Tabela 13**.

Tabela 13- Ensaio de Ozonólise realizados com diferentes objetivos.

Ensaio	Objetivo	Condições operatórias
OZ1 a OZ4	Estudar o efeito da concentração de peróxido de hidrogénio	Efluente Simulado [SMX] = 30 mg L ⁻¹ e [DCF] = 30 mg L ⁻¹ pH= 7,00 (tamponizado) C _{O₃,in} ~ 10 g Nm ⁻³ G = 0,2 L min ⁻¹ [H ₂ O ₂] ₀ = 0, 2,5, 5 e 10 mM [Mn-Ce-O] = 0 g L ⁻¹
		Efluente Simulado [SMX] = 30 mg L ⁻¹ e [DCF] = 30 mg L ⁻¹ pH= 7,00 (tamponizado) C _{O₃,in} ~ 0, 20, 30 e 45 g Nm ⁻³ G = 0,2 L min ⁻¹ [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM [Mn-Ce-O] = 0 g L ⁻¹
OZ5 a OZ8	Estudar o efeito da concentração de ozono á entrada do reator	Efluente Simulado [SMX] = 30 mg L ⁻¹ e [DCF] = 30 mg L ⁻¹ pH= 7,00 (tamponizado) C _{O₃,in} ~ 0, 20, 30 e 45 g Nm ⁻³ G = 0,2 L min ⁻¹ [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM [Mn-Ce-O] = 0 g L ⁻¹
OZ9		Efluente Simulado [SMX] = 30 mg L ⁻¹ e [DCF] = 30 mg L ⁻¹ pH= 7,00 (tamponizado) C _{O₃,in} = 0 g Nm ⁻³ [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM [Mn-Ce-O] = 1 g L ⁻¹
OZ10	Estudar o efeito da presença do catalisador Mn-Ce-O	Efluente Simulado [SMX] = 30 mg L ⁻¹ e [DCF] = 30 mg L ⁻¹ pH= 7,00 (tamponizado) C _{O₃,in} ~ 20 g Nm ⁻³ G = 0,2 L min ⁻¹ [H ₂ O ₂] ₀ = 0 mM [Mn-Ce-O] = 1 g L ⁻¹
OZ11		Efluente Simulado [SMX] = 30 mg L ⁻¹ e [DCF] = 30 mg L ⁻¹ pH= 7,00 (tamponizado) C _{O₃,in} ~ 20 g Nm ⁻³ G = 0,2 L min ⁻¹ [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM [Mn-Ce-O] = 1 g L ⁻¹
OZ12	Estudar o efeito da matriz aquosa	Efluente real [SMX] = 30 mg L ⁻¹ e [DCF] = 30 mg L ⁻¹ pH= 7,00 (tamponizado) C _{O₃,in} ~ 20 g Nm ⁻³ G = 0,2 L min ⁻¹ [H ₂ O ₂] ₀ = 5 mM

Em todas as reações o pH do meio foi tamponizado a pH 7 por adição de 1,44 g L⁻¹ de hidrogenofosfato dissódico (Na₂HPO₄) e 0,24 g L⁻¹ dihidrogenofosfato monossódico (NaH₂PO₄) e ajustado a 7 usando uma solução de ácido fosfórico. De facto, normalmente nos processos biológicos de tratamento de efluentes, o pH encontra-se tamponizado (6,5-7,5) dado ser o intervalo mais adequado para os microrganismos utilizados. Além disso, trata-se de um pH dentro dos limites legais para a descarga de um efluente para os cursos hídricos.

Nas experiências durante as quais se utilizou ozono, os 20 mL de amostra recolhida do reator foram de seguida borbulhados com azoto, durante cerca de 5 minutos, para remover o ozono remanescente.

Nas reações que envolveram a utilização de peróxido e/ou catalisador, estes foram adicionados ao meio reacional de uma única vez e imediatamente antes de abrir a válvula que permite a entrada do ozono no reator.

A utilização de catalisador levou a que este ficasse em suspensão nas amostras, sendo necessário removê-lo por centrifugação. Para tal, a cada recolha foram introduzidos 25 mL de amostra retirada diretamente do reator num tubo *Falcon* e centrifugadas durante cerca de 20 minutos, à velocidade de 4000 rpm, na centrífuga Nahita 2655. Quando se usou peróxido de hidrogénio, foi necessário adicionar algumas gotas de uma solução de catalase às amostras retiradas para remover o H₂O₂ remanescente (uma vez que este interfere com as técnicas analíticas).

Nas reações durante as quais se utilizou H₂O₂ foi realizada uma monitorização da sua concentração no meio reacional por **Espectrofotometria UV-Vis**, por forma a avaliar a sua formação/degradação ao longo do tempo. Neste caso, não foi adicionada catalase às amostras. Nas situações em que utilizou simultaneamente catalisador e H₂O₂, tal não foi possível, pois tratando-se de um método espectrofotométrico, é necessário primeiramente remover o catalisador, uma vez que este confere uma cor negra às amostras. Se por um lado não se adiciona catalase, imediatamente após recolha das amostras a reação continua a ocorrer, por outro lado a adição de catalase para parar a reação, inicia de imediato o seu consumo. Nesta situação, mediu-se apenas a concentração no final da reação, após a filtração do catalisador, isto para se perceber, se no global, este se formou e/ou consumiu e em que quantidade. O catalisador obtido após a filtração foi colocado na estufa a 105 °C, durante 8 horas, para remover a água e de seguida foi feita uma **Análise elementar** ao carbono.

Após a realização de um conjunto de ensaios com efluente simulado, foi testado o efeito da matriz aquosa, através da reação com efluente real. Este foi preparado, dissolvendo os fármacos no efluente secundário de uma ETAR de Coimbra, previamente filtrado.

O efluente secundário foi caracterizado através da determinação dos seguintes parâmetros: **pH**, **CQO**, **ST** (SFT e SVT), **SDT** (SDF e SDV), **SST** (SSF e SSV), **Azoto de Kjeldahl**.

Tendo em conta que se trata de um processo que se pretende implementar à escala industrial e em que o efluente a tratar se encontra tamponizado, a reação foi realizada sem catalisador, dado que é necessário sintetizá-lo previamente em laboratório, implica que se tenha a seguir um processo de centrifugação para o remover e além disso a tamponização do meio prejudica a sua atuação (Cardoso, 2014). Relativamente à $C_{O_3, in}$ e $[H_2O_2]_0$, utilizaram-se os valores apresentados na **Tabela 13**, dado que foram as condições operatórias que conduziram a melhores resultados para o efluente simulado.

As amostras líquidas recolhidas durante as várias reações foram analisadas por **CQO, HPLC, Espectrofotometria de Absorção Atômica, Cromatografia Iônica, Eco-Toxicidade, Fitotoxicidade**. Todas estas técnicas encontram-se explicadas na seção **4.3**.

A presença de HPO_4^- , utilizado para tamponizar o meio reacional a pH 7, nas diversas amostras, impede a quantificação dos iões formados na degradação dos fármacos, tais como, Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- por **cromatografia iônica**, devido à sobreposição dos picos. Face a isto, foi necessário repetir as reações OZ1 e OZ3, mas sem se tamponizar o pH do meio, reações OZ13 e OZ14.

Gonçalves et al. (2012) verificou que durante as reações de ozonólise se obtinha como produtos intermediários da degradação do SMX, entres outros, ácido pirúvico, ácido maleico e ácido oxálico. De modo a averiguar se o mesmo se verifica no caso deste trabalho, injetou-se no **HPLC** amostras padrão (250 mg L^{-1}) de cada um dos ácidos e comparou-se os cromatogramas obtidos com os resultantes da injeção das amostras provenientes das reações de ozonólise.

Preparação do catalisador

O catalisador Mn-Ce-O foi preparado laboratorialmente através da co-precipitação dos precursores de nitrato, num rácio molar Mn/Ce de 70/30. Para tal pesaram-se 8,615 g $Mn(NO_3)_2$ e 6,385 g $Ce(NO_3)_3$, que foram dissolvidos em 100 mL de água destilada. A precipitação deu-se aquando da adição de 200 mL de uma solução de NaOH 3M, sob agitação magnética. O precipitado foi de seguida filtrado e lavado com 2 litros de água destilada e posteriormente seco a $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes de ser utilizado, o catalisador foi calcinado na mufla a 300°C , durante 2 horas, e de seguida moído para garantir regime químico no reator (Silva et al., 2003).

4.2.3. Integração Nanofiltração e Ozonólise

Dado que o principal objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da integração dos processos de Nanofiltração e Ozonólise, na remoção do contaminantes emergentes em estudo (SMX e DCF), foi necessário, numa primeira etapa, otimizar cada um deles individualmente. Isto, por forma a identificar as condições operatórias que conduzem aos melhores resultados durante o processo de integração.

A sequência utilizada foi a Nanofiltração seguida de Ozonólise, dado que foi a que conduziu a melhores resultados obtidos por Cardoso (2014). Além disso, a sequência oposta

faria com que fossem para a Nanofiltração, os compostos resultantes da degradação dos fármacos e não estes em si. Estes produtos de reação, essencialmente compostos orgânicos de cadeia curta, apresentam pesos moleculares inferiores ao “*cut-off*” da membrana e por isso a eficiência da sua retenção seria baixa.

Relativamente à Nanofiltração, as condições ótimas determinadas anteriormente, para o efluente sintético, e que se aplicaram foram: ΔP de 10 bar e o pH da alimentação, o seu pH natural ($\sim 7,61$), uma vez que foi utilizado efluente real proveniente de um processo biológico, leitões de percolação, e que o ajuste do seu pH à escala industrial apresenta custos elevados. Além disso, trata-se de um pH que apresenta elevadas retenções, no caso do efluente simulado.

Foram recolhidas três amostras de permeado, com um intervalo de 15 minutos, as quais foram analisadas por **pH, CQO, HPLC, Cromatografia iónica, Espectrofotometria de absorção atómica, Espectrofotometria UV-Vis, Eco-Toxicidade e Fitotoxicidade**. Isto com objetivo de verificar se este estava de acordo com as normas legais constantes do Decreto de Lei nº 306/2007, para ser utilizado como água para consumo humano, após desinfeção.

Relativamente ao retido, foram recolhidos 500 mL, os quais foram tratados por Ozonólise, utilizando uma $C_{O_3,in} \sim 20 \text{ g Nm}^3$, o caudal de gás foi mantido constante e igual a $0,2 \text{ L min}^{-1}$, a $[H_2O_2]_0$ foi de 5 mM e não se utilizou catalisador pelas mesmas razões já referidas acima para a reação com efluente real. O efluente tratado obtido ao fim de duas horas de reação foi analisado pelas mesmas técnicas analíticas que o permeado, por forma a verificar se estava de acordo com o Decreto de Lei nº 236/98 (Anexo XVIII), para ser descarregado no meio hídrico.

4.3. Técnicas Analíticas

Nesta seção são descritas as principais técnicas analíticas que foram utilizadas para analisar as amostras líquidas recolhidas durante os ensaios de Ozonólise e Nanofiltração, assim como aquelas que foram usadas para caracterizar o catalisador.

Análise Elementar

Esta técnica tem por base a combustão dinâmica da amostra, dado que esta é introduzida num reator de combustão juntamente com uma determinada quantidade de oxigénio. Após a combustão os gases produzidos N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 são transportados por uma corrente de hélio e separados numa coluna de cromatografia gasosa, sendo finalmente detetados por condutividade térmica. Esta análise foi feita ao catalisador antes e após as reações de Ozonólise catalítica, para determinar a percentagem mássica de carbono em cada amostra, sendo também possível determinar as percentagens de N, H e S. O equipamento utilizado para realizar esta análise foi o Fisons Instruments EA 1108 CHNS-O.

Azoto Kjeldahl

Trata-se de um método que permite determinar o azoto orgânico e o azoto amoniacal em amostras aquosas. A sua determinação foi feita em três etapas: digestão, destilação e titulação.

A nível experimental, primeiramente, foi feita a preparação da amostra, colocando num tubo de digestão 50 mL de efluente e de seguida os reagentes para a digestão: 7 g de sulfato de potássio anidro, 350 mg de óxido de mercúrio e 10 mL de ácido sulfúrico.

De seguida procedeu-se à digestão, aquecendo os tubos a 200°C durante 60 minutos, para promover a evaporação da água e depois a 370° C, durante 120 minutos. O equipamento usado foi o DKL Heating digester da VELP Scientifica. Depois de arrefecer até cerca de 50-60°C, durante 60 minutos, adicionou-se 25 mL de ácido bórico (40 g L⁻¹) a cada tubo e destilou-se com 70 mL de NaOH (25-35% w/v) e 50 mL de vapor de água Milli-Q a 100%, durante 3 minutos, no UDK Destillation Unit, da VELP Scientifica.

O destilado foi recolhido num Erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionadas 3 gotas de indicador, e titulado com H₂SO₄ 0,01 M, onde 1 mL corresponde a 0,280 mg de N-NH₄. O indicador usado na titulação foi o indicador de Tashiro, que foi preparado dissolvendo 0,6 g de vermelho de metilo em 50 mL de álcool etílico 95% e depois adicionado a uma solução de azul-de-metileno (2 g L⁻¹).

Para além das amostras de efluente analisou-se também um branco, usando água destilada como amostra e uma solução padrão. Esta solução foi obtida dissolvendo 153 mg de cloreto de Amónio em 100 mL de água, de seguida adicionou-se 25 mL desta solução a 10 mL de H₂SO₄ 1N e perpez-se 1 L por adição de água destilada. A solução final deve ter 0,01 mg de N-NH₄ por 1 mL.

Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total (COT) é um método analítico que permite determinar a quantidade de matéria orgânica que existe numa solução aquosa. Selecionou-se este método para analisar as amostras de permeado, resultantes da filtração da solução de xilose, em detrimento do CQO, dado que apresenta uma maior sensibilidade a pequenas variações de concentração na gama de concentrações em que se está a operar.

Esta determinação foi feita através da medição do carbono total (CT) e do carbono inorgânico (CI). Na medição do CT, a amostra foi introduzida num tubo de combustão que se encontra cheio de catalisador platina/paládio, aquecido a 680° C e todo o carbono presente foi oxidado a CO₂ e detetado no detetor IV (NDIR). O NDIR enviou um sinal analógico que gerou um pico, que foi processado pelo *software* de controlo. A área do pico é proporcional à quantidade de CT que existe na amostra.

Quando a amostra foi introduzida no reator de CI, que continha uma solução de ácido fosfórico, apenas a componente inorgânica da amostra foi decomposta na forma de CO₂ e detetada no NDIR. O carbono presente sob a forma de carbonatos ou hidrogenocarbonatos pôde

também ser medido como CI. A concentração de COT é dada pela diferença entre a concentração de CT e a concentração de CI ($COT = CT - CI$). O equipamento usado foi o TOC-5000A da Shimadzu.

Carência Química de Oxigênio (CQO)

A carência Química de Oxigênio é um parâmetro que permite medir a concentração de substâncias orgânicas oxidáveis em soluções aquosas. Neste caso, essa determinação foi feita pelo método de dicromato de potássio, no qual este é usado como um forte oxidante de matéria orgânica sob condições ácidas (H_2SO_4) e na presença de catalisador ($AgSO_4$).

Para analisar cada amostra foram preparados dois tubos, contendo cada um deles 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestão e 3,5 mL de solução ácida. Foi também preparado de acordo com o mesmo procedimento, o chamado “branco”, isto é, dois tubos que contêm 2,5 mL de água destilada em vez de amostra. Após a preparação dos tubos, estes foram agitados suavemente e colocados no termoreator (ECO25 da VELP Scientifica) a $150^\circ C$, durante 2 horas. E de seguida leu-se a absorvância a 445 nm ($0-100\text{ mg O}_2\text{ L}^{-1}$) ou a 620 nm ($100-1000\text{ mg O}_2\text{ L}^{-1}$), usando um fotômetro (Photometer MPM 3000 e Photolab S6, ambos da WTW), essa medição foi repetida até se obter três valores concordantes.

Às amostras recolhidas durante os ensaios de Ozonólise, foi necessário adicionar 5 a 6 gotas de solução de catalase 100 mg L^{-1} e esperar cerca de 2 dias, para que esta pudesse degradar o H_2O_2 existente nas amostras e assim ele não interferir na determinação de **CQO**. Por forma a garantir que ao fim desse período a quantidade de H_2O_2 existente nas amostras era suficientemente baixo, determinou-se a sua concentração por **Espetrofotometria UV-Vis**. Ao branco adicionou-se mesma quantidade de catalase, garantindo que a sua concentração era igual em todos os tubos e desta forma não quantificar a sua presença.

Uma das primeiras etapas na utilização desta técnica analítica foi a construção das curvas de calibração, onde se utilizaram como amostras soluções padrão de KHP de CQO conhecido, e para as quais se determinou a absorvância (**Apêndice D – Figuras D.1 e D.2**). De cada vez que se preparou uma nova solução digestão, solução ácida e/ou se alteraram os tubos utilizados, foi necessário construir uma nova curva de calibração.

Cromatografia Iônica

Trata-se de uma variante da cromatografia líquida que utiliza resinas de troca iônica para separar íons atômicos ou moleculares com base na sua interação com a resina. A separação dos íons é conseguida de forma isocrática ou por aplicação de gradiente. Esta técnica permite a determinação de várias espécies iônicas em simultâneo. No caso específico deste trabalho a cromatografia iônica foi utilizada para determinar a concentração dos íons inorgânicos (cloretos, nitratos e sulfatos) presentes no efluente real, no permeado durante o processo de

integração, bem como dos libertados durante a ozonólise do SMX e do DCF. Estes iões foram identificados e quantificados no Water Action Analyser da Millipore.

Eco-toxicidade

A utilização deste método teve em vista a avaliação da toxicidade das várias amostras de efluente. Para tal, foram utilizadas as bactérias marinhas luminescentes *Vibrio fischeri*, que quando entram em contacto com o efluente, se este for tóxico, a sua capacidade de emitir luz diminui.

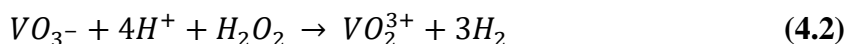
O procedimento experimental utilizado está descrito na norma ISO 11348 - Parte 2, dado que se tratam de bactérias liofilizadas. Inicialmente colocaram-se 1,5 mL de amostra, cujo pH foi previamente ajustada a $7,0 \pm 0,2$, em cada cuvete. Posteriormente as bactérias (kit LCK 480) foram reativadas, sendo descongeladas durante 2 minutos, num banho à temperatura ambiente e colocadas em contacto com uma solução comercial de glucose, a 15°C, durante 15 minutos, no LUMISTherm. De seguida colocou-se 0,5 mL da suspensão com as bactérias em cada cuvete de medição e adicionou-se 0,5 mL de amostra teste. Após 15 e 30 minutos de contacto das bactérias com a amostra mediu-se a percentagem de inibição no LUMISTox (Dr. Lange, Germany) com o *software* LUMISTox 300 (versão 4.00). A percentagem de inibição de luminescência nas amostras é medida relativamente ao mesmo parâmetro para as bactérias em contacto com o seu próprio meio de cultura, uma solução controlo de NaCl 2% (w/v), que foi preparada, por diluição, a partir da solução padrão 7,5% (LUMISTox).

Espetrofotometria de Absorção Atómica

Trata-se de um método analítico que permite determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais em solução. O seu princípio de funcionamento baseia-se na absorção de radiação ultravioleta por parte dos eletrões que sofrem um salto quântico e de seguida regressam à sua orbital de origem, libertando essa mesma energia num comprimento de onda específico. Neste caso, este método foi utilizado para analisar as amostras recolhidas durante a ozonólise catalítica, por forma, a quantificar o Mn lixiviado durante o processo. Assim como, para identificar e quantificar os metais presentes nas amostras de permeado e após duas horas de Ozonólise do retido, no caso da integração dos dois processos. As análises foram realizadas no espectrofotómetro PerkinElmer3300.

Espetrofotometria UV-Vis

A concentração de H₂O₂ durante a degradação de compostos orgânicos por processos de ozonólise é um parâmetro importante a ser avaliado, dado que este consome-se durante a reacção mas surge também como produto durante a decomposição de algumas substâncias. Um dos métodos propostos para realizar essa avaliação é o espectrofotométrico, que se baseia na reacção do peróxido com metavanadato de amónia, em meio ácido:



Um dos produtos da reação é o catião peroxovanadato que apresenta uma cor vermelha alaranjada, sendo tanto mais intensa quanto maior a concentração de peróxido em solução.

Previamente foi necessário preparar a solução de metavanadato de amónio (6,2 mM) em ácido sulfúrico (58 mM). De seguida colocou-se 1 mL dessa solução numa cuvete, à qual se adicionou 1 mL de amostra retirada do meio reacional. De imediato mediu-se a absorvância a 450 nm, utilizando o T60 Spectrophotometer da PG Instruments (Nogueira et al., 2005).

Primeiramente foi necessário construir a curva de calibração, através da leitura da absorvância de amostras de concentração de H₂O₂ conhecida (**Apêndice D- Figura D.4**).

A espectrofotometria UV-Vis foi utilizada também para avaliar a remoção de cor, ao longo do tempo, nas reações de Ozonólise em que se utilizou efluente real. Para tal colocou-se 3 mL de amostra em cada cuvete, e de seguida construiu-se o espectro para cada uma delas, isto é, mediu-se a absorvância na gama do visível ($\lambda = 400 - 800$ nm). Sendo de seguida registada essa mesma absorvância para $\lambda=500$ nm, em todas as amostras.

Fitotoxicidade

A determinação do nível de toxicidade do efluente antes e após o tratamento por Nanofiltração e Ozonólise foi feita com recurso ao método de germinação de sementes de agrião de jardim (*Lepidium sativum*) descrito por Trautmann and Krasny (1997). Para tal foram adicionados 5 mL de amostra líquida, a três réplicas, para humedecer o papel de filtro colocado numa caixa de *petri*. Para o branco, procedeu-se da mesma forma, mas utilizou-se água destilada em vez de efluente.

Em cada uma das caixas de *petri* foram distribuídas uniformemente 10 sementes de *Lepidium sativum*, sendo de seguida fechadas e colocadas durante 48 horas, na estufa a 27°C e em ambiente escuro. Em seguida, registou-se o número de sementes germinadas em cada uma das caixas (N_{SG}), bem como o seu comprimento (L_R).

Para determinar o índice de germinação, GI, dado pela equação 4.3, usaram-se os parâmetros RSG (percentagem relativa de germinação de sementes) (equação 4.4) e RRG (percentagem relativa de comprimento de raízes) (equação 4.5).

$$GI (\%) = \frac{RSG (\%) \times RRG (\%)}{100} \quad (4.3)$$

$$RSG (\%) = \frac{N_{SG,T}}{N_{SG,B}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$RRG (\%) = \frac{L_{R,T}}{L_{R,B}} \times 100 \quad (4.5)$$

onde N_{SG,T} é a média aritmética do número de sementes que germinou em cada caixa com amostra, N_{SG,B} a média aritmética do número de sementes germinadas no branco; L_{R,T} é o

comprimento médio das raízes nos ensaios com amostras e $L_{R,B}$ é o comprimento médio das raízes no branco.

Os índices de germinação são classificados em termos de fitotoxicidade de acordo com a **Tabela D.1 – Apêndice D**.

HPLC – Cromatografia Líquida de Alto Desempenho

A cromatografia líquida de alto desempenho (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) é um método analítico que permite identificar e quantificar os compostos químicos presentes numa dada amostra aquosa. Essa identificação é conseguida dado que os componentes presentes na mistura são separados usando eluente pressurizado que arrasta a amostra através de uma coluna preenchida com material adsorvente, neste caso partículas de sílica ultrapura, e cada um deles interage de forma distinta com a fase sólida.

Essa interação consiste na adsorção dos compostos nos sítios ativos da sílica, ocupando-os. Por esta razão é necessário fazer, semanalmente, o acondicionamento da coluna, com o objetivo de regenerar/recuperar esses mesmos sítios ativos, para que estes possam estar disponíveis para analisar novas amostras. O procedimento utilizado no acondicionamento da coluna está descrito no **Apêndice D**.

O equipamento utilizado para proceder a esta análise é composto por um desgaseificador (DGU-20A₅), um *auto-sampler* (SIL-20AC HT), uma bomba de alta pressão (LC-20AD), um forno (CTO-10AS VP) e um detetor UV (SPD-M20A) da Shimadzu. A coluna cromatográfica utilizada foi a C18 da SiliaChrom, pois é a mais adequada para os compostos que se pretende quantificar (SMX e DCF). A fase móvel utilizada foi a mistura acetonitrilo e água ultrapura (40:60), acidificada a pH 3 por adição de ácido orto-fosfórico a 25%, com um caudal de 1 mL min⁻¹. O comprimento de onda usado no detetor UV foi 270 nm para o SMX (Dantas et al., 2008) e 277 nm para o DCF (Beltrán et al., 2009b), a temperatura da coluna foi 50°C e o tempo de retenção 60 minutos (Cardoso, 2014).

Sob as condições anteriores, foi construída a curva de calibração através da análise da área dos picos, que resultaram da injeção de amostras de concentração perfeitamente conhecida de cada um dos fármacos (**Apêndice D – Figura D.3**).

pH

O pH das várias soluções preparadas e das diversas amostras recolhidas foi determinado experimentalmente com recurso ao medidor *Crison micro pH 2002* em conjunto com o sensor de pH *Crison n° 52-21*, com uma gama de temperaturas de operação entre 0 e 60° C. A calibração do sensor foi feita usando soluções tampão a pH 4 (Scharlau SO2040) e pH 7 (Scharlau SO2070). Após cada leitura, o eletrodo foi lavado com água destilada e seco com papel absorvente, e de seguida mergulhado numa solução eletrólita de KCl (3M).

Sólidos Totais (ST)

Para determinar os ST existentes no efluente proveniente da ETAR, primeiramente levaram-se à estufa a 105° C, dois cadinhos durante 1 hora para remover qualquer humidade existente. De seguida pesaram-se os cadinhos (m_{cadinho}) e adicionou-se cerca de 50 g de efluente a cada um deles ($m_{\text{cadinho+amostra}}$). Posteriormente foram levados à estufa a 105°C, durante 24 horas, até peso constante. Após arrefecerem durante 1 hora, pesaram-se e subtraiu-se a massa do cadinho, obtendo a massa de ST (a partir desta calculou-se a percentagem de ST). De seguida para determinar a componente fixa (SFT) e volátil (SVT) os cadinhos foram levados à mufla, a 550° C, durante 1 hora.

Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)

Para determinação dos SDT filtrou-se 50 mL de efluente num filtro com um tamanho de poro entre 7 a 9 μm (lavado com água destilada, seco a 105° C e pesado) e o filtrado foi colocado num cadinho previamente pesado, e levado à estufa, a 105° C, até peso constante. Posteriormente foi pesado e subtraída a massa do cadinho, obtendo-se a massa de SDT, que foi dividida pelo volume de efluente (50 mL), calculando-se desta forma a concentração de SDT em mg L^{-1} . De seguida os cadinhos foram levados à mufla, a 550°C, durante 1 hora, de modo a obter a componente fixa (SDF) e a componente volátil (SDV).

Sólidos Suspensos Totais (SST)

O sólido retido na filtração descrita em **Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)**, foi levado à estufa a 105°C, até peso contante. De seguida subtraiu-se a massa do filtro, obtendo-se a massa de SST, que dividida pelo volume de efluente filtrado permitiu calcular a concentração de SST em mg L^{-1} .

Posteriormente, o filtro foi colocado num cadinho já pesado, pesou-se o conjunto cadinho+filtro e levou-se à mufla a 550° C, durante 1 hora, obtendo-se a componente fixa (SSF) e a componente volátil (SSV). Neste caso, a temperatura da mufla foi aumentada gradualmente, iniciando em 100°C, com intervalos de 50°C, isto, para evitar uma combustão repentina e a formação de chama.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

5. Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo descreve-se o modo de preparação e caracterizam-se os efluentes estudados. São também apresentados os resultados obtidos durante o tratamento destas águas residuais, com recurso aos processos de nanofiltração e ozonólise. Os dados obtidos são discutidos e analisados no sentido de identificar as condições ótimas para as principais variáveis operatórias a ter em conta na integração dos dois processos.

5.1. Caracterização dos efluentes usados

No decurso deste trabalho experimental foram utilizados dois tipos de efluente: simulado e real. O primeiro foi preparado dissolvendo os fármacos em água destilada (30 mg L^{-1} de cada). Por sua vez, o efluente real foi preparado usando efluente secundário proveniente de uma ETAR municipal, o qual iria ser descarregado, previamente filtrado, como meio de diluição dos poluentes. Os diversos efluentes foram caracterizados, segundo diversos parâmetros, e os resultados obtidos apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Caracterização dos diversos efluentes usados.

Parâmetro	Expressão dos resultados	Efluente Simulado	Efluente Secundário	Efluente real
pH	Escala de Sorensen	5,84±0,03	7,83±0,03	7,58±0,03
CQO	mg L ⁻¹ O ₂	88,5±4,0	118,3±7,3	188,2±13,2
Azoto Kjeldahl	mg L ⁻¹ N-NH ₄	7,03±1,62	46,14±1,50	46,87±1,98
Dureza Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	5,01±0	248,22±2,83	-
ST	%	-	0,047±0	-
SST	mg L ⁻¹	-	78±50,91	-
SDT	mg L ⁻¹	-	482±0	-
GI	%	63,31±12,04	-	55,27±16,32
Inibição	15 min	71,32±0,43	-	98,58±1,15
	30 min	70,47±0,13	-	98,02±1,24
Cloretos (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ Cl	17,06	-	64,73
Nitratos (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ NO ₃	2,78	-	89,93
Sulfatos (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ SO ₄	5,27	-	100,75
Ferro (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ Fe	0,28	-	0,29
Magnésio (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ Mg	0,10	-	25,49
Manganés (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ Mn	0,18	-	0,12
Níquel (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ Ni	0,03	-	0,02
Sódio (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ Na	0,97	-	24,73
Zinco (mg L ⁻¹)	mg L ⁻¹ Zn	0,01	-	0,03

± - desvio padrão.

Em alguns dos parâmetros apresentados na **Tabela 14** é notória a diferença entre efluente real e efluente simulado.

O efluente simulado apresenta um pH de cerca de 5,84. Por sua vez, o efluente real tem um pH de cerca de 7,58, isto porque a água que lhe deu origem provem de um processo biológico, durante o qual se atinge o equilíbrio a este valor de pH.

O efluente real possui uma matriz mais complexa, apresentando uma maior quantidade de matéria orgânica, o que se traduz num maior **CQO**, **Azoto Kjeldahl** e **Toxicidade**. Além disso, essa maior complexidade da matriz aquosa é também expressa por uma maior concentração de iões e de metais em solução.

Apesar de o GI ser inferior no caso do efluente real, o valor é relativamente próximo ao do obtido para o efluente simulado, o que significa que provavelmente são os fármacos quem

mais contribui para a toxicidade dos efluentes. De acordo com este parâmetro, o efluente simulado é classificado como Fitotóxico e o efluente simulado como Moderadamente Fitotóxico (**Tabela D.1 – Apêndice D**).

5.2. Nanofiltração

Os ensaios de nanofiltração foram realizados em três etapas distintas. Em primeiro lugar realizou-se um conjunto de experiências com o intuito de caracterizar a membrana usada. De seguida foi testado o efeito de diversas variáveis operatórias na eficiência de remoção dos contaminantes emergentes em estudo (SMX e DCF) e na permeabilidade da membrana. Ao longo destas duas etapas, analisou-se o *fouling* da membrana e o efeito da lavagem ácida na sua remoção.

5.2.1. Caracterização da membrana

Por forma a melhor compreender os resultados obtidos na nanofiltração dos contaminantes, foi importante fazer uma caracterização prévia da membrana usada. Essa caracterização passou por determinar a sua permeabilidade (e consequentemente a resistência intrínseca, R_m) e o diâmetro médio dos poros. Outro parâmetro importante na caracterização da membrana é o coeficiente de transferência de massa, k_f que foi comparado com o valor determinado por Cardoso (2014).

Determinação da permeabilidade da membrana

A determinação da permeabilidade foi feita experimentalmente através da medição do caudal de permeado a vários diferenciais de pressão (ΔP), com a ajuda de uma proveta de 10 mL e um cronómetro. Tendo em consideração que o caudal de retido, dado pelo rotâmetro, foi de $9,6 \text{ mL s}^{-1}$ e a membrana tem uma área de 140 cm^2 , foi possível determinar o fluxo de permeado para cada diferença de pressão aplicada. A permeabilidade da membrana, L_p , é dada pelo declive da regressão linear descrita pela equação 2.2, e representada na **Figura 8**.

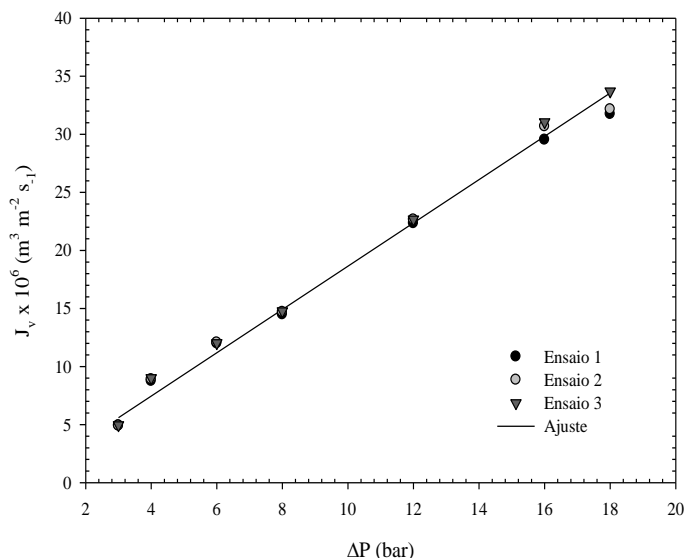


Figura 8 - Relação entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão aplicada para água pura.

Na **Figura 8** é possível observar que o fluxo de permeado aumenta linearmente com a diferença de pressão, nas mesmas condições operatórias. Por aplicação de uma regressão linear (Equação 2.2) aos resultados experimentais, obtém-se a seguinte equação:

$$J_v = 1,864 \times 10^{-6} \Delta P \Rightarrow L_p = 1,864 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

A permeabilidade obtida é da mesma ordem de grandeza do valor reportado por Verliefde et al. (2008) para a mesma membrana, que foi $1,2 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

Sabendo que a viscosidade da água é $1,10 \times 10^{-8} \text{ bar s}^{-1}$, à temperatura de operação de 16°C , por aplicação da equação 2.2 é possível também determinar a resistência específica da membrana, R_m :

$$L_p = \frac{1}{\mu R_m} \Leftrightarrow R_m = \frac{1}{\mu L_p} \Leftrightarrow R_m = 4,87 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$$

Comparando o resultado obtido com a literatura, Nghiem (2005) obteve para mesma membrana, uma resistência de $6,9 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, pelo que se pode afirmar que os dois valores são da mesma ordem de grandeza.

Estimativa do diâmetro dos poros da membrana

A determinação experimental do diâmetro dos poros da membrana consistiu na execução de num ensaio de nanofiltração de uma solução contendo 127 mg L^{-1} de xilose ($r_s=0,290 \text{ nm}$), no qual se pretendeu avaliar a sua retenção. A concentração de xilose na alimentação e nas amostras de permeado foi determinada com recurso ao **COT**, descrita na secção **4.3**.

A retenção real foi determinada a partir da retenção observada, do fluxo de permeado e do coeficiente de transferência de massa de acordo com a equação 2.7:

$$\ln\left(\frac{1-R_{o,i}}{R_{o,i}}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{r,i}}{R_{r,i}}\right) + \frac{J_{v,i}}{k_{f,i}} \quad (2.7)$$

Quanto ao coeficiente de transferência de massa da xilose, este foi calculado, como já foi referido anteriormente, com base no coeficiente de transferência de massa do NaCl e no quociente entre os coeficientes de difusividade da xilose e do NaCl, cujos valores estão presentes na **Tabela 15**. É importante referir que os valores do coeficiente de transferência de massa dependem da diferença de pressão, no entanto os valores considerados são valores médios para as duas pressões testadas (10 e 18 bar).

Tabela 15 - Coeficientes de transferência de massa e de difusividade da xilose e do NaCl (Cardoso, 2014; Gomes et al., 2010).

	Coeficiente de difusividade × 10 ¹⁰ (m ² s ⁻¹)	Coeficiente de transferência de massa × 10 ⁵ (m/s)
Xilose	7,4	1,32
NaCl	0,160	2,85

Conhecendo a retenção observada, o fluxo de permeado e o coeficiente de transferência de massa da xilose, foi possível determinar através da equação 2.7 a retenção real para cada diferencial de pressão.

Os resultados da retenção real obtidos experimentalmente e a partir ajuste do modelo descrito pela equação 2.8 estão presentes na **Figura 9**. Observando os valores é possível verificar que esta membrana apresenta retenções reais muito elevadas, que variam entre 88,85% e 98,52%, dependendo do diferencial de pressão empregue.

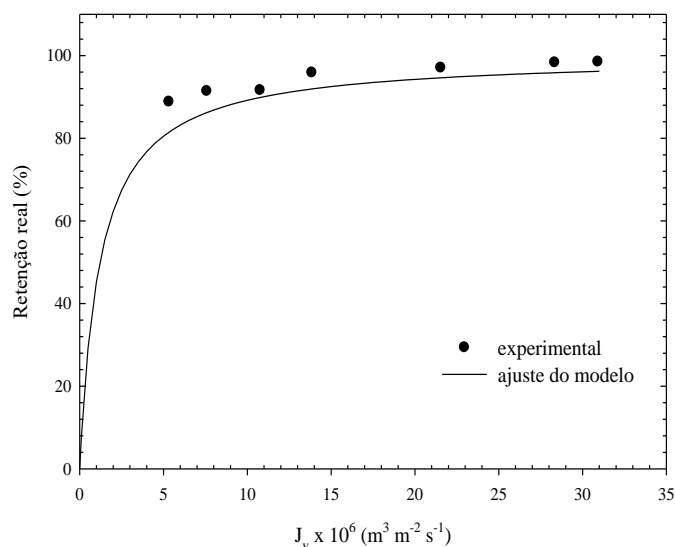


Figura 9 - Retenção real obtida experimentalmente e o respetivo ajuste do modelo matemático, em função do fluxo de permeado.

A partir da retenção real foi possível estimar o tamanho médio dos poros da membrana, utilizando a equação 2.8, através de um processo iterativo, que consistiu em arbitrar valores de r_p , até conseguir o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais. Tendo-se, nesse caso, obtido um raio médio do poro de 0,30 nm ($d_p=0,60$ nm) com um somatório dos erros relativos entre dados experimentais e o ajuste do modelo de 27,47%.

Comparando o resultado obtido com valores da literatura (**Tabela 16**), é possível verificar que os valores são da mesma ordem de grandeza. No entanto, as diferenças existentes podem ser explicadas pelo facto de tratarem de membranas diferentes, e cujo desempenho também o é. Para além disso, o diâmetro determinado experimentalmente não corresponde exatamente ao diâmetro real dos poros, dado que a nível experimental existem outros fenómenos que podem interferir na rejeição do soluto, que não apenas o tamanho dos poros.

Tabela 16 - Valores reportados na literatura relativos a raio dos poros para diferentes membranas de nanofiltração.

Membrana	Raio do poro (nm)	Ref.
NF-270	0,39/0,37	Nghiem (2005); Simon et al. (2013b)
NF-90	0,35/0,29	Nghiem (2005); Simon et al. (2013b)
TFC-SR2	0,68/0,64	Nghiem (2005); Nghiem et al. (2006)
TFC-S	0,38	Nghiem (2005)
Desal 5K	0,51	Gomes et al. (2010)

A partir da análise dos resultados obtidos pode concluir-se que o mecanismo de exclusão por tamanhos desempenha um papel importante na separação dos solutos, no entanto, o

mecanismo de repulsão electrostática é também um fenómeno importante na retenção dos solutos em estudo, como se poderá verificar nos próximos ensaios.

Os valores das retenções reais e observadas experimentalmente, bem como as retenções reais dadas pelo ajuste do modelo e os parâmetros desse mesmo modelo são apresentados no **Apêndice B**.

5.2.2. Nanofiltração de soluções contendo os fármacos

Depois de um conjunto de experiências que tiveram como objetivo fazer a caracterização da membrana, nesta seção pretende-se avaliar o efeito de diversas variáveis operatórias na retenção dos fármacos SMX e DCF, tais como: pH da alimentação (no caso da mistura e de cada um deles em separado), pressão transmembranar e rácio entre a concentração dos poluentes.

Efeito do pH da alimentação

Nesta secção, pretende-se estudar o efeito do pH da alimentação na retenção dos contaminantes e no fluxo de permeado, em função do diferencial de pressão aplicado. Esse estudo foi feito para os dois poluentes em separado e em simultâneo. Em ambos os casos a concentração total de poluentes na alimentação foi mantida em 60 mg L⁻¹, as diferenças de pressão aplicadas foram de 5, 10 e 18 bar e o intervalo de pH da alimentação foi 3-10, o qual teve em conta a gama de pH de operação da membrana usada (2-11).

Mistura dos contaminantes

Nestas experiências foi usado efluente simulado com concentração de 30 mg L⁻¹ de cada um dos fármacos. Em primeiro lugar, investigou-se o efeito do diferencial de pressão, para diferentes pH's, na retenção global dos poluentes, medida através de CQO, **Figura 10**. A retenção baseada na medição de CQO é dada pela equação 2.1, em que CQO_p é o CQO do permeado e CQO_F é o CQO da alimentação, tomando a equação a seguinte forma:

$$\text{Retenção de CQO (\%)} = \left(1 - \frac{CQO_p}{CQO_F}\right) \times 100 \quad (5.1)$$

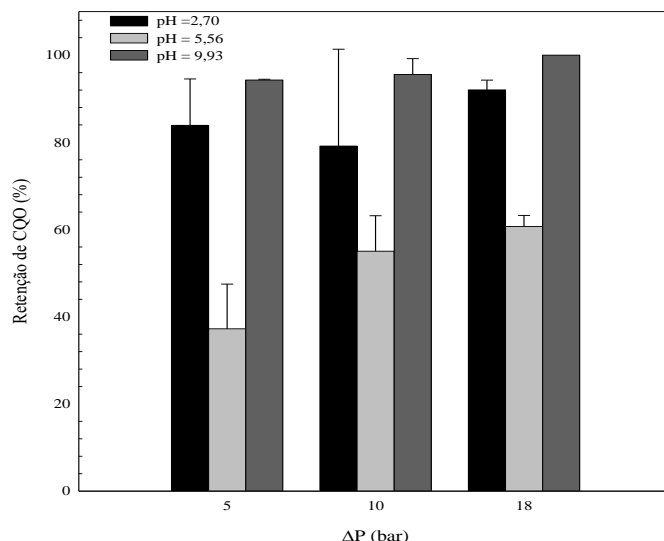


Figura 10 - Efeito do diferencial de pressão aplicado na retenção de CQO para pH 2,70, 5,56 e 9,93.

Analisando a **Figura 10** pode verificar-se que para pH 2,70 e 9,93, na gama de pressões estudada, esta variável apresenta um efeito reduzido na retenção de CQO. No entanto, esse efeito é mais significativo a pH 5,56, havendo um aumento da retenção com a pressão, tal comportamento pode estar relacionado com a especiação dos compostos e o seu grau de dissociação. É também possível concluir que, para todos os valores de pH as retenções foram mais elevadas a $\Delta P = 18$ bar.

Para melhor compreender os resultados mostrados na **Figura 10**, estes são complementados com os obtidos nas análises de HPLC (**Figura 11**), nas quais se determinou a concentração de cada poluente, o que permitiu calcular a retenção de cada um deles e a global. A retenção de um dado composto (Ex. DCF), tendo em conta a sua concentração obtida através de análises HPLC, é calculada da seguinte forma (tendo por base a equação 2.1):

$$\text{Retenção de DCF (HPLC)}(\%) = \left(1 - \frac{[DCF]_p}{[DCF]_F}\right) \times 100 \quad (5.2)$$

A retenção global, considerando a concentração ambos os contaminantes no permeado e na alimentação calculada por HPLC, é dada pela equação 5.3:

$$\text{Retenção global (HPLC)}(\%) = \left(1 - \frac{[DCF]_p + [SMX]_p}{[DCF]_F + [SMX]_F}\right) \times 100 \quad (5.3)$$

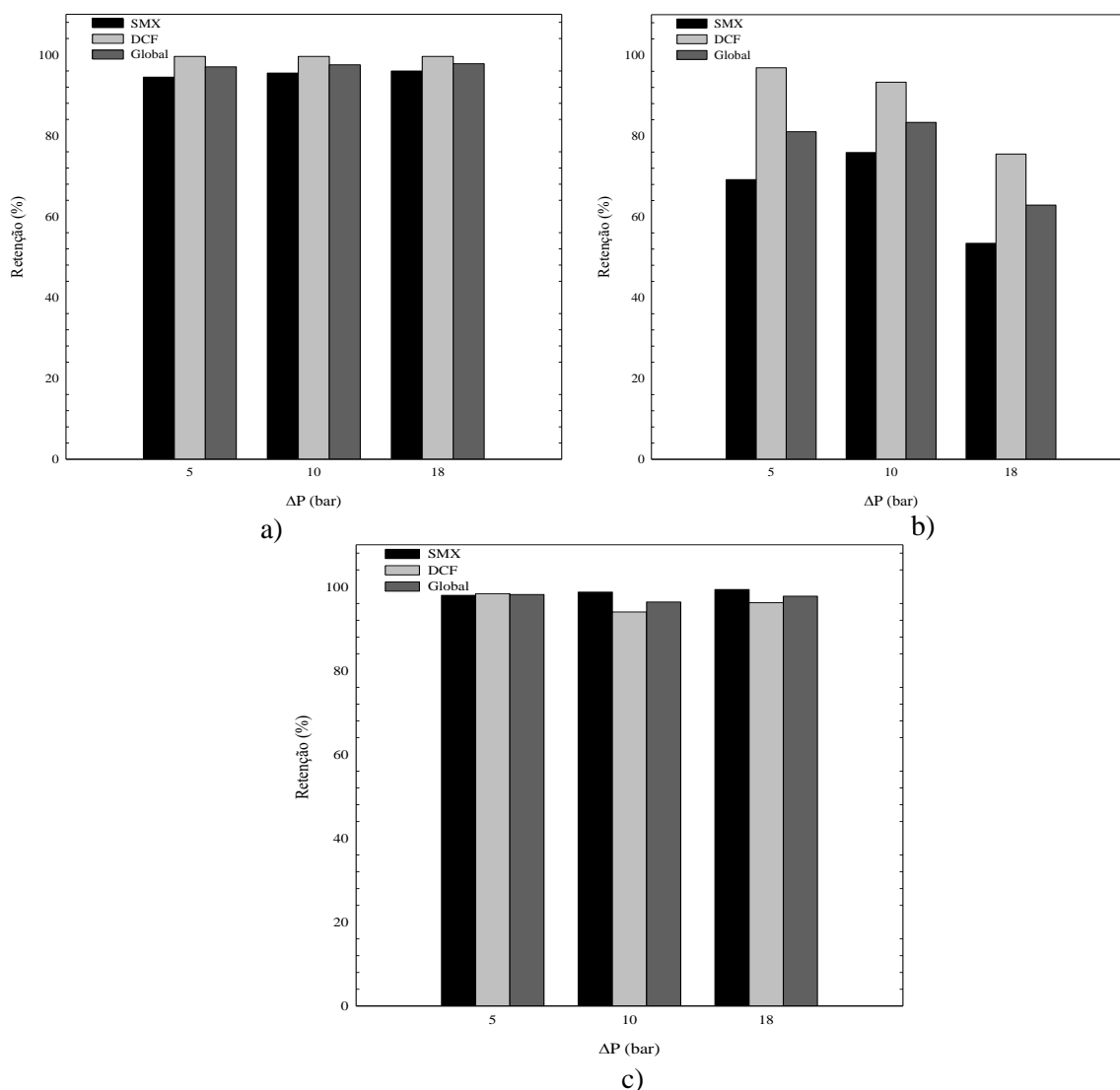


Figura 11- Efeito do diferencial de pressão aplicado na retenção parcial e global dos poluentes a (a) pH 2,70, (b) pH 5,56 e (c) pH 9,93.

À semelhança do observado na **Figura 11**, também esta figura mostra que para pH 2,70 e 9,93, na gama de pressão de operação usada, o seu efeito tanto na retenção do SMX como do DCF é reduzido. Contudo, quando o pH da alimentação é de 5,56, o diferencial de pressão aplicada tem influência na retenção de ambos os contaminantes, sendo neste caso obtida uma maior retenção a $\Delta P = 10$ bar.

É possível verificar também que na maioria dos ensaios a retenção do DCF é superior à do SMX, o que pode dever-se a duas situações: tamanho e hidrofobicidade das moléculas.

A massa molar e o tamanho da molécula do DCF são superiores à do SMX, o que significa que a sua retenção através do mecanismo de exclusão de tamanho é mais elevada. Para além disso, a molécula de DCF é hidrofóbica ($\log K_{ow} = 4,51$), enquanto a molécula de SMX é hidrofílica ($\log K_{ow} = 0,89$), o que associado ao facto da membrana ser hidrofílica (devido à sua superfície carregada negativamente), resulta numa retenção superior do DCF através mecanismo de repulsão electrostática.

Após analisar o efeito da pressão, avaliou-se a influência do pH da alimentação na retenção dos poluentes. Essa avaliação foi feita em termos de retenção de CQO e de cada poluente determinado por HPLC, para pH da alimentação na gama 3-10.

Na **Figura 12** é apresentado o efeito do pH da alimentação na retenção de CQO para ΔP de 5, 10 e 18 bar, e na retenção de cada um dos poluentes quantificados por HPLC para ΔP de 10 bar.

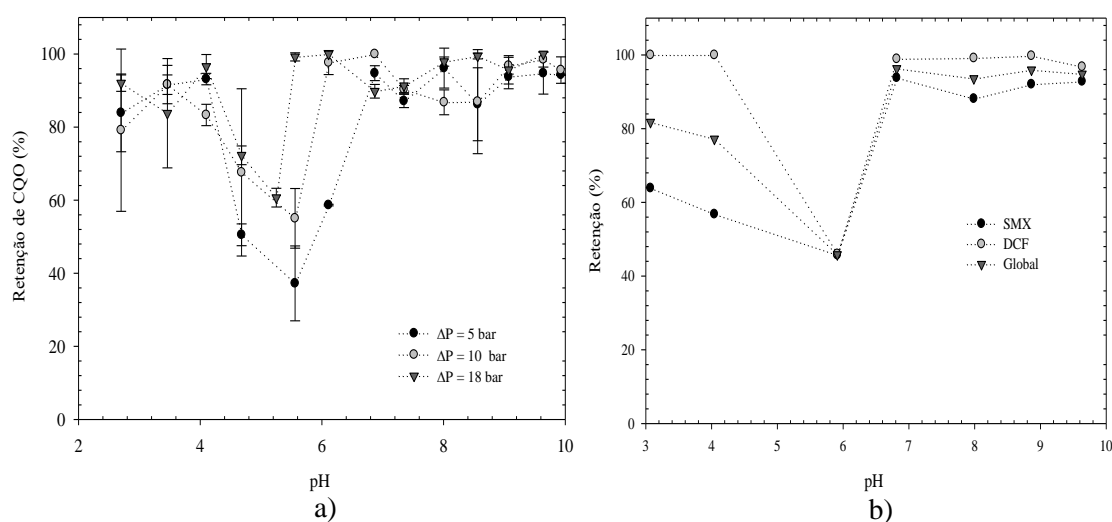


Figura 12 - Retenção de (a) CQO e (b) HPLC (adaptado de Cardoso (2014)), para a mistura dos poluentes, em função do pH da alimentação.

Da observação da **Figura 12** verifica-se que retenções de CQO e dos poluentes elevadas são conseguidas para valores de pH inferiores a 4 e superiores a 7. Por sua vez, para valores de pH intermédios (4-7) verifica-se uma diminuição da retenção, atingindo-se o valor mínimo a pH 5,56, valor este próximo ao do pK_{a2} do SMX (5,8). Os perfis observados podem ser explicados com base em diversos factores, tais como: potencial zeta da membrana, especiação, tamanho, hidrofobicidade e momento dipolar das moléculas.

Analisando a especiação dos compostos em solução, para valores de pH baixos (3-4) tanto o SMX como o DCF apresentam carga neutra, o que associado ao facto do potencial zeta da membrana ser próximo de zero, isto é, a densidade de carga na superfície da membrana ser baixa, faz com a repulsão electrostática entre membrana e solutos seja reduzida, e nesta situação o mecanismo dominante na retenção dos poluentes é a exclusão por tamanhos. Dado que ambos os contaminantes possuem uma massa molar superior ao *cut-off* da membrana, a sua retenção é elevada para este intervalo de pH (Simon et al., 2011; Verliefde et al., 2008).

Quando analisados os dois fármacos em separado, para pHs entre 4 e 5,56, o SMX é maioritariamente neutro, o que associado ao facto de possuir um elevado momento dipolar (5,4 D) e ao aumento da carga superficial da membrana, induz a atração electrostática entre a superfície da membrana e o centro polar das moléculas, levando a que estas se aproximem dos poros da membranas e os atravessem, havendo uma pequena diminuição na sua rejeição

(Figura 14). Por sua vez o DCF, neste intervalo de pHs, apresenta-se tanto na forma neutra como na forma negativa, o que associado ao facto do seu tamanho ser substancialmente maior do que os poros da membrana e de ser hidrofóbico, resulta numa elevada retenção (Figura 15).

No entanto, quando os dois compostos estão presentes em simultâneo, tanto a retenção do SMX como do DCF diminui entre pH 4 e 5,56, sendo o perfil de retenção semelhante para ambos (Figura 12b) (Cardoso 2014). Isto ocorre provavelmente porque o comportamento da mistura é dominado pela presença do SMX, que se impõe ao DCF. Além disso, verifica-se também que essa diminuição é mais acentuada no caso da mistura, relativamente à presença apenas de SMX, possivelmente porque os dois compostos possuem interações electrostáticas relevantes que os tornam altamente hidrófilicos e com um elevado momento dipolar, sendo fortemente atraídos pela superfície da membrana, atravessando-a.

Para valores de pH elevados a membrana apresenta um potencial zeta negativo (está carregada negativamente) e a fração de espécies negativas é progressivamente maior com o aumento do pH da solução (6-10), o que faz com a retenção dos poluentes seja elevada, devido ao mecanismo de repulsão electrostática (Simon et al., 2011).

O desvio entre o pK_{a2} do SMX e o pH da solução para o qual se atinge a retenção mínima, observada na Figura 12, pode ocorrer devido ao facto dos poros da membrana serem muito pequenos, o que faz com que o pH no seu interior seja ligeiramente diferente do pH no seio da solução.

Para além de influenciar a retenção dos poluentes, o pH da alimentação tem também influência no fluxo de permeado e na permeabilidade da membrana, Figura 13.

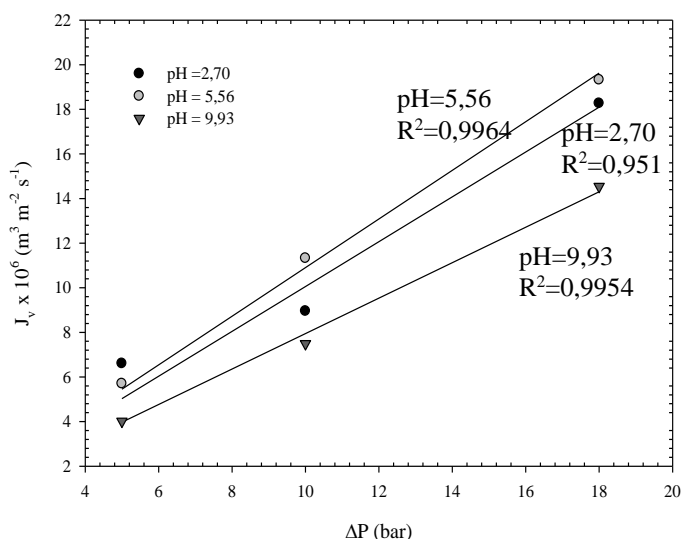


Figura 13 - Efeito da pressão e do pH no fluxo de permeado para a mistura dos fármacos.

Segundo a Lei de Darcy (equação 2.2), é de esperar que o fluxo de permeado aumente linearmente com pressão, comportamento esse demonstrado na Figura 13.

A **Figura 13** mostra também que o aumento do pH da alimentação entre 2,70 e 5,56, levou a um aumento da permeabilidade da membrana em 8,47 %, isto é de $1,0052 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para $1,09 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Este comportamento é explicado pelo facto da membrana em uso (TS-80) conter uma fina camada de poliamida, que possui grupos amina e carboxilo. Com o aumento do pH do meio os grupos carboxilo dissociam-se completamente e a superfície da membrana fica com uma forte carga negativa (potencial zeta negativo). O que favorece a interação da membrana com as moléculas de água, tornando a sua superfície mais hidrofílica, levando a que mais moléculas de água fluam através dela (Cardoso, 2014).

No entanto, quando se aumentou o pH para 9,93, verificou-se uma redução da permeabilidade da membrana em 27,06% ($L_p = 7,945 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). Tal, pode dever-se à elevada retenção dos poluentes, havendo uma maior tendência destes para se acumularem na superfície da membrana, fazendo com que camada de polarização de concentração se torne mais significativa, induzindo uma resistência adicional na lei de Darcy (Luo et al., 2013).

Análise do efluente contendo os fármacos em separado: SMX e DCF

Para melhor compreender o comportamento representado na **Figura 12** foram realizados ensaios de nanofiltração para testar o efeito do pH na retenção de cada um dos fármacos em separado. Nestes ensaios foram utilizadas soluções aquosas com uma concentração de 60 mg L^{-1} de SMX e DCF. As diferenças de pressão aplicadas e a gama de pH da alimentação foram as mesmas que foram usadas para a mistura.

Na **Figura 14** é demonstrado o efeito do pH na retenção do SMX, medida por CQO e calculada pela equação 5.1.

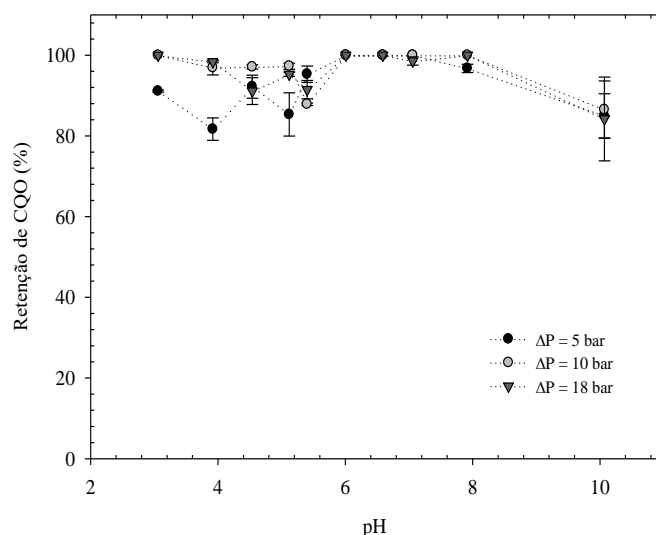


Figura 14- Efeito do pH da alimentação da retenção de CQO para o SMX, a ΔP de 5, 10 e 18 bar.

O comportamento observado na **Figura 14** pode ser explicado com recurso aos mecanismos exclusão por tamanhos e interações electrostáticas. Segundo Verliefe et al.

(2008), no caso da TS-80, para pH baixos (3), as interações electrostáticas entre a membrana e o soluto são reduzidas, pois como se pode observar na **Figura 4**, a membrana é praticamente neutra (potencial zeta próximo de zero) e/ou o SMX está na forma neutra (**Figura 3**). Assim, a retenção do SMX é maioritariamente governada por exclusão de tamanhos ou por interações hidrofóbicas entre a membrana e o soluto. Face a isto, e uma vez que a membrana apresenta um MWCO entre 150 e 200 g mol⁻¹ e o SMX tem uma massa molar de 253,3 g mol⁻¹, as retenções são elevadas.

Quando o pH da solução aumenta entre 3 e 5,56, a densidade de carga na superfície da membrana tende a aumentar devido à dissociação dos grupos carboxilo, o que associado ao facto do soluto estar essencialmente na forma neutra e possuir elevado momento dipolar (5,4 D), induz a atração electrostática entre a membrana e o centro polar da molécula de SMX, havendo uma tendência para se aproximar dos poros da membrana e atravessá-los, resultando numa diminuição da retenção (Van Der Bruggen et al., 1999).

Para valores de pH superiores a 6, obtêm-se retenções elevadas, isto porque tanto a superfície da membrana como o soluto têm carga negativa (pH > pKa2), e nessa situação, o mecanismo dominante é a repulsão electrostática entre o soluto e a superfície da membrana. Para pH 10 verificou-se uma diminuição da retenção, o que pode ser devido a este ponto experimental ter sido recolhido posteriormente, e nessa altura a membrana possivelmente já se encontrar degradada, por outro lado é possível que tal tenha acontecido pelo facto se se ter operado a membrana a um pH próximo do pH limite de operação (pH=11).

Na **Figura 15** é apresentado o efeito do pH da alimentação na retenção de CQO e do composto determinado por HPLC, para o caso em que solução continha apenas o poluente DCF.

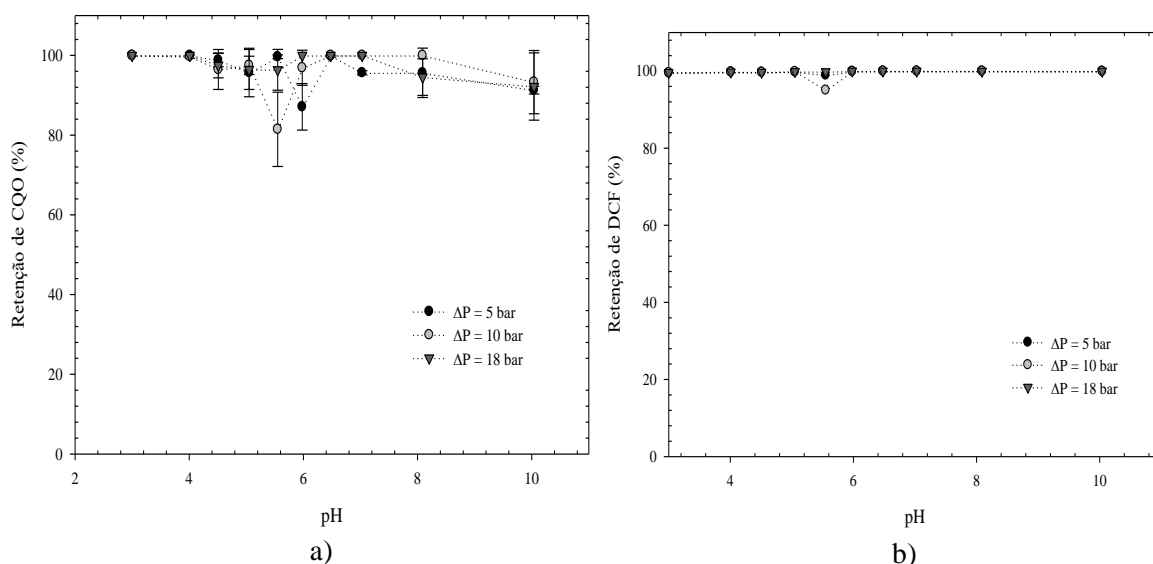


Figura 15 - Efeito no pH na retenção de (a) CQO e (b) HPLC para o DCF, a ΔP de 5, 10 e 18 bar.

A **Figura 15b**) demonstra que o pH da solução não apresenta um efeito significativo na retenção DCF. O mesmo observou Verliefe et al. (2008), que usando a mesma membrana (TriSep TS-80), obteve retenções de DCF elevadas (~97%), em toda a gama de pHs. A pH elevado existem interações electrostáticas entre o soluto e a membrana relevantes, uma vez que ambos possuem carga negativa, não ocorrendo interações hidrofóbicas. Por sua vez, a pH baixo, fármacos ácidos (carregados negativamente) recebem prótons tornando-se neutros, havendo uma diminuição da retenção devido ao aumento da hidrofobicidade. Contudo, no caso do DCF, as retenções permanecem elevadas no estado neutro porque o seu tamanho é substancialmente maior que o tamanho dos poros da membrana, sendo este retido pelo mecanismo de exclusão de tamanho (Verliefe et al., 2008).

No entanto, para pH entre 5 e 6,5 verifica-se uma ligeira diminuição na retenção de CQO (**Figura 15a**)), a qual pode ser atribuída à contaminação da membrana com SMX, uma vez que este foi detetado nas análises de HPLC ao permeado, apesar de não ter sido adicionado na alimentação. Isto pode ter ocorrido porque este contaminante foi usado nos ensaios anteriores e a lavagem realizada entre eles não o removeu eficientemente.

Tal como se procedeu nos ensaios com a mistura, o efeito do pH no fluxo de permeado e na permeabilidade da membrana também foi avaliado (**Figura 16**).

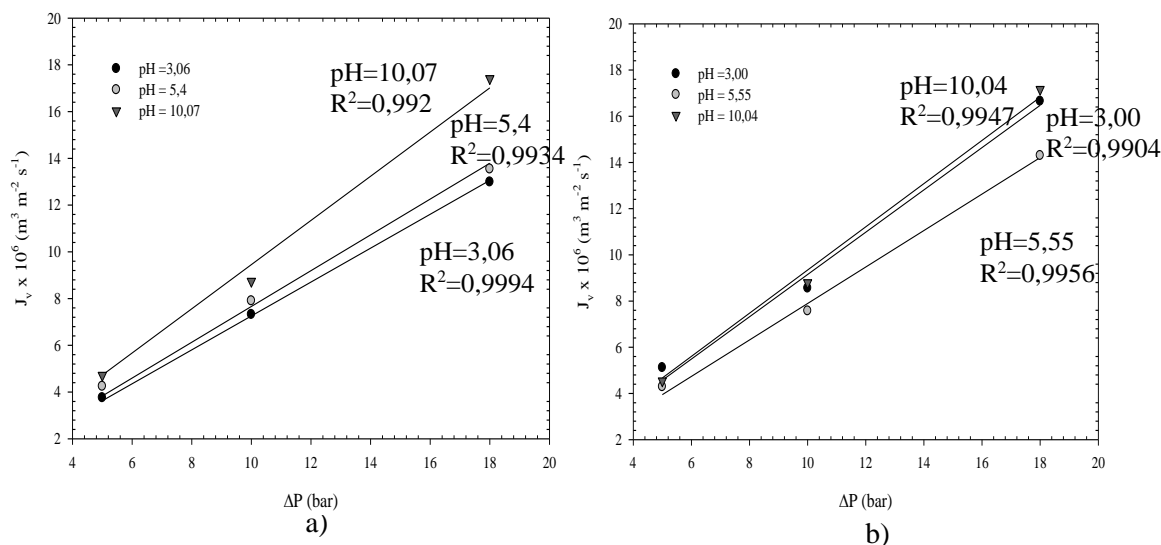


Figura 16 - Efeito da pressão e do pH no fluxo de permeado par o (a) SMX e (b) DCF.

À semelhança do que acontece para a mistura, também para cada fármaco individualmente, verifica-se um aumento linear do fluxo com a pressão, tal como prevê a lei de Darcy (Equação 2.2). E, também nesta situação, o aumento do pH da alimentação conduz a maiores fluxos de permeado e consequentemente a uma maior permeabilidade da membrana.

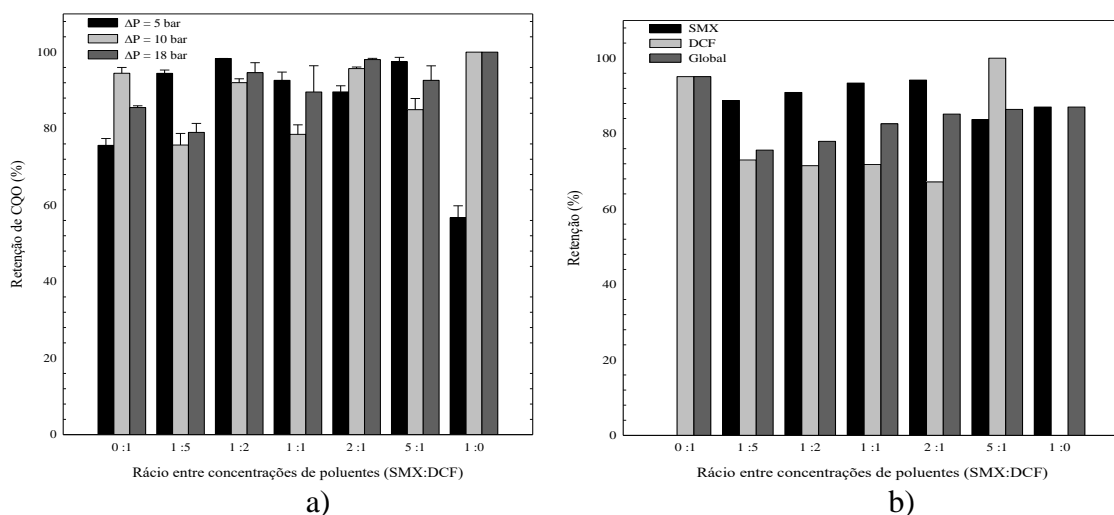
No caso do SMX, **Figura 16a**), o aumento do pH da solução de 3,06 para 10,07 conduz a um aumento da permeabilidade da membrana de $7,254 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para $9,452 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

bar⁻¹, o que corresponde a um aumento de cerca de 23,2%. Relativamente ao DCF, **Figura 16b**), quando o pH aumenta de 3,00 para 10,04, a permeabilidade da membrana aumenta de $7,896 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para $9,344 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, isto corresponde a um aumento de cerca de 18,3%.

Este comportamento poderá ser devido, tal como para a mistura, à dissociação completa dos grupos carboxilo existentes na superfície da membrana, o que aumenta a sua hidrofiliicidade, isto é a afinidade para com as moléculas de água. Além disso, valores de pH elevados contribuem para uma dilatação dos poros da membrana (fenómeno de “*swelling*”), o que permite a passagem de uma maior quantidade de permeado através da mesma (Cardoso, 2014).

Efeito do rácio entre concentrações de poluentes

Outra das variáveis, cujo efeito na retenção dos contaminantes se estudou, foi o rácio entre a concentração dos dois poluentes. Para tal, a concentração total em solução foi mantida em 60 mg L^{-1} e o pH ajustado a 7. Optou-se por usar este valor de pH, uma vez que tanto para a mistura como para cada poluente em separado, as retenções foram elevadas. Por outro lado, é expectável utilizar esta metodologia no tratamento de um efluente secundário proveniente de um processo biológico tendo sido tamponizado para esse valor de pH. Na **Figura 17** mostra-se a rejeição dos poluentes em função do rácio, baseada em medições de CQO e concentração (HPLC).



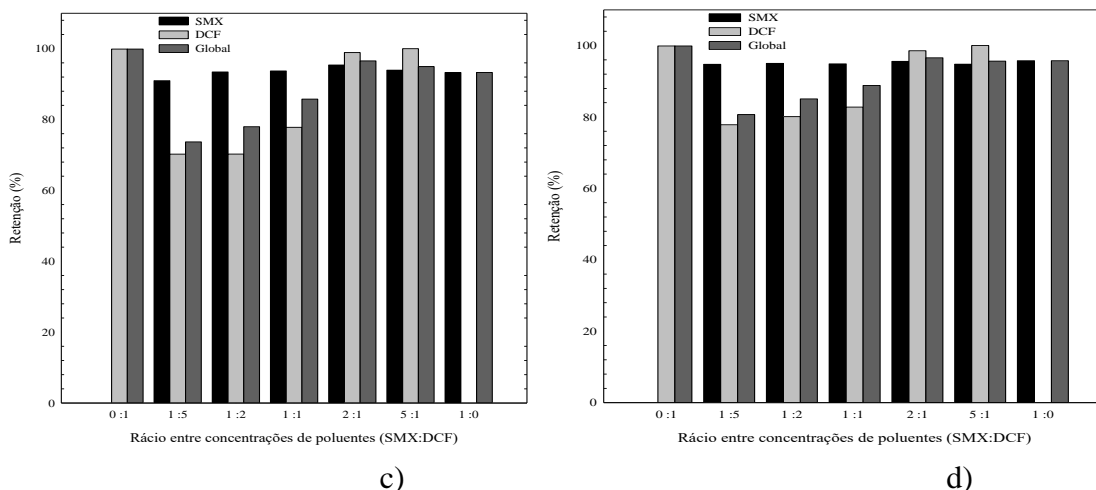


Figura 17 – Efeito do rácio na retenção dos poluentes, medida por (a) CQO e HPLC (b) $\Delta P = 5$ bar, (c) $\Delta P = 10$ bar e (d) $\Delta P = 18$ bar (pH 7).

Como já foi referido anteriormente a pH 7, tanto o SMX como o DCF são retidos com elevada eficiência, através dos mecanismos de repulsão electrostática e/ou exclusão por tamanho, e por isso para os rácios 0:1 e 1:0 as rejeições globais determinadas por HPLC são elevadas (95,1-99,89% e 87-95,75%, respetivamente).

No entanto, quando o rácio de concentrações SMX:DCF é de 1:5 (5 mg L⁻¹ de SMX e 25 mg L⁻¹ de DCF), a diminuição da concentração de DCF face ao rácio 0:1, leva diminuição da retenção global para valores entre 75,6 a 80,7%, dependendo da pressão aplicada. Este comportamento pode ser explicado pelo facto do DCF ter uma massa molar superior ao SMX e quando a sua concentração diminui, a massa molar média também, podendo-se afirmar que nesta situação o mecanismo de exclusão por tamanhos predomina sobre o mecanismo de repulsão electrostática. A partir daqui o aumento da fração de SMX na mistura causa um aumento na rejeição dos poluentes, provavelmente devido ao predomínio do mecanismo de repulsão electrostática.

A **Figura 18** mostra o efeito da pressão aplicada e do rácio entre concentrações de poluentes, no fluxo de permeado e na permeabilidade da membrana.

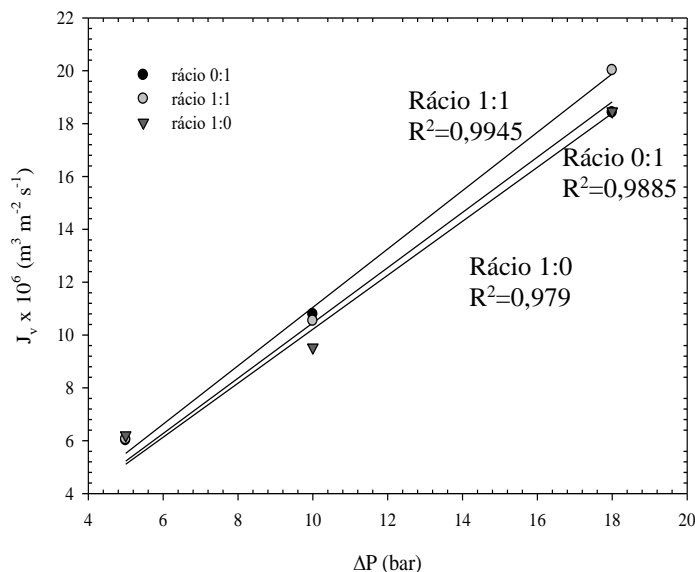


Figura 18 - Efeito da pressão e do rácio entre concentrações dos poluentes (SMX:DCF) no fluxo de permeado.

Tal como esperado, pela lei de Darcy (equação 2.2) o fluxo de permeado aumenta linearmente com o diferencial de pressão. Relativamente ao rácio entre poluentes, tal como se pode observar na **Figura 18**, este não apresenta um efeito significativo na permeabilidade da membrana, mantendo-se esta constante e com o valor próximo de $1 \times 10^{-6} \text{ m bar}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tal leva a concluir que das diversas variáveis estudadas aquela que mais influencia a permeabilidade da membrana é o pH da alimentação.

Efeito da lavagem ácida no *Fouling* da membrana

Com o objetivo de avaliar o estado de degradação da membrana, ao longo dos vários ensaios de nanofiltração, e também qual o efeito da lavagem ácida nele, após cada experiência a membrana foi lavada com água destilada, de seguida com uma solução de HCl ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$; pH = 3,3) e novamente com água destilada. Cada uma das etapas desta lavagem teve uma duração de 10 minutos e foi realizada a ΔP de 10 bar.

Após cada lavagem, a permeabilidade da membrana foi determinada, com recurso ao mesmo procedimento usado na determinação da permeabilidade inicial, e de seguida calculada a resistência total ($R_m + R_f$), através da equação 2.6 e posteriormente o *Fouling Index*, através da equação 2.4. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17 - Avaliação do fouling da membrana ao longo dos vários ensaios.

Ensaio	Permeabilidade da membrana, $L_p \times 10^6$	Resistência total, $R_t \times 10^{-13}$	FI (%)
	($m \text{ bar}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	(m^{-1})	
NF2A	1,64	6,09	12,01
NF3A	1,23	8,15	34,01
NF3B	0,98	10,20	47,42
NF4A	1,09	9,14	41,42
NF5A	1,00	10,00	46,35
NF6A	1,32	7,60	29,18

Analisando os resultados presentes na **Tabela 17**, é possível verificar que os primeiros ensaios, com lavagem ácida entre eles, conduzem a uma diminuição gradual da permeabilidade da membrana de $1,864 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ até $9,8 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, o que corresponde a uma redução de 47,42% (FI=47,42%).

Simon et al. (2013a) verificou que para a membrana virgem NF-270, a qual apresenta propriedades semelhantes à TS-80, a lavagem apenas com uma solução de ácido cítrico (pH 2,5), levou a uma redução do fluxo de permeado de aproximadamente 14%, devido à diminuição da hidrofiliicidade da membrana, causada pela redução dos grupos carboxilicos dissociados a pH ácido.

Cardoso (2014) obteve uma diminuição no fluxo de permeado de 30,68%, para o caso da filtração de soluções aquosas contendo os poluentes, lavando a membrana entre ensaios com água destilada.

Face a isto, o aumento do FI ao longo dos vários ensaios pode ser explicado pela diminuição da permeabilidade da membrana, associada à lavagem ácida em si e ao *fouling* acumulado durante a filtração dos contaminantes. O que significa que a lavagem ácida apresenta um efeito negativo no *Fouling Index* da membrana, e sendo assim é preferível fazer a lavagem da membrana com água destilada.

A partir do ensaio NF3B observa-se que a permeabilidade da membrana se mantém praticamente constante e próxima de $1 \times 10^{-6} \text{ m bar}^{-1} \text{ s}^{-1}$, isto significa que se atingiu o “estado estacionário”, comportamento semelhante foi observado por Cardoso (2014).

No ensaio NF6A verifica-se um decréscimo elevado do FI face ao ensaio NF5A, ou seja, houve um aumento do fluxo de permeado, o qual se pode dever ao elevado estado de degradação da membrana, resultante do elevado número de horas de operação.

5.3. Ozonólise

Na realização dos ensaios de ozonólise semi-descontínua foi utilizado efluente simulado, com uma concentração de SMX e DCF de 30 mg L^{-1} cada um, por forma a otimizar as diversas

variáveis operatórias, com a seguinte sequência, concentração inicial de H_2O_2 , concentração de O_3 à entrada do reator, presença do catalisador Mn-Ce-O e a sua utilização combinada com peróxido de hidrogénio e ozono. Após a referida otimização, foi utilizado efluente real, com o objetivo de estudar a influência da matriz aquosa e a presença de matéria orgânica natural na eficiência do processo.

5.3.1. Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogénio

A utilização combinada de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ melhora a remoção global dos poluentes, uma vez que aumenta a concentração de radicais hidroxilo em solução relativamente à ozonólise simples. Estes radicais apresentam um potencial de oxidação superior ao da molécula de O_3 , sendo altamente reativos com os poluentes e capazes de degradar os subprodutos refratários resultantes da sua decomposição (Martins et al., 2015b).

Face a isto, é pertinente avaliar o impacto da utilização de peróxido de hidrogénio, bem como da sua concentração inicial, na eficiência do processo de ozonólise para tratamento deste tipo de efluentes. Para tal, a ozonólise simples foi comparada com o processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ usando três concentrações de peróxido de hidrogénio (2,5, 5 e 10 mM).

Em todas as reações, o pH do meio foi tamponizado a 7, a concentração de ozono à entrada do reator, $C_{\text{O}_3,\text{in}}$, foi de 10 g Nm^{-3} e o caudal de gás mantido constante e com o valor de $0,2 \text{ L min}^{-1}$. A **Figura 19** mostra a degradação de CQO em função do tempo e da dose de ozono absorvida, para ozonólise simples e o processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, com as várias concentrações iniciais de peróxido de hidrogénio usadas.

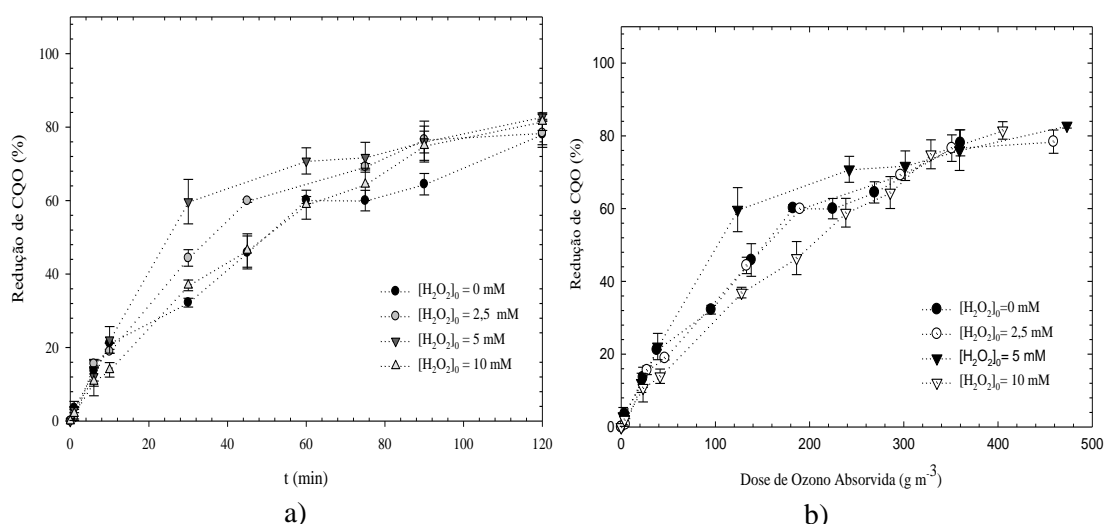


Figura 19 – Evolução da redução de CQO (a) ao longo do tempo e (b) em função da dose de ozono absorvida para ozonólise simples e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ usando diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (pH 7 (tamponizado); $C_{\text{O}_3,\text{in}} = 10 \text{ g Nm}^{-3}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).

Uma vez que o pH do meio influencia a via de reação que ocorre, e dado que este se encontra tamponizado a 7, nesse caso existe uma competição entre as duas vias reacionais: a

via direta e a via indireta, podendo ocorrer assim os dois mecanismos de reação. Além disso de acordo com (Martins et al., 2015b) este valor de pH melhora a transferência do ozono para a fase líquida e conseqüentemente o seu uso.

Através da análise da **Figura 19a**), é possível verificar que durante os primeiros 10 minutos de reação, para o processo O_3/H_2O_2 qualquer que seja a concentração inicial de peróxido de hidrogénio, a remoção de CQO segue a mesma tendência observada para a ozonólise simples. Tal facto, ocorre porque durante este período a diminuição de CQO deve-se principalmente à decomposição do SMX e do DCF por reação direta com ozono molecular, uma vez que estes compostos aromáticos com ligações insaturadas são altamente reativos com o ozono.

Cardoso (2014) verificou um elevado grau de degradação dos fármacos ao fim de 10 minutos de reação, e sendo assim a sua quantidade em solução é muito baixa, o que faz com que ozono esteja disponível para reagir com os aniões hidróxido, resultantes da decomposição do peróxido, levando à formação de radicais hidroxilo. Além disso, os intermediários formados envolvem ligações saturadas, pouco reativas com o ozono, requerendo a presença de oxidantes fortes, como é o caso dos radicais hidroxilo, sendo degradados por via indireta (Martins et al., 2015b). Esta via apresenta constantes de velocidade superiores à via direta, o que explica o aumento da velocidade de degradação de CQO, entre os 10 e os 90 minutos, quando a concentração inicial de peróxido aumenta entre 0 e 5 mM, uma vez que também aumenta a concentração de radicais formada.

Contudo, quando se usa uma dose muito elevada de peróxido (10 mM), não se observa uma melhoria significativa na eficiência do tratamento comparativamente com a ozonólise simples, para os primeiros 60 minutos de reação. Tal deve-se à atuação do peróxido de hidrogénio como *scavenger* de radicais (equação 2.12), levando à diminuição da sua concentração e conseqüentemente da velocidade de remoção de CQO. A partir dos 60 minutos e até aos 90 minutos, verifica-se uma melhoria na remoção da carga orgânica do efluente, pois nessa altura a concentração de peróxido de hidrogénio no meio reacional já é bastante baixa (~2mM), e desta forma diminui o seu efeito *scavenger*.

Dado que os radicais hidroxilo apresentam um elevado potencial de oxidação, nos casos em que se usa O_3/H_2O_2 , ao fim de 90 minutos de reação, a redução de CQO é elevada (~76%), ou seja a concentração dos poluentes no meio reacional é já bastante baixa, e sabendo que a velocidade da reação é função dessa mesma concentração, assim a partir desse instante e até ao final da reação, a velocidade de degradação é muito reduzida, sendo o CQO residual praticamente constante.

Além disso, provavelmente os compostos intermediários que existem no meio reacional no final da reação são sempre os mesmos, independentemente da concentração inicial de peróxido usada, os quais são mais difíceis de oxidar, o que também contribui para a

estabilização da remoção de CQO e para que após 120 minutos de reação, esta seja semelhante nos vários ensaios (78,08%, 78,40%, 82,83% e 81,50%, respetivamente).

A **Figura 19b)** mostra a evolução da degradação de CQO em função da DOA para ozonólise simples e O_3/H_2O_2 . Através da sua análise verifica-se que nos primeiros 75 minutos para uma mesma DOA a degradação de CQO é superior na presença de peróxido, e tanto maior quanto maior a concentração inicial de peróxido, quando esta varia entre 0 e 5 mM.

Tal ocorre, porque para a mesma quantidade de O_3 é produzida uma maior quantidade de radicais hidroxilo, na presença de peróxido de hidrogénio e que é tanto maior quanto maior for a sua concentração em solução.

Contudo, quando doses elevadas de peróxido são usadas (10 mM), nos primeiros 60 minutos de reação, como já foi referido acima, nesta situação, o peróxido de hidrogénio atua como *scavenger* de radicais, ocorrendo a degradação dos poluentes essencialmente por via direta, traduzindo-se num maior consumo de O_3 .

Outro aspeto importante a avaliar, é a eficiência da transferência de ozono da fase gasosa para a fase líquida, em cada uma das reações, **Figura 20**.

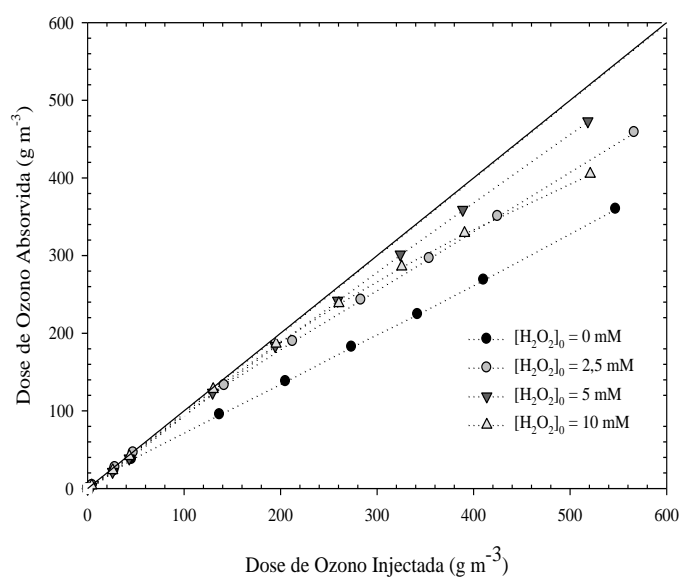


Figura 20 – Dose de ozono absorvida em função da dose de ozono injetada para ozonólise simples e O_3/H_2O_2 usando diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (pH7 (tamponizado)); $C_{O_3,in} = 10 \text{ g Nm}^{-3}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).

A **Figura 20** mostra a transferência cumulativa de ozono com a dose injetada, para a ozonólise simples e O_3/H_2O_2 . Como se pode observar, nos primeiros 10 minutos, a presença de peróxido de hidrogénio no meio não apresenta influência na transferência de ozono da fase gasosa para a fase líquida. Tal vem confirmar o que já foi referido anteriormente, de que neste intervalo, está a decorrer a oxidação dos fármacos por via direta, sendo o consumo de ozono semelhante em todo os ensaios.

A partir deste período, verifica-se que a utilização que H_2O_2 melhora a transferência do ozono da fase gasosa para a fase líquida. A qual é também melhorada, a partir dos 45 minutos, com o aumento da sua concentração entre 2,5 e 5 mM. Estes comportamentos podem estar relacionados com a presença de elevadas quantidades de aniões hidróxido (HO_2^-), resultantes da decomposição do H_2O_2 em água (equação 2.9), que reagem rapidamente com a molécula de ozono, promovendo a sua decomposição em radicais hidroxilo (equação 2.10) (Pera-Titus et al., 2004). Assim, existirá menos ozono dissolvido em solução o que aumenta a sua solubilidade.

Das várias concentrações de peróxido testadas, é a de 5 mM a que leva a uma maior degradação de CQO, ou seja, a uma maior mineralização dos contaminantes, num menor tempo de reação. Além disso, é a que apresenta uma maior absorção do ozono pela fase líquida. Face a isto, todas a experiências realizadas de seguida e em que se utilize H_2O_2 , será esta a concentração utilizada.

Sabe-se que a adição de peróxido à reação melhora a eficiência do processo, através do aumento da produção de radicais hidroxilo. Nos ensaios em que este co-oxidante foi adicionado ao meio reacional, foi feita uma monitorização da sua concentração ao longo do tempo, sendo os resultados apresentados na **Figura 21**.

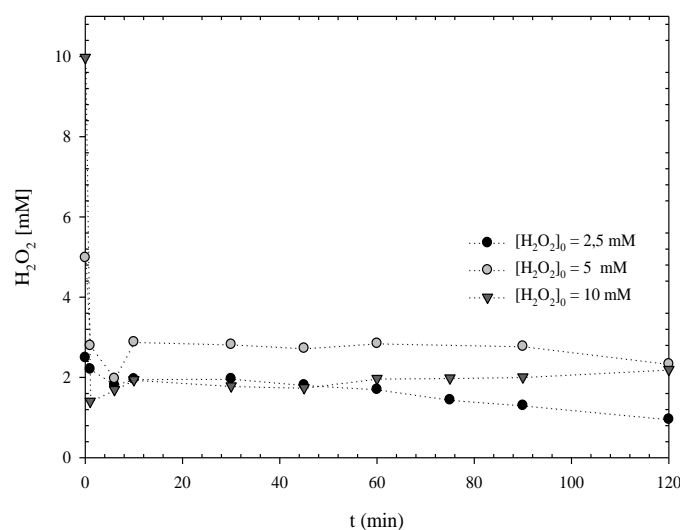


Figura 21 - Concentração de peróxido de hidrogénio ao longo do tempo para o processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ usando diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogénio (pH 7 (tamponizado); $C_{\text{O}_3, \text{in}} = 10 \text{ g Nm}^{-3}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).

Considerando a **Figura 21**, observa-se um elevado consumo de H_2O_2 no início da reação, independentemente da concentração inicial deste, devido à sua elevada decomposição em água, produzindo aniões hidróxido (equação 2.9). De seguida verifica-se a formação de uma pequena quantidade deste composto como produto intermediário da degradação dos fármacos por reação com a molécula de ozono. De facto, a reação entre o ozono e as ligações insaturadas da cadeia carbonada levam a produção de peróxido de hidrogénio (Beltrán et al., 2009a).

A partir dos 10 minutos, uma vez que a degradação dos fármacos já é elevada, o ozono vai reagir principalmente com os aniões hidróxido formados nos primeiros instantes, produzindo radicais hidroxilo (equação 2.10). Esta reação não envolve a molécula de H_2O_2 , e como tal, observa-se a estabilização da sua concentração até ao final do processo. No global, um maior consumo de H_2O_2 é observado quando uma concentração inicial de 10 mM é usada, isto porque nessa situação, este composto vai atuar como *scavenger*, havendo também o seu consumo por reação com os radicais hidroxilo (equação 2.12).

5.3.2. Efeito da concentração inicial de ozono

A principal desvantagem associada ao processo de ozonólise prende-se com o elevado custo de produção do ozono, que é tanto maior quanto maior for a sua concentração à entrada do reator.

Face a isto, é de interesse estudar o efeito desta variável na remoção dos poluentes, para o processo O_3/H_2O_2 , usando quatro concentrações iniciais de ozono distintas (10, 20, 30 e 45 g Nm^{-3}). Além disso, realizou-se também um ensaio apenas com H_2O_2 , com o intuito de avaliar a sua contribuição no tratamento global dos poluentes. Em todas as reações a concentração inicial de H_2O_2 foi de 5 mM, o caudal de gás foi mantido constante em $0,2 L min^{-1}$ e o pH do meio tamponizado a 7. A **Figura 22** mostra a redução de CQO ao longo do tempo, e em função da DOA e da DOI para as referidas experiências.

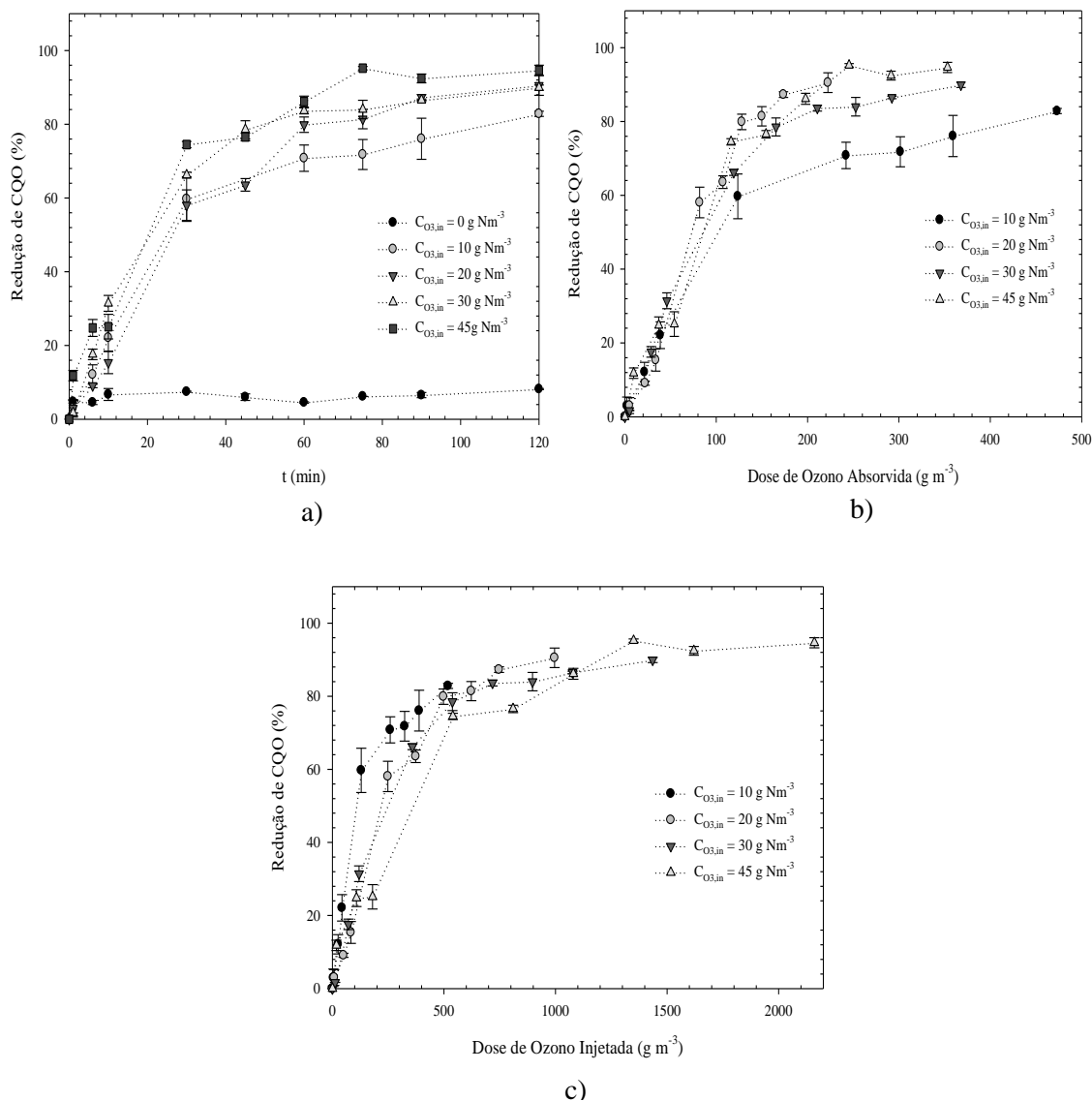


Figura 22 - Redução de CQO (a) ao longo do tempo e em função da (b) dose de ozono absorvida e (c) dose de ozono injetada para o processo O_3/H_2O_2 usando diferentes concentrações de ozono à entrada (pH7 (tamponizado); $[H_2O_2]_0 = 5\ mM$; caudal de gás = $0,2\ L\ min^{-1}$).

Por interpretação da **Figura 22a)** verifica-se que quando existe entrada de ozono no reator, o aumento da concentração inicial deste oxidante entre 10 e $45\ g\ Nm^{-3}$, tal como é expectável, leva a um aumento da velocidade de remoção de CQO.

Nos primeiros 10 minutos de reação, como o que existe maioritariamente no meio reacional são os fármacos, que são compostos aromáticos com ligações insaturadas, cuja reatividade com a molécula de ozono é elevada, a sua oxidação dá-se essencialmente por via direta, sendo a velocidade de reação proporcional à concentração deste oxidante na fase líquida. Assim, ao aumentar a $C_{O_3, in}$, neste intervalo, aumenta a solubilidade do ozono na fase líquida, tal como indica a lei de Henry, o que se traduz num aumento da DOA, **Figura 22b)** e consequente uma degradação mais rápida dos poluentes.

A partir dos 10 minutos, o que existe maioritariamente no meio reacional são compostos intermediários resultantes da oxidação dos fármacos, os quais possuem ligações saturadas, sendo preferencialmente oxidados por via radicalar. A velocidade desta reação é tanto maior quanto maior for a concentração de radicais em solução e cuja velocidade de produção é tanto maior quanto maior for a quantidade de ozono no meio. No entanto, o aumento da $C_{O_3,in}$ leva a uma maior saturação do meio em ozono, diminuindo assim a DOA, isto é, a sua transferência da fase gasosa para a fase líquida.

A partir dos 30 minutos, os compostos intermediários formados são menos reativos que os fármacos, levando a uma redução na velocidade da reação, atingindo-se patamares. Patamares esses tanto maiores quanto maior a concentração de oxidante introduzidas no reator. No entanto, aparentemente, se o tempo de reação for prolongado, consegue-se obter uma degradação semelhante para os vários ensaios.

Na reação realizada apenas com peróxido de hidrogénio, verifica-se que a remoção de CQO é constante ao longo do tempo e bastante baixa, sendo o seu valor, ao fim de 120 minutos, de 8,18%. Isto acontece porque a degradação dos fármacos ocorre principalmente por ataque seletivo do ozono às suas ligações duplas, que demonstra que a presença deste oxidante é essencial para que se tenha um bom desempenho do processo e que o peróxido, por si só não apresenta uma contribuição significativa para tratamento deste tipo de efluentes. No entanto, a pequena redução de CQO obtida pode ser explicada pela oxidação dos fármacos pelo peróxido e/ou pelos iões hidróxidos resultantes da decomposição deste em água, os quais apresentam um potencial de oxidação inferior ao do ozono ou dos radicais hidroxilo.

Apesar de a **Figura 22a)** mostrar que a utilização de uma $C_{O_3,in}$ de 45 g Nm^{-3} permite, após 120 minutos, atingir uma maior degradação de CQO, 94,63%. Para uma mesma DOA de $222,2 \text{ g m}^{-3}$, a utilização de uma $C_{O_3,in}$ de 20 g Nm^{-3} e de 45 g Nm^{-3} apresentam ambas uma remoção de CQO de 90,52 %. No entanto, no caso de $C_{O_3,in}$ de 45 g Nm^{-3} a DOI é mais do dobro, o que significa maior custo associado à produção de ozono e simultaneamente uma maior perda de ozono. Face a isto, de todas as cargas de ozono à entrada testadas, aquela que permite uma melhor mineralização e simultaneamente um melhor aproveitamento do ozono é 20 g Nm^{-3} , e por essa razão, foi a que foi usada nos ensaios subsequentes.

Uma vez que em todos os ensaios foi adicionado H_2O_2 ao meio reacional, e que segundo estudos prévios ele se forma como produto intermediário da degradação dos fármacos e se consome no sentido de produzir radicais, foi feita a monitorização da sua concentração no meio reacional, ao longo do tempo, **Figura 23**.

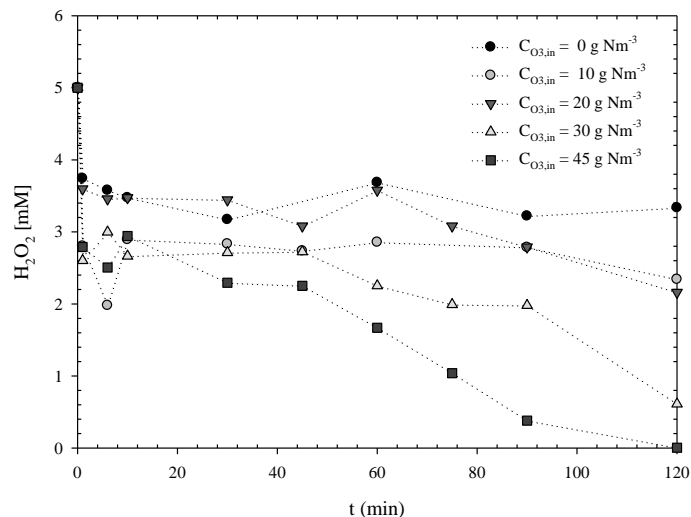


Figura 23 – Concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo para o processo O_3/H_2O_2 usando diferentes concentrações de ozono à entrada (pH7 (tamponizado); $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mM}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).

Como se pode observar na **Figura 23**, nos primeiros instantes da reação verifica-se um consumo abrupto de peróxido de hidrogênio, que pode ser explicado pela elevada velocidade da reação da sua decomposição em água. Nesta fase, provavelmente também ocorre a sua formação, como resultado do ataque da molécula de ozono às ligações duplas dos fármacos, contudo, a quantidade produzida é muito reduzida, face ao seu elevado consumo.

A **Figura 23** evidencia também que o aumento da concentração de ozono à entrada do reator leva ao aumento do consumo do peróxido. Isto, porque aumenta a solubilidade do oxidante, aumentando assim a sua concentração na fase líquida permitindo que ele reaja de forma mais extensa e mais rápida com o peróxido, produzindo, assim, uma maior quantidade de radicais.

5.3.3. Efeito da presença do catalisador Mn-Ce-O

A utilização do catalisador sólido tem por objetivo aumentar a ação do ozono, melhorando a eficiência do processo. Para avaliar o efeito da presença do catalisador Mn-Ce-O foram realizadas duas experiências, nas quais a sua utilização foi combinada com ozono e com O_3/H_2O_2 . Em ambas as reações o pH do meio foi tamponizado a 7, a concentração de catalisador foi de 1 g L^{-1} , a concentração de ozono à entrada do reator, $C_{O_3,in}$, foi cerca de 20 g Nm^{-3} e o caudal de gás foi mantido constante e com o valor de $0,2 \text{ L min}^{-1}$. Na reação em que se utilizou H_2O_2 , a sua concentração inicial foi de 5 mM .

A **Figura 24a)** mostra a evolução da redução de CQO ao longo do tempo, para os ensaios referidos acima. Contudo, para melhor compreender qual o impacto da presença do catalisador na degradação da carga orgânica do efluente, em cada uma das situações, foi feita uma comparação com a reação similar, mas na qual não se usou catalisador, **Figuras 24b) e c)**.

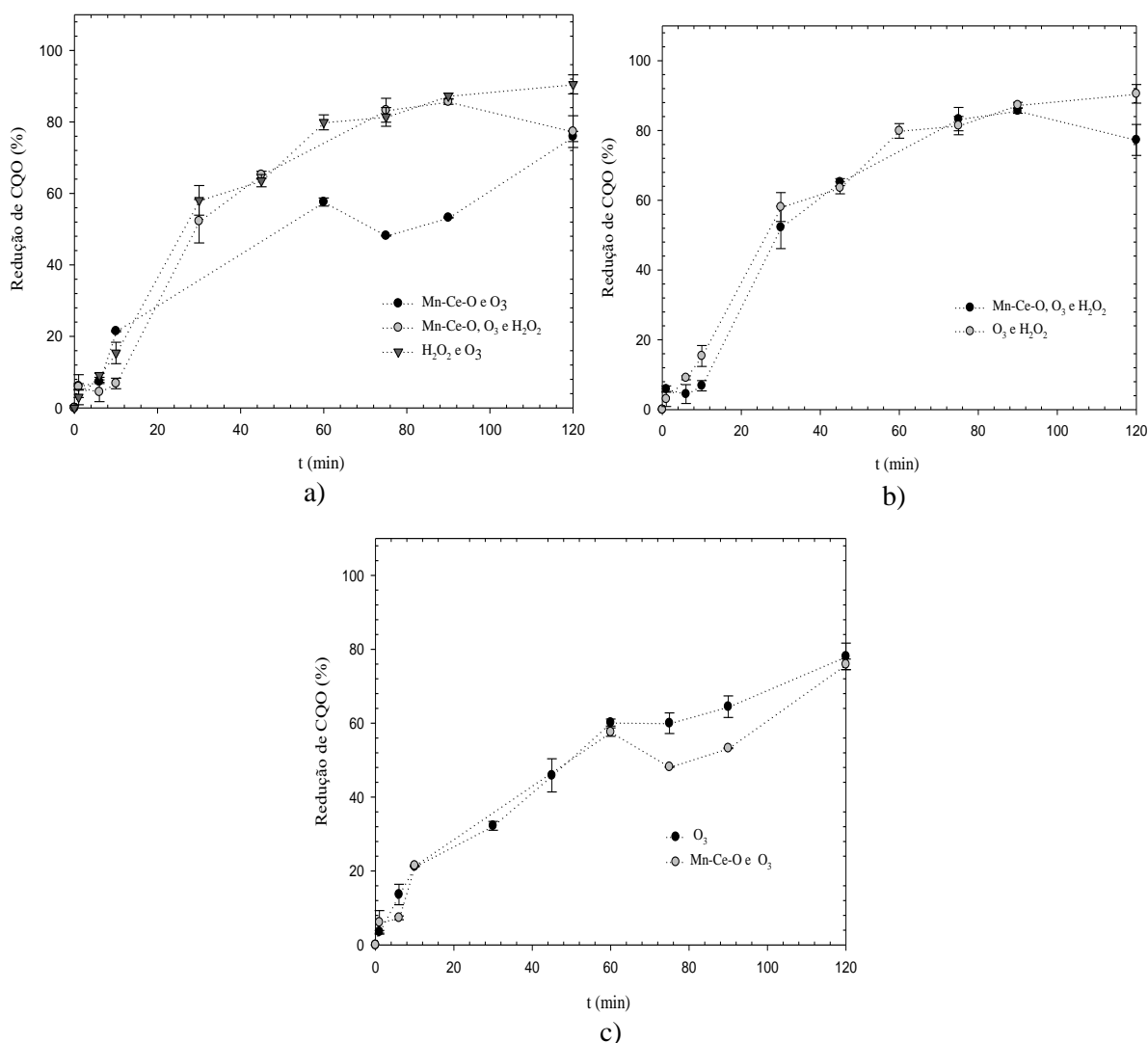


Figura 24 – Evolução da redução de CQO ao longo do tempo (a) para as várias combinações realizadas, (b) efeito da presença de Mn-Ce-O na ozonólise e (c) efeito da presença de Mn-Ce-O no processo O_3/H_2O_2 (pH 7 (tamponizado)); $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mM}$; $CO_{3,in} = 20 \text{ g Nm}^{-3}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$; $[Mn-Ce-O] = 1 \text{ g L}^{-1}$).

Os resultados presentes na **Figura 24a)** mostram, que das várias combinações usadas, a que permitiu ter uma maior remoção de CQO ao fim de 120 minutos, é O_3/H_2O_2 , 90,52% (em comparação com 75,92 % para ozonólise catalítica e 77,30 % para o processo O_3/H_2O_2 catalítico).

Quando se compara as várias reações com e sem utilização de catalisador, **Figuras 24b)** e **c)**, verifica-se que a presença de catalisador não apresenta uma melhoria significativa na eficiência do processo.

Diversas vias são propostas na literatura para explicar a atividade do catalisador durante a ozonólise (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). De acordo com resultados prévios, conclui-se que o Mn-Ce-O promove a adsorção tanto do ozono como dos poluentes, ocorrendo as reações de oxidação na sua superfície (Martins et al., 2009; Martins et al., 2015a).

Para pH 7, tanto a superfície do catalisador ($pH_{ZPC} = 4,8$) como os poluentes apresentam carga negativa, levando a interações repulsivas que inibem a adsorção dos contaminantes no

catalisador e reduzem a probabilidade de ocorrerem reações de superfície (Martins et al., 2015a). Além disso, os fosfatos utilizados para tamponizar o efluente, apresentam uma forte afinidade para se ligarem aos centros de Lewis presentes na superfície do catalisador, o que pode diminuir a capacidade do ozono em alcança-los e decompor-se (Nawrocki and Kasprzyk-Hordern, 2010). Estes dois factos explicam a reduzida eficiência da ozonólise catalítica com Mn-Ce-O quando se utiliza efluente tamponizado (pH 7).

Foram também realizados dois ensaios sem ozono, um com peróxido e outro com peróxido e catalisador simultaneamente, os quais tiveram um impacto reduzido na remoção de CQO (8,18 % e 0%, respectivamente), demonstrando desta forma, que o ozono é essencial para um bom desempenho do processo.

Com o objetivo de verificar se, em cada uma das reações catalíticas heterogéneas, o H_2O_2 se formou ou consumiu, foi medida a sua concentração no início e no final da reação, após centrifugação e filtração da amostra para remoção das partículas de catalisar. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 18**.

Tabela 18 - Concentração inicial e final de H_2O_2 nas reações de ozonólise catalítica.

t (min)	H_2O_2 [mM]		
	OZ9	OZ10	OZ11
0	5	0	5
120	0,11	0,07	0,17

Considerando a **Tabela 18**, nos ensaios em que se adicionou H_2O_2 à reação (OZ9 e OZ11), verificou-se que, no global, este foi consumido de forma semelhante nas duas situações. No entanto, apesar dos perfis de degradação de CQO serem idênticos na presença e ausência de catalisador, a utilização deste levou a um aumento do consumo de H_2O_2 . Tal pode ser devido à presença de Mn no meio, que causa uma rápida decomposição do peróxido, mas não para formar radicais. Além disso, a presença de Mn-Ce-O pode catalisar a degradação do H_2O_2 , se este adsorver na sua superfície (Mota, 2005). No caso da OZ10 não é introduzido H_2O_2 no reator, no entanto verifica-se a sua produção devido à reação do ozono com as ligações insaturadas das moléculas de SMX e DCF (Martins et al., 2015b).

Quando se opera com sistemas catalíticos heterogéneos, é importante avaliar a estabilidade do catalisador após a sua utilização. A deposição de materiais à base de carbono, como por exemplo, produtos intermediários da reação, na superfície do catalisador bloqueia o acesso dos reagentes aos sítios ativos, interferindo com a sua estabilidade. Face a isto foi realizada uma análise elementar para determinar a quantidade de carbono presente no catalisador antes e após a sua utilização, e assim avaliar a sua estabilidade e simultaneamente verificar se a remoção dos poluentes foi conseguida por oxidação ou por adsorção na superfície do catalisador.

A partir dos resultados da análise elementar foi possível determinar qual a percentagem de COT adsorvido no catalisador, no final de cada reação, utilizando a equação 5.4. Essa determinação foi feita com base no cálculo do COT adsorvido (equação 5.5) e do TOC do efluente inicial (equação 5.6).

$$\% \text{ COT adsorvido} = \frac{TOC_{\text{adsorvido}}}{TOC_{\text{inicial}}} \quad (5.4)$$

$$COT_{\text{adsorvido}} = (\%C_{\text{apósOZ}} - \%C_{\text{cat.fresco}}) \quad (5.5)$$

$$COT_{\text{inicial}} = \left(\frac{[SMX]_0}{M_{SMX}} \times M_C \times n^{\circ}C_{SMX} \right) + \left(\frac{[DCF]_0}{M_{DCF}} \times M_C \times n^{\circ}C_{DCF} \right) \quad (5.6)$$

Os resultados da análise elementar ao carbono obtidos para o catalisador após cada reação e para o catalisador fresco, bem como as percentagens de COT adsorvido calculadas para cada situação, são apresentados na **Tabela 19**.

Tabela 19 - Análise elementar ao carbono de amostras do catalisador Mn-Ce-O usado nas reações de ozonólise (com e sem peróxido) em comparação com o catalisador fresco e cálculo da percentagem de COT adsorvido em cada situação.

Amostra	% C (w/w)	%COT Adsorvido
Catalisador Fresco	0,28	-
Após OZ9	0,87	18,95
Após OZ10	0,35	2,21
Após OZ11	1,02	23,72

Da análise da **Tabela 19** é possível concluir que a presença de H₂O₂ no meio aumenta a quantidade de carbono adsorvida na superfície do catalisador (5,92 e 7,41 mg C L⁻¹ para OZ9 e OZ11 respetivamente) comparativamente com a ozonólise catalítica sem adição de H₂O₂ (0,69 mg C L⁻¹). Tal facto, pode também explicar a maior degradação de CQO obtida para ozonólise catalítica com adição de peróxido, que não apenas a maior concentração de radicais hidroxilo em solução.

Outra questão relevante relacionada com a estabilidade do catalisador está ligada com a lixiviação dos seus metais ativos, neste caso o Mn, para o efluente. Para além de contribuir para a perda de atividade catalítica, a presença de metais no efluente constitui também uma fonte de poluição. A **Tabela 20** mostra os valores de Mn determinados por absorção atómica nas amostras ao longo do tempo para as diversas reações catalíticas heterogéneas.

Tabela 20 - Concentração de Mn nas amostras tratadas ao longo do tempo para as diversas reações em que se utilizou o catalisador Mn-Ce-O (com e sem peróxido).

t (min)	Mn [mg L ⁻¹]		
	OZ9	OZ10	OZ11
0	0,00	0,00	0,00
1	1,88	0,80	1,98
6	1,78	0,60	1,91
10	1,78	1,29	1,87
60	1,53	1,04	1,52
120	1,50	1,79	1,62

Os resultados apresentados na **Tabela 20** evidenciam que o catalisador aparenta ser estável em relação à lixiviação dos seus metais ativos para o líquido. Estudos prévios em que se realizou ozonólise catalítica de ácidos fenólicos com Mn-Ce-O, verificou-se que a atividade do catalisador se manteve estável após várias reutilizações (Martins et al., 2009). Além disso, as concentrações de Mn observadas para os vários casos encontram-se abaixo do limite legal para este metal na descarga do efluente para os recursos hídricos (2 mg L⁻¹).

Relativamente à presença de peróxido de hidrogénio (OZ9 e OZ11), verificou-se que este favorece a lixiviação do Mn, e por isso, nos primeiros 60 minutos, em ambos os casos, as concentrações de Mn são superior às obtidas para a reação sem peróxido (OZ10). No entanto, ao fim de 120 minutos o contrário foi verificado, isto porque o Mn provavelmente precipitou sob a forma de óxido de manganês, havendo, assim, uma diminuição da sua concentração em solução.

No caso da OZ11, na amostra recolhida aos 120 minutos, após esta ser centrifugada e filtrada, verificou-se a formação de um precipitado viscoso de cor acastanhada, provavelmente MnO, o que vai de encontro ao que referido acima, de que no final da reação, a degradação do catalisador é elevada e acentuada pela presença de H₂O₂.

5.3.4. Efeito da matriz aquosa

Para avaliar o impacto da matriz aquosa na degradação do SMX e do DCF, foram realizadas experiências dissolvendo ambos os poluentes em efluente secundário (30 mg L⁻¹) e os resultados comparados com os obtidos com água destilada. As condições operatórias utilizadas neste ensaio foram as que conduziram aos melhores resultados com o efluente simulado: [H₂O₂]₀ = 5 mM, C_{O₃,in} = 20 g Nm⁻³, [Mn-Ce-O] = 0 g L⁻¹ e pH natural (tamponizado a 7, uma vez que o efluente provem de um tratamento biológico).

A **Figura 25** mostra a degradação dos poluentes, em ambas as matrizes, ao longo do tempo e em função da quantidade de ozono absorvida, calculada com base no CQO. Além disso é apresentada a dose de ozono absorvida em função da dose de ozono injetada, com o intuito de avaliar eficiência na transferência de massa de ozono da fase gasosa para a fase líquida.

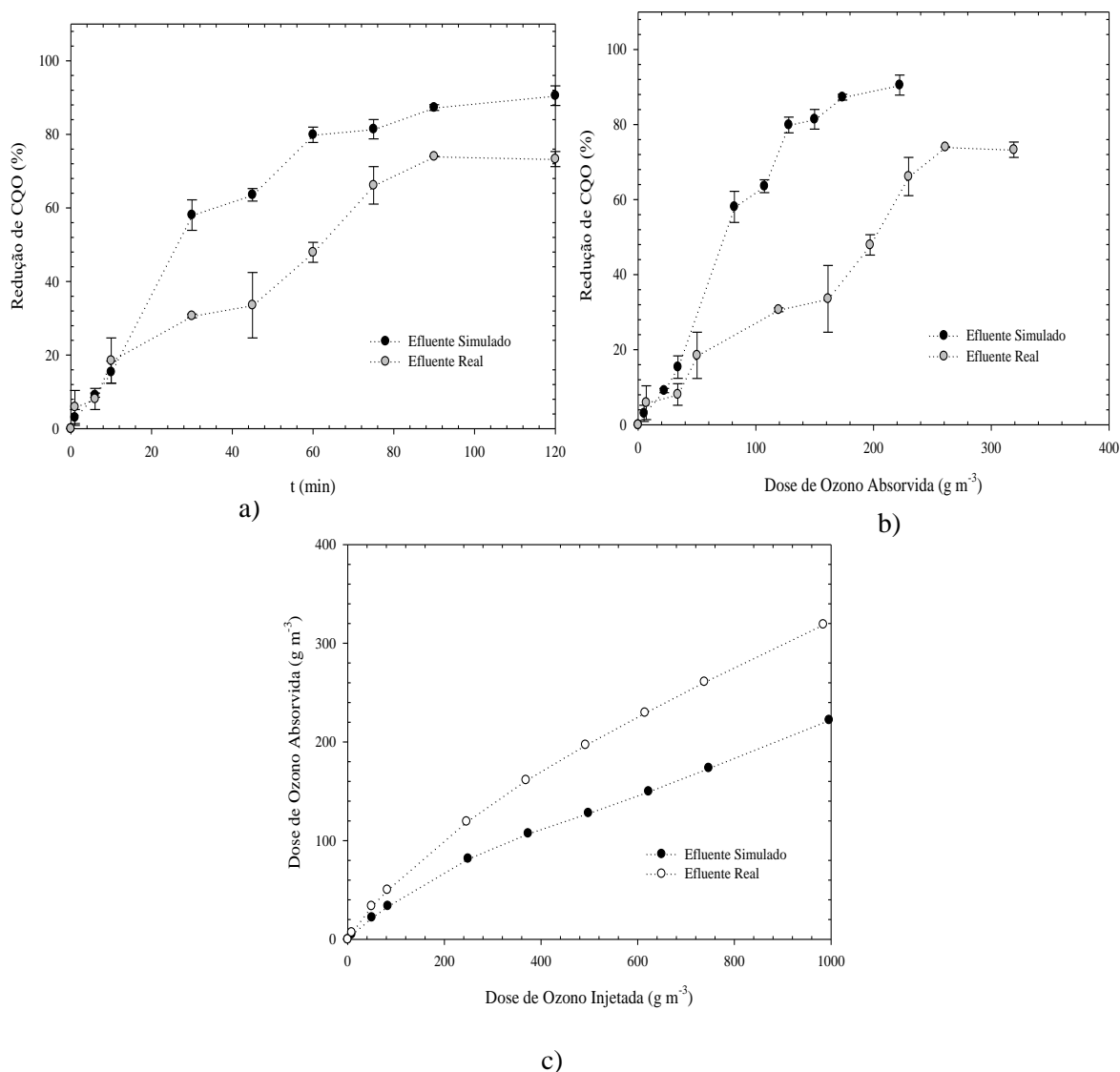


Figura 25 – Redução de CQO (a) ao longo do tempo e (b) em função da dose de ozono absorvida e (c) dose de ozono absorvida em função da dose de ozono injetada para O₃/H₂O₂ de efluente simulado (pH 7 (tamponizado)) e efluente real (pH natural (~7,58)); (C_{O₃,in} = 20 g Nm⁻³; [H₂O₂]₀ = 5 mM; caudal de gás= 0,2 L min⁻¹).

A partir da **Figura 25a)** pode-se concluir que a alteração da matriz aquosa (de água destilada para efluente secundário) apresenta um impacto negativo na eficiência do processo O₃/H₂O₂. De facto, uma maior redução de CQO é conseguida quando água destilada é usada (remoção de CQO de 90,52% após 120 minutos comparado com 73,28% obtida para o efluente secundário).

No efluente real, o meio de dissolução utilizado é proveniente de um tratamento biológico, e por isso trata-se de uma matriz aquosa mais complexa que deverá possuir na sua constituição compostos de cadeia curta, os quais contribuem para o elevado CQO do efluente (188,16±13,15 mg O₂ L⁻¹), mas que no entanto, são difíceis de oxidar e conseqüente causam uma diminuição na eficiência do processo.

A presença de compostos inorgânicos, tais como sulfatos, cloretos, carbonatos e hidrogenocarbonatos na matriz utilizada na preparação do efluente real (**Tabela 14**), pode levar a um maior consumo de ozono (**Figura 25b**), embora de forma menos eficiente, dada a interação destes compostos com os radicais, atuando como *scavenger* (Beltrán et al., 2010). No entanto, como a DOI é a mesma para os dois ensaios, isto significa que no caso do efluente real se consegue um maior uso de ozono, e conseqüentemente menos perdas, **Figura 25c**).

Foi também avaliado o impacto da matriz aquosa na degradação do SMX, calculada com base na medição da sua concentração por HPLC, **Figura 26**.

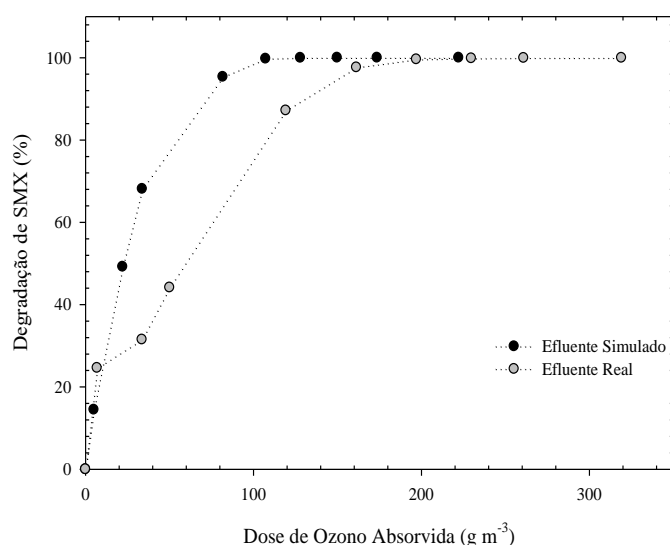


Figura 26 - Degradação do SMX em função da dose de ozono absorvida para O₃/H₂O₂ de efluente simulado (pH 7 (tamponizado)) e efluente real (pH natural (~7,58)); (C_{O₃,in} = 20 g Nm⁻³; [H₂O₂]₀ = 5 mM; caudal de gás = 0,2 L min⁻¹).

A **Figura 26** mostra que a concentração de SMX diminuiu com a dose de ozono absorvida, para ambas as matrizes. No caso do efluente simulado, verificou-se uma remoção completa do SMX (> 99%) quando a dose de ozono foi de 107 g m⁻³ (correspondendo a 45 min de ozonólise), enquanto para o efluente real a remoção completa deste fármaco só foi conseguida com uma dose de ozono de 197 g m⁻³, isto é, após 60 min de reação.

A razão pela qual, no caso do efluente real, ter sido necessária uma maior dose de ozono para se atingir a degradação completa do SMX, e à semelhança do que se verifica na degradação de CQO, pode ser devido à presença de iões inorgânicos na matriz, que atuam como *scavenger* e conseqüentemente levam a um aumento do consumo de ozono, mas de forma ineficiente.

Relativamente ao DCF, não foi possível quantificar a sua concentração, ao longo do tempo, por esta técnica analítica, possivelmente, por diversos motivos: a sua degradação foi muito rápida e ele desapareceu nos primeiros instantes de reação; um dos produtos intermediários formados apresenta o mesmo tempo de retenção, havendo sobreposição de

picos; trata-se de um composto fotossensível, que foi degradado pela luz enquanto as amostras esperavam para ser analisadas.

Uma vez que no início da reação, em ambas as matrizes foi adicionado H_2O_2 , na **Figura 27** é apresentada a evolução da concentração deste reagente, ao longo do tempo.

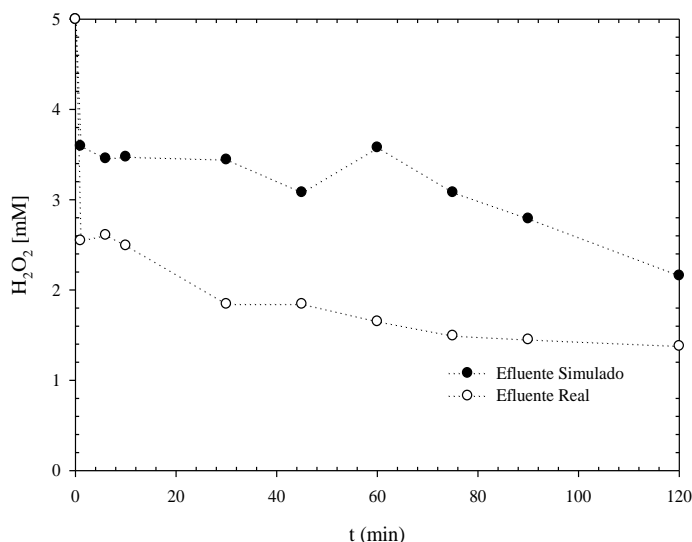


Figura 27 – Evolução da concentração de peróxido de hidrogénio no meio reacional ao longo do tempo para O_3/H_2O_2 do efluente simulado (pH 7 (tamponizado)) e do efluente real (pH natural (~7,58)) ($C_{O_3,in} = 20 \text{ g Nm}^{-3}$; $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mM}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).

Observando a **Figura 27** é possível concluir que a utilização de uma matriz orgânica mais complexa contribui para um maior consumo de H_2O_2 ($[H_2O_2]$ de 1,38 mM ao fim de 120 minutos quando comparado com 2,16 mM obtida para o efluente simulado), isto apesar da degradação da matéria orgânica ser inferior. À semelhança do acontece para o ozono, o facto do efluente real possuir uma maior quantidade de compostos inorgânicos, tal como se pode observar na **Tabela 14**, os quais interagem com os radicais, aumentando assim o consumo de H_2O_2 , no entanto de forma ineficiente.

Uma das principais preocupações associadas à contaminação dos recursos hídricos com compostos farmacêuticos, está relacionada com a sua toxicidade e conseqüente impacto nos ecossistemas. A avaliação da toxicidade da solução durante o tratamento por ozonólise é importante, dado que compostos mais tóxicos que os fármacos se podem formar. A **Figura 28** mostra a percentagem de inibição na produção de luz das *Vibrio fischeri* quando incubadas por 15 e 30 minutos em contacto com amostras recolhidas durante o processo O_3/H_2O_2 de efluente simulado e efluente real.

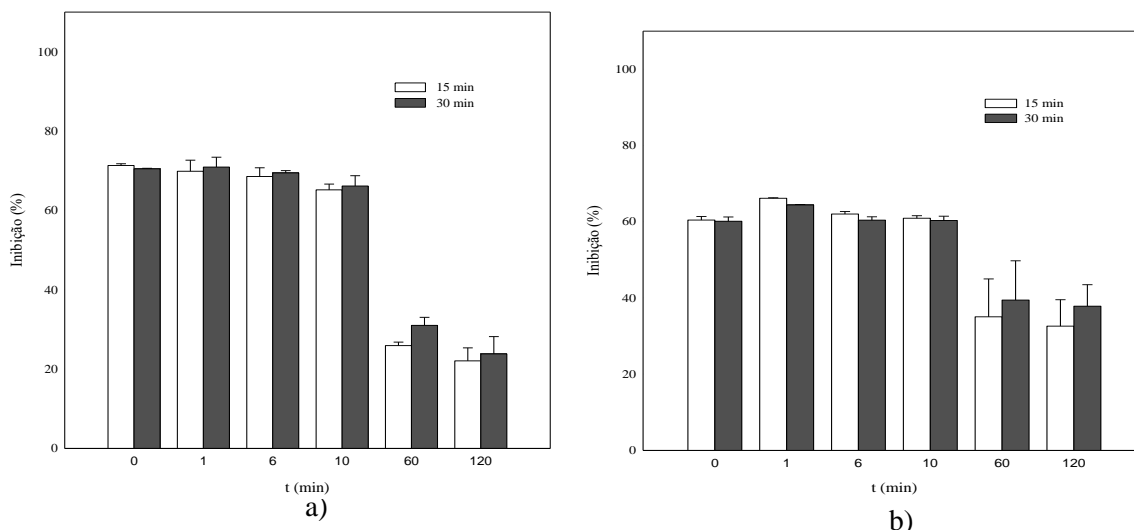


Figura 28 - Resultados dos testes de Lumistox para a inibição causada nas *Vibrio fischeri* quando expostas por 15 e 30 minutos a amostras recolhidas durante o processo O_3/H_2O_2 de (a) efluente simulado e (b) efluente real.

Na **Figura 28** verifica-se que a percentagem de inibição obtida para as várias amostras é semelhante para 15 e 30 minutos de incubação, o que permite concluir que em ambos os efluentes, tanto os poluentes como os produtos intermediários resultantes da sua oxidação, apresentam uma toxicidade aguda e não tanto crónica.

Os resultados mostram um aumento da percentagem de inibição durante a fase inicial, o que significa que os intermediários formados neste período, para ambos os efluentes, apresentam uma toxicidade superior à dos fármacos. Para longos tempos de reação, a formação de intermediários com toxicidade mais baixa promove a diminuição da percentagem de inibição de luminescência das bactérias.

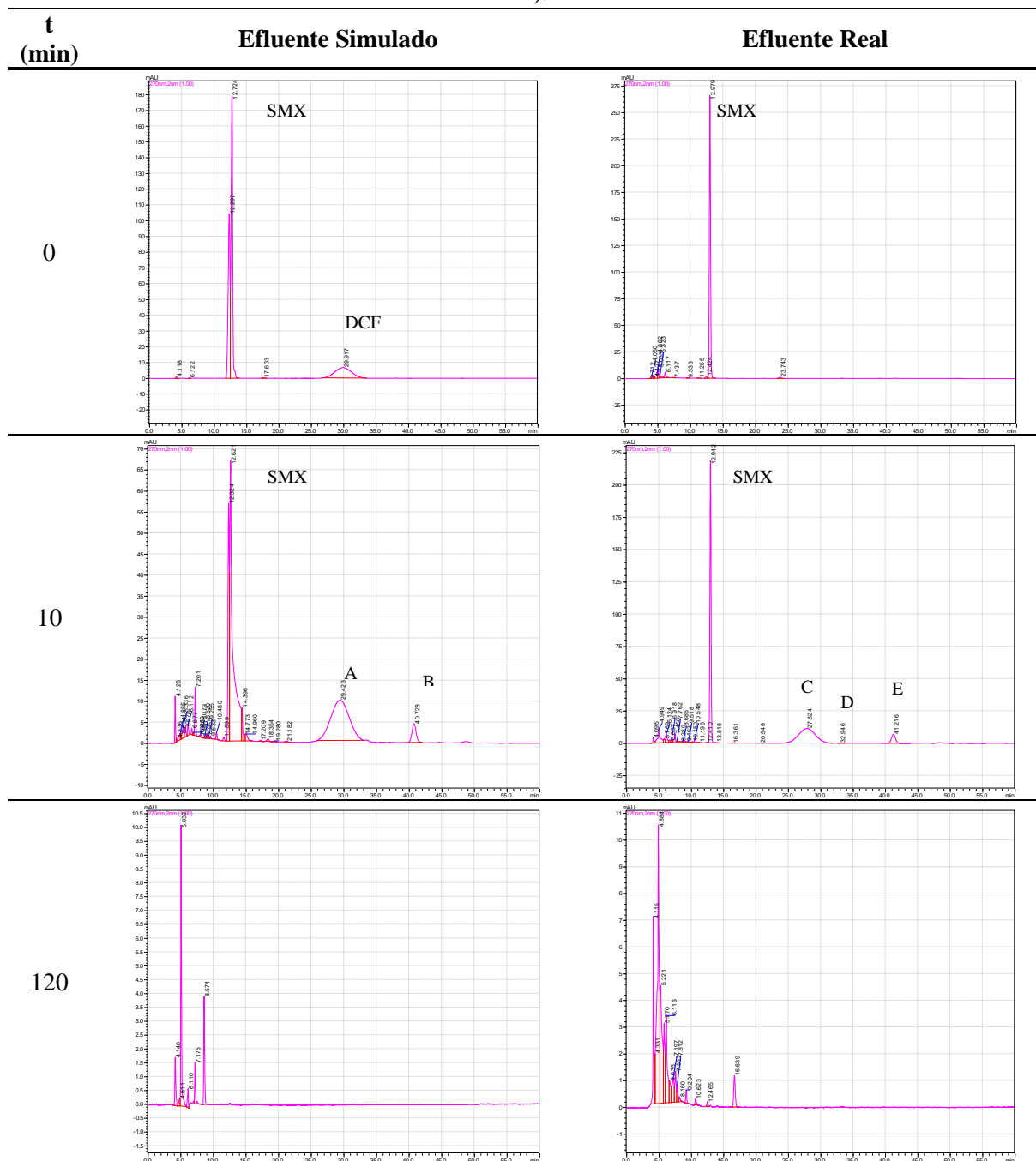
No final da reação, o efluente real apresenta uma toxicidade superior ao efluente simulado, esta diferença pode ser explicada pelo facto de este conter sais dissolvidos, bem como uma maior quantidade de iões cloreto e sulfato, que originam produtos intermediários mais tóxicos, como por exemplo composto halogenados.

Outro dos parâmetros avaliados ao longo do tempo, para a reação O_3/H_2O_2 foi o pH, tendo-se verificado que este se manteve constante em $8,5 \pm 0,12$.

5.3.5. Identificação de produtos intermediários

A oxidação dos fármacos SMX e DCF pelo ozono leva à produção de compostos intermediários (Coelho et al. (2009); Gonçalves et al. (2012); Yu et al. (2013); Vogna et al. (2004)), os quais podem ser detetados por HPLC. Sendo assim, as amostras recolhidas ao longo das reações de ozonólise foram analisadas por esta técnica analítica. Na **Tabela 21** encontram-se os cromatogramas obtidos para três tempos de reação no caso de O_3/H_2O_2 de efluente simulado e efluente real.

Tabela 21 – Cromatogramas obtidos para os ensaios de O₃/H₂O₂ de efluente simulado e efluente real ($\lambda=270$ nm).



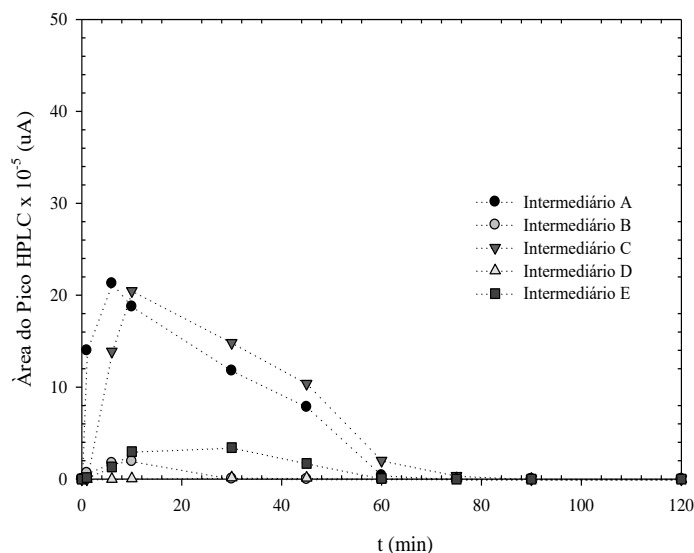


Figura 29 – Área dos picos HPLC para os principais intermediários formados ao longo da reação de ozonólise de efluente simulado e efluente real.

Como se pode observar na **Figura 29**, todos os intermediários analisados se formam logo nos primeiros instantes da reação e a sua concentração aumenta até cerca dos 10 minutos e depois diminui, dado que se estão a converter em outros compostos, nomeadamente compostos de cadeia curta (**Tabela 21**). Os intermediários A (efluente simulado) e C (efluente real) apresentam tempos de retenção e perfis semelhantes ao longo do tempo, tratando-se, provavelmente, do mesmo composto. O mesmo se verifica para os intermediários B e E.

Coelho et al. (2009) durante a ozonólise simples de uma solução contendo 200 mg L^{-1} de DCF, detetaram, desde a fase inicial da reação, a presença de iões cloreto em solução, quando a concentração de DCF começou a diminuir e mais de 56% da quantidade estequiométrica de cloro foi libertada para o meio reacional. Além disso, verificaram também que apenas 1% do azoto estequiométrico presente na molécula de DCF foi oxidado a iões nitrato. Por sua vez, Gonçalves et al. (2012) verificaram a conversão do azoto e enxofre presentes na estrutura da molécula de SMX a iões inorgânicos tais como amónia, nitritos, nitratos e sulfatos.

Face a isto, para verificar se o mesmo se ocorrer na degradação da mistura dos fármacos, determinou-se a concentração de alguns destes iões por cromatografia iónica, no caso da ozonólise simples e processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ de efluente simulado e efluente real. Os resultados obtidos são apresentados na **Figura 30**.

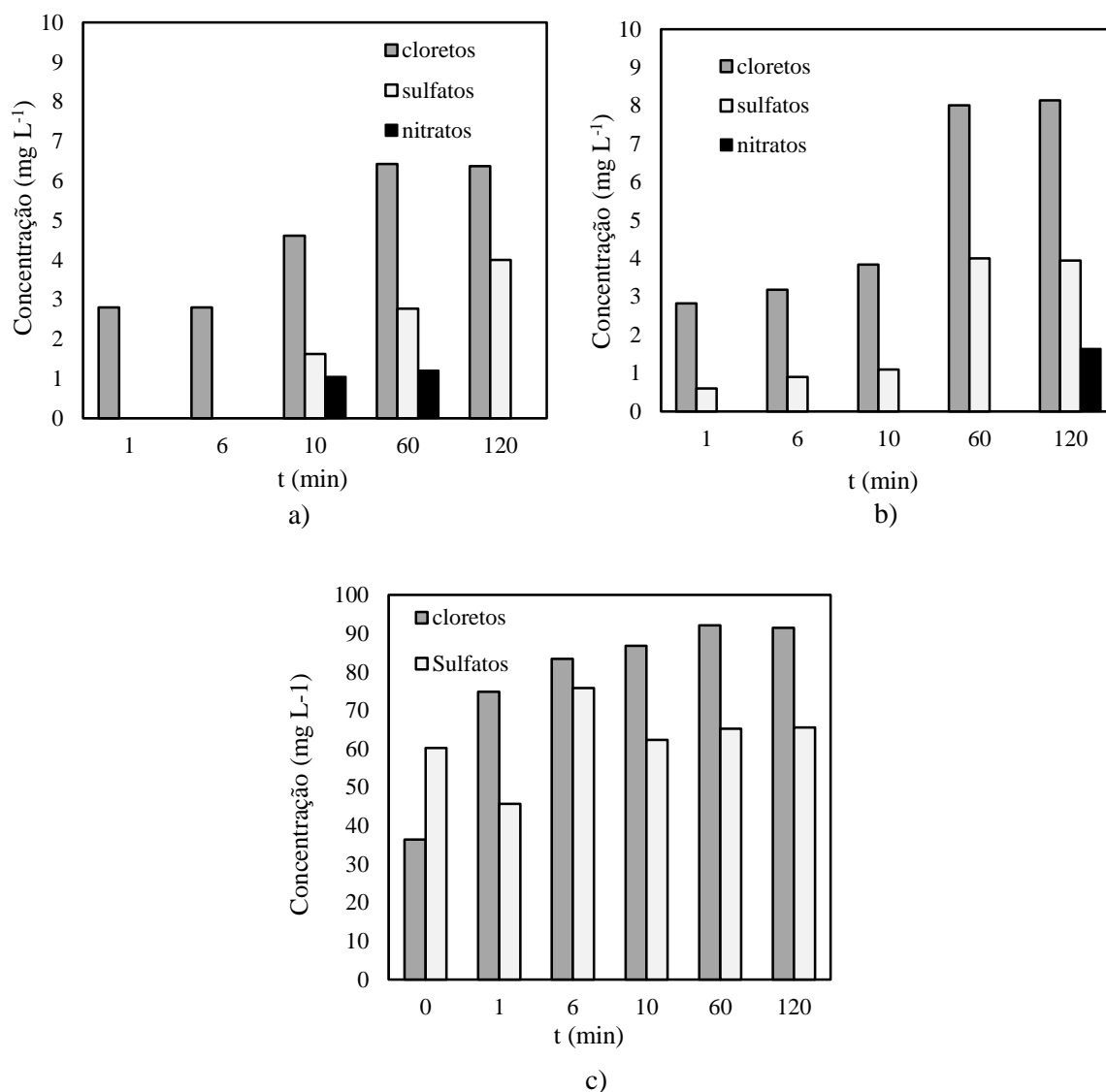


Figura 30 – Evolução da concentração dos iões cloreto, sulfato e nitrato ao longo do tempo para (a) ozonólise simples, (b) O₃/H₂O₂ de efluente simulado (pH natural não tamponizado; C_{O₃,in}=10 g Nm⁻³; [H₂O₂]₀=5 mM; caudal de gás = 0,2 L min⁻¹) e (c) O₃/H₂O₂ de efluente real (pH natural tamponizado; C_{O₃,in}=20 g Nm⁻³; [H₂O₂]₀=5 mM; caudal de gás = 0,2 L min⁻¹).

No caso do efluente simulado, as **Figuras 30a) e b)** mostram que a concentração de iões cloreto e sulfato aumentou ao longo do tempo, o que permite concluir que se trata de produtos resultantes da mineralização dos fármacos. Esse aumento foi mais significativo quando o H₂O₂ estava presente no meio reacional, **Figura 30b)**, sendo nessa situação, atingida uma libertação de 89,47% do cloro estequiométrico existente na molécula de DCF, enquanto que para a ozonólise simples foi atingida apenas uma libertação de 64,92% do cloro existente na estrutura da molécula. Tal deve-se a uma maior quantidade de radicais hidroxilo produzida, conseguindo-se assim uma maior e mais rápida mineralização dos poluentes a iões inorgânicos. Tal facto contribuiu também para aparecimento de iões sulfatos numa fase mais inicial da reação (**Figura 30b)**). No entanto, a presença de H₂O₂ no meio levou à formação de nitratos numa fase mais avançada da reação (120 min) enquanto na ozonólise simples (**Figura 30a)**) a sua presença na

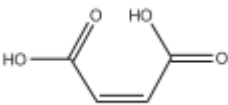
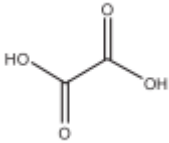
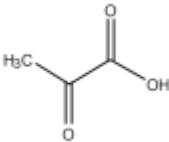
fase aquosa foi detetada logo após 10 minutos de reação, sendo degradados a outros compostos azotados após os 60 minutos.

Quanto ao efluente real, **Figura 30c**), verificou-se que tanto a concentração de sulfatos como de cloretos são muito mais elevadas, comparativamente com o efluente simulado, isto porque se trata de uma matriz orgânica de maior complexidade que possui uma grande quantidade destes iões dissolvida. Além disso, ao longo da reação observou-se uma produção de iões cloretos e sulfato superior à quantidade estequiométrica existente na molécula de DCF e SMX (7,18 mg L⁻¹ e 11,34 mg L⁻¹, respectivamente), o que pode ser explicado pela presença de compostos na matriz, além dos fármacos, cuja oxidação também origine este tipo de iões.

Neste ultimo caso, não foi possível determinar a concentração de iões nitrato, isto porque o efluente usado é proveniente de um processo biológico, e por isso encontra-se tamponizado. A sua tamponização é feita com recurso à adição de fosfatos, cujo pico determinado por cromatografia iónica se sobrepõe ao pico obtido para os nitratos.

Gonçalves et al. (2012) propõem como produtos intermediários da degradação da molécula de SMX, entre outros, ácido maleico, ácido oxálico e ácido pirúvico, cujas estruturas moleculares estão presentes na **Tabela 22**.

Tabela 22 – Produtos propostos como intermediários da degradação do SMX por ozonólise e respetivos tempos de retenção resultantes da sua injeção em HPLC (Gonçalves et al., 2012).

Composto	Estrutura molecular	tempo de retenção (min)
Ácido maleico		5,81
Ácido oxálico		5,41
Ácido pirúvico		5,72

Com o intuito de verificar, se no caso da mistura, estes três ácidos eram também produzidos como intermediários, procedeu-se à injeção de uma amostra de cada um deles (250 mg L⁻¹) em HPLC, tendo-se obtido os tempos de retenção presentes na **Tabela 22**. Como se pode observar, as estruturas químicas dos três ácidos são muito semelhantes, e por isso os tempos de retenção obtidos também o são. Além disso, verifica-se a formação de uma grande quantidade de compostos de cadeia curta com tempos de retenção muito próximos (**Tabela 21**).

Estes dois factores fazem com que não seja possível concluir se os ácidos maleico, oxálico e pirúvico são efetivamente produtos intermediários no caso destas reações.

No entanto, estudos prévios usam técnicas como GC-MS ou LC-QqTOF-MS/MS para identificar produtos intermediários de ozonólise. Pelo que no futuro estas tecnologias se podem revelar ferramentas promissoras nesta investigação.

5.4. Integração Nanofiltração e Ozonólise

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência dos processos de Nanofiltração e Ozonólise de forma integrada, no tratamento de efluentes que possuam na sua constituição os fármacos SMX e DCF. Para tal, em primeiro foi necessário estudar cada um deles individualmente, por forma a otimizá-los e assim garantir que as condições operatórias usadas na integração são as que permitem obter melhores resultados.

Quando se pretende integrar dois processos, um dos fatores importantes a ter em consideração é a ordem pela qual a integração é feita. Existem duas sequências possíveis: Nanofiltração seguida de Ozonólise ou Ozonólise seguida de Nanofiltração. No entanto, neste trabalho foi apenas testada a sequência Nanofiltração seguida de Ozonólise, isto porque para a sequência oposta, o que seguiria para a Nanofiltração seriam os compostos resultantes da degradação dos fármacos, que são substâncias de cadeia curta, sendo por isso retidos com baixa eficiência pela membrana.

Relativamente à Nanofiltração, as condições ótimas determinadas previamente e que foram aplicadas: uma diferencial de pressão (ΔP) de 10 bar e o pH da alimentação, o seu pH natural ($\sim 7,61$). Uma breve caracterização da alimentação, do permeado e do retido é apresentada na **Tabela 23**.

Tabela 23 – Caracterização do efluente real inicial, permeado e retido provenientes da nanofiltração durante o processo de integração.

Amostra	pH	CQO (mg O ₂ L ⁻¹)	% Retenção de CQO	SMX [mg L ⁻¹]	DCF [mg L ⁻¹]	% Retenção global HPLC	% Remoção de cor
Efluente Inicial	7,61	188,16±13,15	-	30	30	-	-
Permeado	6,61±0,08	1,55±0,51	99,25±0,25	0,30	0	99,51	100
Retido	7,98±0,02	203,54±1,96	-	-	-	-	3,62±1,72

Os resultados presentes na **Tabela 23** permitem concluir que no caso do efluente real, a Nanofiltração se revela um processo bastante eficiente, conseguindo uma retenção de CQO de 99,25%, uma retenção total do DCF e de 99,01% do SMX, bem como uma remoção total da

cor. Dado o elevado grau de pureza do permeado conseguido, este mais à frente é analisado, tendo em vista a sua utilização como água para consumo humano.

Relativamente ao retido, este apresenta um CQO superior ao imposto pela legislação para descarga nos recursos hídricos ($150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), sendo necessário tratá-lo antes de o descarregar. Aquando da ozonólise do efluente real (**Figura 25**), este processo revelou-se eficiente, obtendo-se ao fim de 120 minutos, um CQO de $50,79 \pm 3,59 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (que corresponde a uma degradação de $73,28 \pm 2,05\%$).

Face a isto, durante a realização do ensaio de nanofiltração, recolheu-se 500 mL de retido, o qual foi tratado por ozonólise, utilizando as mesmas condições operatórias que as usadas no tratamento do efluente real: concentração inicial de H_2O_2 de 5 mM, concentração de ozono à entrada do reator, $\text{C}_{\text{O}_3, \text{in}}$, cerca de 20 g Nm^{-3} , o caudal de gás mantido constante com o valor de $0,2 \text{ L min}^{-1}$ e o pH natural ($\sim 7,98$). Os resultados obtidos são apresentados na **Figura 31** e comparados com os obtidos para o caso do ensaio realizado com efluente real.

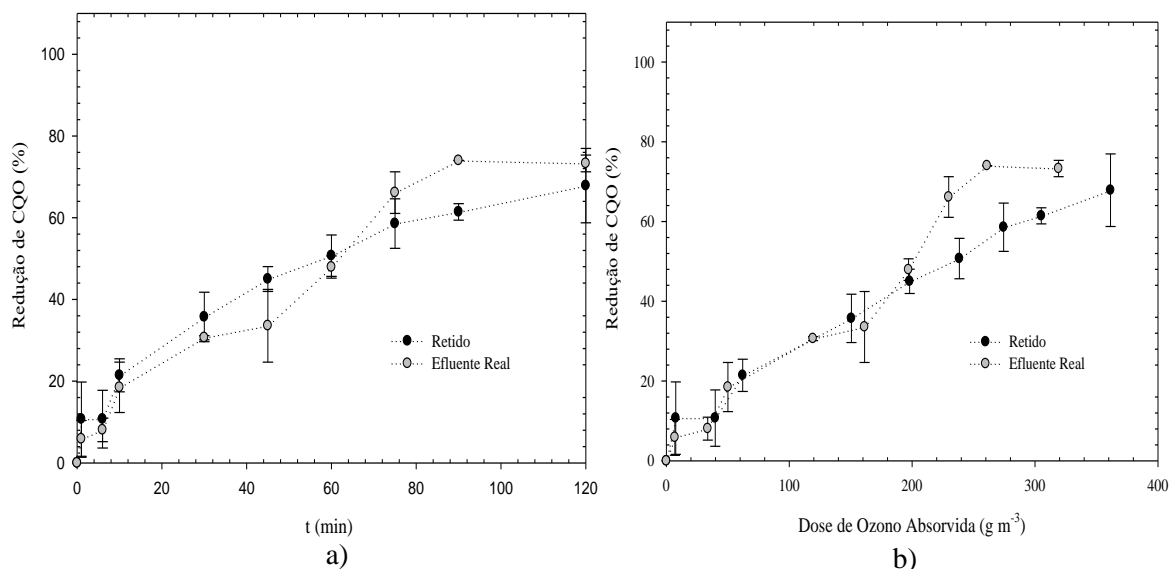


Figura 31 – Comparação da evolução da redução de CQO (a) ao longo do tempo e (b) em função da dose de ozono absorvida entre $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ do efluente real inicial e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ do retido proveniente da nanofiltração ($\text{C}_{\text{O}_3, \text{in}} = 20 \text{ g Nm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mM}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).

Comparando as duas reações, **Figura 31**, verifica-se que os perfis de degradação de CQO em função do tempo e da dose de ozono absorvida são semelhantes, dado que a composição do efluente também o é, uma vez que a quantidade de permeado retirado durante o ensaio de nanofiltração é muito reduzida. No entanto, na fase final da reação (últimos 60 minutos), verifica-se um maior consumo de ozono no caso do retido, tal comportamento pode ser devido ao ligeiro aumento da concentração de poluentes devido à nanofiltração.

Após 120 minutos de tratamento por ozonólise, o retido apresenta um CQO de $57,13 \pm 16,16 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (que corresponde a uma remoção de $67,86 \pm 9,09\%$), estando assim de acordo com a legislação para ser descarregado no meio hídrico.

No início da reação foi adicionado H_2O_2 para aumentar a quantidade de radicais hidroxilo produzida e desta forma melhorar a eficiência do processo. Para perceber como este co-oxidante se comporta ao longo da reação, a sua concentração foi monitorizada e os resultados são apresentados na **Figura 32**.

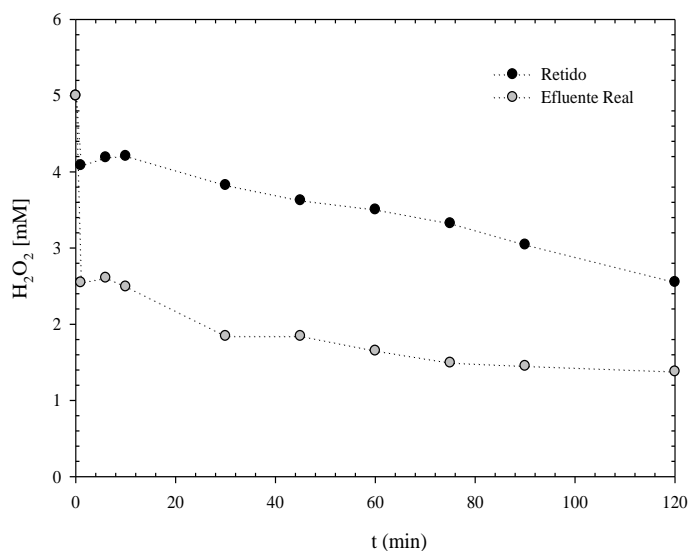


Figura 32 - Evolução da concentração de peróxido de hidrogénio no meio reacional ao longo do tempo para a $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ do retido proveniente da nanofiltração e para o efluente real ($C_{\text{O}_3, \text{in}} = 20 \text{ g Nm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mM}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).

A **Figura 32** mostra que, tanto para o retido como para o efluente real, inicialmente existe um decréscimo abrupto na concentração de H_2O_2 , devido à sua rápida decomposição a aniões hidróxido. De seguida, entre o 1 e os 10 minutos verifica-se um ligeiro aumento da concentração deste co-oxidante, pois é produzido por reação do ozono com as ligações duplas dos fármacos. A partir desse período, um consumo significativo de H_2O_2 é observado, que corresponde a uma elevada degradação de CQO. O perfil obtido é semelhante para ambos os casos, no entanto, observou-se um menor consumo de H_2O_2 no caso do retido, possivelmente porque compostos que interferem no consumo de H_2O_2 ficaram retidos na membrana, durante o processo de nanofiltração.

Uma das características tanto do efluente real como do retido é a presença de cor. No entanto, Ferreira (2013) verificou que a ozonólise consegue elevadas percentagens de remoção de cor, no tratamento de efluentes de lagar de azeite. Face a isto, mediu-se a evolução da cor do meio reacional (rácio entre a absorvância medida em cada instante e a absorvância medida no instante inicial, para $\lambda = 500 \text{ nm}$) ao longo do tempo e os resultados são retratados na **Figura 33**.

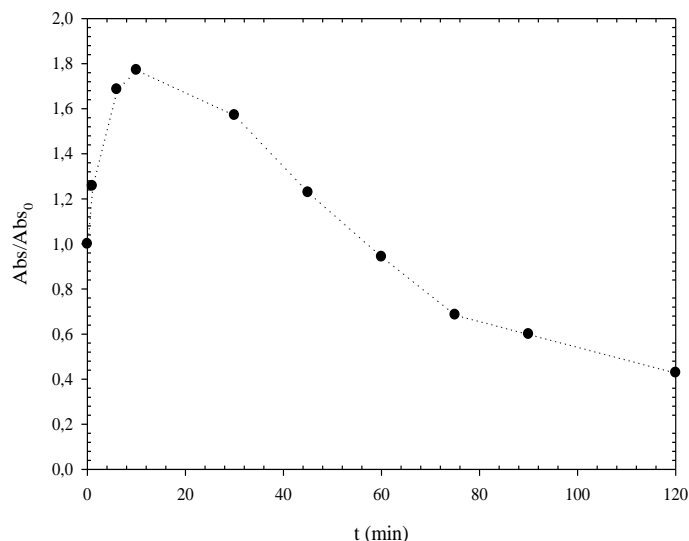


Figura 33 – Evolução da cor do meio reacional ao longo do tempo para o processo O_3/H_2O_2 do retido proveniente da nanofiltração ($C_{O_3,in} = 20 \text{ g Nm}^{-3}$; $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mM}$; caudal de gás = $0,2 \text{ L min}^{-1}$).

A **Figura 33** mostra que nos primeiros 10 minutos de reação, existe formação de compostos intermediários cromóforos, os quais levam a um aumento da cor do efluente em 77,14%. A partir desse período esses compostos são oxidados a compostos com uma menor intensidade de cor, permitindo ter ao fim de 120 minutos uma remoção de cor de 57,14%.

Para avaliar a toxicidade das amostras recolhidas durante a ozonólise do retido, a inibição da emissão de luz das bactérias *Vibrio fischeri* causada pela presença de compostos tóxicos, foi medida para um tempo de incubação de 15 e 30 minutos, por LUMISTox. Na **Figura 34**, as percentagens de inibição obtidas para as várias amostras são apresentadas.

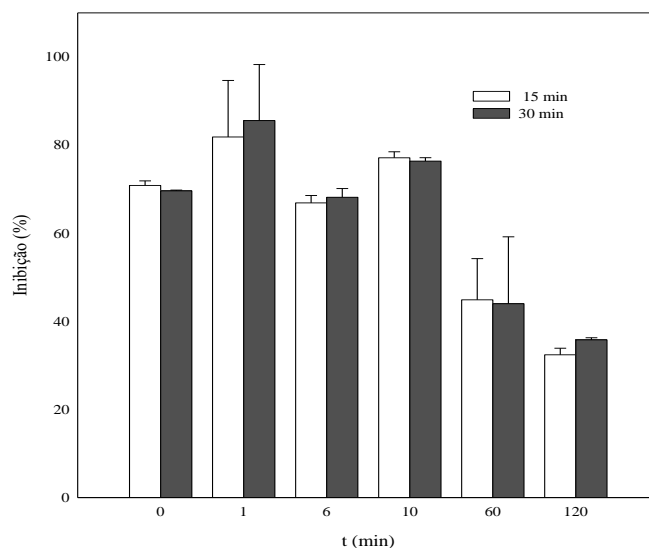


Figura 34 - Resultados dos testes de Lumistox para a inibição causada nas *Vibrio fischeri* quando expostas por 15 e 30 minutos a amostras recolhidas durante o processo O_3/H_2O_2 do retido proveniente do processo de nanofiltração.

Na **Figura 34**, e à semelhança do que se verifica na **Figura 28**, um aumento significativo na percentagem de inibição é observado na fase inicial da ozonólise do DCF e do SMX, o que significa que os intermediários formados nesse período têm uma toxicidade aguda superior aos fármacos propriamente ditos.

Porém, a subsequente degradação dos intermediários leva à formação de ácidos orgânicos, promovendo a redução da toxicidade, que após 60 minutos de reação é inferior à da solução inicial. Pode-se então concluir que a ozonólise se trata de uma tecnologia adequada para reduzir a toxicidade de águas que contenham DCF e SMX, verificando-se neste caso uma redução na percentagem de inibição, para um tempo de incubação de 15 minutos, de 70,84% para 32,39%.

Tendo em vista o destino final a dar ao permeado e ao retido após ser tratado por ozonólise, água para consumo humano e descarga para o meio hídrico, respetivamente, cada um deles foi caracterizado de acordo com diversos parâmetros, **Tabela 24**. Sendo os valores obtidos comparados com os estabelecidos pela legislação em vigor, de acordo com a utilização a dar a cada um deles.

Tabela 24 – Caracterização do permeado e do retido após 120 minutos de ozonólise, para os ensaios realizados no âmbito da integração dos dois processos.

Parâmetro	Expressão dos resultados	Permeado	Retido após 120 min de OZ
pH	Escala de Sorensen	6,61±0,08	8,11
CQO	mg L ⁻¹ O ₂	1,55±0,51	57,13±16,16
Azoto Kjeldahl	mg L ⁻¹ N-NH ₄	0,92±0,91	-
GI	%	195,23±44,09	128,18±25,9
Inibição	15 min	34,21±2,98	32,39±1,50
	30 min	29,6±6,22	35,76±0,50
Cloretos	mg L ⁻¹ Cl	4,16	215,72
Nitratos	mg L ⁻¹ NO ₃	3,99	61,80
Sulfatos	mg L ⁻¹ SO ₄	5,33	212,46
Cobre	mg L ⁻¹ Cu	0	0
Crómio	mg L ⁻¹ Cr	0	0
Ferro	mg L ⁻¹ Fe	0,21	0,51
Lítio	mg L ⁻¹ Li	0	0
Magnésio	mg L ⁻¹ Mg	0,11	29,48
Manganés	mg L ⁻¹ Mn	0,13	0,27
Níquel	mg L ⁻¹ Ni	0,01	0,03
Potássio	mg L ⁻¹ K	2,26	44,64
Sódio	mg L ⁻¹ Na	1,57	10,46
Zinco	mg L ⁻¹ Zn	0	0

± - desvio padrão

Comparando os valores presentes na **Tabela 24** com os estabelecidos no Decreto de Lei n.º 306/2007 para controlo de qualidade de águas para consumo humano (**Apêndice A- Tabela A.2**), verifica-se que para todos os parâmetros analisados, à exceção da concentração de Ferro e de Manganés, o permeado está de acordo com a legislação para ser usado como água para consumo humano.

Relativamente ao retido após ser tratado por ozonólise, comparando os valores dos parâmetros analisados presentes na **Tabela 24** com os VLE estabelecidos pelo Decreto de Lei n.º 236/98 (Anexo XVIII) para esses mesmos parâmetros e que estão detalhados no **Apêndice**

A - Tabela A.1, conclui-se que para todos eles, à exceção dos nitratos, o efluente está de acordo com a legislação para ser descarregado para os recursos hídricos.

Em suma, a perspectiva de integração dos dois processos investigada permite não só tratar o efluente real inicial, obtendo-se um permeado que pode ser usado como água para consumo humano, bem como tratar o retido para que esteja de acordo com a legislação para descarga nos recursos hídricos, **Figura 35**. Além disso, a estratégia de integração usada permite aumentar a capacidade global de tratamento, face à utilização dos processos em separado.

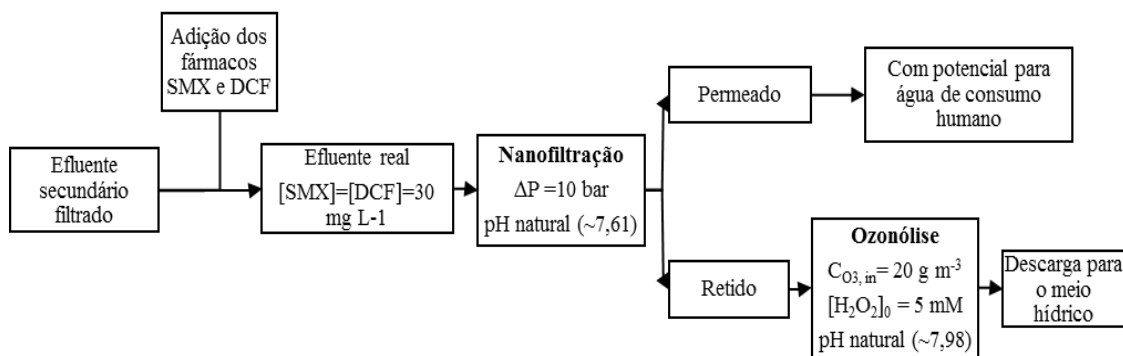


Figura 35- Esquema da integração dos dois processos, usada na realização deste trabalho.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

6. Conclusões e Perspetivas para trabalhos futuros

Neste capítulo é dada uma visão geral dos principais resultados, juntamente com as conclusões mais relevantes. Sugestões para trabalhos futuros são também apresentadas.

6.1. Conclusões

Um dos principais objetivos deste trabalho consistiu no estudo da retenção/degradação da mistura dos fármacos SMX e DCF, em efluente real, utilizando a integração da nanofiltração com o processo de ozonólise. Nesse sentido, procedeu-se à avaliação do efeito de diversos parâmetros operatórios no desempenho de cada uma das técnicas, a nível da remoção dos fármacos e de CQO de efluente simulado.

Os ensaios de Nanofiltração permitiram concluir que são vários os mecanismos responsáveis pela rejeição dos contaminantes, e que o predomínio de cada um deles depende, de entre outros factores, do pH da alimentação e do rácio entre a de concentração dos poluentes. Retenções elevadas foram conseguidas para pH superiores, dado que as espécies negativamente carregadas são rejeitadas por repulsão electrostática devido ao potencial zeta da membrana ser negativo. Uma remoção mínima, tanto dos poluentes como de CQO, foi obtida a pH 5,56, possivelmente devido à formação de um complexo químico de carga neutra e elevado momento dipolar e por isso fortemente atraído pela superfície da membrana. Dos dois fármacos estudados, o que apresentou retenções mais elevadas foi o DCF, pois é o que possui maior massa molecular e hidrofobicidade (hidrofilicidade da membrana aumenta com o pH).

O rácio entre a concentração dos poluentes não teve um impacto significativo na rejeição destes, dado que a pH 7 esta é elevada devido ao predomínio do mecanismo de repulsão electrostática. No entanto, para o rácio 1:5 verificou-se uma ligeira diminuição, tanto na retenção dos poluentes, como de CQO. Das variáveis estudadas, a que apresenta maior influência no fluxo de permeado é o pH, sendo que fluxos mais elevados foram conseguidos para valores de pH superiores, devido ao aumento da dissociação dos grupos carboxilo existentes na superfície da membrana. A lavagem da membrana com ácido (HCl; pH=3,3) possui um efeito negativo na sua permeabilidade, uma vez que leva a maiores *Fouling Index's*. Face a isto é preferível lavar a membrana com água ultrapura. Um diferencial de pressão de 10 bar e pH 6,87 foram identificadas como as condições ótimas de operação deste processo, sendo neste caso conseguida uma remoção quase completa de CQO e uma remoção global dos poluentes de 96%.

Estudos prévios demonstraram que o ozono só por si é suficiente para a degradação total do SMX e do DCF. Contudo, a presença de H₂O₂ e o aumento da sua concentração melhoram o grau de mineralização dos compostos, traduzido numa maior velocidade de degradação de CQO. No entanto, quando uma dose muito elevada de H₂O₂ (10 mM) foi usada verificou-se uma diminuição na eficiência do processo devido ao efeito *scavenger*.

Tendo em consideração o mecanismo de atuação do catalisador usado (Mn-Ce-O) e o facto do efluente a tratar se encontrar tamponizado a pH 7, a adição deste ao meio reacional teve um efeito reduzido nível de remoção de CQO. Das várias condições operatórias testadas, as que levaram a uma melhor eficiência do tratamento, bem como a um melhor aproveitamento do ozono foram: uma concentração inicial de H₂O₂ de 5 mM, uma concentração de ozono à entrada do reator (C_{O₃,in}) de 20 g Nm⁻³ e a não utilização de catalisador. Nessa situação conseguiu-se uma degradação de CQO de 90,52 % e uma degradação total dos fármacos após 45 minutos de reação (dose de ozono absorvida de 107 g m⁻³).

A utilização de efluente real, ou seja a presença de matéria orgânica adicional, teve um impacto negativo na eficiência processo, devido à elevada quantidade de compostos orgânicos refratários na matriz. Neste caso, verificou-se uma degradação de CQO de 73% enquanto a degradação total do SMX só foi conseguida ao fim de 60 minutos (dose de ozono absorvida de 197 m⁻³). Além disso, a matriz aquosa teve também um impacto negativo na toxicidade final do efluente, possivelmente devido à formação de compostos halogenados e/ou organoclorados. Iões inorgânicos, como é o caso, de cloretos, nitratos e sulfatos foram detetados, em ambas as matrizes, como produtos intermediários da oxidação dos fármacos.

Na integração dos dois processos a sequência usada foi Nanofiltração seguida de Ozonólise. Nestes ensaios, foram usadas as condições operatórias que conduziram a melhores resultados para ambas as tecnologias quando usadas em separado, no tratamento de efluente real. O processo de Nanofiltração permitiu obter um permeado com elevado grau de depuração, estando por isso, de acordo com a legislação para água de consumo humano, para os vários parâmetros analisados. Por sua vez, o retido apresentava um CQO acima do limite legal para descarga, sendo por isso tratado por ozonólise. Após 120 minutos do referido tratamento o efluente apresentou um CQO de 57,13 mg O₂ L⁻¹ (degradação de 67%) e por isso pode ser descarregado para os recursos hídricos.

6.2. Perspetivas para trabalhos futuros

Os resultados obtidos no presente estudo são importantes, no sentido, de melhor perceber os processos de Nanofiltração e Ozonólise, bem como, a integração de ambos. No entanto, durante a realização desta pesquisa, novas ideias de trabalho surgiram, com o intuito de melhorar a eficiência destas tecnologias.

A nível da Nanofiltração sugere-se a realização dos seguintes trabalhos futuros:

- Estudar o efeito da concentração inicial dos poluentes na sua rejeição;
- Aplicar um modelo matemático simplificado baseado nas equações de *Spiegler-Kedem* para prever a retenção dos fármacos em função do diferencial de pressão aplicado;
- Investigar a acumulação dos poluentes na superfície da membrana devido ao fenómeno de adsorção;

- Avaliar o efeito do pH da alimentação na retenção do SMX determinado por HPLC, dado que os resultados obtidos não foram satisfatórios;

Relativamente à Ozonólise, são apresentadas as seguintes propostas de trabalhos futuros:

- Estudar o efeito da concentração inicial e do rácio entre poluentes na eficiência do processo;
- Ajustar modelos cinéticos aos dados experimentais, por forma a determinar as constantes de velocidade de reação de cada um dos fármacos e dos intermediários formados;
- Testar o efeito dos *scavengers* de radicais *tert*-butanol e carbonatos para re-avaliar os mecanismos de reação;
- Investigar formas de maximizar a eficiência transferência de ozono, através do aumento da área de contato interfacial, tais como, a redução do tamanho das bolhas de ar (usar difusores de ozono de baixo diâmetro) ou aumento do tempo de contato entre o gás e o efluente (aumentar a altura do contactador);
- Investigar a utilização de catalisadores à base de metais de transição, tais como, Mn e Fe, carvão ativado e minerais, uma vez que o Mn-Ce-O apresenta uma eficiência reduzida na remoção dos poluentes, devido ao seu mecanismo de actuação associado às características do efluente a tratar;
- Caracterizar os catalisadores usados por técnicas analíticas, tais como, SEM e Difração Raio-X e avaliar a estabilidade dos mesmos através do estudo da sua reutilização;
- Monitorizar a concentração de DCF ao longo da reação, por HPLC, uma vez que neste trabalho os resultados obtidos não foram satisfatórios;
- Identificar os produtos intermediários formados, por GC-MS ou LC-QqTOF-MS/MS, visto que tal não foi possível por HPLC, devido à proximidade dos tempos de retenções dos intermediários injetados;
- Avaliar o efeito da realização de um pré-tratamento por Ozonólise na eficiência do tratamento biológico, uma vez que poluentes em estudo são tóxicos para os microorganismos usados neste tipo de processo;
- Determinar a toxicidade do efluente antes, ao longo e após o tratamento, por métodos, tais como, taxa de mortalidade das amêijoas *Corbicula flumínea* ou determinação de espécies reativas de oxigénio em células neuronais;

Tendo em mente a aplicação industrial dos processos de Nanofiltração e Ozonólise, é recomendado que no futuro a integração destes processos seja realizada à escala piloto e de forma contínua, com o objetivo de avaliar a retenção/degradação dos poluentes e obter uma melhor depuração dos efluentes. Além disso, as matrizes reais são bastante complexas, contendo um elevado número de fármacos dissolvidos, por isso é de grande interesse avaliar o desempenho destas tecnologias no tratamento de efluentes (simulado e real) com outros

fármacos dissolvidos, que não apenas o DCF e o SMX, isto no sentido de otimizar a sua aplicação à escala industrial

Atendendo a que as técnicas analíticas usadas neste estudo apresentam uma baixa resolução para pequenas concentrações de poluentes, seria relevante desenvolver métodos robustos e adequados para quantificar concentrações muito baixas de poluentes nas correntes aquosas, como por exemplo, extração em fase sólida (SPE).

7. Referências

- Akhtar, J.; Amin, N. S.; Aris A. (2011) - *Combined Adsorption and Catalytic Ozonation for Removal of Sulfamethoxazole Using Fe₂O₃/CeO₂ Loaded Activated Carbon*. Chemical Engineering Journal 170. Elsevier B.V.: 136–144. doi:10.1016/j.cej.2011.03.043.
- Beltrán, F. J.; Pocostales, P.; Álvarez, P.M.; López-Piñeiro, F. (2009a) - *Catalysts to Improve the Abatement of Sulfamethoxazole and the Resulting Organic Carbon in Water during Ozonation*. Applied Catalysis B: Environmental 92: 262–270. doi:10.1016/j.apcatb.2009.08.001.
- Beltrán, F. J.; Pocostales, P.; Alvarez, P.; Oropesa, A. (2009b) - *Diclofenac Removal from Water with Ozone and Activated Carbon*. Journal of Hazardous Materials 163: 768–776. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.033.
- Beltrán, F.J.; Aguinaco, A., García-Araya, J.F. (2010) - *Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions*. Applied Catalysis B: Environmental 100: 289-298.
- Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T. (2009) - *A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal*. Desalination 238 . Elsevier B.V.: 229–246. doi:10.1016/j.desal.2008.03.020.
- Cardoso, M.S.R.M. (2014) - *Removal of emerging contaminants by combining nanofiltration and ozonation: one option for reuse water*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra- Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Cheremisinoff, N.P. (2002) - *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. (1st edition)*. Boston: Butterworth Heinmann.
- Cleuvers, M. (2003) - *Aquatic Ecotoxicity of Pharmaceuticals Including the Assessment of Combination Effects*. Toxicology Letters 142: 185–194. doi:10.1016/S0378-4274(03)00068-7.
- Coelho, A. D.; Sans, C.; Agüera, A.; Gómez, M.J.; Esplugas, S.; Dezotti, M. (2009). - *Effects of Ozone Pre-Treatment on Diclofenac: Intermediates, Biodegradability and Toxicity Assessment*. Science of the Total Environment 407. Elsevier B.V.: 3572–3578. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.01.013.
- Dantas, R. F.; Canterino, M.; Marotta, R.; Sans, C.; Esplugas, S.; Andreozzi, R. (2007) - *Bezafibrate Removal by Means of Ozonation: Primary Intermediates, Kinetics, and Toxicity Assessment*. Water Research 41: 2525–2532. doi:10.1016/j.watres.2007.03.011.
- Dantas, R.F.; Contreras, S.; Sans, C.; Esplugas, S. (2008) - *Sulfamethoxazole Abatement by Means of Ozonation*. Journal of Hazardous Materials 150: 790–794. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.034.

- Fajardo, A.S. (2011). - *Treatment of Liquid Effluents by Catalytic Ozonation and Fenton's Processes*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra- Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Ferreira, A.M.G.M. (2013) - *Integração de Ozonólise Contínua e Ultrafiltração para o Tratamento de Efluentes de Lagares de Azeite*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra - Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Golet, E. M.; Xifra, I.; Siegrist, H.; Alder, A.C.; Giger, W. (2003) - *Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil*. *Environmental Science and Technology* 37: 3243–3249. doi:10.1021/es0264448.
- Gomes, S.; Cavaco, S.A.; Quina, M.J.; Gando-Ferreira, L.M. (2010) - *Nanofiltration Process for Separating Cr(III) from Acid Solutions: Experimental and Modelling Analysis*. *Desalination* 254 : 80–89. doi:10.1016/j.desal.2009.12.010.
- Gonçalves, A.G.; Órfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R. (2012) - *Catalytic Ozonation of Sulphamethoxazole in the Presence of Carbon Materials: Catalytic Performance and Reaction Pathways*. *Journal of Hazardous Materials* 239-240: 167–174. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.08.057.
- Gonçalves, A.G.; Órfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R. (2013) - *Ozonation of Sulfamethoxazole Promoted by MWCNT*. *Catalysis Communications* 35: 82–87. doi:10.1016/j.catcom.2013.02.012.
- Heberer, T. (2002) - *Tracking Persistent Pharmaceutical Residues from Municipal Sewage to Drinking Water*. *Journal of Hydrology* 266: 175–189. doi:10.1016/S0022-1694(02)00165-8.
- Hofmann, J.; Freier, U.; Wecks, M.; Hohmann, S. (2007) - *Degradation of Diclofenac in Water by Heterogeneous Catalytic Oxidation with H₂O₂*. *Applied Catalysis B: Environmental* 70: 447–451. doi:10.1016/j.apcatb.2005.11.023.
- Isidori, M.; Lavorgna, M.; Nardelli, A.; Pascarella, L.; Parrella, A. (2005) - *Toxic and Genotoxic Evaluation of Six Antibiotics on Non-Target Organisms*. *Science of the Total Environment* 346: 87–98. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.11.017.
- Johnson, A.C.; Keller, V.; Dumont, E.; Sumpter, J.P. (2015) *Assessing the Concentrations and Risks of Toxicity from the Antibiotics Ciprofloxacin, Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Erythromycin in European Rivers*. *Science of The Total Environment* 511. Elsevier B.V.: 747–755. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.12.055.
- Joss, A.; Zabczynski, S.; Göbel, A.; Hoffmann, B.; Löffler, D.; McArdell, C.S; Ternes, T.A.; Thomsen, A.; Siegrist, H. (2006) - *Biological Degradation of Pharmaceuticals in Municipal Wastewater Treatment: Proposing a Classification Scheme*. *Water Research* 40: 1686–1696. doi:10.1016/j.watres.2006.02.014.

- Karat, I. (2013) - *Advanced Oxidation Processes for Removal of COD from Pulp and Paper Mill Effluents*. Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Kasprzyk-Hordern, B.; Ziółek, M.; Nawrocki, J. (2003) - *Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment*. Applied Catalysis B: Environmental 46: 639–669. doi:10.1016/S0926-3373(03)00326-6.
- Kim, Y.; Choi, K.; Jung, J.; Park, S.; Kim, P.G.; Park, J. (2007) - *Aquatic Toxicity of Acetaminophen, Carbamazepine, Cimetidine, Diltiazem and Six Major Sulfonamides, and Their Potential Ecological Risks in Korea*. Environment International 33: 370–375. doi:10.1016/j.envint.2006.11.017.
- Luo, J.; Wan, Y. (2013) - *Effects of pH and Salt on Nanofiltration-a Critical Review*. Journal of Membrane Science 438: 18–28. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.029.
- Martins, R.C.C. (2010) - *Advanced Oxidation Processes at Ambient Conditions for liquid effluents depuration*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra - Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Martins, R.C.; Cardoso, M.; Dantas, R.F.; Sans, C.; Esplugas, S.; Quinta-Ferreira, R.M. (2015a). - *Catalytic Studies for the Abatement of Emerging Contaminants by Ozonation*. J Chem Technol Biotechnol 90 : 1611–1618. doi:10.1002/jctb.4711.
- Martins, R.C.; Dantas, R.F.; Sans, C.; Esplugas, S.; Quinta-Ferreira, R.M. (2015b) - *Ozone / H₂O₂ Performance on the Degradation of Sulfamethoxazole*. Ozone Science and Engineering 37: 509–517. doi:10.1080/01919512.2015.1053427.
- Martins, R. C.; Quinta-Ferreira, R.M. (2009) - *Catalytic Ozonation of Phenolic Acids over a Mn-Ce-O Catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 90: 268–277. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.023.
- Martins, R. C.; Quinta-Ferreira, R.M. (2011) - *Phenolic Wastewaters Depuration and Biodegradability Enhancement by Ozone over Active Catalysts*. Desalination 270: 90–97. doi:10.1016/j.desal.2010.11.026.
- Metcalf, L.; Eddy, H. (2003) - *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill.
- Mizuno, T.; Tsuno, H.; Yamada, H.; Takeshima, D. (2008) - *Removal Characteristics of Organic Pollutants in Sewage Treatment by a Pre-Coagulation, Ozonation and Ozone/Hydrogen Peroxide Process*. Ozone: Science & Engineering 30: 263–274. doi:10.1080/01919510802097341.
- Mota, S.M.F. (2005) - *Branqueamento de Pastas kraft de E. globulus com Peróxido de Hidrogénio*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra - Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Mulder, M. (1996) - *Basic Principles of Membrane Technology*. Zeitschrift Für Physikalische Chemie. Vol. 72. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers

- Nawrocki, J.; Kasprzyk-Hordern, B. (2010) *The Efficiency and Mechanisms of Catalytic Ozonation*. Applied Catalysis B: Environmental 99. Elsevier B.V.: 27–42. doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.033.
- Nghiem, L.D.; Schäfer, A.I.; Elimelech, M. (2006) - *Role of Electrostatic Interactions in the Retention of Pharmaceutically Active Contaminants by a Loose Nanofiltration Membrane*. Journal of Membrane Science 286 : 52–59. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.011.
- Nghiem, L.D. (2005) - *Removal of Emerging Trace Organic Contaminants by Nanofiltration and Revers Osmosis*. University of Wollongong.
- Nikolaou, A.; Meric, S.; Fatta D. (2007) - *Occurrence Patterns of Pharmaceuticals in Water and Wastewater Environments*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 387: 1225–1534. doi:10.1007/s00216-006-1035-8.
- Nogueira, R.F.P.; Oliveira, M.C.; Paterlini, W.C. (2005) - “*Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H₂O₂ in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate*.” Talanta 66: 86–91. doi:10.1016/j.talanta.2004.10.001.
- Ormad, P.; Cortes, S.; Puig, A.; Ovelheiro, J.L. (1997) - *Degradation of Organochloride Compounds by O₃ and O₃/H₂O₂*. Water Research 31: 2387–2391. doi:10.1016/S0043-1354(97)00066-3.
- Paillard, H.; Brunet, R.; Dore, M. (1988) - *Conditions Optimales D’application Du Systeme Oxydant Ozone-Peroxyde D’hydrogene*. Water Research 22: 91–103. doi:10.1016/0043-1354(88)90135-2.
- Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M.A.; Giménez, J.; Esplugas, S. (2004) - *Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review*. Applied Catalysis B: Environmental 47: 219–256. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.010.
- Pocostales, P.; Álvarez, P.; Beltrán, F.J. (2011) - *Catalytic Ozonation Promoted by Alumina-Based Catalysts for the Removal of Some Pharmaceutical Compounds from Water*.” Chemical Engineering Journal 168. Elsevier B.V.: 1289–1295. doi:10.1016/j.cej.2011.02.042.
- Quintanilla, V.Y. (2010). *Rejection of Emerging Organic Contaminants by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Effects of Fouling, Modelling and Water Reuse*. CRC Press/Balkema. doi:10.1201/b10832.
- Radjenović, J.; Petrović, M.; Ventura, F.; Barceló, D. (2008) - *Rejection of Pharmaceuticals in Nanofiltration and Reverse Osmosis Membrane Drinking Water Treatment*.” Water Research 42 : 3601–3610. doi:10.1016/j.watres.2008.05.020.
- Richardson, S.D.; Ternes, T.A. (2005) - *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues*. Water 75: 3809–3836.

- Rosal, R.; Gonzalo, M.S.; Rodríguez, A.; Perdigón-Melón, J.A.; García-Calvo, E. (2010) - *Catalytic Ozonation of Atrazine and Linuron on MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x/SBA-15 in a Fixed Bed Reactor*. Chemical Engineering Journal 165 : 806–812. doi:10.1016/j.cej.2010.10.020.
- Santos, L.H.M.L.M.; Araújo, A.N.; Fachini, A.; Pena, A.; Delerue-Matos, C.; Montenegro, M.C.B.S.M. (2010) - *Ecotoxicological Aspects Related to the Presence of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment*. Journal of Hazardous Materials 175: 45–95. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.100.
- Schulze, T.; Weiss, S.; Schymanski, E.; Ohe, P.C.V.D; Schmitt-Jansen, M.; Altenburger, R.; Streck, G.; Brack, W. (2010) - *Identification of a Phytotoxic Photo-Transformation Product of Diclofenac Using Effect-Directed Analysis*. Environmental Pollution 158. Elsevier Ltd: 1461–1466. doi:10.1016/j.envpol.2009.12.032.
- Seifrtová, M.; Pena, A.; Lino, C.M.; Solich, P. (2008) - *Determination of Fluoroquinolone Antibiotics in Hospital and Municipal Wastewaters in Coimbra by Liquid Chromatography with a Monolithic Column and Fluorescence Detection*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 391: 799–805. doi:10.1007/s00216-008-2020-1.
- Silva, A.M.T.; Castelo-Branco, I.M.; Quinta-Ferreira, R.M; Levec, J. (2003) - *Catalytic Studies in Wet Oxidation of Effluents from Formaldehyde Industry*. Chemical Engineering Science 58 (3-6): 963–970. doi:10.1016/S0009-2509(02)00636-X.
- Simon, A.; McDonald, J.A.; Khan, S.J.; Price, W.E.; Nghiem, L.D. (2013b) - *Effects of Caustic Cleaning on Pore Size of Nanofiltration Membranes and Their Rejection of Trace Organic Chemicals*. Journal of Membrane Science 447. Elsevier: 153–162. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.013.
- Simon, A.; Price, W.E; Nghiem, L.D. (2013a) - *Impact of Chemical Cleaning on the Nanofiltration of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs): The Role of Cleaning Temperature*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44. Elsevier B.V.: 713–723. doi:10.1016/j.jtice.2013.01.030.
- Simon, A.; Price, W.E.; Nghiem, L.D. (2011) - *Implications of Membrane Fouling toward the Removal of the Pharmaceutical Sulfamethoxazole by Nanofiltration Processes*. Journal of Zhejiang University Science A 12: 575–582. doi:10.1631/jzus.A1000469.
- Soares, O.S.G.P.; Orfão, J.J.M.; Portela, D.; Vieira, A.; Pereira, M.F.R. (2006) - *Ozonation of Textile Effluents and Dye Solutions under Continuous Operation: Influence of Operating Parameters*. Journal of Hazardous Materials 137 : 1664–1673. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.006.
- Tran, N.H.; Urase, T.; Kusakabe, O. (2009) - *The Characteristics of Enriched Nitrifier Culture in the Degradation of Selected Pharmaceutically Active Compounds*. Journal of Hazardous Materials 171 (1-3): 1051–1057. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.114.

- Trautmann, N.M.; Krasny, M.E. (1997) - *Composting in the classroom - Inquiry for High School Students. (2nd edition)*. Dubuque, Iowa: Kendall Hunt Publishing Company.
- Van Der Bruggen, B.; Schaep, J.; Wilms, D.; Vandecasteele, C. (1999) - *Influence of Molecular Size, Polarity and Charge on the Retention of Organic Molecules by Nanofiltration*. Journal of Membrane Science 156: 29–41.
- Vergili, I. (2013) - *Application of Nanofiltration for the Removal of Carbamazepine, Diclofenac and Ibuprofen from Drinking Water Sources*. Journal of Environmental Management 127. Elsevier Ltd: 177–1787. doi:10.1016/j.jenvman.2013.04.036.
- Verliefde, A.R.D.; Cornelissen, E.R.; Heijman, S.G.J.; Verberk, J.Q.J.C.; Amy, G.L.; Van Der Bruggen, B.; Dijk, J.C.V. (2008) - *The Role of Electrostatic Interactions on the Rejection of Organic Solutes in Aqueous Solutions with Nanofiltration*. Journal of Membrane Science 322: 52–66. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.022.
- Vieno, N.; Sillanpää, M. (2014) - *Fate of Diclofenac in Municipal Wastewater Treatment Plant - A Review.* Environment International 69. Elsevier Ltd: 28–39. doi:10.1016/j.envint.2014.03.021.
- Vogna, D.; Marotta, R.; Napolitano, A.; Andreozzi, R.; d'Ischia, M. (2004) - *Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone*. Water Research 38: 414-422.
- Wu, S.; Chu, H.; Dong, B.; Zhou, J.; Huang, Y. (2010) - *Removal of Sulfamethoxazole by Nanofiltration Membrane*. Journal of Zhejiang University Science A 11: 868–878. doi:10.1631/jzus.A0900606.
- Yu, H.; Nie, E.; Xu, J.; Yan, S.; Cooper, W.J.; Song, W. (2013) - *Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetics Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments*. Water Research 47: 1909-1918.
- Zhang, Y.; Geißen, S.U.; Gal, C. (2008) - *Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies*. Chemosphere 73. Elsevier Ltd: 1151–1161. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.086.

Webgrafia

United States Environmental Protection Agency, Contaminant Candidate List 3- CCL3. Disponível em <http://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-3-ccl-3> a 8 de Setembro de 2015.

Government of the Netherlands, Water Management. Disponível em <https://www.government.nl/topics/water-management/contents/water-quality/towards-better-water-quality> a 8 de Setembro de 2015.

Sterlitech Corporation, Flat Sheet Membrane Specifications. Disponível em <http://www.sterlitech.com/flat-sheet-membranes-specifications.html> a 8 de Setembro de 2015.

Apêndices

Apêndice A – Legislação aplicável.

Tabela A.1 - Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais para alguns dos principais parâmetros (Retirado do Decreto-Lei n.º 236/98).

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE
pH	Escala de Sorensen	6,0 – 9,0
CBO ₅ (20°C)	mg L ⁻¹ O ₂	40
CQO	mg L ⁻¹ O ₂	150
SST	mg L ⁻¹	60
Azoto Amoniacal	mg L ⁻¹ NH ₄	10
Cobre total	mg L ⁻¹ Cu	1
Crómio total	mg L ⁻¹ Cr	2
Ferro total	mg L ⁻¹ Fe	2
Manganés total	mg L ⁻¹ Mn	2
Níquel total	mg L ⁻¹ Ni	2
Nitratos	mg L ⁻¹ NO ₃	50
Sulfatos	mg L ⁻¹ SO ₄	2000

Tabela A.2 - Valores paramétricos dos principais parâmetros de controlo da qualidade da água para consumo humano (Retirado do Decreto-Lei n.º 306/2007).

Parâmetros	Unidades	Valor paramétrico
pH	Escala de Sorensen	6,5 – 9
CQO	mg L ⁻¹ O ₂	-
SDT	mg L ⁻¹	-
Azoto Amoniacal	mg L ⁻¹ NH ₄	-
Cálcio	mg L ⁻¹ Ca	-
Cloretos	mg L ⁻¹ Cl	250
Cobre	mg L ⁻¹ Cu	2,0
Crómio	µg L ⁻¹ Cr	50
Ferro	µg L ⁻¹ Fe	200
Magnésio	mg L ⁻¹ Mg	-
Manganés	µg L ⁻¹ Mn	50
Níquel	µg L ⁻¹ Ni	20
Nitratos	mg L ⁻¹ NO ₃	50
Potássio	mg L ⁻¹ K	-
Sódio	mg L ⁻¹ Na	200
Sulfatos	mg L ⁻¹ SO ₄	250
Zinco	µg L ⁻¹ Zn	-

Apêndice B – Desenvolvimento do modelo para determinação do diâmetro dos poros da membrana.

B.1 Transporte do soluto através da membrana

O fluxo médio do soluto através de uma membrana com poros cilíndricos é dado pela soma das contribuições difusivas e convectivas. Para a média radial, o fluxo de soluto em qualquer posição axial é dado por:

$$\langle J_s \rangle = -K_{d,i}D_{\infty,i} \frac{d\langle C \rangle_z}{dz} - K_{c,i}\langle V \rangle \langle C \rangle_z \quad (\text{B.1})$$

Onde, $K_{d,i}D_{\infty,i}$ é o termo de difusividade de impedimento estéreo no poro e K_c é o termo que contabiliza os efeitos convectivos.

É possível integrar a média radial do fluxo de soluto a todo o comprimento do poro, ou seja ao longo da espessura da membrana, L . Para tal, tem de se relacionar a concentração do soluto no interior do poro com a concentração no seu exterior, isto é, a concentração no seio do fluido. Isso é possível através da utilização do coeficiente de distribuição de tamanhos, ϕ , para partículas esféricas onde são consideradas apenas as interações estéreas:

$$\phi = \frac{\langle C \rangle_0}{C_0} = \frac{\langle C \rangle_L}{C_L} = (1 - \lambda)^2 \quad (\text{B.2})$$

onde, C_0 e C_L são as concentrações do soluto do lado da alimentação e do lado do permeado, respetivamente. $\langle C \rangle_0$ e $\langle C \rangle_L$ são as correspondentes concentrações médias no interior do poro, para $z=0$ e $Z=L$, respetivamente. λ é o quociente entre o raio do soluto, r_s e o raio do poro, r_p .

Assim, a integração da equação B.1, a todo o comprimento do poro, tendo em consideração as condições da camada limite da equação B.2, resulta na equação macroscópica do fluxo de soluto:

$$\langle J_s \rangle = \frac{\phi K_{c,i}\langle V \rangle C_0 [1 - (C_L/C_0) \exp(-Pe)]}{1 - \exp(-Pe)} \quad (\text{B.3})$$

Onde, Pe é o número de *Peclet* da membrana, definido como:

$$Pe = \frac{K_{c,i}\langle V \rangle L}{K_{d,i}D_{\infty,i}} = \frac{K_{c,i}\langle J_V \rangle L}{K_{d,i}\varepsilon D_{\infty,i}} \quad (\text{B.4})$$

onde, $\langle V \rangle$ é a média radial da velocidade de fluxo num poro cilíndrico, que corresponde ao quociente entre o fluxo volumétrico médio de permeado, $\langle J_V \rangle$ e a porosidade da membrana, ε . O coeficiente de Stokes-Einstein, $D_{\infty,i}$ é definido como:

$$D_{\infty,i} = \frac{RT}{6\pi\mu N_A r_s} \quad (\text{B.5})$$

onde, N_A é o número de Avogadro, r_s é o raio do soluto e μ é a viscosidade do solvente.

B.2 Retenção do soluto nos “nano poros”

Relacionando o fluxo médio radial do soluto, $\langle J_S \rangle$, com a média radial da velocidade de fluxo, $\langle V \rangle$, e as concentrações no permeado e retido:

$$\langle J_S \rangle = \langle V \rangle C_L \quad (\text{B.6})$$

É possível rearranjar a equação B.3 de modo a obter o coeficiente “sieving”, S_a :

$$S_a = \frac{C_L}{C_0} = \frac{\phi K_{c,i}}{1 - \exp(-Pe)(1 - \phi K_{c,i})} \quad (\text{B.7})$$

A retenção real está relacionada com o coeficiente de “sieving”, pela seguinte equação:

$$R_{r,i} = 1 - \frac{C_L}{C_0} = 1 - S_a = 1 - \frac{\phi K_{c,i}}{1 - \exp(-Pe)(1 - \phi K_{c,i})} \quad (\text{B.8})$$

A retenção real é dada pelo quociente entre a concentração no permeado e a concentração na superfície da membrana (Secção 2.2.1-Equação 2.8), e relaciona-se com a retenção observada pela equação 2.7.

B.3 Determinação dos coeficientes hidrodinâmicos

Para se poder determinar o raio dos poros a partir da retenção do soluto é necessário conhecer os coeficientes hidrodinâmicos, $K_{d,i}$ e $K_{c,i}$. As expressões que melhor traduzem o efeito destes dois coeficientes, são as definidas por *Bungay* e *Brenner*, dado que abrangem uma alargada gama de valores do quociente λ de modo a não restringir este modelo a membranas de ultra e microfiltração, isto é aplicam-se a valores de r_p mais pequenos:

$$K_{c,i} = \frac{(2-\phi)K_s}{2K_t} \quad (\text{B.9})$$

$$K_{d,i} = \frac{6\pi}{K_t} \quad (\text{B.10})$$

onde,

$$K_{t,i} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1-\lambda)^{-5/2}[1 + \sum_{n=1}^2 a_n(1-\lambda)^n] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3}\lambda^n \quad (\text{B.11})$$

$$K_{s,i} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda)^{-5/2} [1 + \sum_{n=1}^2 b_n (1 - \lambda)^n] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3} \lambda^n \quad (\text{B.12})$$

Os coeficientes a_n e b_n das equações B.11 e B.12 variam entre $n=0$ e $n=7$ e encontram-se na **Tabela B.1**.

Tabela B.1 - Coeficientes a_n e b_n para determinar $K_{t,i}$ e $K_{s,i}$ (Nghiem et al. 2005).

n	a_n	b_n
1	$-\frac{73}{60}$	$\frac{7}{60}$
2	$\frac{77293}{50400}$	$-\frac{2227}{50400}$
3	-22,5083	4,0180
4	-5,6177	-3,9788
5	-0,3363	-1,9215
6	-1,216	4,392
7	1,647	5,006

B.4 Resultados obtidos experimentalmente

Tabela B.2- Valores de caudal e de fluxo de permeado para cada experiência em relação a xilose.

ΔP (bar)	tempo (s) (V=10 mL)	Caudal de Permeado x 10^8 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Caudal médio de Permeado x 10^8 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$J_v \times 10^6$ ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
3	124,82	8,01	7,45	5,32
	145,19	6,89		
4	94,22	10,61	10,62	7,59
	94,1	10,63		
6	67,28	14,86	15,07	10,76
	65,47	15,27		
8	52,34	19,11	19,39	13,85
	50,84	19,67		
12	33,68	29,69	30,16	21,54
	32,65	30,63		
16	24,85	40,24	39,67	28,33
	25,57	39,11		
18	23,21	43,08	43,28	30,91
	23	43,48		

Tabela B.3- valores de concentração de permeado (medidas por COT) e da retenção real determinada experimentalmente.

ΔP (bar)	TOC (ppm)	TOC médio (ppm)	C_P (ppm)	R_o (%)	R_r (%)
3	8,61 7,48	8,04	20,11	84,17	88,85
4	8,49 6,08	7,28	18,21	85,66	91,41
6	9,29 8,14	8,71	21,78	82,85	91,63
8	5,54 5,54	5,54	13,86	89,09	95,90
12	7,80 5,80	6,80	17,00	86,61	97,08
16	5,36 7,60	6,48	16,20	87,24	98,33
18	7,52 6,28	6,90	17,25	86,42	98,52

Tabela B.4 – Valores de retenção real obtidos pelo ajuste do modelo aos dados experimentais e erro relativo entre eles e as retenções reais experimentais.

ΔP (bar)	$J_v \times 10^6$ ($m^3 m^{-2} s^{-1}$)	R_r (%)	Erro Relativo (%)
3	5,32	81,46	8,32
4	7,59	86,22	5,68
6	10,76	89,86	1,93
8	13,85	91,93	4,14
12	21,54	94,64	2,52
16	28,34	95,86	2,52
18	30,92	96,18	2,37

Tabela B.5 – Parâmetros do modelo.

Parâmetro	Valor
$K_{i,c}$ (-)	1,05
$D_{i,\infty}$ ($m^2 s^{-1}$)	7,61E-10
$K_{i,d}$ (-)	5,74E-02
η (Pa.s)	15,95E-03
r_p (m)	3,00E-10
ϕ_i (-)	1,11E-03
r_s (m)	2,9E-10
λ_i (-)	9,67E-01
DP (Pa)	9,15E-04

Apêndice C – Experiências realizadas para avaliar o efeito da lavagem ácida no *Fouling Index* da membrana.

Ao longo da realização dos vários ensaios de nanofiltração, a membrana foi lavada diversas vezes com água destilada e uma solução ácida de pH=3,3 ($[HCl] = 5 \times 10^{-4} M$). Para avaliar o efeito dessa lavagem na permeabilidade da membrana ao longo do tempo, foram realizadas as experiências presentes na **Tabela C.1**.

Tabela C.1- Experiências realizadas no equipamento de nanofiltração, para avaliar o efeito da lavagem ácida no fouling da membrana.

Ensaio	Condições operatórias	Variáveis estudadas
	Água destilada	
NF2A	$\Delta P = 3, 4, 6, 8, 12, 16$ e 18 bar	J_v ($m^3 m^{-2} s^{-1}$) vs ΔP
	Após NF2	
	Água destilada	
NF3A	$\Delta P = 3, 4, 6, 8, 12, 16$ e 18 bar Após pH abaixo do pH natural da solução no ensaio NF3	J_v ($m^3 m^{-2} s^{-1}$) vs ΔP
	Água destilada	
NF3B	$\Delta P = 3, 4, 6, 8, 12, 16$ e 18 bar Após NF3	J_v ($m^3 m^{-2} s^{-1}$) vs ΔP
	Água destilada	
NF4A	$\Delta P = 3, 4, 6, 8, 12, 16$ e 18 bar Após pH abaixo do pH natural da solução no ensaio NF4	J_v ($m^3 m^{-2} s^{-1}$) vs ΔP
	Água destilada	
NF5A	$\Delta P = 3, 4, 6, 8, 12, 16$ e 18 bar Após pH abaixo do pH natural da solução no ensaio NF5	J_v ($m^3 m^{-2} s^{-1}$) vs ΔP
	Água destilada	
NF6A	$\Delta P = 3, 4, 6, 8, 12, 16$ e 18 bar Após NF6	J_v ($m^3 m^{-2} s^{-1}$) vs ΔP

Apêndice D – Informação Adicional das técnicas analíticas usadas para análise das amostras líquidas.

CQO - Curvas de calibração

A curva de calibração foi construída a partir da leitura da absorvância correspondente a amostras de CQO conhecido. Essas amostras foram preparadas com KHP, onde 1 mg corresponde a 1,176 mg O₂ L⁻¹. De acordo com a gama de CQO da amostra é necessário construir curvas de calibração diferentes, dado que a solução digestão e o comprimento de onda usados são diferentes, neste caso as gamas de CQO usadas foram 0-100 mg O₂ L⁻¹ (**Figura D.1**) e 0-1000 mg O₂ L⁻¹ (**Figura D.2**).

Ao valor médio da absorvância de cada dois *vials* subtraiu-se o valor médio da absorvância do branco, o que resultou nas curvas de calibrações utilizadas para determinar o CQO das amostras provenientes da nanofiltração e da ozonólise.

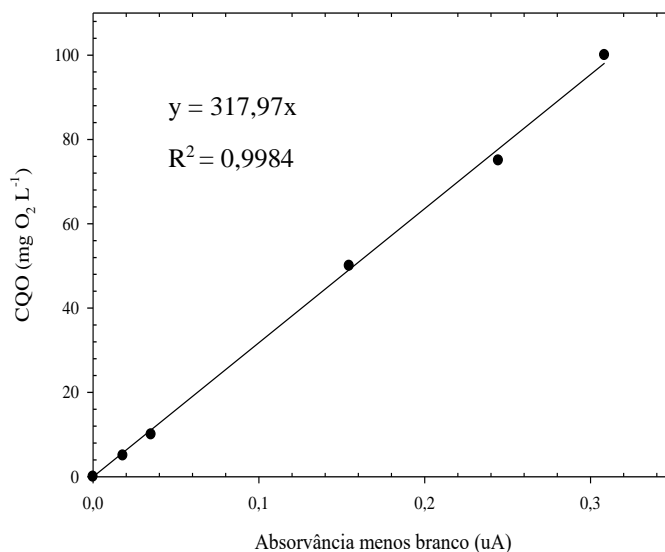


Figura D.1 - Curva de Calibração do CQO para a gama 0-100 mg O₂ L⁻¹.

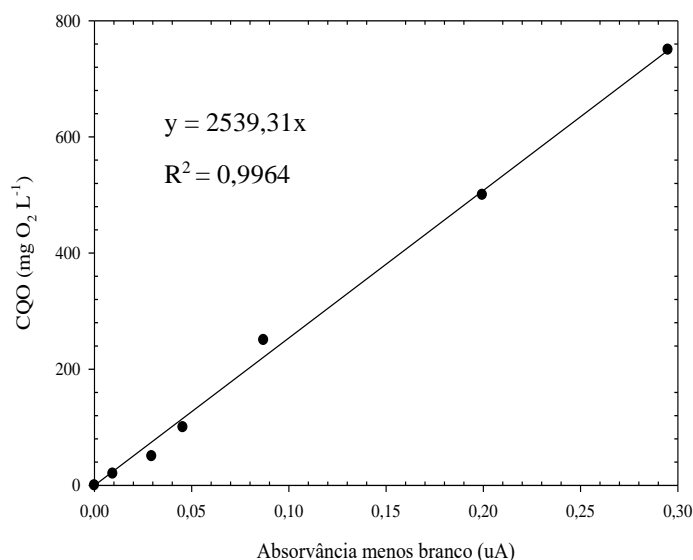


Figura D.2- Curva de Calibração do CQO para a gama de 0-1000 mg O₂ L⁻¹.

Fitotoxicidade – Classificação do efluente

Tabela D.1 - Classificação da fitotoxicidade do efluente, consoante o valor do índice de germinação (GI) (retirado de Trautmann and Krasny (1997)).

Gama de valores de GI (%)	Classificação do efluente
>100%	Potencia a germinação e o crescimento da raiz das plantas
80 – 100%	Não Fitotóxico
60 – 80%	Moderadamente Fitotóxico
40 – 60%	Fitotóxico
< 40%	Muito Fitotóxico

HPLC - Curva de calibração

A curva de calibração para o HPLC (**Figura D.3**) foi obtida a partir da análise de soluções de concentração conhecida de SMX e DCF. A cada concentração corresponde um pico com uma dada área, sendo a relação entre elas é linear.

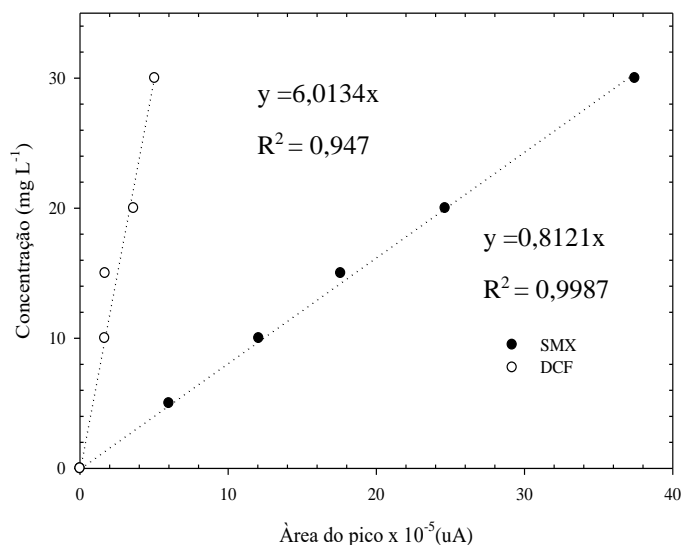


Figura D.3 - Curva de calibração do HPLC para o SMX e DCF.

É possível observar que o coeficiente de correlação (R^2) para regressão no caso do DCF é baixo, o que é compreensível devido à elevada sensibilidade do equipamento de HPLC. Facto que explica não ter sido possível obter o valor da área do pico para a concentração mais baixa (5 mg L^{-1}).

HPLC- Recondicionamento da coluna

O procedimento de recondicionamento consiste numa lavagem da coluna com solventes de gradual polaridade, indo do mais fraco para o mais forte e depois novamente para o mais fraco até à fase móvel usada nas determinações. Dado que a maioria das impurezas fica retida na cabeça da coluna, esta deve ser invertida, para reduzir a distância que as impurezas devem percorrer até saírem da coluna. Durante o recondicionamento a coluna deve ser desligada do detetor, para que este não seja contaminado. Se o eluente usado for tamponizado, antes de se passar os solventes, a coluna deve ser lavada com água ultrapura, isto porque lavar diretamente com solventes 100% orgânicos pode causar a precipitação dos agentes de tamponização.

A **Tabela D.2** mostra um procedimento típico para o recondicionamento de colunas de fase reversa. Entre 10 a 20 volumes de coluna de cada solvente devem ser passados através da coluna. Esse volume deve ser o dobro no caso da fase móvel.

Tabela D.2 – Procedimento típico para recondicionamento de colunas de fase reversa.

Coluna de fase reversa

Desconectar e reconectar a coluna na direção reversa

Lavar a coluna com água ultrapura

100% MeOH

100% Isopropanol

100% DCM

100% Hexano

100% DCM

100% Isopropanol

Colocar a coluna na direção própria

Fase móvel tamponizada

Analisar desempenho com soluções padrão

Espetrofotometria UV-Vis - Curva de calibração

Para se conhecer a concentração de peróxido nas várias amostras recolhidas durante as diversas reações de ozonólise, foi necessário em primeiro lugar construir uma curva de calibração. Para tal, preparam-se soluções de concentração de H_2O_2 previamente conhecida na gama de 0-20 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, e para as quais se determinou a respetiva absorvância pelo método do metavanadato de amónia. À absorvância obtida para cada amostra subtraiu-se a absorvância obtida para o branco (utilizou-se como amostra água destilada), obtendo-se a regressão representada na **Figura D.4**.

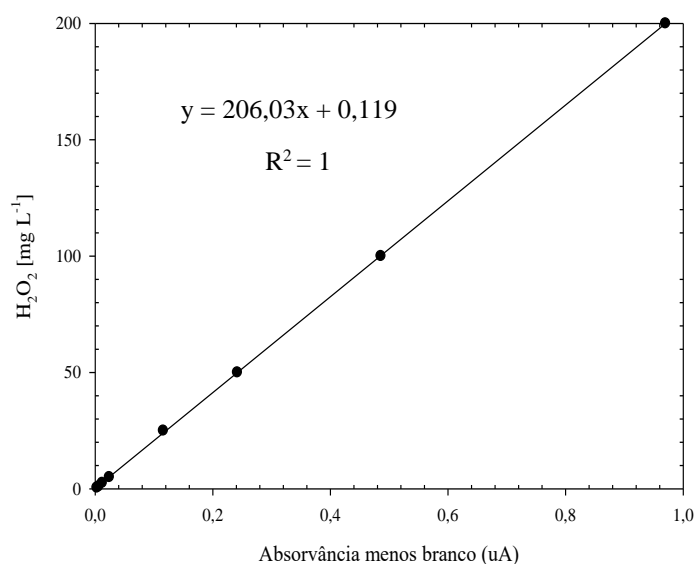


Figura D.4 - Curva de calibração para determinação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pelo método de metavanadato de amónia.