



AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

António A. L. S. DUARTE⁽¹⁾; Sílvia C. F. SILVA⁽²⁾; Teresa LINHARES⁽³⁾; Maria Teresa P. AMORIM⁽⁴⁾

RESUMO

Face ao aparecimento de contaminantes emergentes e altos custos associados às novas tecnologias de remoção destes contaminantes e matéria orgânica natural (MON), é necessário e essencial o desenvolvimento de tecnologias de tratamento igualmente eficientes, ambientalmente mais sustentáveis e de baixo custo. Deste modo, o presente artigo tem como principal objetivo o desenvolvimento e avaliação da eficiência de técnicas de oxidação avançada na remoção de MON, baseada na utilização de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) imobilizadas. São condensados resultados quantitativos e qualitativos de ensaios de fotocatalise heterogénea (FH) com TiO_2 imobilizado e suspenso de água de alimentação à ETA de Areias de Vilar. É documentada a relação entre a MON e a absorvância através de curvas de calibração. Apresenta-se ainda uma análise comparativa entre os três processos de oxidação avançada (FH com TiO_2 suspenso, imobilizado e pré-ozonização) que permitiu aferir o potencial de oxidação de MON do sistema fotocatalítico heterogéneo com TiO_2 imobilizado. O estudo realizado é um contributo na evolução e otimização do sistema fotocatalítico com TiO_2 imobilizado, podendo mesmo se tratar futuramente de uma etapa de tratamento (principal ou complementar) económica, sustentável e eficaz com aplicabilidade em ETA.

PALAVRAS-CHAVE: cinética de oxidação; fotocatalise heterogénea; matéria orgânica natural; nanopartículas de dióxido de titânio; pré-ozonização; tratamento de água

¹ Doutor em Engenharia Civil, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Braga. (aduarte@civil.uminho.pt)

² Mestranda em Engenharia Civil (UM).

³ Estagiaria, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Guimarães.

⁴ Doutora em Engenharia Química, Professora Associada com Agregação do Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Guimarães. (mtamorim@det.uminho.pt)

1 INTRODUÇÃO

A crescente industrialização da sociedade contemporânea veio colocar novos desafios quer à gestão da qualidade da água nas origens, quer à eficiência dos sistemas de tratamento de água, devido à descarga de micropoluentes orgânicos. Estes poluentes não são removíveis com as tecnologias de tratamento convencionais existentes na grande maioria das estações de tratamento de água (ETA) (Chong *et al.*, 2010). Um outro desafio igualmente relevante consiste no desenvolvimento de novas e mais sustentáveis tecnologias de remoção da MON, cuja importância decorre do facto de integrar em sua composição precursores de subprodutos de oxidação química, os quais são pouco biodegradáveis e podem apresentar elevada toxicidade para os seres vivos (Rosa *et al.*, 2009).

Os processos de oxidação avançada (POA) consistem em tecnologias alternativas a aplicar em ETA para a remoção eficaz de cianotoxinas, MON e pesticidas, bem como no controlo da formação de subprodutos de desinfecção (Vieira *et al.*, 2007). Estas tecnologias emergentes caracterizam-se pela grande capacidade em mineralizar vários compostos orgânicos e inorgânicos em água, dióxido de carbono e outros compostos inorgânicos mais simples (Andrade, 2011).

Estudos demonstram que a FH com TiO_2 consiste num POA promissor na remoção de micropoluentes orgânicos refratários cuja viabilidade técnico-económica urge estudar, Quadro 1 (Almquist & Biswas, 2001; Gaya e Abdullah, 2008; Chong *et al.*, 2010; Friedmann *et al.*, 2010).

Quadro 1. Vantagens da aplicação do processo de fotocatalise heterogénea e da utilização do TiO_2

Processo de fotocatalise heterogénea	Utilização do TiO_2
Operação a temperatura ambiente e pressão atmosférica	Elevada fotoreatividade, após a excitação do eletrão
Mineralização completa de matéria orgânica (incluindo fenóis e hidrocarbonetos clorados)	Baixo custo
Sem poluição secundária	Não-tóxico
Tecnologia de baixo custo e sustentável	Quimicamente e biologicamente inerte
Amiga do ambiente	Fotoestável

A mobilidade das partículas de TiO_2 (FH com TiO_2 suspenso) no tratamento de água implica a existência de uma unidade de remoção das partículas após a etapa de oxidação de modo a salvaguardar os potenciais efeitos das mesmas em termos de saúde pública. Assim, a imobilização do TiO_2 (FH com TiO_2 imobilizado) elimina a existência de sistemas de remoção de partículas de TiO_2 tornando o processo mais económico e inócuo para a saúde humana.

A fibrose pulmonar, broncopneumonia, nódulos linfáticos e pneumoconiose são algumas das doenças em seres vivos decorrentes da exposição às nanopartículas de TiO_2 . As partículas de TiO_2 são classificadas como Grupo 2B (“possivelmente cancerígeno para humanos”) (EPA, 2010). Por este motivo, o Instituto Nacional de Segurança e de Saúde Ocupacional (NIOSH) limita a concentração de exposição a um valor de $1,5 \text{ mg/m}^3$ e de $0,1 \text{ mg/m}^3$ para partículas de dimensões inferiores $10 \text{ }\mu\text{m}$ (finas) e $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ (ultrafinas), respetivamente, para um período de 10 horas/dia (NIOSH, 2005). Os vários estudos acerca dos efeitos ecológicos decorrentes da exposição às nanopartículas de TiO_2 são realizados na grande maioria para avaliar o potencial de inibição de vários microrganismos, nomeadamente, bactérias coliformes e *Escherichia coli* (*E. coli*) (Ibáñez *et al.*, 2003; Lonnen *et al.*, 2005; Malato *et al.*, 2009; Qamar *et al.*, 2006). Estes estudos demonstram o efeito bactericida das partículas de TiO_2 potenciando este POA como alternativa a outros POA (e.g. ozonização).

O presente artigo tem como principal objetivo o desenvolvimento e avaliação da eficiência da aplicação de técnicas de oxidação avançada na remoção de MON, baseada na utilização de nanopartículas de TiO_2 imobilizadas. O artigo condensa resultados quantitativos e qualitativos de ensaios de FH com TiO_2 imobilizado e suspenso de amostras de água da ETA de Areias de Vilar. É apresentada uma análise comparativa entre os três POA (FH com TiO_2 suspenso, imobilizado e pré-ozonização) que permitiu aferir o potencial de oxidação de MON do sistema fotocatalítico heterogéneo com TiO_2 imobilizado. É ainda documentada a relação entre a MON e a absorvância através de curvas de calibração. O estudo realizado é um contributo na evolução e otimização do sistema fotocatalítico com TiO_2 imobilizado, podendo mesmo se tratar futuramente de uma etapa de tratamento (principal ou complementar) económica, sustentável e eficaz com aplicabilidade em ETA.

2 METODOLOGIAS

2.1 Ensaios de degradação de MON

Com o intuito de averiguar o potencial de oxidação do TiO_2 foram realizados testes de degradação de MON de água proveniente da ETA de Areias de Vilar. No Quadro 2 são apresentados os valores dos principais parâmetros de caracterização físico-química da água bruta recolhida, a média anual e os valores limite de alerta. Foram recolhidas amostras de água no reservatório de água bruta (RAB) (P1), no canal de ligação entre o RAB e as torres de pré-ozonização (P2) e após a pré-ozonização (P3).

Quadro 2. Principais parâmetros de caracterização físico-química da água bruta

Parâmetro	Dia da recolha	Média anual	Limite de alerta
Turvação [NTU]	2,6	4	> 15
Abs (UV 254nm)	0,0326	0,0334	> 0,050
pH a 20°C	6,4	6,7]6,4;6,9[

As amostras recolhidas nos pontos P1 e P2 foram alvo de ensaios de degradação com TiO_2 suspenso (Figura 1) e imobilizado (Figura 2). As amostras recolhidas no ponto P3 serviram para a comparação entre a eficiência de oxidação da pré-ozonização e a FH com TiO_2 suspenso e imobilizado.



Figura 1 Reator fotocatalítico heterogêneo com TiO_2 suspenso

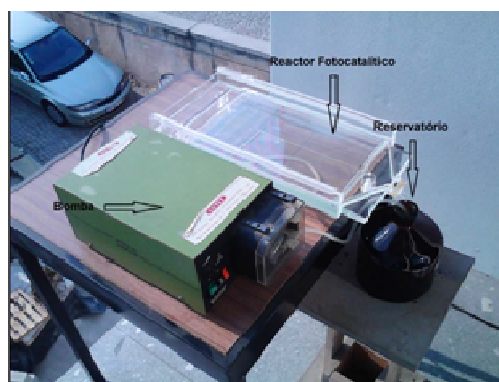


Figura 2 Instalação experimental (reator fotocatalítico heterogêneo com TiO_2 imobilizado)

Para os ensaios com TiO_2 suspenso foi usado um reator constituído por garrafas incolores de PET com capacidade para 1,5 L de líquido e um concentrador de energia solar, Figura 1. De modo a obter maior aproveitamento solar, o reator foi mantido a uma inclinação constante de 45° . O tratamento da água foi realizado com o catalisador TiO_2 P-25 Degusa. Os ensaios com TiO_2 imobilizado decorreram num reator fotocatalítico sendo que as partículas de TiO_2 se encontravam imobilizadas em placas de vidro colocadas no fundo do reator. O reator fotocatalítico consiste num recipiente em acrílico com 47,8 cm de comprimento (medida exterior), 22,8 cm de largura (medida exterior) e 4 cm de profundidade (medida interior). As placas com TiO_2 imobilizado foram colocadas no fundo do reator cuja área é de $0,07 \text{ m}^2$ ($0,35 \cdot 0,20 \text{ m}^2$). A imobilização do TiO_2 foi realizada em placas de vidro pelo método Sputtering (método físico) no Departamento de Física da Universidade do Minho, Figura 3 e 4. No reator fotocatalítico base (Figura 2) a água proveniente da bombagem é uniformemente distribuída sobre as placas de vidro por um descarregador triangular uniformemente distribuído e é encaminhada para o reservatório através de uma calha para posterior recirculação.



Figura 3 Reator de deposição de nanopartículas de TiO_2

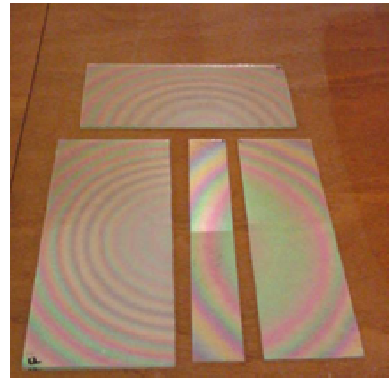


Figura 4 Placas de vidro com filme de TiO_2

No reator fotocatalítico com TiO_2 suspenso não houve recirculação da água e a cada 30 minutos após o início dos ensaios as garrafas eram agitadas e abertas, de modo a que houvesse renovação do ar no seu interior. No que concerne ao sistema de FH com TiO_2 imobilizado no seu interior, era mantido um volume constante de cerca 10% do volume de água a tratar (1,5 L) e verificava-se a recirculação da água.

Os ensaios de FH com TiO_2 imobilizado tiveram uma duração de 3 a 4 horas e o caudal bombeado era de 2 ou 3 L/h. O tempo de 3 h consiste na duração mínima dos ensaios para que se obtenham resultados satisfatórios de remoção de MON. O caudal de 2 a 3 L/h será o mínimo requerido para que se verifique a reprodutividade dos resultados para situações hidráulicas semelhantes de ETA de pequenas dimensões. Os ensaios de degradação de MON com TiO_2 suspenso decorreram para uma duração de 3 h e a concentrações de TiO_2 diferentes (0,100, 200, 300, 400, 450, 750 mg/L). Para ambos os ensaios a cada hora após o início controlou-se a temperatura e eram retiradas amostras para a leitura da absorvância e pH. No decorrer dos ensaios (a cada 30 min.) foram efetuadas medições da intensidade da luz (W/m^2) com o auxílio do fotorradiómetro Delta OHM HD 9021. A média das medições efetuadas e a sua multiplicação pela área da placa com TiO_2 permite obter uma aproximação da radiação média efetiva que atinge o reator fotocatalítico.

A eficiência de degradação de MON foi determinada de acordo com a equação (1), considerando uma correção para o volume de água evaporado.

$$(1)$$

Em que:

C_f e C_0 – concentração final e inicial;

V_f e V_0 – volume final e inicial.

2.2 Curva de calibração

O controlo da MON é realizado pelo valor de absorvância no comprimento de onda de 254 nm. A relação entre a absorvância lida no espectrofotómetro e a concentração de MON é obtida através de curvas de calibração. Para a correta elaboração da curva de calibração foi necessário um reagente (ácido húmico) que simulasse a MON de modo a obter várias concentrações. Assim, a curva de calibração foi construída com base nos valores de absorvância de seis concentrações diferentes de ácido húmico (AH). A concentração C_1 foi obtida através da dissolução de uma massa aproximadamente igual a 2 mg AH em 1 L de água destilada. As restantes concentrações (C_2 a C_6) foram obtidas através da diluição de um volume específico ($V_i = 50, 25, 10, 5$ e 3 mL) de C_1 em balões de diluição de 100 mL, Figura 5.



Figura 5 Concentração mãe (C_1) e respetivas diluições (C_2 a C_6)

Salienta-se que as concentrações máximas e mínimas (C_1 e C_6) compreendem o valor máximo e mínimo de absorvância registados na ETA. O AH é uma substância instável cujo tempo e pH da solução influenciam o valor da absorvância. Por este motivo elaborou-se uma curva de calibração para um pH de 6,00 ao longo do tempo. A leitura da absorvância de cada concentração foi realizada de hora a hora três vezes consecutivas num período total de 5 h. De modo a avaliar a reprodutividade dos dados, o procedimento de medição foi realizado três vezes consecutivas e a curva de calibração final decorreu da média aritmética dos três ensaios.

3 RESULTADOS

3.1 Curva de calibração

Por razões de exatidão e precisão do equipamento de pesagem (balança) nem sempre foi possível obter uma massa de 2 mg para a solução mãe (C_1). As concentrações da solução mãe para os ensaios 1, 2 e 3 foram respetivamente 2,3, 2,02, e 2,0 mg/L.

Os valores de absorvância das concentrações C_1 a C_6 para cada ensaio foram lidos e registados de hora a hora durante um período de 5 h. Todos os valores de absorvância foram analisados e não foram considerados os valores na construção da curva de calibração que não respeitassem as seguintes condições:

- Todos os valores de absorvância têm de ser positivos;
- Comportamento semelhante ao longo do tempo, o valor de absorvância não deve variar em mais de 0,010 em relação à medição do tempo anterior;
- Para cada tempo o valor de absorvância deve diminuir de C_1 para C_6 .

Na Figura 6 são apresentadas as curvas de calibração médias dos ensaios 1 (CC_{m1}), 2 (CC_{m2}) e 3 (CC_{m3}) para um pH de 6,00. A curva de calibração média final (CC_{mf}) consiste nos valores médios de absorvância das médias de cada ensaio. Salienta-se que os modelos matemáticos (equações lineares) ajustam-se de forma quase perfeita aos dados de base à regressão linear ($R^2 \approx 1,00$).

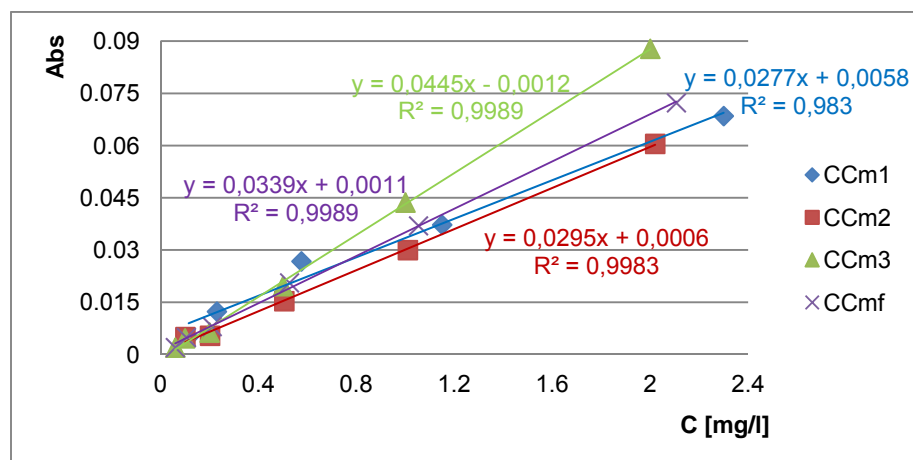


Figura 6 Curvas de calibração médias para os ensaios 1,2 e 3 e curva de calibração média final

3.2 Cinética de degradação da MON

O estudo da cinética de degradação de MON foi efetuado para os resultados obtidos da FH com TiO_2 suspenso e imobilizado. No que concerne ao TiO_2 suspenso foi efetuado o estudo da cinética de degradação para os melhores resultados que correspondeu a uma concentração de TiO_2 de 750 mg/L. Na FH com TiO_2 imobilizado o estudo da cinética de degradação foi realizado para os melhores resultados obtidos, 2 ensaios de água proveniente do ponto P1 (Ensaio P1.1 P1.2) e 1 ensaio de água proveniente do ponto P2

(Ensaio P2.1). Os ensaios P1.2 e P2.1 decorreram para um período de 4 h e o ensaio P1.1 para 3 h. O ensaio com TiO₂ suspenso decorreu para um período de 3 h. Os ensaios de FH com TiO₂ imobilizado apresentados decorreram para um caudal de 2 L/h. No Quadro 3 são apresentados os valores de absorvância e correspondente concentração de MON medida a cada hora desde o início dos ensaios.

Quadro 3. Valores de absorvância (UV 254nm) e concentração de MON (C) ao longo dos ensaios de degradação

Tempo de reação		[min.]	0	60	120	180	240
P1.1	UV 254nm	[-]	0,058	0,053	0,047	0,043	-
	C	[mg/L]	1,678	1,531	1,354	1,236	-
P1.2	UV 254nm	[-]	0,045	0,043	0,039	0,036	0,035
	C	[mg/L]	1,295	1,236	1,118	1,029	1,000
P2.1	UV 254nm	[-]	0,052	0,049	0,046	0,043	0,042
	C	[mg/L]	1,501	1,413	1,324	1,236	1,206
TiO ₂ 750 mg/L	UV 254nm	[-]	0,044	0,033	0,024	0,018	-
	C	[mg/L]	1,265	0,941	0,676	0,499	-

Os resultados de todos os ensaios podem ser ajustados de forma quase perfeita a uma cinética de 1º ordem ($R^2 \approx 1,00$). A constante de reação aparente foi determinada de acordo com a bibliografia (Chong *et al.*, 2010) sendo que para os ensaios P1.1, P1.2, P2.1 e TiO₂ suspenso o seu valor é de 0,0017, 0,0011, 0,0009 e 0,005 min.⁻¹, respetivamente. A análise dos resultados e cinética de degradação dos ensaios P1.1 e P1.2 permitem concluir que o aumento do tempo de reação não proporciona um aumento significativo na percentagem de degradação da MON. Deste modo constata-se que a partir dos 180 min. (P1.2 e P2.1) o incremento de degradação é tão diminuto que não justifica um tempo de reação superior a 3 h. Os ensaios realizados com TiO₂ imobilizado permitem ainda comprovar a veracidade dos estudos que defendem que o aumento da taxa de degradação é diretamente proporcional ao aumento concentração de MON. A eficiência de remoção de MON do ensaio com TiO₂ suspenso é o dobro do ensaio P1.1. Este desnível significativo pode ser justificado pela diferença abrupta da área superficial específica de 37,5m² na FH com TiO₂ suspenso e de 0,07m² na FH com TiO₂ imobilizado.

Os ensaios decorreram para uma intensidade média da luz (IML) compreendida entre 747 e 804 W/m². Ao contrário do que seria de esperar, o maior aumento da temperatura da água foi verificado para a menor IML (Ensaio P1.2). Para este mesmo ensaio foi verificada a maior diferença entre o pH inicial e final. O Quadro 4 sintetiza os principais parâmetros controlados no decorrer dos ensaios.

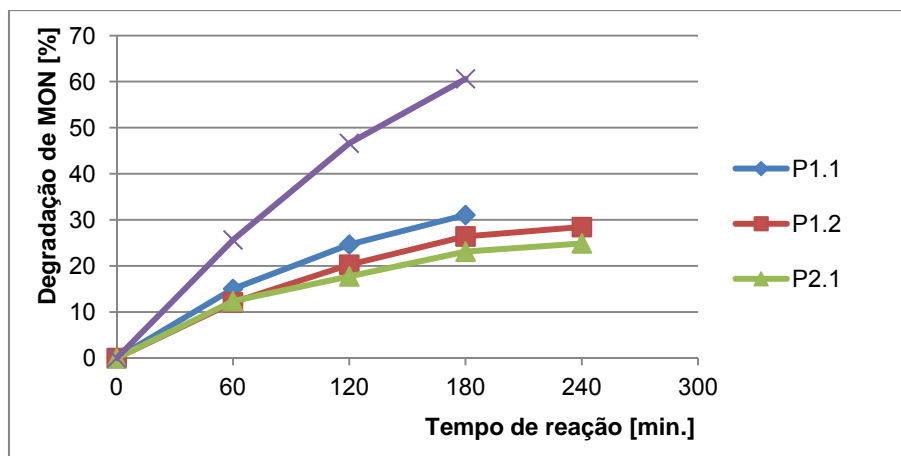


Figura 7 Cinética de degradação de MON de 1º ordem para a FH com TiO₂ suspenso e imobilizado

Quadro 4. Parâmetros controlados no decorrer dos ensaios

	P1.1		P1.2		P2.1		TiO ₂ suspenso	
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
T [°C]	26,4	30,5	30,7	39,9	25	32,1	22,7	25,3
pH	6,44	7,10	6,21	7,14	6,20	7,10	5,89	6,30
IML [W/m ²]	804		744		747		770	

3.3 Eficiência de remoção de MON

No Quadro 5 são representados os resultados da eficiência na degradação da MON de diferentes processos de oxidação. Os valores da eficiência média de degradação para a FH com TiO₂ suspenso e imobilizado decorreram de todos os ensaios realizados para averiguar o potencial de oxidação do TiO₂.

Quadro 5. Eficiência na degradação da MON de diferentes processos de oxidação

Processo de Oxidação	Tempo de reação	Média de degradação	Desvio padrão
FH com TiO ₂ imobilizado	3h	20%	6%
FH com TiO ₂ suspenso	3h	49%	12%
Pré-ozonização	-	47%	8%

Dos processos de oxidação estudados a FH com TiO₂ suspenso é o que apresenta melhores resultados. A FH com TiO₂ imobilizado apresenta uma média de remoção de MON de 20% para um caudal de 2 L/h e 18% para o de 3 L/h, ambos para um tempo de reação de 3 h. O processo de pré-ozonização trata-se de uma referência de comparação uma vez que representa um processo industrial bastante aplicado nas ETA.

4 CONCLUSÕES

Apesar de a FH com TiO_2 suspenso apresentar melhores resultados que o imobilizado comprova-se que este segundo método apresenta resultados bastante satisfatórios face à reduzida área superficial específica de TiO_2 . A FH com TiO_2 suspenso terá de ser acompanhada com um processo de separação de partículas salvaguardando os utilizados, o que proporcionaria um aumento no custo de exploração. A otimização do modelo físico com representatividade dos fenómenos à escala real poderá permitir a viabilização da FH com TiO_2 imobilizado como POA principal ou complementar permitindo a diminuição substancial de custos de outros POA igualmente eficazes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almquist C. B., Biswas P. (2001). A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. *Chemical Engineering Science* 56 (11), 3421-3430.
- Andrade, R. M. D. (2011). *Comparação da eficiência de processos avançados de oxidação na remoção de matéria orgânica em água para consumo humano. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade do Minho. Braga.*
- Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44 (10), 2997-3027.
- Friedmann D., Mendive C., Bahnemann D. (2010). TiO_2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (3-4), 398-406.
- Gaya U.I., Abdullah A. H. (2008) Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (1), 1-12.
- Ibáñez J. A., Litter M. I., Pizarro R. A. (2003). Photocatalytic bactericidal effect of TiO_2 on *Enterobacter cloacae*: comparative study with other Gram (-) bacteria. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157 (1), 81-85.
- Lonnen J., Kilvington S., Kehoe S. C., Al-Touati F., McGuigan K. G. (2005). Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Research* 39 (5), 877-883.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanc, J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.

NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health (2005). NIOSH current intelligence bulletin: Evaluation of health hazard and recommendations for occupational exposure to titanium dioxide, National Institute for Occupational Safety and Health.

Qamar M., Muneer M., Bahnemann D. (2006). Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 80, 90-106.

Rosa M. J., Vieira P., Menaia J. (2009). *O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem – Serie Guias Técnicos 13*. Instituto Regulador de Águas e Resíduos & Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

U. S. EPA (2010). *Nanomaterial case studies: nanoscale Titanium Dioxide in water treatment and in topical sunscreen*. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency.

Vieira P., Rosa M. J., Alegre H. (2007). *Estações de tratamento de água para consumo humano em Portugal*. Laboratório Nacional de Engenharia Civil.