

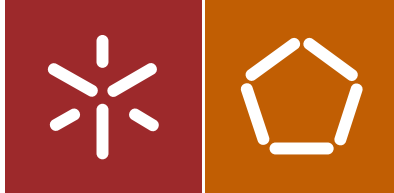


Rafaela Mariana Fernandes Alves

Aplicação de processos fotoeletrocatalíticos
para remoção de pesticidas

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rafaela Mariana Fernandes Alves

Aplicação de processos fotoeletrocatalíticos
para remoção de pesticidas

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

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

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus orientadores científicos, Professor Doutor António Armando de Lima Sampaio Duarte e Professora Doutora Maria Teresa Pessoa Amorim o meu sincero agradecimento pelo incentivo, sabedoria partilhada, dedicação e cordialidade com que sempre me receberam. Agradeço, não só pelas críticas, correções e sugestões, mas também pela disponibilidade incondicional prestada mesmo nos momentos mais difíceis.

À Universidade do Minho, nomeadamente aos Departamentos de Engenharia Civil e de Engenharia Têxtil, pelo equipamento e material disponibilizados, colaboração do técnico de laboratório, Sr. Rui Oliveira e em especial à Investigadora Natália Homem, não só pelo apoio, conhecimentos técnicos e ajuda incondicional, mas também pela alegria e simpatia com que sempre me recebeu.

Às minhas amigas Patrícia Maduro, Patrícia Teixeira, Diana Leite, Teresa Silva e Matilde Salreta pelo incansável apoio, palavras de consolo, carinho, momentos de distração e por toda a compreensão nos momentos em que estive menos presente nas vossas vidas. Um especial agradecimento à minha colega de curso e amiga Diana Gonçalves, que também se encontrava nesta etapa da sua vida e compreendia todos os meus receios, dúvidas e angústias que fomos partilhando, pela paciência e disponibilidade prestada até ao último momento.

À memória da minha avó, por tudo o que fez por mim enquanto esteve presente e que certamente continuará a fazer em todos os momentos da minha vida.

Por fim, mas não menos importantes, um muitíssimo obrigado aos meus tios Adélia e Manuel, ao meu avô Manuel, ao meu irmão Evandro, e em especial à minha mãe Marina, pelo enorme amor, carinho e compreensão, pela qualidade de vida proporcionada e principalmente por nunca terem deixado de acreditar em mim e na concretização deste ciclo tão importante das nossas vidas.

RESUMO

O acesso das populações ao abastecimento de água segura é uma condição necessária para a salvaguarda da saúde pública e um imperativo em termos dos objetivos de desenvolvimento sustentável (OSD) incluídos na Agenda 2030 da Organização Mundial de Saúde. A crescente presença de numerosos poluentes orgânicos persistentes (POP) (e.g., pesticidas, fármacos, desreguladores endócrinos) nos ecossistemas aquáticos, devido a diversas atividades antropogênicas, tem vindo a colocar um importante desafio à eficiência dos sistemas de tratamento de águas (existentes e/ou futuros) no que se refere ao desenvolvimento e implementação de tecnologias de tratamento inovadoras e sustentáveis para remoção de POP. Estas substâncias, também designadas por contaminantes de interesse emergente (CIE), representam um elevado risco para a saúde humana face ao seu potencial efeito cancerígeno e/ou mutagénico e tendem a apresentar um comportamento refratário às tecnologias convencionais instaladas na grande maioria das Estações de Tratamento de Águas (ETA e ETAR).

No âmbito do desenvolvimento de processos oxidação avançada (POA) inovadores, as tecnologias fotocatalíticas (em reatores de coluna ou filtros) têm-se revelado, em vários estudos, muito promissoras em termos de eficiência de remoção de CIE, embora apresentem como limitação (à escala industrial) a necessidade de uma radiação contínua e suficientemente intensa, o que nem sempre permite utilizar a radiação solar ao longo do ano.

Neste contexto, o presente trabalho de investigação visa desenvolver e testar um processo de tratamento (alternativo e inovador) para remoção de pesticidas da água, neste caso a atrazina (ATZ), baseado na aplicação duma tecnologia fotoeletrocatalítica (FEC). Para o efeito, foram realizados ensaios à escala laboratorial que permitiram uma avaliação comparativa da eficiência de remoção da atrazina (ATZ), inicialmente pelos processos de eletroquímica (EQ) e fotocatalise (FC)), tendo em consideração diversas condições experimentais e a potencial sinergia desses processos, que permitiram evoluir para a realização de ensaios fotoeletrocatalíticos. Face aos resultados obtidos (não deteção do poluente) procedeu-se a uma avaliação do efeito de vários parâmetros abióticos (e.g., diferença de potencial aplicada, a iluminância incidente, a concentração inicial do poluente e do eletrólito de cloreto de sódio (NaCl), pH da solução), que permitiu selecionar a melhor combinação das condições de ensaio

que permite a remoção de ATZ em 35 minutos: solução neutra (pH=7,1), adição de 5g de NaCl, iluminância incidente de 90 lux e uma diferença de potencial aplicada de 10 Volts.

Palavras-Chave: tratamento de água; eletrocatalise; fotoelectrocatalise; nanopartículas de TiO₂; remoção de pesticidas; atrazina.

ABSTRACT

The access of the population to the supply of safe water is a necessary condition to the public health safeguard and an imperative in terms of the Objectives of Sustainable Development (OSD) included in the World Health Organization 2030 Agenda. The increasing presence of numerous persistent organic pollutants (POPs) (eg., pesticides, drugs, endocrine disruptors) in the aquatic ecosystems, due to several anthropogenic activities, has been posing an important challenge on the efficiency of water treatment systems (available and/or upcoming) when talking about the development and implementation of innovative and sustainable treatment technologies for the removal of POPs. These substances, also known as emerging contaminants of interest (ECI), pose a high risk to human health because of their potential carcinogenic and/or mutagenic effect and tend to behave in a refractory manner to conventional technologies installed in most Wastewater Treatment Plants (WWTP).

In scope of the development of innovative advanced oxidation processes (AOP), photocatalytic technologies (in column reactors or filters) have been showing, in several studies, to be very promising in terms of ECI removal efficiency although presenting, as limitations (at an industrial scale), the need for a sufficiently strong solar radiation, which does not always occur continuously throughout the year.

In this context, the present work of investigation intends to develop and test a water treatment process (an alternative and innovative one) for the removal of pesticides, in this case the atrazine (ATZ), based on the application of a photoelectrocatalytic (FEC) technology. For this purpose, tests, at a laboratorial scale, were performed permitting a comparative evaluation of the efficiency on the removal of atrazine (ATZ) by electrochemistry processes, photocatalysis (PC) and electrocatalysis (EC), taking into consideration several experimental conditions and the potential synergy of these processes, which allowed to evolve to photoelectrocatalytic tests. Bearing in mind the results (complete removal of the pollutant) an evaluation was carried out on the effect of several abiotic parameters (eg., applied electrical voltage, the incident illuminance, the original concentration of the pollutant and sodium chloride (NaCl) electrolyte, solution pH), which permitted selecting the best combination of the rehearsal conditions that allows the AZT total removal in 35 minutes: neutral solution (pH = 7), addition of NaCl 5g, incident illuminance of 90 lux and an applied electrical voltage of 10 Volts.

Keywords: water treatment; electrocatalysis; photoelectrocatalysis; TiO₂ nanoparticles; pesticides removal; atrazine.

INDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Enquadramento e relevância do tema	3
1.2. Objetivos	6
1.3. Estrutura da dissertação	7
2. REVISÃO DO ESTADO DE ARTE	11
2.1. Generalidades.....	11
2.2. Poluentes orgânicos persistentes (POP).....	13
2.3. Processos de oxidação avançada.....	18
2.4. Eletrocatalise.....	20
2.5. Fotoeletrocatalise	21
2.5.1. Mecanismo e fundamentos.....	25
2.5.2. Principais fatores intervenientes no processo.....	27
3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO	37
3.1. Descrição das instalações experimentais	37
3.2. Caracterização do sistema fotoeletrocatalítico	39
3.2.1. Imobilização do catalisador TiO_2	39
3.2.2. Caracterização dos elétrodos de grafite.....	41
3.3. Equipamento laboratorial utilizado.....	42
3.4. Caracterização do Poluente a remover.....	44
3.5. Definição dos ensaios laboratoriais a realizar.....	46
3.5.1. Cenários de análise para avaliação de remoção da atrazina.....	47
3.5.2. Cenários de análise para avaliação da fotoeletrocatalise.....	49
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	53
4.1. Espectro de absorção e curva de calibração	53
4.2. Ensaio de remoção da ATZ.....	55
4.3. Ensaio de remoção da atrazina por fotoeletrocatalise	60
4.3.1. Influência do pH.....	60
4.3.2. Influência da quantidade de NaCl.....	61

4.3.3.	Influência da diferença de potencial.....	63
4.4.	Síntese dos resultados dos ensaios de remoção.....	65
4.5.	Cinética de remoção da atrazina.....	67
5.	CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	73
5.1.	Conclusões.....	73
5.2.	Desenvolvimentos futuros.....	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Bio-acumulação de pesticidas ao longo da cadeia trófica	12
Figura 2 Classificação dos processos de oxidação avançada: estabelecidos à escala real (branco); emergentes aplicados à escala piloto e laboratorial (cinza); e aplicados à escala laboratorial (preto).....	19
Figura 3 Mecanismo de ativação do TiO ₂	26
Figura 4 Estrutura química da atrazina e seus metabolitos	28
Figura 5 Estrutura da grafite.....	31
Figura 8 Tina de vidro e acessório de separação	49
Figura 9 Espectro de absorção de ATZ.....	53
Figura 10 Curva de calibração da ATZ	54
Figura 11 Concentração de ATZ	55
Figura 12 Variação da remoção de ATZ	56
Figura 13 Concentração de ATZ	57
Figura 14 Variação de remoção de ATZ	57
Figura 15 Concentração de ATZ	58
Figura 16 Variação de remoção de ATZ	59
Figura 17 Ensaios de FEC e respetivos pH inicial e final	61
Figura 18 Concentração de ATZ	62
Figura 19 Variação de remoção de ATZ	63
Figura 20 Concentração de ATZ	64
Figura 21 Variação de remoção de ATZ	65
Figura 22 Variação de remoção de ATZ	67
Figura 23 Cinética de decaimento da ATZ.....	68

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 Síntese dos estudos mais recentes sobre a presença de POP no meio ambiente.....	15
Tabela 2 Síntese dos estudos mais recentes relativos à existência de pesticidas em águas superficiais portuguesas	17
Tabela 3 Síntese de estudos recentes sobre a aplicação do processo de fotoeletrocatalise.....	24
Tabela 4 Propriedades e características da grafite	30
Tabela 5 Descrição da metodologia usada na bibliografia e adotada no presente trabalho	41
Tabela 6 Listagem dos equipamentos utilizados na imobilização do TiO₂ quartzo	42
Tabela 7 Equipamentos utilizados na realização e controlo dos ensaios de remoção	43
Tabela 8 Propriedades físico-químicas da atrazina (ATZ)	44
Tabela 9 Concentrações de atrazina usadas na definição das curvas de calibração.....	46
Tabela 10 Seleção do(s) processo(s) de oxidação e parâmetros adicionais	47
Tabela 11 Caracterização dos parâmetros operacionais variáveis	50
Tabela 12 Valores dos parâmetros operacionais e respetivos ensaios	62
Tabela 13 Valores determinados para os parâmetros operacionais estabelecidos para cada um dos ensaios	64
Tabela 14 Comparação dos resultados obtidos no início e no final de cada ensaio.....	66
Tabela 15 Valores obtidos para a determinação taxa de reação de cada ensaio	68

NOMENCLATURA

ATZ	Atrazina
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CFA	Composto farmacológico ativo
CIE	Contaminante de interesse emergente
DEC	Desregulador endócrino
ERO	Espécie reativa de oxigênio
EC	Eletrocatalise
EQ	Eletroquímica
FC	Fotocatalise
FEC	Fotoeletrocatalise
Kap	Constante de velocidade aparente de 1ª ordem
ME	Micropoluentes emergentes
OMS	Organização mundial de saúde
ONG	Organizações não governamentais
OSD	Objetivos de desenvolvimento sustentável
PCZ	Ponto de carga zero
PE	Poluente Emergente
PHP	Produtos de higiene pessoal
POA	Processos oxidação avançada
POP	Poluente orgânico persistente
SiO₂	Sílica
TiO₂	Dióxido de titânio
UV	Radiação ultravioleta

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento e relevância do tema

A água é um elemento insubstituível e fundamental à vida, seja como habitat de suporte a um ecossistema ou como um conjunto de serviços oriundos deste elemento natural.

Serviços dos Ecossistemas (SE) relacionados com a água, incluem uma ampla gama de benefícios, sustentando o nosso clima, a biosfera e a sociedade humana. Impactos diretos significativos à saúde ocorrem quando os SE não são mais capazes de atender às necessidades humanas de segurança hídrica. A disponibilidade dos recursos hídricos renováveis e confiáveis, a chave para a segurança hídrica humana, não pode ser alcançada numa base verdadeiramente sustentável sem um ambiente que funcione bem e que suporte quantidades adequadas de recursos, qualidade e tempo.

Hoje em dia a quantidade de água doce é cada vez mais escassa e a sua qualidade tem vindo a degradar-se de década para década. Se nenhuma intervenção humana existir na sua proteção, este recurso hídrico tornar-se-á escasso não oferecendo condições que sustentem as necessidades dos seres humanos, principalmente o acesso a água própria para consumo. A escassez de água já afeta mais de 40% da população global, e as crises hídricas estão agora em terceiro lugar nos 10 principais riscos globais para a economia mundial. Prevê-se que a escassez de água aumente substancialmente no futuro, com a demanda global por serviços de água (da indústria, agricultura e setores de uso doméstico) projetada para aumentar em 20-30% em 2050 (Vorosmarty *et al.*, 2018).

Posto isto e diante da perspectiva de uma população crescente e de um ambiente natural em deterioração, o desenvolvimento sustentável, bem como, a segurança alimentar e hídrica são questões urgentes que afetam a saúde pública. Sem o fornecimento adequado de água, as fábricas param, a produção de alimentos entra em dificuldades e, por fim, economias inteiras se debilitam (Hogeboom *et al.*, 2018). Os recursos hídricos estão sujeitos a uma severa degradação devido a múltiplos fatores, tais como o uso da terra, mudanças climáticas, expansão agrícola e urbana, e sobre-exploração devido ao desenvolvimento económico. Tudo isto pode

causar impactos muito significativos e problemáticos nos ecossistemas aquáticos e na biodiversidade que provavelmente serão onerosos ou impossíveis de reverter.

O acesso universal a uma água segura é um dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) presentes na agenda 2030 da Organização mundial de saúde (OMS). Dada a contínua e generalizada perda de serviços e funções ecológicas, a segurança hídrica, requer um compromisso global significativo, de forma a dar um novo rumo tanto no estado dos ecossistemas quanto nos serviços que eles fornecem para a sociedade, e no nível coletivo de administração desses importantes recursos. Atingir a segurança hídrica sustentável exigirá não só a superação de desafios estratégicos relacionados com as áreas protegidas, pesquisa de soluções baseadas em ecossistemas, observatórios de água e maior habilidade técnica, mas também a necessidade de abordar outras limitações e solicitações relacionadas com as infraestruturas hídricas, economias, assentamentos humanos, qualidade da água, saneamento e saúde (Vorosmarty *et al.*,2018).

Fornecer água potável é um grande desafio tanto para o mundo em desenvolvimento quanto para o mundo desenvolvido. Pesquisas recentes revelam a presença de uma infinidade de poluentes orgânicos lançados no meio ambiente provenientes das atividades antropogênicas que alteram significativamente a sua composição. Problemas relacionados com a sua qualidade, são melhor compreendidos e controlados por meio da detecção aprimorada e maior conhecimento dos efeitos ambientais, toxicológicos e biológicos de uma lista cada vez maior destes compostos atualmente conhecidos como: poluentes orgânicos persistentes (POP) ou poluentes emergentes (PE) ou contaminantes de preocupação emergente (CPE) ou micropoluentes emergentes (ME), entre outros (Li *et al.*2011; Sauvé & Desrosiers, 2014). Eles são caracterizados pela persistência ambiental e ameaças à saúde humana (Teodosiu *et al.*, 2018; Rodrigues-Narvaez *et al.*, 2017), sendo responsáveis por várias doenças letais e problemas ambientais. As diferentes doenças causadas por POP são a diabetes, obesidade, distúrbios endócrinos, cancro, problemas cardiovasculares, reprodutivos e ambientais (Alharbi *et al.*,2018).

Nas ultimas décadas, a ocorrência de POP, tais como compostos farmacológicos ativos (CFA), produtos de higiene pessoal (PHP), adoçantes artificiais (AA) e desreguladores endócrinos (DEC), bem como o surgimento de nanomateriais, metabólitos de POP, drogas, genes modificados, tem recebido cada vez mais atenção devido à sua crescente presença no meio ambiente e ao seu potencial para causar efeitos ecológicos nefastos e/ou indesejáveis. Os POP

são compostos químicos com diferentes origens e rotas aquáticas que aumentam os riscos para a saúde humana e para os ecossistemas aquáticos. Uma vez libertados, são introduzidos nos meios hídricos através de várias rotas, destacando-se as descargas diretas de esgotos brutos ou tratados de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) urbanas e industriais, escoamentos de esgotos, lixiviados de aterros sanitários, escoamento superficial de áreas urbanas e agrícolas e escorrências rodoviárias. Entre as fontes supracitadas, as ETAR, são de particular interesse, uma vez que descarregam continuamente POP no meio ambiente. Os nanomateriais, quando presentes, afetam a biomassa bacteriana durante o tratamento de águas residuais diminuindo a sua atividade, o que se reflete numa diminuição da eficiência dos processos biológicos das ETAR (Gogoi *et al.*, 2018, Trane *et al.*, 2018)

O aumento da presença destes compostos emergentes nas águas, tem vindo a conferir um carácter urgente na procura e desenvolvimento de novas e mais avançadas soluções de tratamento, de modo a promover a obtenção de uma água segura para consumo humano. Os processos de tratamento convencionais não se encontram preparados para os eliminar, pelo que o desenvolvimento de novas e mais sustentáveis técnicas de remoção dos POP, geralmente presente nas origens de água superficiais (em maior ou menor concentração), assume-se como um relevante e urgente desafio à eficácia dos sistemas de tratamento de água.

Os POA surgem como tecnologias emergentes constituindo uma família de processos similares, mas não idênticos, baseados predominantemente (mas não exclusivamente) na produção de radicais hidroxilo (OH^*), muito reativos (Dewil *et al.*, 2017) que podem oxidar eficientemente moléculas orgânicas. De entre todos os POA, neste trabalho de investigação foram colocados em prática os processos de tratamento eletroquímico (EQ), fotocatalise (FC) e o efeito sinérgico entre eles, fotoeletrocatalise (FEC).

Com uma base teórica dos mais diversos artigos já publicados, numa fase inicial aprofundou-se conhecimento para posteriormente desenvolver o trabalho prático à escala laboratorial com todos os meios necessários e possíveis de forma a chegar ao principal objetivo, a remoção de um pesticida da água. De referir, que a água utilizada nestes ensaios é bem menos complexa que a água retirada das fontes problemáticas, contendo uma série de compostos químicos. No caso deste estudo apenas é adicionada uma pequena concentração do pesticida que se pretende remover, num volume de solução muito reduzido quando comparado com a realidade existente nos processos de tratamento que compõem as estações de tratamento. Outros objetivos não

menos importantes, também foram avaliados uma vez que, este tipo de processos de oxidação avançada (POA) devem ser eficientes na remoção dos poluentes, mas também rápidos e económicos. Deste modo, a cinética de remoção do pesticida bem como os parâmetros operacionais aplicados a estes processos foram analisados e ajustados até chegar ao resultado pretendido. No processo FC a utilização de uma fonte de luz natural ou artificial faz toda a diferença no final do processo em termos económicos.

Investir neste tipo de tratamentos e colocá-los em prática à escala real é um desafio bastante ambicioso, mas necessário, pois grande parte da poluição existente no meio aquático é da nossa inteira responsabilidade. É necessário estarmos conscientes desta situação, que se tem vindo a arrastar, sendo prejudicial para o meio ambiente, mas também para a nossa saúde. Com este trabalho de investigação pretendo assim contribuir, para o avanço científico no sentido de tornar possível a aplicação deste processo inovador à escala real, de forma a melhorar ou substituir os processos de tratamento já existentes.

1.2. Objetivos

O presente trabalho de investigação tem como objetivo principal a avaliação dos diferentes POA na remoção de um pesticida, a atrazina (ATZ). Seguidamente, como objetivo mais específico foi avaliada a eficiência do processo FEC para diferentes cenários tendo em conta a efeito de algumas variáveis que compõem o sistema de tratamento e respetiva solução a tratar. Os trabalhos desenvolvidos neste estudo foram realizados em sistemas à escala laboratorial.

Neste estudo, a opção pelo uso da atrazina (ATZ) deveu-se a três razões principais:

- Haver um uso generalizado deste herbicida na atividade agrícola, a nível nacional e internacional;
- Ser uma das substâncias que constam nas normas de qualidade da água para consumo humano, em vigor nos Países europeus;
- Ter sido um dos compostos utilizados em estudos anteriores do grupo de trabalho sobre a remoção deste constituinte em filtros fotocatalíticos.

Para a concretização do objetivo principal foram definidos os seguintes aspetos:

- Consolidação da pesquisa bibliográfica de estudos a nível internacional sobre técnicas de remoção de pesticidas, por POA.

- Desenvolvimento de sistemas de tratamento para realização dos ensaios para remoção do pesticida ATZ, segundo os processos FC, EQ e FEC;

Para a concretização dos objetivos específicos para avaliação da eficiência do processo FEC foram definidos diferentes cenários segundo:

- Avaliação da influência da variação de diversos parâmetros operacionais na remoção do pesticida e eficiência do processo FEC:
 - ✓ concentração de cloreto de sódio (NaCl) adicionada à solução (aumento da condutividade);
 - ✓ concentração hidrogeniônica (pH);
 - ✓ diferença de potencial da corrente elétrica;
- Definição das cinéticas de remoção da ATZ por FEC;
- Seleção da técnica (cenário de ensaio) mais eficiente para remoção do pesticida ATZ e com maior potencial para, no futuro, ser replicado e testado em sistemas de tratamento de água à escala real.

1.3. Estrutura da dissertação

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

No Capítulo 2 é apresentada uma síntese da pesquisa bibliográfica efetuada relativa ao estado atual do conhecimento no domínio das tecnologias avançadas de remoção de diversos contaminantes de interesse emergente (CIE). Nesta pesquisa é dada especial importância aos processos de oxidação avançada, nomeadamente aos processos de FC, EC e de um processo oxidativo combinado entre ambos, a FEC, tendo em consideração os parâmetros e variáveis mais relevantes para a melhoria da eficiência destes processos de tratamento.

No Capítulo 3 encontra-se a exposição da metodologia adotada no desenvolvimento do trabalho de investigação, nomeadamente na definição e realização dos diversos ensaios laboratoriais. Este capítulo descreve os meios necessários à realização dos ensaios laboratoriais, bem como

os procedimentos e cenários de análise adotados. Assim, este capítulo inicia-se com a descrição do equipamento, materiais e reagentes utilizados, passando de seguida à definição do plano de ensaios com os respetivos cenários de análise.

O Capítulo 4 incide na apresentação e discussão dos resultados obtidos nos diversos ensaios laboratoriais realizados. Inicialmente é apresentado o resultado da curva de calibração do composto utilizado e de seguida são também analisados os resultados decorrentes dos ensaios de remoção de ATZ. Inicialmente é determinado o melhor processo a seguir e de seguida é feito um conjunto de ensaios de FEC com TiO_2 imobilizado e uma fonte de radiação UV natural. Posteriormente são discutidos os resultados dos ensaios tendo em conta os parâmetros abióticos considerados.

Por último, o Capítulo 5 sintetiza as principais conclusões resultantes da análise dos resultados obtidos, tendo em conta os objetivos definidos inicialmente e são sugeridos alguns tópicos que poderão ser objeto de desenvolvimento futuro visando a consolidação da FEC com tecnologia promissora na remoção de pesticidas e outros CIE.

No final desta dissertação, pode ser consultada uma lista das referências bibliográficas citadas ao longo desta dissertação.

CAPÍTULO 2

Estado de Arte

2. REVISÃO DO ESTADO DE ARTE

No presente capítulo é apresentada uma síntese da pesquisa bibliográfica efetuada com o objetivo de verificar o estado atual do conhecimento sobre a temática desta dissertação, fazendo-se também uma contextualização de vários conceitos que serão abordados ao longo da mesma.

2.1. Generalidades

A crescente presença de numerosos poluentes orgânicos persistentes (POP) nos ecossistemas aquáticos, devido a diversas atividades antropogênicas, tem vindo a colocar um importante desafio à eficiência dos sistemas de tratamento de águas (existentes e/ou futuros) no que se refere ao desenvolvimento e implementação de tecnologias de tratamento inovadoras e sustentáveis para remoção de POP, atualmente designados por contaminantes de interesse emergente (CIE), face ao elevado risco para a saúde associado ao potencial efeito dessas substâncias.

De todas as práticas desenvolvidas, a agricultura é o principal sustento de mais de 60% da população mundial (Pandey *et al.*, 2016). Espera-se um aumento da população de 10 bilhões aproximadamente até 2050, sendo um dos principais motivos de insegurança alimentar, cada vez maior (FAO, 2017). Para atender às suas necessidades, abordagens mais sustentáveis e científicas têm sido aplicadas para aumentar o rendimento da agricultura (Singh *et al.*, 2017). No sentido de aumentar a produção global de alimentos, uma das principais e mais efetivas abordagens baseia-se no controlo de pragas, uma vez que mais de 50% da produção anual de alimentos desaparece devido à sua infestação (FAO, 2016). As pragas são originadas por quaisquer animais, plantas ou microrganismos cuja proliferação excessiva comprometa, de forma significativa, a nossa alimentação, saúde ou conforto. (Sabarwal *et al.*, 2018).

Para aumentar a produtividade agrícola, o uso de pesticidas tornou-se uma prática importante, como agente de proteção de cultivos (Wu *et al.*, 2017). A Environmental Protection Agency (EPA) descreve o pesticida como qualquer substância que é usada para prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga. Porém, a intensificação desta prática e os produtos químicos

utilizados, têm levantado preocupações sobre potenciais consequências dos pesticidas em organismos não-alvo (efeito colateral).

Nas últimas décadas, uma enorme quantidade de informação tem sido recolhida e divulgada sobre a detecção de pesticidas em diversos compartimentos abióticos (ar, água e solo). Uma vez aplicados nos campos, as moléculas de pesticidas podem ser transportadas, dissipadas ou permanecerem inalteradas por meio de interações com o solo ou as plantas.

Na Figura 1 ilustra-se a variedade de fontes e agentes recetores deste tipo de poluição (pesticidas) associada as práticas agrícolas comuns (adaptado de Chawla *et al.*, 2018), mas contrárias à sustentabilidade ambiental dos ecossistemas naturais (terrestres e aquáticos).

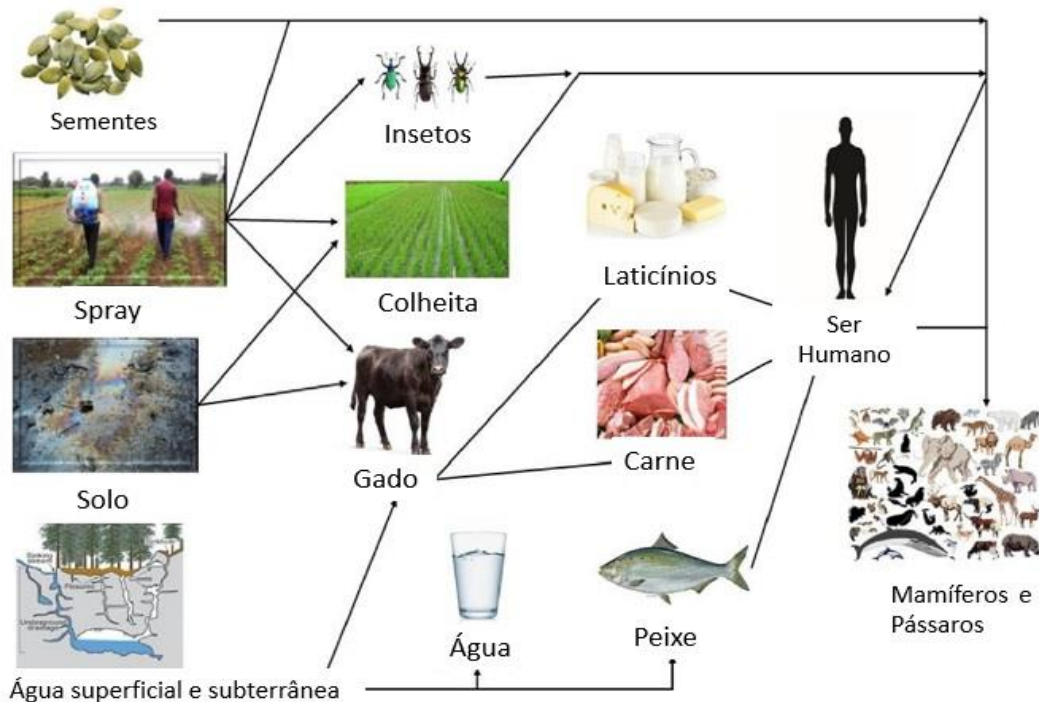


Figura 1 Bio-acumulação de pesticidas ao longo da cadeia trófica

Quando transportados e atingem o meio aquático, os pesticidas disseminam-se para os principais cursos de água doce como misturas complexas de compostos com toxicidade diferenciada para os vários organismos (Pérez-Parada *et al.*, 2018), ao longo da cadeia trófica (culminando no ser humano) (Annamalai & Namasivayam, 2015). Por outro lado, esta exposição aos pesticidas abrange também os trabalhadores das indústrias químicas produtoras,

os transportadores desses produtos, os agricultores, os comerciantes e os consumidores de frutas e vegetais.

Assim, torna-se perceptível a relação direta entre a poluição do meio ambiente e os potenciais efeitos nocivos para a saúde humana, resultantes das diferentes vias de exposição, tais como, a inalação, a ingestão e o contacto com a pele (Mfarrej & Rara, 2018). As diferentes doenças causadas por POP são diabetes, obesidade, distúrbios endócrinos, cancro, problemas cardiovasculares, reprodutivos e ambientais. (Alharbi *et al.*, 2018).

2.2. Poluentes orgânicos persistentes (POP)

Os poluentes orgânicos persistentes (POP) são compostos altamente estáveis e que persistem por longos períodos no ambiente, resistindo à degradação química, fotolítica e biológica. A ocorrência dos poluentes orgânicos, principalmente POP, é dos maiores fatores de poluição existente no meio aquático, sendo libertados nos corpos hídricos provenientes de uma grande variedade de fontes provocadas pelas atividades antropogénicas, tais como efluentes industriais, agrícolas e municipais, deposição atmosférica e derramamento acidental (Tolosa *et al.*, 2010; Montuori *et al.*, 2016).

Os POP mais comuns são os hidrocarbonetos clorados (e.g., diclorodifeniltricloroetano (DDT), aldrina, dieldrina, endrina, policloreto de vinil), dioxinas, policlorobifenilos (PCB), dibenzodioxinas policloradas (DDPC), dibenzofuranos policlorados (DFOC), éteres difenílicos polibromados (EDPB), compostos perfluorados (CPF) e hexaclorobenzeno (HCB). Estes compostos podem estar presentes em muitos bens e produtos, tais como pesticidas, extensores de pesticidas, revestimentos para fiação elétrica e componentes eletrónicos, retardadores de chama, acabamento de madeiras (revestimentos e soalhos), tintas, espumas de isolamento, têxteis, computadores, televisores, mobiliário e automóveis (Breivik *et al.*, 2004; Buccini, 2004).

Os POP possuem propriedades lipofílicas permitindo que se acumulem nos vários componentes ambientais e no tecido celular dos organismos e possam ser transportados, atmosféricamente, por longas distâncias. Estas características conferem-lhes a capacidade de bioacumular (compostos químicos, acumulam em concentrações elevadas nos organismos) e biomagnificar (aumento da concentração do composto químico no organismo vivo à medida que percorre a

cadeia alimentar) em animais, bem como pôr em perigo a saúde dos seres vivos e a qualidade dos ambientes naturais (Sharma *et al.*, 2014). Essas substâncias interrompem o crescimento e o desenvolvimento de plantas e animais, interferindo no processo de reprodução, gerando malformações congênitas, perturbações neurológicas e, no limite, a própria morte. (Annamalai & Namasivayam, 2015).

Um grande número de estudos científicos centra-se na questão da bioacumulação de POP, (pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados e éteres difenílicos polibromados) em peixes (Davodi *et al.*, 2011, Jiang *et al.*, 2005, Robinson *et al.*, 2016, Streets *et al.*, 2006, Zhang *et al.*, 2016).

Estudo desenvolvido por Barchanska *et al.* 2017, propôs um método analítico simples e geral para extrair e quantificar resíduos de pesticidas em produtos aquáticos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-MS/MS). O método foi aplicado para investigar os níveis dos pesticidas alvo em amostras de peixes numa província do nordeste da China. Um número de pesticidas amplamente utilizados com uma ampla gama de polaridades foi extraído do músculo do peixe por extração assistida por ultrassom usando acetonitrilo. Os resultados mostraram que todos os analitos selecionados neste estudo foram detetados nas amostras e que as concentrações atrazina (ATZ) e linuron (herbicida sistémico) foram muito maiores do que as dos restantes pesticidas. As concentrações de ATZ nas amostras recolhidas nessa província (com indústria e agricultura) atingiram valores entre 0,017 e 5,857 ng/g com a concentração média de 1,024 ng/g, sendo bastante elevada em comparação com os restantes pesticidas detetados nesse mesmo local.

Devido à sua alta toxicidade, persistência e mobilidade no meio ambiente, o uso da ATZ foi proibido na maioria dos países europeus, mas ainda é amplamente usada na China. A maioria dos estudos reporta o nível preocupante de ATZ na água e no solo (Barchanska *et al.*, 2017; Gfrerer *et al.*, 2002; Sun *et al.*, 2017), sendo por isso urgente adotar práticas agrícolas mais sustentáveis e soluções alternativas para o tratamento de água, de modo a salvaguardar a saúde dos consumidores. Vários estudos científicos reportam a ocorrência de POP no ar, águas superficiais, águas subterrâneas, sedimentos, solo e recursos alimentares (Yadav *et al.*, 2015).

Na Tabela 1 é feita uma síntese de alguns estudos efetuados recentemente, que comprovam a existência destes POP no meio ambiente de diversos locais.

Tabela 1 Síntese dos estudos mais recentes sobre a presença de POP no meio ambiente

Referência Bibliográfica	Local	Meio ambiente	Compostos detetados
(Mondal <i>et al.</i>, 2018)	India	Águas superficiais	16 Pesticida/Inseticidas (13 OC e 3OP)
			Herbicida (butaclor)
(Han & Currell 2017)	China	Águas superficiais	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP)
			Pesticidas organoclorados (POC)
			Bifenilos policlorados (PCB)
(Mo <i>et al.</i>, 2018)	China	Aves terrestres	PCB PBDE DDT
(Abbassy, 2018)	Egito	Sedimentos	PCB aldrina, dieldrina, endrina, sulfato de endossulfano, heptacloro
			DDT e seu metabolito DDD detetados em menores concentrações
(Islame <i>et al.</i>, 2018)	Bangladesh	Meio aquático, solo, ciclos de alimentação e corpo humano	DDT, HCH, HCB, PCB, heptacloro, PFAA, PFOA e PFOS

Os resíduos de pesticidas podem atingir o meio aquático através de fontes de poluição pontuais e difusas. Embora avanços significativos tenham sido feitos no controlo da poluição por fontes pontuais, o mesmo já não aconteceu em relação à poluição difusa que afeta as águas naturais por causa da sua sazonalidade, aleatoriedade e multiplicidade das suas origens.

O uso de pesticidas na agricultura contribuiu para o aumento da produtividade, mas também levou à poluição dos recursos hídricos. Embora uma parte dos pesticidas aplicados atinja os organismos alvo, o restante pode persistir nos solos por períodos mais longos ou ser transportado até atingir o meio aquático (Pinheiro *et al.*, 2018). A poluição das águas superficiais e subterrâneas pelos pesticidas é regida pelas características físico-químicas dos compostos (solubilidade em água, sua capacidade de ser retida pelos componentes do solo e sua taxa de remoção), as propriedades do meio em que são aplicadas, sua atividade abiótica e remoção biótica (Caraciolo *et al.*, 2010) e outros fatores externos, tais como padrões locais de chuva e vento ou a topologia da área (Martínez *et al.*, 2000, Arias-Estévez *et al.*, 2008).

Vários autores relataram a presença de pesticidas nos rios e águas subterrâneas de Portugal, principalmente em associação com a ampla gama de práticas agrícolas que ocorrem nas áreas circundantes (Azevedo *et al.*, 2000, Cerejeira *et al.*, 2003, Melo *et al.*, 2012, Silva *et al.*, 2012). Os primeiros estudos avaliaram os níveis de contaminação com ATZ, um herbicida amplamente utilizado em áreas de milho em Portugal (Cerejeira *et al.*, 1995). Entre 1996 e 1998, os estudos foram alargados não só a outras áreas de cultivo (vinhas, pomares e horticultura) mas também a outros tipos de pesticidas (e.g., alacloro, bentazona e diurão) (Batista & Cerejeira, 1998).

Na Tabela 2, é indicado um pequeno resumo de alguns dos estudos realizados em 4 locais de amostragem das águas de Portugal, que comprovam a presença de vários pesticidas. (e.g., inseticidas, herbicidas e fungicidas).

Tabela 2 Síntese dos estudos mais recentes relativos à existência de pesticidas em águas superficiais portuguesas

Referência bibliográfica	Local	Matriz	Pesticida
(Cerejeira <i>et al</i>, 2003)	Bacia hidrográfica do Rio Tejo	Águas superficiais	Inseticidas
			Herbicidas
(Palma <i>et al</i>, 2014)	Albufeira do Alqueva, Bacia Hidrográfica do Rio Guadiana	Águas superficiais	Herbicidas
			Inseticidas
			Fungicida
(Cruzeiro <i>et al</i>, 2016)	Estuário do Rio Mondego	Águas superficiais	Herbicidas
			Inseticidas
			Fungicidas
(Cruzeiro <i>et al</i>, 2017)	Estuário do Rio Douro	Águas superficiais	Herbicidas
			Inseticidas
			Fungicidas

Algumas sociedades científicas, governo e Organizações não governamentais (ONG) estão empenhadas em enfrentar os perigos e riscos dos POP. Por exemplo, Convenção de Estocolmo é um tratado internacional assinado em 2001 em Estocolmo, Suécia, e foi auspiciado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA). Os assuntos levantados e formulados na Convenção de Estocolmo são bastante praticados em todo o mundo. O objetivo da convenção era proteger a saúde humana e o meio ambiente de POP. Aproximadamente 179 países, incluindo Portugal, adotaram esta convenção em 2014. Esses países reconheceram as toxicidades dos POP e os seus efeitos potencialmente letais.

Neste sentido, é urgente desenvolver métodos de controlo para os POP, reduzindo sua produção e uso, e o desenvolvimento de técnicas de remoção, que incluem os processos eletroquímico (EQ) e a fotocátalise (FC), como dos mais promissores em termos de processos de oxidação avançada (POA) (Alharbi, 2018).

2.3. Processos de oxidação avançada

Os processos de oxidação avançada (POA) são as tecnologias emergentes usadas para a oxidação de uma ampla gama de poluentes orgânicos presentes na água, visando obter uma água para consumo humano segura. Estas tecnologias têm sido aplicadas no tratamento de águas com antibióticos, herbicidas, inseticidas, farmacológicos ativos (FA), produtos de higiene pessoal (PHP), e desreguladores endócrinos (DEC), matéria orgânica natural (MON) e/ou refratária em efluentes tratados. (Fast *et al.*, 2017).

A escolha do ou dos POA a serem aplicados depende dos poluentes a serem removidos da água, podendo ter ainda uma ação não negligenciável nos processos de desinfecção e no controle de odor e sabor das águas (Gerrity *et al.*, 2010), especialmente aqueles envolvendo a ozonização e a radiação UV, já estabelecidos à escala real em ETA e ETAR (visando a reutilização de efluentes tratados).

No entanto, novos estudos de POA emergentes (e.g., eletroquímicos, plasma, feixe de elétrons, ultrassônicos, baseados em micro-ondas), para tratamento de água, frequentemente relatados em trabalhos de vários pesquisadores (Miklos *et al.*, 2018). Uma das principais vantagens, em comparação com outras tecnologias convencionais, é que elas efetivamente degradam os componentes recalcitrantes sem gerar um fluxo de resíduos secundário além disso, na maioria dos casos, a formação de subprodutos potencialmente tóxicos após a aplicação de POA é limitada ou não detetada, o que lhes confere uma vantagem comparativa importante.

Na Figura 2 são apresentados os POA com diferentes graus de implementação, desde os já bem estabelecidos até aqueles testados apenas à escala laboratorial (adaptado de Miklos *et al.*, 2018).

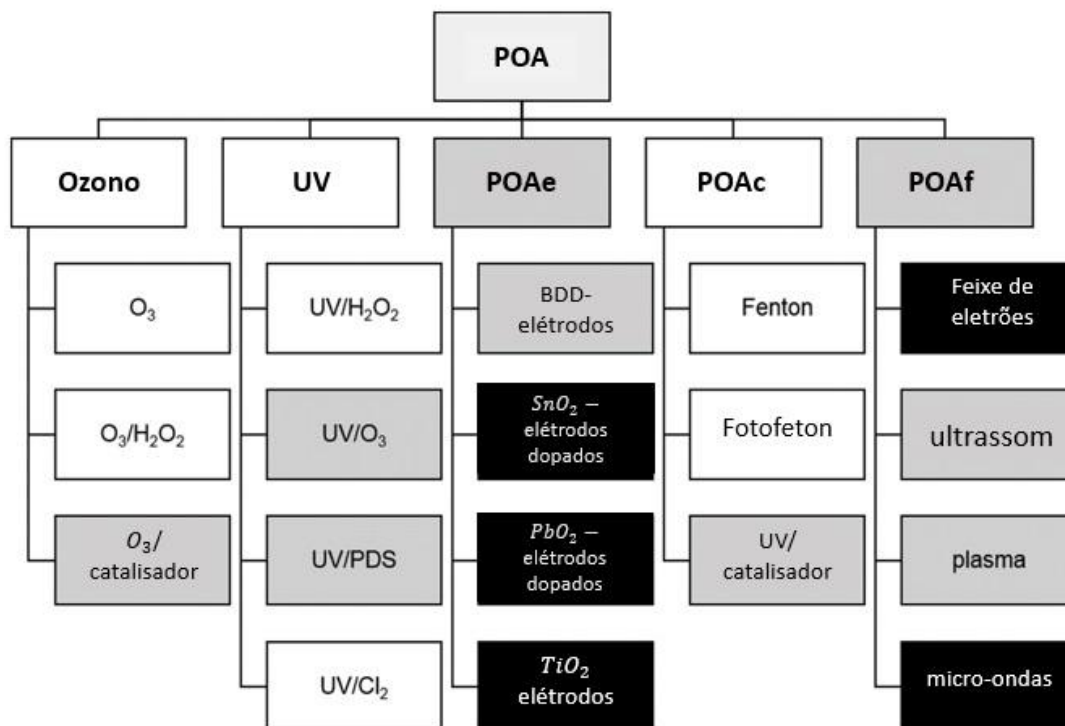


Figura 2 Classificação dos processos de oxidação avançada: estabelecidos à escala real (branco); emergentes aplicados à escala piloto e laboratorial (cinza); e aplicados à escala laboratorial (preto)

Os POP podem utilizar várias substâncias (e.g., ozono, radiação UV, peróxido de hidrogénio) e terem características distintas – eletroquímica (POAe), catalítica (POAc), física (POAf). No entanto, saliente-se que este esquema de classificação não deve ser visto como estrito, já que vários processos envolvem diferentes tecnologias e, portanto, poderiam ser atribuídos a várias dessas categorias.

Desde o início deste século, o número de POA testados aumentou substancialmente com o desenvolvimento de tecnologias sinérgicas híbridas baseadas na combinação de vários POA. Essas combinações ajudaram a superar a ocorrência de espécies refratárias e também a melhorar significativamente o desempenho de POA.

A aplicação simultânea de dois ou mais POA é uma estratégia que se tem revelado profícua para aumentar a capacidade oxidativa do processo global devido:

- (i) ao aumento da produção de espécies reativas de oxigénio (ERO) (efeito cumulativo);

- (ii) interações positivas entre processos individuais (efeito sinérgico).

No entanto, apesar desse grande avanço, ainda há espaço para mais pesquisas. É geralmente aceite que as taxas de remoção por POA podem ser adversamente afetadas por vários fatores, incluindo a complexidade da matriz aquática, o tipo e concentração do contaminante, o tipo e a concentração dos oxidantes e catalisadores e a configuração do reator. Assim, os POA ainda não podem ser considerados consolidados e existem muitos novos campos de pesquisa e desenvolvimento, entre os quais processos híbridos, FC heterogénea de semicondutores, novos oxidantes como os radicais sulfato e novas tecnologias avançadas de oxidação eletroquímica, tais como a eletrólise e a eletrocatalise (Dewil *et al.*, 2017).

2.4. Eletrocatalise

Os Processos eletroquímicos de oxidação avançada (POAe), como a eletrocatalise (EC), têm sido amplamente estudados para a remoção de POP de águas residuárias e solo (Brillas *et al.*, 2009; Panizza & Cerisola, 2009; Rodrigo *et al.*, 2014; Ganiyu *et al.*, 2015; Martínez-Huitle *et al.*, 2015). Esses processos são altamente eficientes e versáteis, exigindo quantidades menores de produtos químicos ou, às vezes, nenhum, para a produção de oxidantes, o que os torna tecnologias seguras e favoráveis ao meio ambiente (Ganyu *et al.*, 2018).

A EC é definida como um dos POA que é capaz de degradar poluentes orgânicos em dióxido de carbono (CO_2), água e iões inorgânicos por geração de poderosos agentes oxidantes (e.g., radicais hidroxilo (OH^*)) na superfície do elétrodo catalítico (An *et al.*, 2012). O OH^* é o segundo oxidante mais forte a seguir ao flúor (F), com um potencial de redução padrão de 2,8 V e pode reagir não seletivamente com moléculas orgânicas, levando à sua oxidação até atingir um alto grau de mineralização (Martínez-Huitle & Ferro, 2006; Salazar *et al.*, 2008; Oturan & Aaron, 2014; Oturan *et al.*, 2017; Martínez-Huitle & Panizza, 2018).

O custo do tratamento pode ser reduzido quando utilizados os sais residuais como eletrólitos no caso das águas residuais industriais. Recentemente, estruturas de elétrodos catalíticos mais eficientes foram projetadas para romper a limitação de difusão de massa em reatores eletroquímicos convencionais. Estes sistemas elétricos de reação catalítica apresentam alta capacidade de transferência de massa, baixa densidade de corrente de operação e elevada eficiência de remoção de poluentes quando encontrado em concentrações baixas (Yang *et*

al.,2011; Yang *et al.*,2012; Yang *et al.*, 2016). Tais características conferem aos novos reatores de EC capacidade acrescida para tratar águas residuais com certa condutividade e elevado teor de poluentes tóxicos, como os provenientes das descargas da indústria química.

2.5. Fotoeletrocatalise

Nas últimas duas décadas, os processos eletroquímicos de oxidação avançada (POAe) ganharam atenção crescente como uma técnica promissora dos POA tendo por isso sido publicados vários trabalhos de investigação neste domínio (Brillas & Martinez-Huitl, 2015; Oturan & Aaron 2014; Sirés *et al.*, 2014; Chaplin, 2014). Nesses trabalhos são referidas várias vantagens relacionadas com a alta eficiência energética, a capacidade de automação, o uso de equipamentos simples, a segurança (operam em condições suaves, isto é, à pressão e temperatura ambiente) e a versatilidade.

No âmbito do estudo e desenvolvimento de POA híbridos, visando a sinergia de processos, a combinação da eletroquímica (EQ) com a fotocatalise (FC), resultando num processo designado por fotoeletrocatalise (FEC), tem merecido uma atenção crescente, constituindo um tópico emergente que urge desenvolver como alternativa à FC. Essa combinação baseia-se no funcionamento dum fotoânodo semiconductor que é irradiado por luz com energia igual ou maior do que o seu gap e, simultaneamente, influenciado pela diferença de potencial aplicada.

O FEC oferece a oportunidade de separar as cargas dos pares de eletrões/orifícios fotogerados, aumentando fortemente a mineralização de poluentes orgânicos presentes nas águas. A rápida recombinação de pares de eletrões-fotogerados que ocorrem na fotocatalise é muito reduzida ou evitada pela aplicação de uma diferença de potencial ao fotoânodo, aumentando significativamente a eficiência do processo, prolongando a vida útil dos orifícios para a produção de OH* (Komtchou *et al.*, 2016; Daghrrir *et al.*, 2012; Garcia-Segura & Brillas, 2017). No entanto, apesar dos resultados promissores obtidos pelo uso de FEC para a remoção de vários poluentes orgânicos, este método tem sido raramente utilizado para remover a ATZ em soluções aquosas (Lu *et al.*, 2008; Malpass *et al.*, 2007), verificando-se que nesses estudos foi sempre usado o TiO₂ como material semiconductor para o fotoânodo. O processo de FEC tem sido aplicado com sucesso na redução de iões inorgânicos, inativação de microrganismos, redução de CO₂ e na produção de eletricidade e hidrogénio a partir da separação da água

(Lewerenz *et al.*, 2010; Muñoz & Lewerenz, 2010; Augugliaro *et al.*, 2015). Quando a luz solar é usada como fonte de energia, ela é conhecida como FEC solar (FECS).

Um número significativo de estudos científicos publicados sobre a FEC, revelam o crescente interesse dos investigadores no sentido de desenvolver tecnologias de tratamento de águas inovadoras e sustentáveis para a remoção dos POP. O artigo publicado por Garcia-Segura & Brillas, 2017, faz um resumo estatísticos do número de publicações já existentes sobre o FEC desde o ano 2001 até 2016, em que se verifica um aumento significativo destes até então. Destaca-se o TiO_2 como o material preferido para a função de fotoânodo, seguido por TiO_2 dopado, por ser uma técnica emergente, e em menor número o trióxido de tungsténio (WO_3), óxido de zinco (ZnO) entre outros materiais.

O desempenho de um catalisador no FEC depende principalmente dos seguintes fatores: as propriedades de absorção de luz; as taxas de redução e oxidação na superfície pelos eletrões e orifícios fotogerados e (iii) a taxa de recombinação de tais cargas. Assim, tendo em conta os fatores mencionados, para melhorar a atividade na FEC do catalisador TiO_2 , várias estratégias têm sido desenvolvidas, incluindo: a construção de nanotubos com TiO_2 (NT) ou estruturas de nanofolhas (NF); a dopagem com metais como cromo (Cr), cobre (Cu) e ferro (Fe) ou não metais como boro (B) e azoto (N); a síntese de compósitos com metais como paládio (Pd), prata (Ag) e ouro (Au), outros óxidos metálicos como dióxido de silício (SiO_2), óxido de ferro II e III (FeO e Fe_3O_4), óxido de estanho IV (SnO_2) e óxido de cobre (I) Cu_2O ; sulfureto de cádmio (CdS) e sulfureto de antimónio (Sb_2S_3); e materiais carbonáceos como folha de carbono e grafeno.

A especial atenção que tem sido dada à utilização do TiO_2 e seus materiais modificados deve-se aos seguintes aspetos:

- baixo custo;
- biocompatibilidade;
- estabilidade química numa ampla faixa de pH;
- insolubilidade na água;
- possibilidade de imobilização em suportes rígidos ou flexíveis;
- formação de radicais hidroxilo (OH^*)

A atividade fotocatalítica do TiO_2 é influenciada não apenas pelo pH da solução, mas também pelo tipo de estrutura cristalina, morfologia das partículas e/ou aglomerados produzidos durante a síntese, propriedades óticas e área superficial das nanopartículas (Ribeiro *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2008; Zaleska, 2008).

O TiO_2 cristalino pode apresentar três diferentes estruturas: anatase, rutilo e brookita. Entretanto, as formas anatase e rutilo são as mais estudadas em FC. Estas formas possuem configurações octaédricas, que podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio. As estruturas dos dois se diferenciam pelas distorções e disposições do octaedro, sendo que no rutilo cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos e na anatase com apenas 8. Essas diferenças resultam numa densidade e energia de “band gap” diferentes. Apesar das duas formas serem empregues no processo fotocatalítico, a forma anatase é a mais estudada e utilizada nas inúmeras aplicações deste semicondutor, presumivelmente devido a maior capacidade de adsorção de superfície. Estas partículas têm um espaçamento entre as bandas de 3,2 eV, correspondendo a um comprimento de onda UV de 385 nm (Fujishima *et al.*, 2008; Hurum *et al.*, 2003; Malagutti *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2009).

O TiO_2 tornou-se um catalisador de grande interesse devido também às suas propriedades eletro-óticas, o que o torna adequado para energia renovável (funciona como conversor de energia solar) e aplicações fotocatalíticas (Kim *et al.*, 2003; Truppi *et al.*, 2017; Ge *et al.*, 2016). No entanto, a energia de band gap (E_g) do TiO_2 diminui a sua eficiência fotocatalítica. A dopagem do TiO_2 é um dos métodos mais promissores usados para reduzir a energia de band gap e melhorar o seu desempenho fotocatalítico. (Yamashita *et al.*, 2001). Diminuindo a energia band gap do TiO_2 através da dopagem, uma ampla gama do espectro solar pode excitar os elétrons da banda de valência (BV) transferindo-os para a banda de condução (BC) aumentando assim a velocidade de reação e a eficácia do processo (Kumar & Devi, 2011).

Na Tabela 3 apresenta-se uma síntese de estudos recentes sobre a aplicação do processo de FEC na remoção de POP.

Tabela 3 Síntese de estudos recentes sobre a aplicação do processo de fotoeletrocatalise

Referências bibliográficas	Temáticas	Conclusões
(Fang <i>et al.</i>,2012)	Degradação fotoeletrocatalítica de pesticidas dipterex usando o fotoelétrodo TiO_2/N	Com 0,02 mol/L de NaCl, a taxa de remoção de DQO de dipterex foi de 82,6%
(Daghrir <i>et al.</i>, 2014)	Remoção de clortetraciclina (CTC) de efluente municipal poluído usando um processo FEC com radiação solar	O processo FEC com 0,6 A aplicado durante 180min. De tratamento resulta em 99,1% de remoção de CTC
(Maulidiyah <i>et al.</i>, 2017)	Processo FEC com nanotubos de $N - TiO_2/Ti$ co-dopados com Fe : Degradação do pesticida tiametoxam sob luz UV-visível	1)A ativação de TiO_2/Ti com radiação UV resulta numa taxa de remoção de $0,0436 \text{ min}^{-1}$. 2) $Fe-N-TiO_2$ com uma taxa de remoção de $0,0580 \text{ min}^{-1}$.
(Fernández-Domene <i>et al.</i>, 2018)	Eliminação de pesticida ATZ por FEC usando um fotoânodo baseado em nanofolhas de WO_3	A ATZ foi 100%removida após 180 min.
(Ayoubi <i>et al.</i>, 2018)	Preparação de nano $N - TiO_2$ / grafeno / grade de titânio reutilizável para degradação fotoeletrocatalítica de luz visível assistida por eletrossorção de um pesticida	Remoção de diazion: 80% no processo FEC assistido por eletrossorção, 28,3% por FC e 23,7% no processos de eletrossorção.

Outras alternativas existentes e que foram aplicadas e analisadas nos diferentes cenários desenvolvidos neste estudo, passam pela imobilização do TiO_2 num suporte ou por mantê-lo em suspensão na solução. Os reatores com partículas de TiO_2 suspensas são o tipo mais comum utilizado em trabalhos de investigação. A principal vantagem desses reatores é a elevada área superficial específica de partículas catalíticas em suspensão. No entanto, a separação/recuperação das nanopartículas do catalisador é dispendiosa e operacionalmente complexa, constituindo uma grande desvantagem na implementação do processo em sistemas

de tratamento de água à escala real. Deste modo, para aplicação em sistemas de abastecimento de água, são preferíveis os reatores com TiO_2 imobilizado, podendo os suportes catalíticos ser reutilizados/regenerados garantindo um desempenho eficaz para vários ciclos. A principal desvantagem dos sistemas imobilizados é a baixa relação área/volume, o que pode levar a limitações de transferência de massa e baixas taxas de reação. Essa desvantagem pode ser superada por um projeto de reator adequado, que deve tender a maximizar a iluminação do catalisador (Chen *et al.*, 2001; Dijkstra *et al.*, 2001; Vezzoli *et al.*, 2013; Manassero *et al.*, 2017).

Em todos os processos de tratamento analisados neste trabalho de investigação à escala piloto (FC, EQ e FEC), foi estudado o poder de remoção de um pesticida (mais concretamente a atrazina (ATZ)). O processo FEC foi de fácil execução, e todos os elementos que o constituem (e.g., fonte de alimentação, fonte de radiação UV, catalisador e os elétrodos) foram fundamentais para a sua execução e respetivos resultados obtidos para os diferentes cenários analisados e que serão apresentados de forma detalhada nos capítulos 3 e 4.

2.5.1. Mecanismo e fundamentos

O mecanismo de FEC utilizando TiO_2 , compreende uma série de reações de oxidação e redução que se desenvolvem quando em contacto com a solução. A técnica FEC tem recebido considerável atenção devido à sua capacidade de retardar a recombinação de pares de eletrões (e^-_{BC}/h^+_{BV}) aumentando a vida útil dos orifícios.

Na Figura 3 ilustra-se o mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor neste caso o TiO_2 . (Ramos *et al.*, 2012).

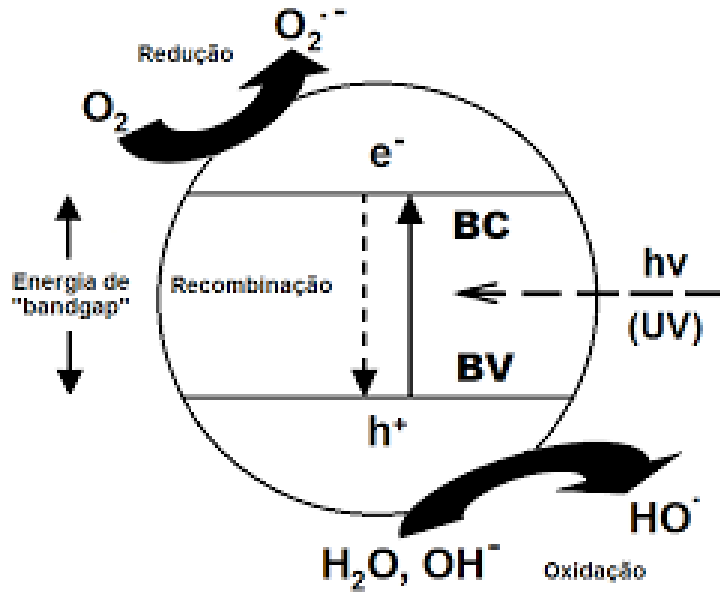
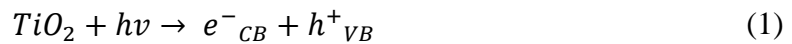


Figura 3 Mecanismo de ativação do TiO_2

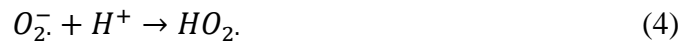
O processo básico de FEC consiste na injeção de um elétron (e^-_{BC}) da BV de um semicondutor, totalmente preenchido, até à BC, que fica completamente vazia, gerando uma carga positiva (h^+_{BV}). O *gap* está relacionado com a fonte de radiação utilizada. O semicondutor tem de ser exposto a uma radiação com maior energia que a do seu *gap* (E_{bg}), dando origem à fotoexcitação do e^-_{BC} de BV para BC. A luz então permite a geração de pares e^-_{BC}/h^+_{BV} conforme descrito pela Equação (1).



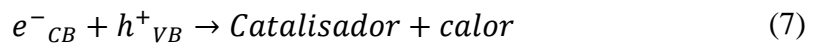
O h^+_{VB} fotogerado é uma espécie oxidante forte, enquanto o e^-_{CB} promovido é um potencial redutor. Os POP são então oxidados pelo h^+_{VB} fotogerado até sua mineralização completa. Também é proposta a reação de h^+_{VB} com água adsorvida para formar o forte oxidante $\cdot OH$ da Equação (2) que mineraliza os poluentes orgânicos, embora não haja evidências claras para a formação do radical hidroxilo livre de h^+_{VB} . O e^-_{CB} pode reagir com O_2 adsorvido para formar o anião, k superóxido (O_2^-). (Equação (3)).



Outras espécies reativas de oxigênio (ERO) menos fortes, como o peróxido de hidrogênio H_2O_2 e o radical hidroperóxido (HO_2), podem ser produzidas como descrito nas Equações (4) e (5):



No entanto, o e^-_{CB} promovido é uma espécie instável de um estado excitado e tende a retornar ao estado fundamental ou com OH adsorvido pela Equação (6) ou por recombinação com o h^+_{VB} na Equação (7).



A última reação representa a principal desvantagem do uso eficiente de fótons absorvidos no processo de FC clássico. Para melhorar a remoção de poluentes orgânicos provenientes de águas residuais, por essa técnica (TiO_2 isolado), a separação de cargas formadas a partir da Equação (1) foi realizada utilizando catalisadores nanoparticulados imobilizados num meio de suporte condutor para atuar como fotoânodo num sistema fotoeletrocatalítico levando assim ao processo de tratamento FEC (Garcia-Segura & Brillas, 2017).

2.5.2. Principais fatores intervenientes no processo

A taxa de reação e a eficiência de remoção do sistema fotoeletrocatalítico resulta da interação de um número considerável de parâmetros, que podem ser subdivididos em parâmetros intrínsecos ao material fotoeletrocatalítico e parâmetros extrínsecos, dependentes das condições ambientais da envolvente, sendo esta divisão limitada pela superfície do reator em instalações experimentais (Friedmann *et al.*, 2010).

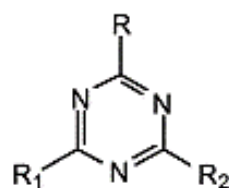
Deste modo, nos tópicos seguintes faz-se uma abordagem sintética dos efeitos dos parâmetros que mais influenciam a eficiência deste POA: concentração inicial do poluente; pH inicial da solução; tipo de eléctrodos utilizados; dosagem do eletrólito e sua influência na condutividade elétrica; e intensidade da radiação UV.

Concentração inicial do Poluente

Na FEC existe uma dependência entre a taxa de reação do catalisador com o TiO_2 e a concentração de poluente na água a tratar. Por forma a encontrar uma resposta sobre a influência que teria o valor da concentração da ATZ adicionada à solução inicial nos resultados de ensaio, um estudo de investigação publicado concluiu que à medida que a concentração inicial de ATZ aumentou na solução, a eficiência de remoção diminuiu. Além disso, os seus subprodutos aumentaram gradualmente e esses compostos intermediários podem reduzir a adsorção de ATZ na superfície do TiO_2 . Da mesma forma, a formação de espécies reativas de oxigênio (ERO: $\text{HO}\cdot$, H_2O_2 , entre outras) no reator fotoeletrocatalítico foi constante. Portanto, quando a concentração inicial de ATZ aumentou, a concentração de ERO tornou-se insuficiente para potenciar a eficiência de remoção. Consequentemente o valor de taxa de reação aparente diminuiu quando a concentração inicial de ATZ aumentou (Komtchou *et al.*, 2016).

A ATZ pode-se degradar num ou vários metabolitos, cada um com persistência e toxicidade variáveis nos diferentes ecossistemas. Os metabolitos mais comuns da ATZ são a hidroxiatrazina (HA), deetilatrazina (DEA), deisopropilazatina (DIA), didealquilatrazina (DDA) e deetil-hidroxiatrazina (DEHA). A DEA é a que motiva atualmente maior preocupação por ser considerada quase tão tóxica quanto a atrazina (Graymore *et al.*, 2001).

Na Figura 4 é representada a estrutura química de ATZ e seus metabolitos.



Compound	R	R ₁	R ₂
atrazine	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	NHCH ₂ CH ₃
deethylatrazine	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂
deisopropylatrazine	Cl	NH ₂	NHCH ₂ CH ₃
didealkylatrazine	Cl	NH ₂	NH ₂
hydroxyatrazine	OH	NHCH(CH ₃) ₂	NHCH ₂ CH ₃
deethylhydroxyatrazine	OH	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂
deisopropylhydroxyatrazine	OH	NH ₂	NHCH ₂ CH ₃

Figura 4 Estrutura química da atrazina e seus metabolitos

Embora a possível presença de metabolitos da ATZ seja uma indicação de remoção do herbicida, alguns deles ainda apresentam toxicidade, maior solubilidade em água e menor

interação com os componentes do solo do que a ATZ. Assim, estudos sobre este tipo de poluente no ambiente são de elevado interesse devido ao seu potencial para poluir as fontes de água potável (Mudhoo & Garg, 2011).

Concentração hidrogeniônica inicial da solução

De acordo com a literatura, no campo do tratamento de águas residuais, o pH é um dos parâmetros mais importantes que influenciam a remoção de poluentes. O pH afeta a capacidade de adsorção e dissociação dos compostos alvo, a distribuição de carga na superfície do catalisador e o potencial de oxidação da BV. Muitos autores usaram o ponto de carga zero (PCZ) para estudar o desempenho de oxidação fotocatalítica usando TiO_2 como catalisador. O PCZ tem um valor de pH de aproximadamente 6 (pH_{PCZ}) para o TiO_2 . Nestas condições, a carga superficial do TiO_2 é neutra e a interação eletrostática entre o poluente e o TiO_2 está ausente. Para valores de pH superiores ao PCZ do TiO_2 , a superfície torna-se carregada negativamente e uma repulsão eletrostática em relação aos compostos aniônicos predomina. No entanto, a superfície do catalisador torna-se positiva quando o pH é menor que o PCZ do TiO_2 . Para um valor de pH entre 3 e 10, a distribuição de TiOH é maior ou igual a 80%, enquanto para um valor de pH acima de 10 ou abaixo de 3, a distribuição de TiO^- e TiOH_2^+ , respetivamente, é maior ou igual a 20% (Wang *et al.*, 2009; Quan *et al.*, 2007; Chong *et al.*, 2010; Elsellami *et al.*, 2010).

No processo FEC, a taxa máxima de remoção de certos poluentes como por exemplo o pentaclorofenol é muito mais rápida numa solução ácida do que numa solução alcalina (Quan *et al.*, 2007). No entanto, o efeito do pH nas reações fotocatalíticas não pode ser generalizado dependendo do poluente em estudo presente na solução. É necessário realizar experiências em laboratoriais para determinar as condições ótimas de pH, a menos que os dados estejam disponíveis em estudos anteriores conduzidos sob condições operacionais similares (Gogate e Pandit *et al.*, 2004).

Material dos elétrodos

A grafite é um mineral de cor cinza-aço, de brilho metálico, macio, untuoso ao tato e bom condutor da corrente elétrica. Origina-se por metamorfismo de matéria carbonosa de natureza orgânica. O metamorfismo que afeta as camadas de carvão pode originar jazigos de grafite.

Também se pode apresentar em filões e como constituinte de rochas ígneas. Os jazigos mais importantes encontram-se na Coreia, Federação Russa, Áustria, México, Madagáscar, China e Estados Unidos da América.

A grafite possui uma composição química igual à do diamante, isto é, carbono puro. No entanto, estas duas substâncias não são iguais e a diferença reside na disposição dos seus átomos.

Na Tabela 4, demonstram-se algumas propriedades e características da grafite.

Tabela 4 Propriedades e características da grafite

Grafite	
Cor	Cinza-escuro
Dureza	Baixa
Densidade	2,26
Ponto de Fusão (°C)	3550
Ponto de ebulição (°C)	4200
Estabilidade	Mais estável
Ângulo das ligações	120°
Condução de corrente elétrica	Sim

Fonte: site – Mundo Educação

Na Figura 5 ilustra-se a estrutura da grafite em que cada átomo vai ligar-se a três outros átomos de carbono, no mesmo plano, conduzindo à formação de anéis hexagonais (Fogaça *et al.*, 2012).

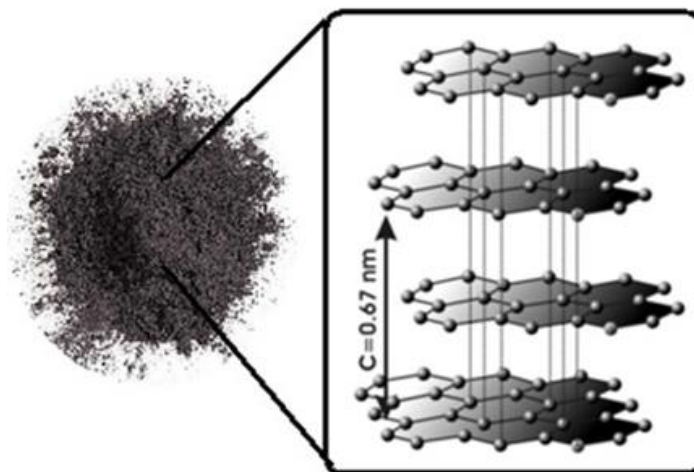
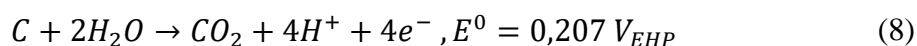


Figura 5 Estrutura da grafite

Os materiais carbonáceos têm sido extensivamente estudados como eletrocatalisadores e suportes catalíticos devido à sua boa condutividade, alta estabilidade química e excelente atividade eletrocatalítica para uma variedade de reações redox (Zhang *et al.*, 2016). Esses materiais usados em elétrodos têm encontrado aplicações em POAe que fazem uso de reações eletroquímicas para promover a remoção de poluentes (Sirés *et al.*, 2014; Moreira *et al.*, 2017), conforme se pretende neste estudo.

Apesar do promissor desempenho eletroquímico dos materiais carbonáceos eles tendem a sofrer corrosão do carbono que reduz sua vida útil. A corrosão tem origem na instabilidade termodinâmica do carbono sob condição oxidativa. O potencial padrão para a oxidação de carbono é de apenas 0,207 V (Equação (8)), o que significa que a corrosão do carbono eletroquímico é termodinamicamente favorável acima desse potencial (Oh *et al.*, 2009).



Além disso, o O_2 e as ERO são outras possíveis causas da corrosão do carbono. Esses oxidantes presentes no ambiente eletroquímico aquoso dão origem a uma variedade de reações na superfície do carbono (Brillas & Oturan, 2009). Enquanto a conversão de carbono em espécies oxigenadas de superfície é geralmente considerada reversível, a mineralização de carbono em CO_2 é irreversível (Wickman *et al.*, 2010). No último caso, destrói seriamente a integridade do carbono e acaba por provocar o colapso estrutural do elétrodo de carbono. A corrosão do suporte

de carbono foi identificada como uma importante razão responsável pela diminuição do desempenho de um processo de tratamento.

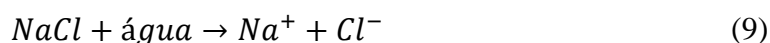
Dosagem do eletrólito

Geralmente, as águas residuais apresentam condutividade suficiente para realizar efetivamente a remoção FEC dos seus poluentes orgânicos, uma vez que essas matrizes de água já contêm eletrólitos na forma sulfato, cloreto e carbonato. Nos ensaios de FEC à escala laboratorial é habitual usar águas residuais sintéticas preparadas com água pura e adição de eletrólitos, os quais devem ser removidos da solução final antes da sua descarga no meio recetor (Segura & Brillas, 2017).

Uma solução iónica ou eletrolítica é um tipo de solução que conduz eletricidade, devido à presença de iões (átomos ou grupos de átomos de elementos químicos com carga elétrica) fecham o circuito elétrico conduzindo a corrente.

A solução iónica ou eletrolítica pode ser obtida de duas formas:

1. Ionização: é a formação de iões em virtude do rompimento de ligações covalentes. Por exemplo, se diluirmos ácido clorídrico (HCl), que é um composto formado por moléculas, em água, ocorrerá a quebra dessas moléculas pela água, originando iões.
2. Dissociação iónica: por exemplo, temos a dissolução do sal de cozinha (cloreto de sódio (NaCl)), que é um composto iónico, isto é, que já era formado por iões. A água apenas separou os iões já existentes no aglomerado iónico conforme indica a Equação (9):



O tipo de eletrólito e sua concentração afetam o processo FEC (Wang et al., 2009). O NaCl e Na₂SO₄ são os dois eletrólitos mais utilizados. Por exemplo, a remoção do pentaclorofenol, da família dos pesticidas, foi melhorada quando de Na₂SO₄ foram adicionados à solução. A taxa de remoção deste poluente foi acelerada pelo aumento da concentração do eletrólito utilizado (Quan et al., 2007). Assim, durante o processo FEC, a adição de um eletrólito melhora a eficiência do tratamento, pois aumenta a condutividade da solução e facilita a passagem da

corrente elétrica em solução, o que, por sua vez, impede a rápida recombinação entre elétrons gerados (Daghrir et al., 2012).

Efeito da intensidade de radiação UV

As taxas de remoção fotocatalíticas dependem fortemente da intensidade da luz aplicada na superfície do catalisador. Segundo Wang *et al.*, (2010), a intensidade da luz influencia na extensão dos pares de elétrons/orifício gerados conseqüentemente no progresso da reação fotocatalítica. Aumentando a intensidade da luz incidente, a probabilidade de excitação do catalisador e a re-excitação de elétrons recombinados podem ser aumentadas (Wang *et al.*, 2009). Além disso, com o aumento da intensidade da luz UV, a decomposição de compostos orgânicos (especialmente sob radiação UV_C) aumenta devido à crescente concentração de ERO e radicais hidróxilo formados na superfície do TiO₂ (Wang *et al.*, 2009 e Chen *et al.*, 2010). A concentração constante de OH· na superfície do TiO₂ é descrita por Chen et al. (2010) e Cho *et al.* (2004) como se segue na Equação (10):

$$[OH^*]_s = \sqrt{\frac{(1 - \alpha)I_a\phi}{k_D}} \quad (10)$$

Onde,

I_a é o número de quantidade de luz absorvida por segundo;

ϕ o rendimento quântico;

k_D a constante de velocidade limitada por difusão

α o parâmetro dependendo do pH.

Alguns autores estudaram a relação entre intensidade de luz e oxidação fotoeletrocatalítica usada para remoção do poluente e provou-se que a variação da taxa de reação é proporcional à intensidade da luz (Li et al., 2002). No tratamento de água, Chong et al., (2010) indicaram que uma intensidade de luz relativamente elevada é necessária para atingir um aumento da taxa de reação fotocatalítica.

A expressão cinética de pseudo-primeira ordem, segundo o modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood (LH) (Liu *et al.*, 2014), é frequentemente apropriada para descrever a cinética de remoção fotocatalítica do poluente e é descrita pela Equação (11):

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k \times K \times C_0}{1 + K + C_0} \quad (11)$$

Onde,

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

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

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

K – Coeficiente de adsorção do poluente ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

A taxa inicial de é dada pela Equação 12, resultante da Equação 11 na presença duma quantidade reduzida de poluente.

$$r_0 = Kap \times C_0 \quad (12)$$

Alguns autores (Yang & Liu (2007); Hermann (2005)) concluíram que, sob baixas intensidades de luz ($< 250 \text{ W/m}^2$), a taxa de reação é proporcional à intensidade da luz, enquanto sob moderadas intensidades de luz ($> 250 \text{ W/m}^2$) a taxa de reação é proporcional à raiz quadrada da intensidade da luz. Já sob altas intensidades de luz, a taxa de reação parece ser independente da intensidade da luz. (Malato *et al.*, 2002).

Pareek *et al.* (2008) concluíram que a eficiência de remoção dos poluentes está fortemente associada à distribuição da intensidade da luz dentro do reator. Segundo os mesmos autores, é muito difícil manter uma distribuição uniforme da intensidade de luz dentro do reator. Por esta razão, é muito importante determinar as intensidades da luz apropriadas para minimizar o consumo de energia e aumentar a taxa de remoção de poluentes.

A progressiva diminuição de fontes de água passíveis de servirem para abastecimento público, o aumento da restrição das normas de qualidade da água para consumo humano e os potenciais impactos das alterações climáticas nas disponibilidades de água potável, torna ainda mais pertinente a necessidade de desenvolvimento de técnicas alternativas de remoção da ATZ,

ambientalmente sustentáveis e de baixo custo, nomeadamente para instalação ou adaptação dos sistemas de tratamento de água, novos ou já existentes. A solução para os constrangimentos financeiros e operacionais que habitualmente surgem nas entidades gestoras desses sistemas de abastecimento de água pode passar pela adoção de metodologias de remoção do poluente baseadas na aplicação de POA emergentes, visando uma redução significativa dos custos de exploração e de um aproveitamento racional de energias renováveis.

CAPÍTULO 3

Metodologia de Investigação

3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

Neste capítulo será descrita a metodologia usada na realização deste trabalho de investigação, para os diferentes processos de oxidação avançada (POA), a eletroquímica (EQ), fotocátalise (FC) e fotoeletrocátalise (FEC). Os trabalhos experimentais foram desenvolvidos com o auxílio dos equipamentos laboratoriais, os reagentes e outros materiais utilizados. Inicialmente foi definido um conjunto de ensaios preliminares, e que serviram de referência para ir ao encontro do melhor processo de tratamento a desenvolver com base nos parâmetros inicialmente estabelecidos, os ensaios fotoeletrocatalíticos. Relembrando que os principais objetivos do estudo destes POA residem na remoção do pesticida atrazina (ATZ), na eficiência do processo e respetiva cinética de remoção.

3.1. Descrição das instalações experimentais

Neste estudo foi instalado para todos os ensaios, um sistema de tratamento aberto composto por uma tina circular de vidro borossilicato, com 14 cm de diâmetro e 7,5 cm de altura, na qual foi adicionada a solução preparada com o pesticida a remover. A agitação da solução foi realizada com o auxílio de uma placa de agitação e um agitador magnético.

O sistema EQ para além do que foi descrito, é também constituído por dois eléctrodos de grafite, colocados em paralelo com uma distância de 12 cm entre eles e fixados verticalmente desde a base da tina com uma área de 7,5 cm² cada, submersa na solução. O ânodo e o cátodo foram ligados, respetivamente às saídas positiva e negativa de uma fonte de alimentação.

Quando se trata de instalar o processo FEC, tem-se o funcionamento de dois processos em paralelo, o FC e EQ, tudo no mesmo sistema de tratamento. Assim, para além do que foi referido no processo EQ, é introduzido um catalisador em contacto com a solução e aplicada uma fonte de radiação UV.

Neste estudo tanto em FEC como em FC utilizou-se o dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador, imobilizado num meio poroso granular ou simplesmente suspenso na solução.

Quanto à radiação UV, as experiências laboratoriais foram realizadas recorrendo a duas fontes distintas: fonte de luz natural ou uma fonte de luz artificial.

Na Figura 6 ilustra-se uma das experiências de FEC com uma fonte de luz artificial. O sistema é montado e colocado dentro de uma caixa de proteção fechada, com uma lâmpada UV incorporada de 15 W, de forma a que não houvesse qualquer interferência do exterior que pudesse alterar as condições inicialmente estabelecidas. A proteção também impede que o olhar humano entre em contacto com a luz incidente, por ser considerado prejudicial.

Na Figura 7 ilustra-se a experiência para o mesmo processo, mas envolvendo a utilização de radiação solar, pelo que a instalação do sistema experimental foi realizada no exterior.

Em ambos os processos indicados, foi adicionado o catalisador TiO_2 imobilizado no meio de suporte granular.



Figura 6 Fotoeletrocatalise com lâmpada UV



Figura 7 Fotoeletrocatalise com radiação solar

Ao contrário do que acontece com a retirada das amostras no caso da experiência à luz solar, sendo de fácil acesso, para a experiência na caixa de proteção utilizou-se um filtro que permitiu retirar a amostra do reator sem que fosse necessário abri-lo.

3.2. Caracterização do sistema fotoeletrocatalítico

O processo FEC é composto por vários parâmetros operacionais selecionados com o objetivo de atingir um sistema de tratamento viável e que a remoção total do pesticida seja alcançada. A combinação dos parâmetros operacionais com as operações físicas e os processos químicos do sistema fotoeletrocatalítico, devem convergir de forma a melhorar o desempenho do processo. Dentro destes parâmetros destacam-se o catalisador TiO_2 e o material quartzo como meio de suporte e os elétrodos de grafite.

3.2.1. Imobilização do catalisador TiO_2

Neste estudo, algumas das experiências testadas envolveram a utilização do catalisador simplesmente suspenso na solução aquosa. No entanto, a aplicação deste composto químico em pó em contacto com a solução a tratar, apresenta como principal limitação, a necessidade de no final do processo de tratamento proceder-se à sua separação da água “limpa”.

Para superar essa desvantagem, os catalisadores imobilizados são geralmente mais aplicados em processos de tratamento de água, tendo esta afirmação por base diversos estudos já realizados e testados, demonstrando a sua viabilidade neste ramo de investigação. Deste modo, tendo em conta o material disponível em laboratório e as suas características como material de suporte às nanopartículas de TiO_2 , o mineral quartzo foi selecionado, servindo de apoio a esta fase do projeto (Hanaor & Sorrel, 2014; Eddy *et al.*, 2015; Vaiano *et al.*, 2016).

O quartzo é um mineral de composição química SiO_2 (sílica), na proporção de 46,7% de Si e 53,3% de O. É um composto químico quase puro, contudo, análises espectrográficas têm revelado que até os cristais quase perfeitos contêm impurezas de lítio, sódio, potássio, alumínio, manganês e titânio, podendo observar-se, com técnicas muito específicas, que as propriedades físicas variam com a presença destas impurezas. O quartzo apresenta uma grande variedade de cores, entre elas o quartzo róseo cristalino, geralmente sem a forma de cristal euédrico, de cor avermelhada ou rosa. A impureza responsável pela cor aparece quantidades pouco significativas, o titânio. É também classificado na escala de Mohs quanto à sua dureza, ocupando o sétimo lugar, com fratura concoidal e brilho vítreo.

Após tomada de decisão dos compostos a utilizar (SiO_2 e TiO_2), procedeu-se à realização das etapas necessárias à imobilização do TiO_2 . Estudo desenvolvido pela minha colega de curso,

Ana Guerra, na sua dissertação desenvolvida no ano 2014, em que abordava o tema de remoção fotocatalítica de micropoluentes em meios porosos, passou também pelo processo de imobilização do TiO_2 no quartzo. Como nem todo o material de quartzo preparado pela Ana foi utilizado, e se encontrava em stock no laboratório de química, decidiu-se aproveitá-lo para este estudo. A ATZ foi testada no processo de FC desenvolvido pela Ana Guerra, mas os resultados da sua remoção não foram satisfatórios. Deste modo usando o mesmo procedimento no que toca ao catalisador utilizado e sua forma de aplicação, torna-se interessante testar este mesmo poluente com outro ou outros POA.

O mineral utilizado já se encontrava na granulometria pretendida, em grãos de quartzo, mas inicialmente foi recolhido em lotes numa pedreira em Ponte da Barca, Viana do Castelo, e submetido a um processo de fragmentação (manual com uma marreta e mecânica com triturador de mandíbulas) a fim de transformá-lo em pequenos grãos, conferindo-lhe uma granulometria [4,75; 2,36[mm, o mais homogéneo possível. Seguiu-se uma remoção manual de impurezas e a análise de difração raio X (DRX) com o objetivo de obter um conhecimento mais detalhado dos constituintes do quartzo utilizado por forma a sustentar a explicação de eventuais influências da sua presença no processo de tratamento. (Guerra, 2014)

Como o quartzo aplicado como um meio de suporte poroso, já se encontrava disponível e pronto para ser utilizado, procedeu-se à fase seguinte, a imobilização do TiO_2 tendo como base a metodologia usada por Dias (2014) e descrita por Jeong *et al.* (2004).

Na Tabela 5 apresentam-se as etapas realizadas em laboratórios para imobilizar o TiO_2 no meio de suporte.

Tabela 5 Descrição da metodologia usada na bibliografia e adotada no presente trabalho

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

3.2.2. Caracterização dos elétrodos de grafite

A grafite é um bom condutor da corrente elétrica, pois cada átomo de carbono partilha três dos quatro eletrões da camada externa, cedendo o quarto a uma banda de condução comum, como nos metais. Assim, a grafite é utilizada como elétrodo entre outros materiais elétricos

Uma das desvantagens da utilização deste material consiste na sua esfoliação, pelo facto de apenas existirem ligações fortes entre os átomos do mesmo plano, enquanto as camadas adjacentes se mantêm unidas por ligações fracas, separando-se facilmente. Este facto, foi verificado no final de cada ensaio realizado. Após ensaio dos processos EQ ou FEC e obtenção




da solução final, é necessário fazer-se uma limpeza, através da utilização de um meio filtrante de forma a reter as partículas de grafite que se encontravam em suspensão. Por fim, os elétrodos de grafite são retirados da tina e colocados a secar, estando prontos para serem utilizados na experiência seguinte. Quanto à possível corrosão existente nos elétrodos de grafite após a realização de vários ensaios, esta não foi verificada, pelo que não será considerado o esse efeito no desempenho dos processos de tratamento.

3.3. Equipamento laboratorial utilizado

Para a execução dos ensaios/tarefas foi essencial recorrer ao auxílio de inúmeros equipamentos.

Na Tabela 6 apresentam-se os equipamentos utilizados no processo experimental de imobilização do TiO_2 no quartzo e respetiva descrição sucinta de cada um deles.

Tabela 6 Listagem dos equipamentos utilizados na imobilização do TiO_2 quartzo

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

Na Tabela 7 apresentam-se os equipamentos utilizados e respetivas descrições.

Tabela 7 Equipamentos utilizados na realização e controlo dos ensaios de remoção

Equipamentos/Observações			
			
<p>Fonte de alimentação LS30-10</p> <p>Tensão e corrente máxima de 30Volts e 2 Amperes respetivamente</p>	<p>Balança de precisão</p> <p>Tem uma capacidade de 300g e uma leitura mínima de 0,1g</p>	<p>Agitador magnético</p> <p>Faixa de velocidade de 0 - 1500 rpm. Quantidade máxima de agitação: 20 L</p>	<p>Aparelho de radiação UV</p> <p>Lâmpada UV incorporada com uma potência de 15 W</p>
			
<p>Espectrofotómetro UV – visível Shimadzu UV - 1800</p> <p>Leitura de amostras com um $V \approx 4$ mL para a identificação da absorvância</p>	<p>Medidor de pH Crison – microPH 2000</p> <p>Capacidade de medição para temperaturas entre os 20 e os 135 °C</p>	<p>Condutivímetro Crison – 525 A</p> <p>Medidor de condutividade 110V</p>	<p>Radiómetro OHM-HD 9021</p> <p>Radiómetro composto por uma célula de identificação da luz ($W m^{-2}$).</p>

Todos os equipamentos necessários foram utilizados com o auxílio das instruções descritas passo a passo, existentes em laboratório, incluindo a calibração dos mesmos, por forma a obter dados e resultados o mais precisos possível.

3.4. Caracterização do Poluente a remover

No presente trabalho a razão que levou à escolha do pesticida atrazina (ATZ) como poluente orgânico persistente (POP) a utilizar na avaliação dos processos de remoção testados deve-se ao facto de ser um dos parâmetros de qualidade incluído nos programas de controlo da água para consumo humano, ser de utilização comum nas práticas agrícolas e surgir frequentemente, como substância refratária aos sistemas convencionais de tratamento nos meios recetores. A ATZ foi adquirida na empresa Sigma-Aldrich, contém um grau de pureza de 95%, cor branca e forma cristalina.

O pesticida ATZ, nome comum 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, é um herbicida da família das s-triazinas na qual se incluem compostos que apresentam na sua estrutura química um anel hexamétrico, simétrico, constituído por três átomos de carbono e três átomos de azoto (N) em posições alternadas. Trata-se de um herbicida seletivo utilizado no controlo de plantas daninhas de diversas culturas agrícolas, como milho, sorgo e cana-de-açúcar (Aquino, 2008) É de salientar que a solubilidade em água da ATZ é quase nula, sendo necessário a adição de etanol.

Na Tabela 8 destacam-se algumas das propriedades deste composto químico.

Tabela 8 Propriedades físico-químicas da atrazina (ATZ)

Propriedades	Valores
Solubilidade em água (S_w) a 25°C	33 mg L ⁻¹
Densidade	1,19
Peso molecular	215 g mol ⁻¹
Pressão de Vapor	3×10^7 mmHg
Ponto de fusão	176 °C
LogK_{ow} a 25°C	2,68
pKa a 21°C	1,7
Constante da Lei de Henry	$2,48 \times 10^{-9}$ atm m ³ mol ⁻¹

Fonte: Rodrigues & Almeida (1995)

Neste estudo, caso ocorra o aparecimento de metabolitos da ATZ estes não serão avaliados quanto ao seu grau de toxicidade.

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

Assim, através da determinação de curvas de calibração de ATZ, pode obter-se a relação entre a absorvância medida e a respetiva concentração presente na amostra, uma vez que concentrações diferentes correspondem a absorvâncias diferentes, segundo a lei de Lambert – Beer. Neste estudo para o traçado da curva de calibração foram realizadas leituras da área correspondente ao comprimento de onda de maior pico de ATZ.

Neste estudo foram preparadas cinco concentrações de ATZ. A solução-mãe de ATZ, sendo um composto difícil de dissolver em água, misturou-se primeiro 10 mg de ATZ em etanol e posteriormente adicionou-se a água destilada até perfazer uma solução de 10 mg/L.

Na Tabela 9 demonstra-se as restantes concentrações que correspondem às soluções obtidas através da diluição da solução-mãe para um volume específico (V_i). A concentração correspondente ao V_i a retirar da solução-mãe pode ser determinada através da Equação (13):

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

Em que:

C_i - Concentração da solução mãe;

V_i - Volume específico a retirar da solução mãe;

C_f - Concentração da diluição;

V_f - Volume total da diluição.

Tabela 9 Concentrações de atrazina usadas na definição das curvas de calibração

Atrazina - ATZ		
Concentração (mg/L)	Absorvância	Área
0,1	0,02	0,342
0,5	0,09	1,45
1	0,19	3,00
2,5	0,50	7,30
5	0,98	14,95
10	1,951	30,34

3.5. Definição dos ensaios laboratoriais a realizar

Neste trabalho de investigação, os ensaios realizados foram divididos em dois grupos distintos, uma vez que, novas metas foram surgindo consoante os resultados obtidos. O primeiro conjunto de ensaios laboratoriais, denominado por ensaios preliminares, visou efetuar uma comparação na remoção de ATZ usando diferentes POA: eletroquímica (EQ), fotocatalise (FC) e fotoeletrocatalise (FEC). Após toda a informação obtida nos ensaios preliminares, foram desenvolvidos mais alguns de FEC, de forma a avaliar a eficiência do processo e respetiva cinética de remoção da ATZ. Tanto nos ensaios preliminares como nos ensaios de FEC, avaliaram-se também os efeitos das condições relativas ao modo de aplicação do catalisador (imobilizado e suspenso) e à fonte radiação UV utilizada (luz solar, lâmpada UV). A radiação solar tem variações horárias e diárias pelo que houve a preocupação de registar os valores da energia incidente durante cada ensaio.

Todos os ensaios foram realizados utilizando uma água sintética para que houvesse apenas influência dos parâmetros em análise, evitando efeitos “cruzados” da potencial interferência de outros constituintes presentes nas águas naturais. A solução foi preparada da seguinte forma:

1. Começou-se por uma solução base de 5 mg de ATZ + Etanol até perfazer 25mL, de forma a diluir o ATZ;
2. Destes 25 ml, retirou-se 4,125 mL, e adicionou-se água destilada até perfazer 300 ml de solução inicial para cada ensaio;
3. Aos 300 ml adicionou-se 16,7 mg/L de cloreto de sódio (NaCl) e colocou-se a agitar durante alguns minutos;

No caso de se tratar de um ensaio com o TiO_2 em suspensão, é adicionado à solução uma quantidade deste composto químico de 0,065 g, mas quando se trata do TiO_2 imobilizado, são colocadas 247g de quartzo em contacto com a solução.

Antes de iniciar o ensaio é analisada a primeira amostra retirada da solução de forma a saber qual a concentração presente de ATZ nos 300 mL. Por razões de exatidão e precisão do equipamento de pesagem (balança), nem sempre foi possível obter a mesma concentração de ATZ inicial para todos os ensaios. De qualquer forma, como as diferenças foram pouco significativas, esta condição inicial não foi considerada relevante nos resultados. Durante o ensaio é estabelecida uma velocidade constante (rpm) do agitador magnético e quando utilizada, a diferença de potencial foi de 10 Volts durante todo o ensaio.

3.5.1. Cenários de análise para avaliação de remoção da atrazina

Os ensaios desenvolvidos com radiação solar, foram realizados no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil. Os ensaios sujeitos a radiação por lâmpada UV foram realizados no Laboratório de Química do Departamento de Engenharia Têxtil. Ambos os laboratórios estão situados no campus de Azurém da Universidade do Minho.

Na Tabela 10 são caracterizados os ensaios preliminares, indicando em cada um deles qual o processo ou processos combinados que executa, de que forma é adicionado o catalisador TiO_2 e a fonte de luz selecionada quando utilizada.

Tabela 10 Seleção do(s) processo(s) de oxidação e parâmetros adicionais

Ensaio	Eletroquímica	Fotocatálise	Fotocatálise (Radiação UV)		Eletroquímica Diferença de potencial	Catalisador TiO_2	
			Solar	Lâmpada		Imobilizado	Suspensão
E1	*				*		
E2		*	*			*	
E3		*		*			*
E4	*	*		*	*		*
E5	*	*		*	*	*	
E6	*	*	*		*	*	

Assim, foram avaliados os processos EQ (ensaio E1) e FC (ensaio E2) e o efeito combinado entre ambos, FEC (ensaios E3 E4 E5 e E6). O nome de cada um refere-se ao ensaio (E) com o número de 1 a 6 devido às diferentes condições de ensaio aplicadas.

O processo EQ foi o mais simples e fácil de executar. É colocado na tina de vidro sobre o agitador mecânico e no seu interior adicionou-se a solução. Para além da solução a tratar, colocaram-se os elétrodos de grafite que servem de fio condutor da diferença de potencial aplicada ao processo e que permite a geração de reações de oxidação-redução.

O sistema do processo de FC foi montado no exterior, sujeito a radiação solar e foi ensaiado nos períodos horários de maior intensidade luminosa, procedendo-se sempre ao registo do valor inicial e final da iluminância incidente na tina em contacto com a solução e o catalisador TiO_2 . A preparação do sistema foi realizada com a adição da concentração inicial de ATZ e o TiO_2 aplicado ao sistema de duas formas distintas. Nos casos em que é imobilizado no quartzo e colocado na tina de vidro juntamente com a solução (ensaios E2, E5 e E6), foi colocada um acessório alternativo entre o fundo da tina (onde se encontra a barra magnética) e o quartzo, por forma a criar uma barreira entre eles e permitir a circulação da água com o auxílio do agitador magnético. Trata-se de um simples coador de cozinha composto por um material plástico e uma fibra de metal que permite a passagem da solução, mas bloqueia a passagem do quartzo para a base da tina de vidro.

Na Figura 8 ilustra-se o material utilizado para criar a barreira referida e permitir estabelecer as condições desejadas de circulação da solução.

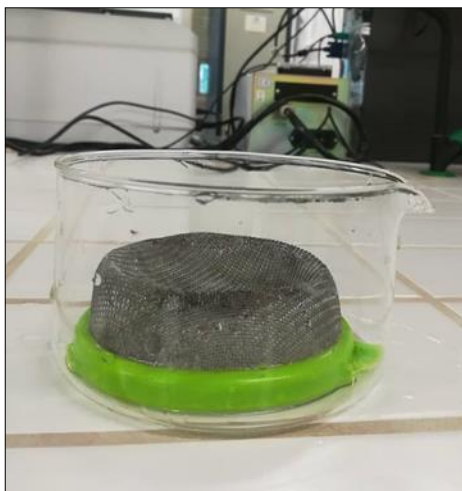


Figura 6 Tina de vidro e acessório de separação

Se utilizar uma fonte de radiação UV (solar ou lâmpada), com os elétrodos ligados à fonte de alimentação e o catalisador TiO_2 (imobilizado ou suspenso), permite desenvolver um processo sinérgico, a FEC, para remoção do pesticida em estudo.

3.5.2. Cenários de análise para avaliação da fotoeletrocatalise

A aplicação do processo de tratamento fotoeletrocatalítico teve como principal objetivo analisar e avaliar a eficiência e cinética de remoção da ATZ, para os diferentes cenários realizados segundo os parâmetros abióticos utilizados como o pH da solução inicial com uma dada concentração de cloreto de sódio (NaCl) e a diferença de potencial aplicada permitindo a passagem de corrente elétrica que entra em contacto com a solução através da ligação estabelecida aos elétrodos de grafite, proporcionando a geração de reações de oxidação redução.

Na Tabela 11 são indicados os valores dos parâmetros operacionais inicialmente estabelecidos para cada um dos ensaios de FEC ensaiados com a utilização do TiO_2 imobilizado no quartzo e a radiação solar.

Tabela 11 Caracterização dos parâmetros operacionais variáveis

Ensaio	Cloreto de Sódio (NaCl) (mg/L)	pH	Diferença de potencial (Volts)
E7	16,7	4,8	10
E8	8,3	4,5	10
E9	16,7	7,1	10
E10	8,3	7,0	10
E11	16,7	7,5	5

Os ensaios estão identificados de E7 até E11, pelas diferentes condições inicialmente estabelecidas, o que permite comparar os resultados obtidos em cada um deles.

Ao longo dos ensaios indicados, também foi registado um novo parâmetro que não tinha sido considerado nos resultados dos ensaios preliminares, a intensidade de radiação solar incidente no sistema, medida no radiómetro (valor inicial e final). Como no ensaio E6 esta medição não tinha sido registada, foi necessário repeti-lo para as mesmas condições, passando a chamar-se ensaio E7.

CAPÍTULO 4

Apresentação e Análise de Resultados

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados dos ensaios experimentais dos processos de oxidação avançada (POA), eletroquímico (EQ), fotocatalise (FC) e os dois combinados, a fotoeletrocatalise (FEC) para a remoção da atrazina (ATZ). A apresentação dos resultados obtidos segue a ordem que foi descrita no tópico 3.5. do capítulo 3 deste estudo, indicando os ensaios realizados e respectivos cenários desenvolvidos.

4.1. Espectro de absorção e curva de calibração

No sentido de obter um método (indireto) de determinação da concentração do poluente ATZ foi medida através da absorção deste constituinte por espectrofotometria UV-visível.

Na Figura 9 apresenta-se o espectro UV-visível obtido de uma solução padrão de ATZ.

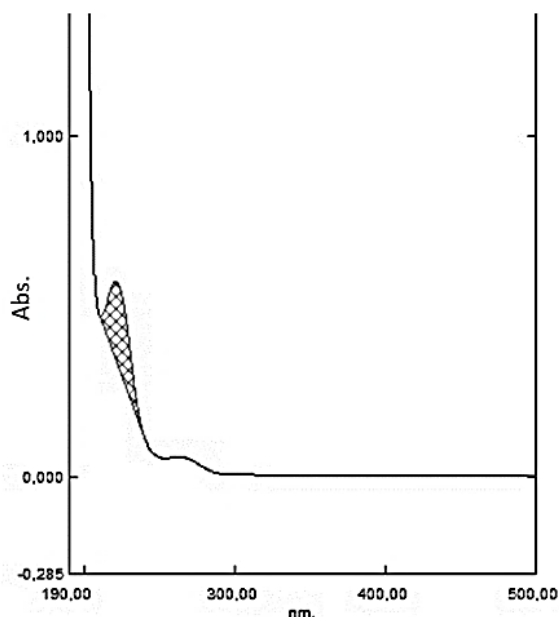


Figura 7 Espectro de absorção de ATZ

O espectro de ATZ apresenta um pico máximo de absorvância para um comprimento de onda de 220 nm e um pico menos intenso centrado em 277 nm. Neste estudo, para avaliar a sua concentração ao longo de cada ensaio, a curva de calibração foi definida em função do

comprimento de onda de 220 nm e da área medida nesse intervalo, tal como se encontra representada a sombreado na Figura 9.

Na Figura 10 apresenta-se a curva de calibração que será utilizada para analisar a relação entre a concentração de ATZ e o valor da área medida de cada amostra.

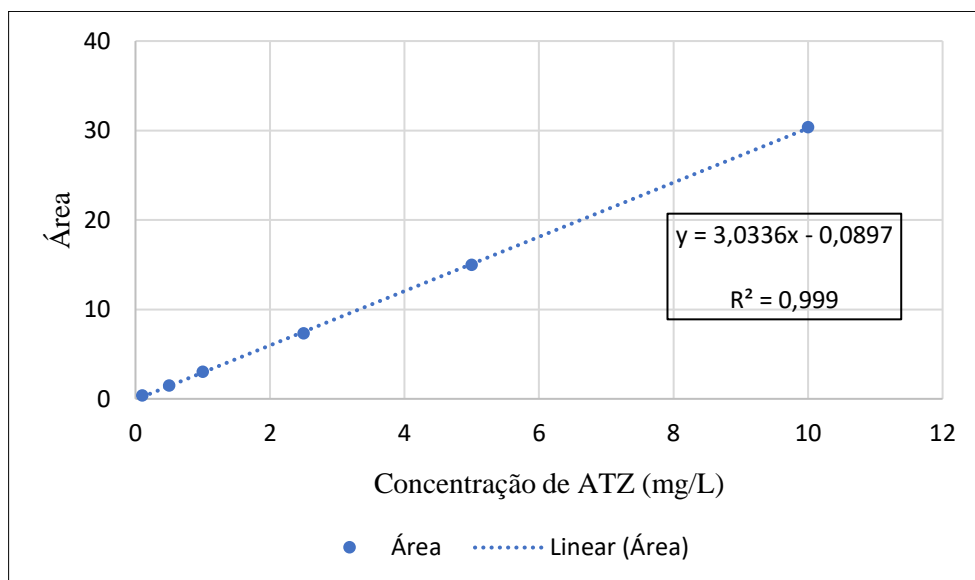


Figura 8 Curva de calibração da ATZ

A Equação 14 é utilizada para o cálculo da concentração de ATZ em todos os ensaios realizados neste estudo.

$$C_{(ATZ)_x} = 3,0336 \text{ Área}_x - 0,0897 \quad (14)$$

Em que,

$C_{(ATZ)_x}$ – concentração de ATZ na amostra (x) (mg/L);

Área_x – área do pico para a amostra (x).

A solução ensaiada é analisada a cada intervalo de tempo definido ao longo do ensaio. São retiradas várias amostras da solução para serem analisadas quanto à concentração de poluente existente. Cada amostra retirada e analisada volta de imediato para o sistema de tratamento de forma a não alterar as condições iniciais da solução e evitar a alteração dos resultados obtidos da quantidade de ATZ nos 300 mL de solução. A amostra ao ser retirada passa então pelo

espectrofotómetro onde é medido o valor da área naquele instante e com a curva de calibração obtém-se o valor da concentração de ATZ.

4.2. Ensaios de remoção da ATZ

Numa análise inicial referente aos ensaios preliminares (E1-E6), procedeu-se à avaliação e comparação da remoção da ATZ obtida em cada um dos ensaios. Os três primeiros sistemas de tratamento correspondem aos POA de EQ e FC ensaiados de forma isolada.

As Figuras 11 e 12 representam os resultados obtidos na remoção de ATZ dos ensaios E1, E2 e E3.

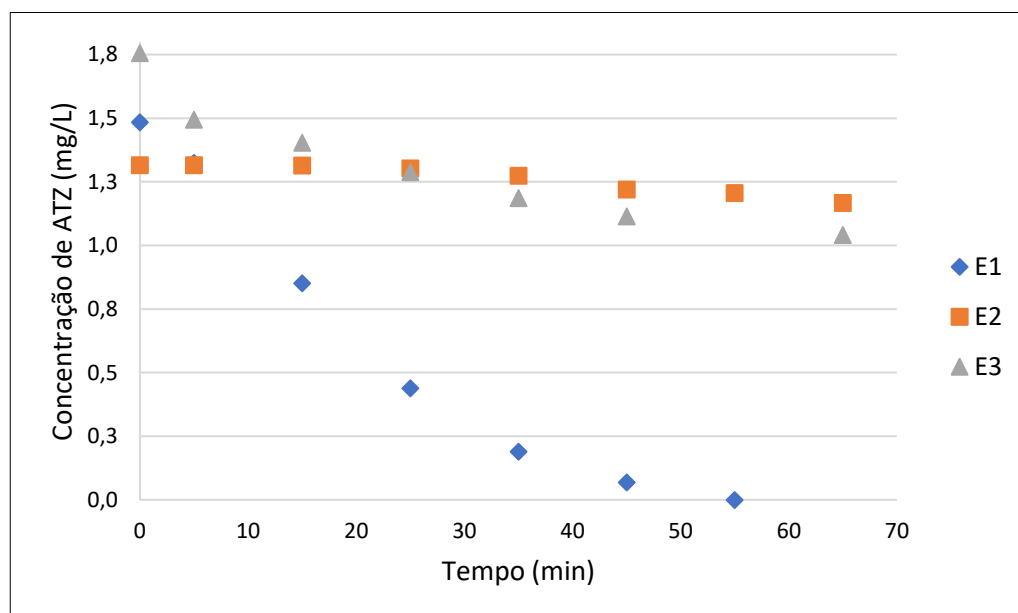


Figura 9 Concentração de ATZ

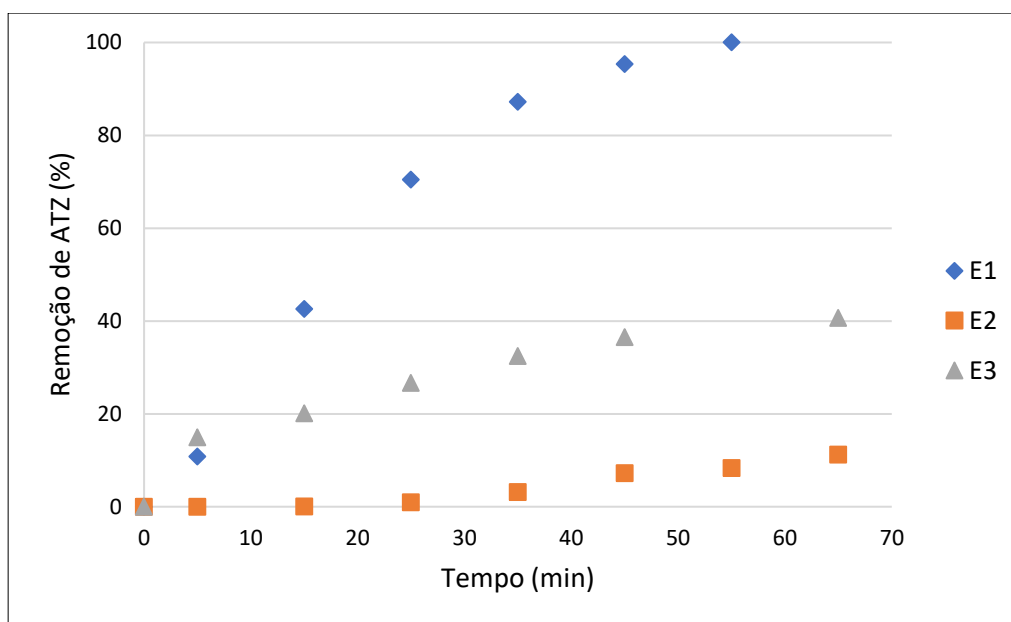


Figura 10 Variação da remoção de ATZ

No ensaio E1, processo EQ, o principal objetivo de remoção total de ATZ da solução foi cumprido aos 55 minutos de ensaio. Já nos casos de FC, ensaios E2 e E3, traduzem uma variação da concentração mínima, pelo que após 65 minutos de ensaio, ainda se encontravam 11,2% e 40,7% de ATZ, respetivamente. Possivelmente com mais algum tempo de ensaio ambas chegariam à remoção total, mas dado que o ensaio E1 obteve o resultado pretendido em menor tempo, foi considerada irrelevante a continuidade dos restantes processos.

Os ensaios fotocatalíticos foram avaliados para diferentes aplicações pois, no ensaio E2 utilizou-se a radiação solar e o TiO_2 imobilizado, enquanto que no ensaio E3 a lâmpada UV e TiO_2 suspenso na solução. Com isto é possível também concluir que, tendo em conta avaliação de remoção de ATZ, o ensaio E3 foi melhor do que o ensaio E2, mas numa visão custo/benefício, o ensaio E3 fica mais aquém das expectativas por dois motivos: a aplicação da lâmpada UV tornar-se-ia um custo adicional para o sistema de tratamento quando comparado com a aplicação da radiação solar, sendo esta uma fonte renovável; o TiO_2 suspenso, acarreta um processo de filtração adicional da solução final.

Como os restantes ensaios. E4, E5 e E6, correspondem ao efeito combinado entre os dois processos anteriores, considerou-se relevante proceder-se a esta separação. Deste modo fez-se uma comparação dos resultados obtidos nos processos fotoeletrocatalíticos para os diferentes cenários de análise.

Nas Figuras 13, 14 apresentam-se, os resultados dos ensaios E4, E5 e E6 referentes aos tratamentos combinados de FC com EQ.

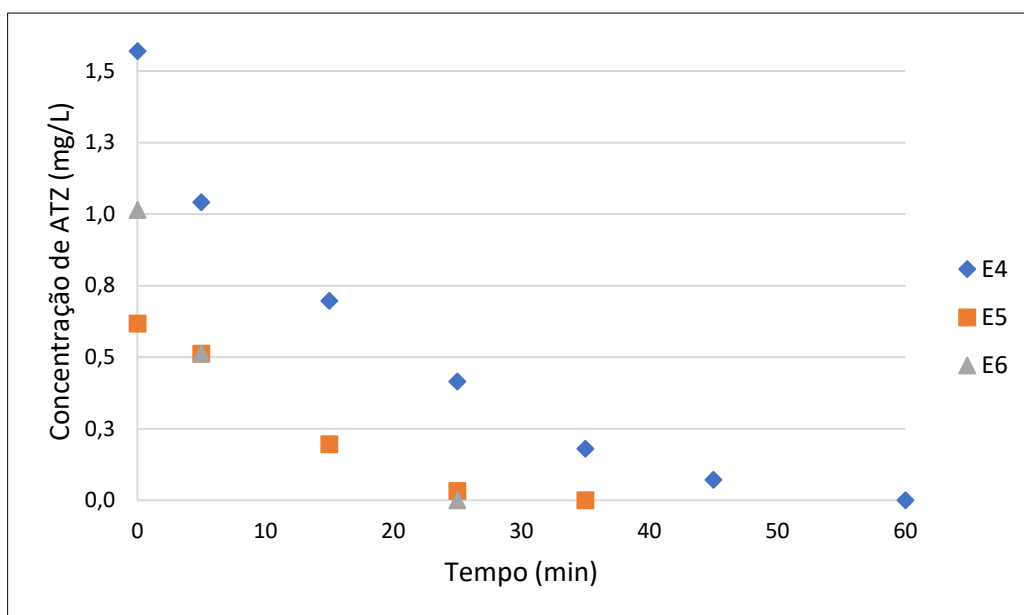


Figura 11 Concentração de ATZ

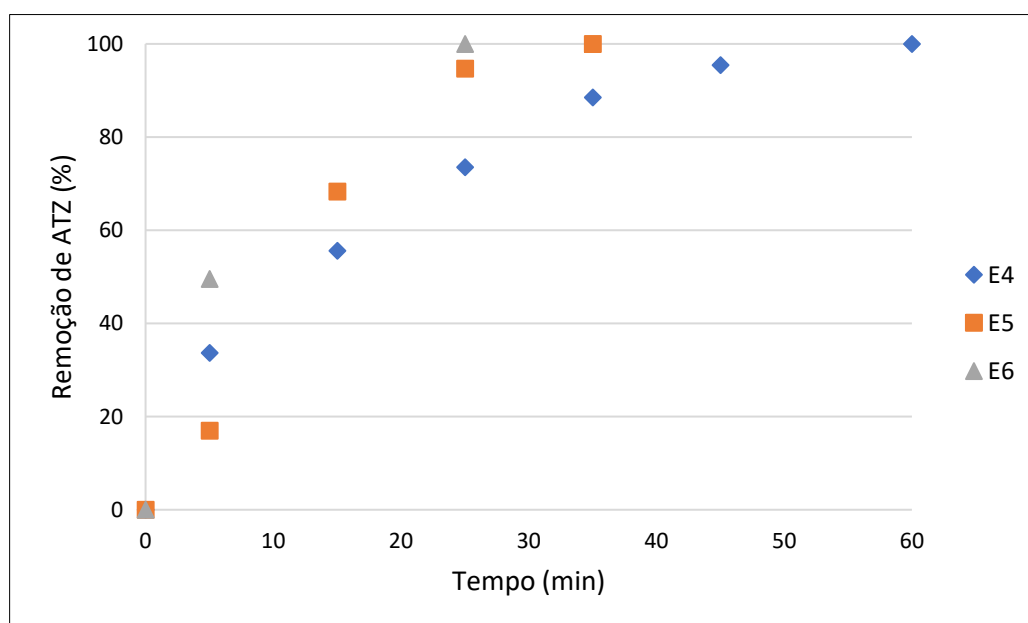


Figura 12 Variação de remoção de ATZ

Segundo os resultados obtidos para cada ensaio, da variação das concentrações de ATZ desde o tempo zero até ao seu término, permitiram concluir que os processos fotoeletrocatalíticos avaliados, obtiveram a remoção de ATZ na sua totalidade. Assim o objetivo principal deste

estudo foi conseguido, o que prova a viabilidade da aplicação deste processo dentro das condições estabelecidas à escala laboratorial.

O ensaio que obteve melhor tempo de remoção foi o E6, em apenas 25 minutos, seguido pelo E5 e o E4, aos 35 e 60 minutos respetivamente. À medida que as condições de ensaio se foram alterando a remoção de ATZ tornou-se cada vez mais eficiente. É possível afirmar que o ensaio E2 é o menos vantajoso, não só pelo tempo de remoção, mas também por utilizar a lâmpada UV e o TiO_2 em suspensão. Este tipo de execução torna os POA muito mais dispendiosos e menos eficazes na remoção do poluente quando comparado com os resultados obtidos quando se utiliza o TiO_2 imobilizado e a fonte de luz natural. Assim tendo em conta os restantes resultados e os elementos utilizados, facilmente se verifica que o melhor ensaio neste grupo é o E6, pois, além de utilizar o catalisador imobilizado a fonte de radiação UV é uma energia renovável.

A combinação de processos de oxidação avançada (POA) num único sistema de tratamento é realmente vantajoso quando comparado com os resultados obtidos nos ensaios em que atuam separadamente. De forma a verificar mais detalhadamente o que os distingue nos resultados obtidos, fez-se uma comparação entre os ensaios E2 de FC e o ensaio E6 de FEC.

Nas figuras 15 e 16, ilustram-se os resultados obtidos na remoção de ATZ dos ensaios E2 e o E6.

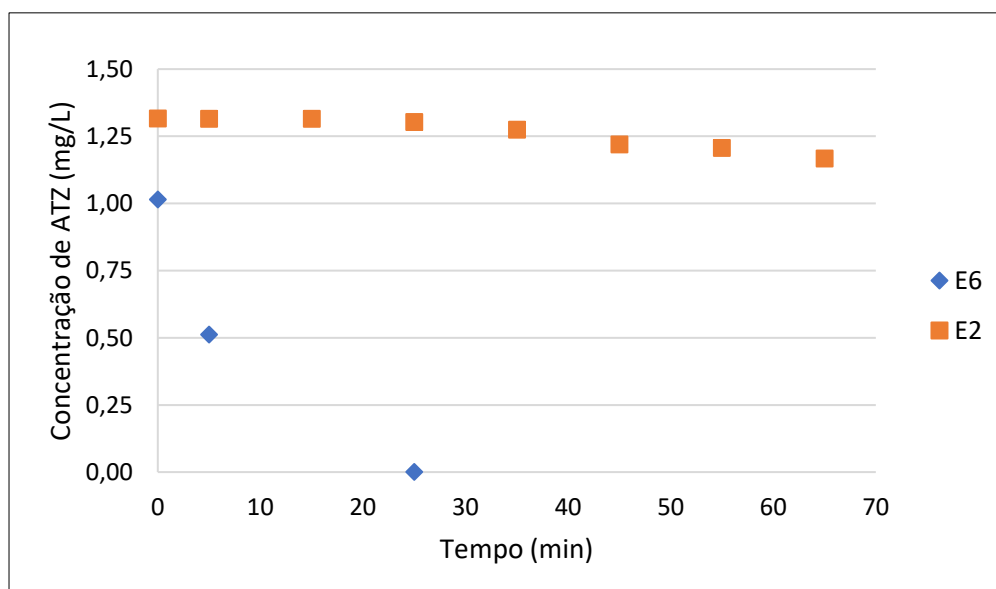


Figura 13 Concentração de ATZ

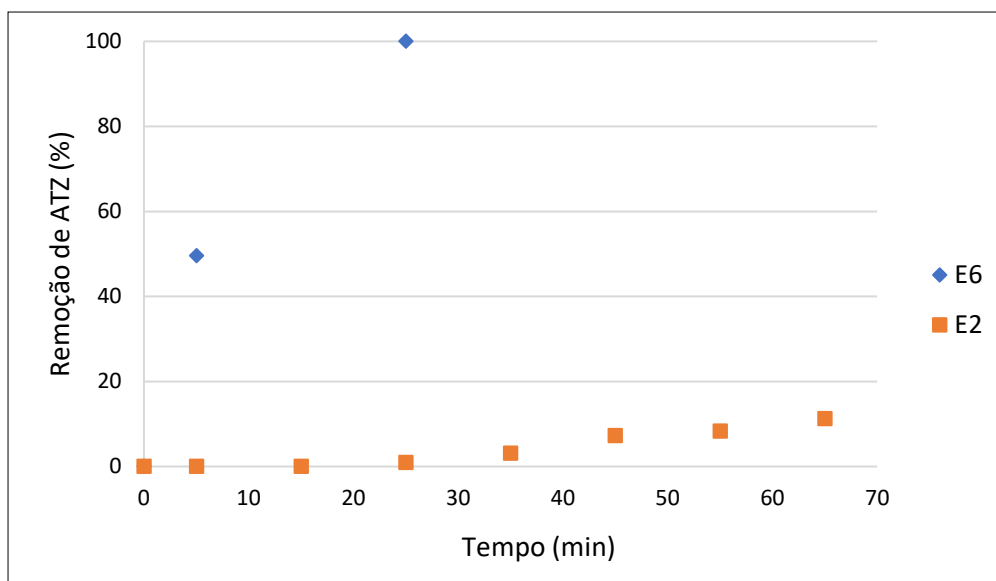


Figura 14 – Variação de remoção de ATZ

Os ensaios a analisar, E2 e E6, foram ambos aplicados com a radiação solar e o catalisador TiO_2 imobilizado no quartzo. No ensaio E2 de FC a remoção de ATZ foi apenas de 11,2 % ao fim de 65 minutos de ensaio, enquanto que no ensaio E6 de FEC a percentagem de remoção foi de 100% aos 25 minutos de ensaio. Deste modo, é visível a diferença entre os processos quanto ao seu poder de remoção. O rápido desaparecimento da ATZ no processo FEC pode ser explicado pela ação simultânea dos processos eletroquímico e fotocatalítico sob radiação solar e a fonte de alimentação aplicada que reduz a recombinação de (e_{BC}^- / h_{BV}^+) e este comportamento permite a remoção direta de ATZ na superfície do catalisador TiO_2 por processos de adsorção.

Durante 1 hora de ensaio E2, a variação de concentração de ATZ verificada foi pouco significativa, pelo que seria necessário muito mais tempo para alcançar o mesmo resultado que o alcançado no ensaio E6.

Face aos resultados obtidos (não deteção do poluente) procedeu-se a uma avaliação de novos processos FEC com base no efeito de vários parâmetros abióticos (e.g., diferença de potencial aplicada, concentração de cloreto de sódio (NaCl) e o pH da solução inicial), que permitiu seleccionar a melhor combinação das condições de ensaio para uma melhor eficiência de remoção de ATZ.

4.3. Ensaios de remoção da atrazina por fotoeletrocatalise

No sentido de melhorar as condições de ensaio dos processos de fotoeletrocatalise (FEC), numa segunda fase de ensaios laboratoriais, procedeu-se à análise da eficiência e respetiva cinética de remoção da atrazina (ATZ). As condições de ensaio foram estabelecidas em função da influência de três parâmetros abióticos, o pH, a concentração de cloreto de sódio (NaCl) e a diferença de potencial. A partir dos valores dos parâmetros inicialmente estabelecidos em cada ensaio e obtidos os resultados, permitiu-nos verificar qual a influência que cada um deles pode vir a ter no processo de tratamento, no sentido de este vir a ser melhorado. Nos ensaios utilizou-se a radiação solar e o TiO_2 imobilizado no quartzo devido aos resultados satisfatórios obtidos no ensaio anterior, E6.

A Tabela 11 apresentada no tópico 3.5.2 do capítulo 3, indica os vários cenários de análise dos cinco ensaios realizados E7-E11 para os parâmetros referidos.

4.3.1. Influência do pH

Um dos parâmetros que influenciam a eficiência da atividade catalítica no POA é o pH inicial da solução aquosa quando em contacto com as propriedades isoeletricas do TiO_2 .

Neste estudo foi usado o ponto de carga zero (PCZ) para estudar o desempenho de oxidação fotocatalítica com o TiO_2 como catalisador. O PCZ tem um valor de pH de aproximadamente 6 (pH_{PCZ}) para o TiO_2 . Nos ensaios E7 e E8 utilizou-se o pH inicial da solução- mãe de ATZ. Nos ensaios E9, E10 e E11, foi adicionada uma base (NaOH) de forma a obter pH neutro (aproximadamente 7).

Na Figura 17 apresentam-se os valores de pH inicial e final da solução a ser tratada.

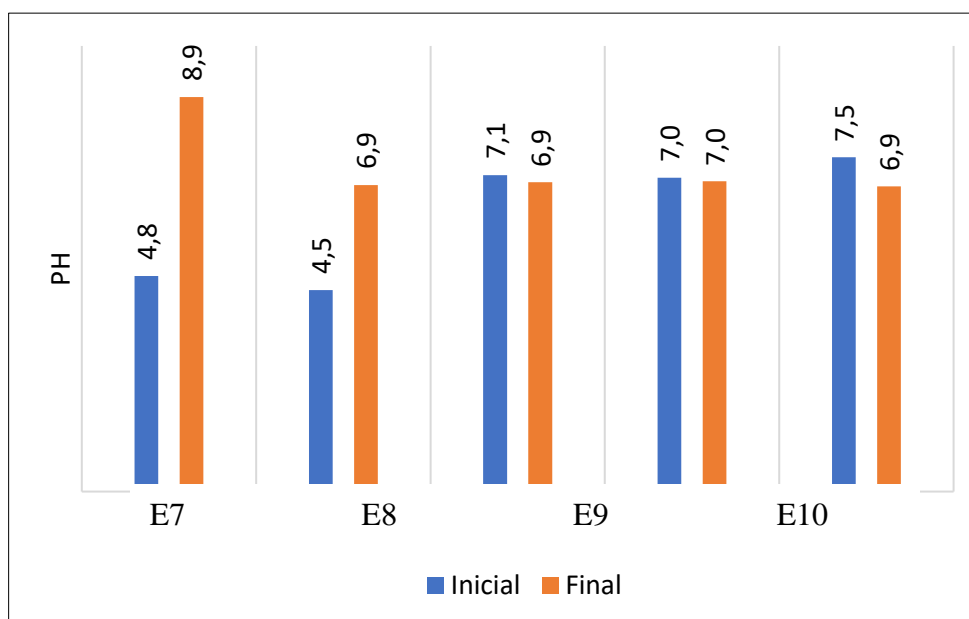


Figura 15 Ensaio de FEC e respectivos pH inicial e final

Na solução inicial, preparada sem qualquer alteração, ou seja, a adição de um composto químico (ácido ou básico), o pH inicial é inferior a 6, que corresponde ao ponto isoelétrico do TiO_2 . Isto significa que a superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente e gera forças de atração por compostos com carga negativa. Este fenómeno pode intensificar a absorção de fótons de luz para ativar o TiO_2 proporcionando a ocorrência de sucessivas reações fotocatalíticas devido ao excesso de catiões H^+ , sendo a adsorção do POP favorecida.

A elevada variação no valor do pH no ensaio E7 não pode ser explicada, podendo dever-se a um erro de medição do equipamento.

4.3.2. Influência da quantidade de NaCl

No processo eletrolítico tal como acontece nas experiências desenvolvidas neste estudo, a condutividade da solução afeta a eficiência de remoção de ATZ uma vez que é um dos fatores responsáveis pela variação da velocidade das reações presentes na solução. A condutividade deve ser elevada para garantir uma boa transferência de iões na solução. Se a condutividade for muito baixa, a resistência é muito elevada e, conseqüentemente exige um aumento da diferença de potencial aplicada para obter o mesmo rendimento do tratamento, mantendo o tempo do ensaio.

Posto isto, foram testados dois valores distintos da concentração de NaCl adicionados à solução mãe. No ensaio E7 foi adicionado 16,7 mg/L de NaCl, enquanto que no ensaio E8 esse valor foi reduzido para metade. A diferença de potencial aplicada manteve-se constante com um valor de 10 Volts.

Na Tabela 12 estão indicados os ensaios e respetivos valores referidos.

Tabela 12 Valores dos parâmetros operacionais e respetivos ensaios

Ensaio	Cloreto de Sódio (mg/L)	Diferença de potencial (Volts)	pH
E7	16,7	10	4,48
E8	8,3	10	4,52

Nas Figuras 18 e 19 apresentam-se, os resultados obtidos relativos à concentração e respetiva variação de remoção de ATZ, dos ensaios E7 e E8.

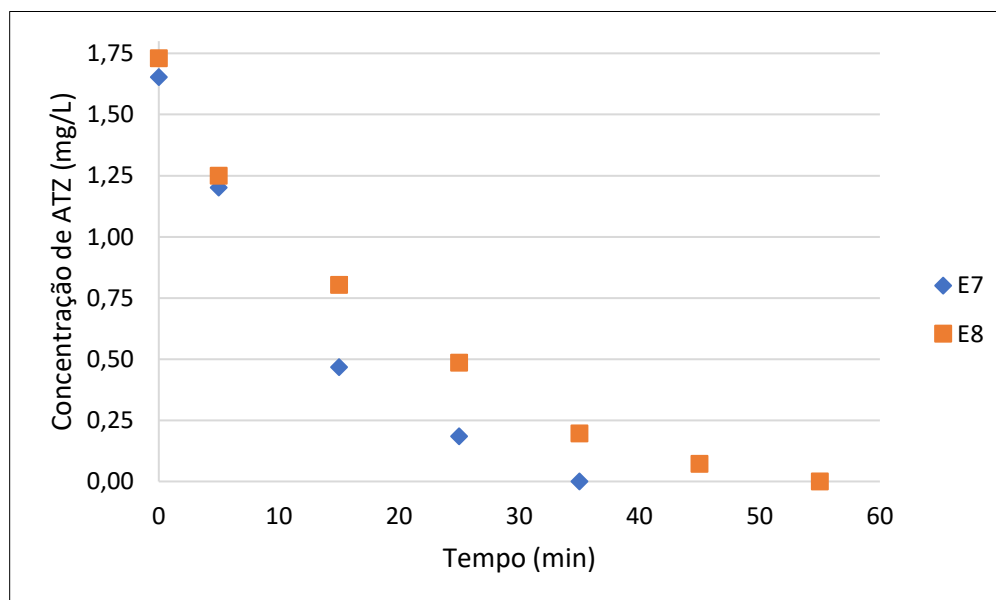


Figura 16 Concentração de ATZ

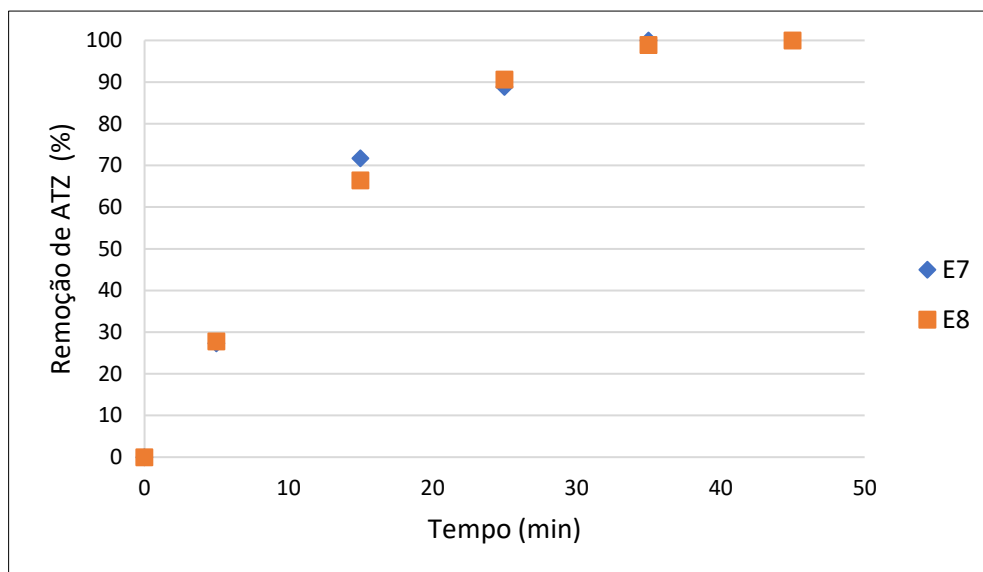


Figura 17 Variação de remoção de ATZ

Analisando os resultados, constatou-se que as variações de remoção de ATZ foram bastante semelhantes em ambos os ensaios E7 e E8, bem como as concentrações medidas em cada uma das amostras retiradas. Pelo facto de o ensaio E7 conter o dobro da concentração de NaCl, conferiu-lhe uma percentagem de remoção ligeiramente superior em cada uma das amostras retiradas, comparativamente às obtidas no ensaio E8. O tempo de remoção total de ATZ para o ensaio E7 foi de 35 minutos, enquanto que no ensaio E8 foram necessários mais 10 minutos para se obter o mesmo resultado. Isto significa que a quantidade de eletrólito, a condutividade elétrica e a velocidade de remoção do pesticida, têm uma relação diretamente proporcional para a obtenção de remoção total de ATZ.

4.3.3. Influência da diferença de potencial

O efeito da diferença de potencial aplicada no processo de FEC para a remoção de ATZ foi avaliado. A diferença de potencial ao ser aplicada gera uma intensidade de corrente elétrica sob a ação de um campo magnético ou fluxo de partículas portadoras de carga elétrica. Quanto maior o valor da diferença de potencial, mais energia pode fluir mesmo que a intensidade de corrente elétrica seja a mesma, para assim acelerar a velocidade das reações geradas entre a solução e os eletrodos de trabalho na remoção da ATZ.

Os primeiros ensaios foram realizados com uma diferença de potencial constante de 10 Volts (até ao ensaio E10), mas decidiu-se, numa avaliação final analisar, se a eficiência do processo

se mantinha quando esse valor é reduzido para metade (ensaio E11). Esta alteração tem como principal objetivo, de tornar o processo de tratamento o mais económico possível. De forma a compensar a um menor valor da diferença de potencial, foi adicionado na solução inicial 16,7 mg/L de NaCl, para aumentar a condutividade elétrica da solução. As soluções dos ensaios E10 e E11 contêm um pH inicial de 7,0 e 7,5 respetivamente.

Na Tabela 13 são apresentadas as condições em que o ensaio foi realizado

Tabela 13 Valores determinados para os parâmetros operacionais estabelecidos para cada um dos ensaios

Ensaio	Cloreto de Sódio (mg/L)	pH	Diferença de potencial (Volts)	Condutividade elétrica (mS/cm)
E10	8,3	7,0	10	14,5
E11	16,7	7,5	5	31,1

Nas Figuras 20 e 21 apresentam-se, os resultados obtidos relativos à variação das concentrações e de remoção de ATZ respetivamente, dos ensaios E10 e E11.

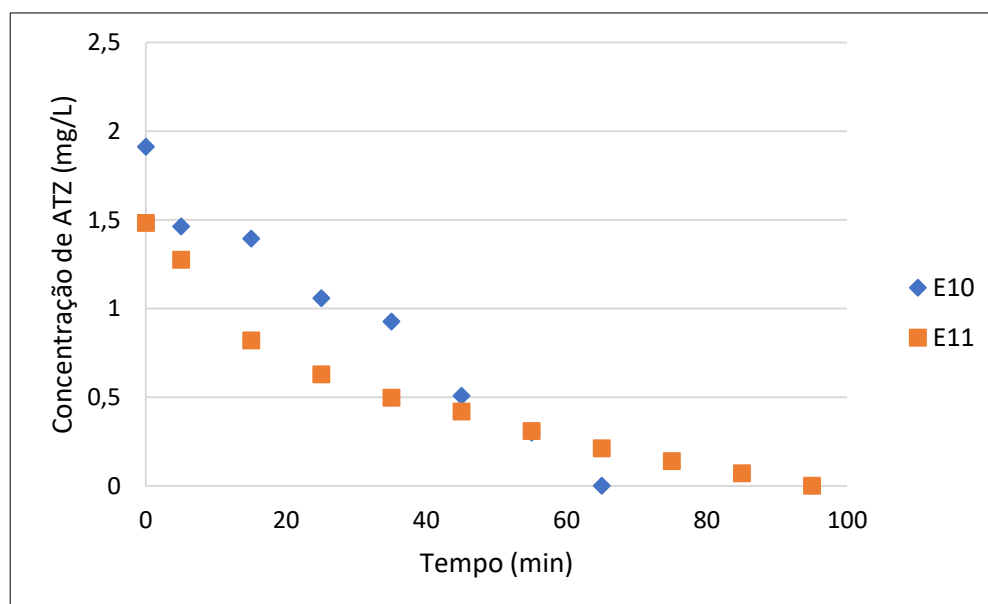


Figura 18 Concentração de ATZ

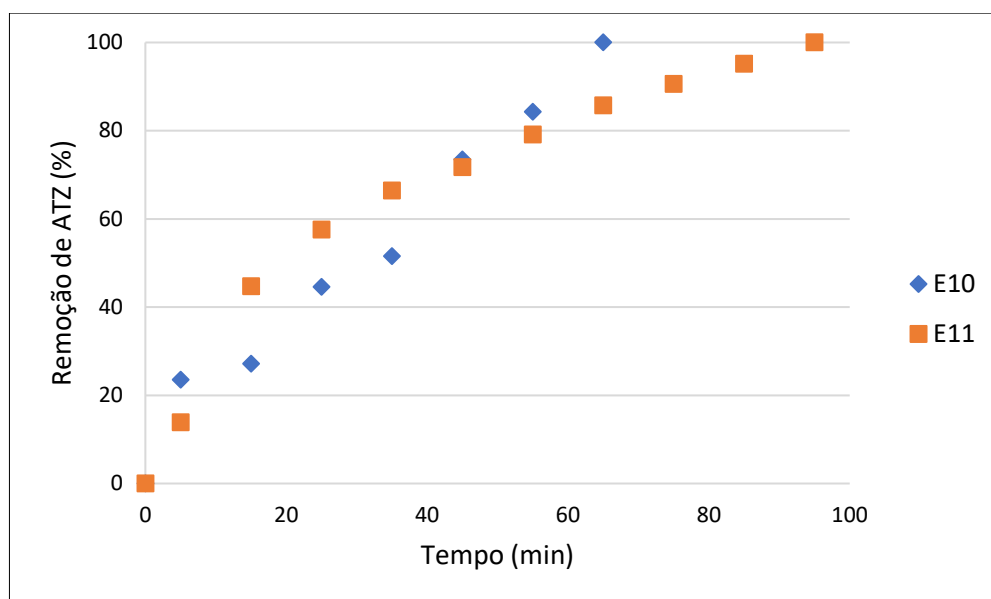


Figura 19 Variação de remoção de ATZ

Segundo os resultados apresentados na Tabela 13, para uma concentração de 8,3 mg/L de NaCl adicionada à solução, é registrada uma condutividade elétrica de 14,5 mS/cm (ensaio E10). Quando a concentração de NaCl é duplicada para a realização do ensaio E11, a condutividade elétrica também aumenta na mesma proporção aproximadamente, ou seja, para 16,7mg/L de NaCl a condutividade foi de 31,1 mS/cm.

O poder de remoção de ATZ é superior quando a diferença de potencial é de 10 Volts correspondente ao ensaio E10. Pois, após 65 min de tratamento, a percentagem de remoção de ATZ foi de 100%, enquanto que para o mesmo tempo de ensaio, no ensaio E11 a solução ainda apresentava 12,5% da concentração inicial de ATZ, pelo que neste caso, só aos 95 minutos de ensaio é que se obteve a remoção total do pesticida. Deste modo, mesmo com a adição de 16,7 mg/L de NaCl para aumentar a condutividade elétrica, o ensaio E11 não foi tão eficiente na remoção de ATZ como no ensaio E10. Seria necessário aplicar os 10 Volts no ensaio E11 para se obter um poder de remoção de ATZ superior, tendo como desvantagem o aumento de custo energético no sistema de tratamento.

4.4. Síntese dos resultados dos ensaios de remoção

Nos POA, são diversos os fatores que influenciam os resultados obtidos no tratamento de água para a remoção de um determinado poluente em estudo.

Na Tabela 14 são apresentados, de forma sucinta, todos os resultados obtidos, para os parâmetros que influenciaram o processo de tratamento de cada um dos ensaios E7-E11, para remoção de ATZ através da FEC.

Tabela 14 Comparação dos resultados obtidos no início e no final de cada ensaio

Ensaio	Exposição Solar (min)	Iluminância (Lux)		pH		Condutividade elétrica (mS/cm)		Concentração (C ₀) (mg/L)	Remoção de ATZ (%)
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
E7	35	96,7	47,8	4,8	8,9	36,2	38,5	1,5	100
E8	55	94,7	93,6	4,5	6,9	16,9	18,4	1,9	100
E9	35	97,1	84,2	7,1	6,9	32,0	36,0	1,9	100
E10	65	87,1	67,6	7,0	7,0	12,5	14,5	1,7	100
E11	95	89,3	65,4	7,5	6,9	28,8	31,1	1,7	100

Na Figura 22 apresentam-se todos os ensaios (E7-E11) e respetiva remoção de ATZ (%) em função do tempo (min), determinados segundo as amostras retiradas e analisadas no espectrofotómetro UV -visível.

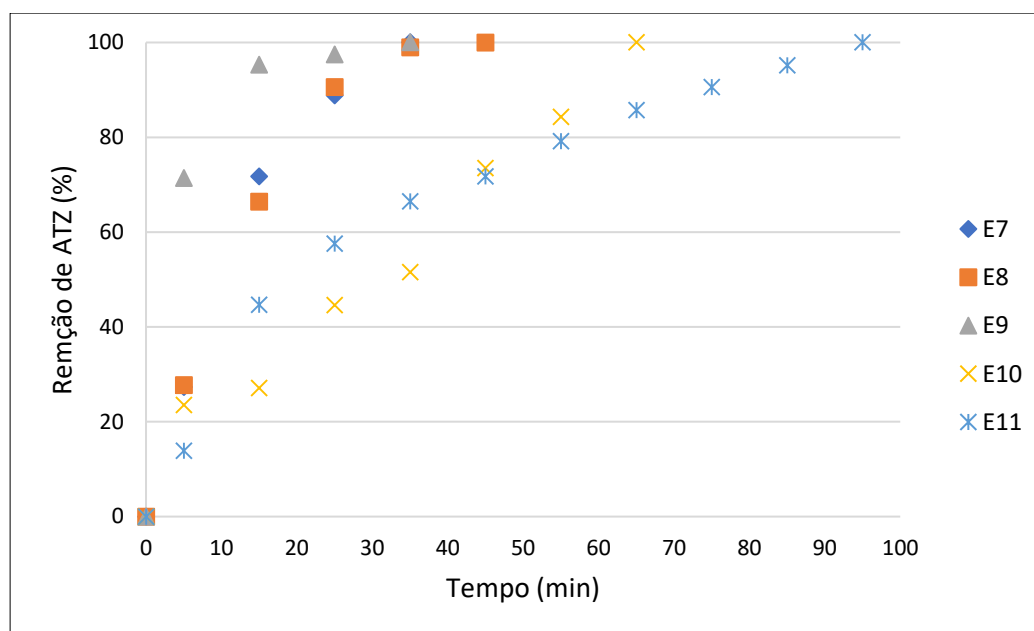


Figura 20 Variação de remoção de ATZ

Nos ensaios de FEC, se as condições inicialmente estabelecidas não forem bem selecionadas, este tipo de processo pode tornar-se menos vantajoso comparativamente com os POA aplicados separadamente. Tal situação é verificada para o ensaio E11, em que foi necessário mais de 1h30 min para que a ATZ fosse removida na sua totalidade da solução ensaiada, ao contrário do que acontece no processo FEC do ensaio E9, em que o mesmo resultado foi obtido em apenas 35 minutos de tratamento

4.5. Cinética de remoção da atrazina

Após ensaios concluídos a taxa de remoção também foi analisada. Assim procedeu-se à definição e análise da cinética de remoção do poluente ATZ, tendo -se considerado apenas os ensaios de FEC respeitantes ao segundo grupo, em que se utilizou o TiO_2 imobilizado no quartzo e a radiação solar (E7-E11).

Na Figura 23 visualiza-se os dados laboratoriais ao longo do tempo de reação, bem como as projeções de decaimento do rácio (C/C_0) .

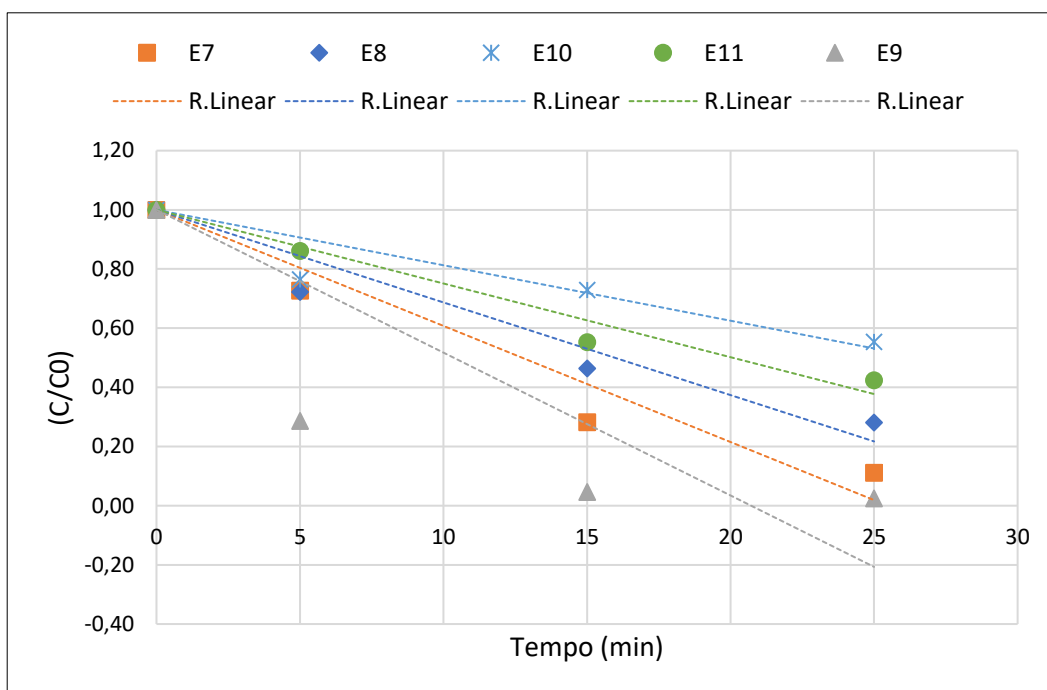


Figura 21 Cinética de decaimento da ATZ

Na Tabela 15 apresentam-se os valores de k_{ap} para cada um desses ensaios. Foram traçadas as regressões lineares com o intuito de descrever o decaimento de ATZ por cinéticas de primeira ordem. A utilização dos dados já apresentados em tópicos anteriores, conduziu a regressões com uma variância (R^2).

Na Tabela 15, são demonstrados os valores obtidos do cálculo dos valores de k_{ap} , e r_0 .

Tabela 15 Valores obtidos para a determinação taxa de reação de cada ensaio

Ensaio	R^2	$K_{ap} \times 10^{-3}$ (min^{-1})	Concentração (C_0) (mg/L)	$r_0 \times 10^{-3}$ (mg/L/min)
E7	0,93	39,2	1,48	58,02
E8	0,92	31,3	1,91	59,78
E9	0,47	48,3	1,87	90,32
E10	0,79	18,7	1,73	41,09
E11	0,96	24,9	1,65	41,09

O processo de tratamento E9, desenvolvido neste trabalho de investigação com as condições inicialmente estabelecidas de 16,7 mg/L de NaCl, pH igual a 7,1 e uma diferença de potencial de 10 Volts para uma iluminância de 90 lux aproximadamente, obteve-se a remoção total de ATZ num curto espaço de tempo (35 minutos de ensaio) para um custo aceitável quando aplicado à escala laboratorial.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Desenvolvimentos futuros

5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

5.1. Conclusões

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

Vários ensaios foram realizados e desenvolvidos, avaliando numa fase inicial, eficiência de remoção da atrazina (ATZ), pelos processos eletroquímico (EQ) e fotocátalise (FC)), que posteriormente evoluíram para a realização de ensaios fotoelectrocatalíticos. Todos os ensaios alcançaram o principal objetivo deste trabalho, a remoção total da ATZ, mas a diferença reside no tempo que cada um levou a atingir esse resultado.

Deste modo dos POA estudados, o de FEC foi o que conduziu aos melhores resultados. Nos ensaios de FEC para além de se obter a remoção total do pesticida (atrazina), também se verificou a surpreendente não deteção de subprodutos da oxidação. A utilização da radiação solar torna o processo (FEC) mais económico, sem prejuízo na percentagem de remoção de ATZ.

O ensaio fotoelectrocatalítico em que se obteve a melhor eficiência de remoção de ATZ (cenário E9), corresponde ao de uma solução neutra, com uma concentração de 16,7 mg/L de NaCl, iluminância de 90 lux e diferença de potencial aplicada de 10 Volts, em que a remoção total se deu após 35 minutos com uma velocidade de reação de 0,090 mg/L/min.

Face aos resultados de sucesso obtidos à escala laboratorial, pretende-se que este estudo possa vir a dar um contributo no desenvolvimento do processo de tratamento fotoelectrocatalíticos, no que diz respeito a futuros projetos de unidades piloto para o tratamento de diferentes efluentes, como os municipais e domésticos, com o intuito de preservar a saúde pública associada à presença duma variedade crescente de poluentes orgânicos persistentes emergentes no meio aquático.

5.2. Desenvolvimentos futuros

Após a realização deste trabalho de investigação e tendo em conta o que foi abordado no estado de arte, sugere-se alguns desenvolvimentos futuros que julgo serem pertinentes a fim de promover a viabilidade e otimização do processo de fotoeletrocatalise (FEC), quando utilizada uma fonte de luz solar, um catalisador TiO_2 imobilizado e dois elétrodos de grafite ligados a uma fonte de alimentação.

Deste modo ficaram ainda por explorar muitos aspetos relativos à remoção da atrazina (ATZ) quando utilizado o processo de oxidação avançada combinado, para possíveis aplicações futuras, nomeadamente:

- Pesquisa e aplicação de uma técnica de medição como difração raio X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), microscopia eletrónica de varrimento (MEV) entre outras, para obter um melhor conhecimento sobre do material nanoestruturado TiO_2 , averiguando qual a fase (anátase ou rutilo) em que este catalisador se encontra;
- Utilização de uma técnica mais precisa que permita avaliar e quantificar a concentração residual de ATZ e seus subprodutos presentes ou não na solução, como por exemplo, técnicas cromatográficas e espectrofotometria de massa (LC-MS-MS, Thermo TSQ Quantum Access);
- Outros materiais que servem como meio de suporte de TiO_2 podem ser testados e avaliados quanto à otimização da eficiência do processo de tratamento. Substratos porosos e com grande capacidade de adsorção a fim de promover um aumento na área superficial, uma maior estabilidade térmica na transformação das fases cristalinas, e uma diminuição da densidade do catalisador, conferindo assim uma maior interação fotocatalisador/poluente.
- Estudo da aplicação de novos catalisadores visando diminuir o tempo de exposição à radiação UV para otimizar o processo quando replicado à escala real.
- Aplicação de um eletrólito mais forte que o cloreto de sódio (NaCl), que permita aumentar a condutividade elétrica no reator diminuindo o tempo de tratamento bem como o valor da diferença de potencial necessária a fim de obter um menor custo energético;

- Estudo da utilização de energias renováveis no processo de remoção, tais como dispositivos fotovoltaicos ou eólicos como alternativa à energia elétrica, visando uma maior economia e sustentabilidade do processo;
- Avaliação do efeito sinérgico da combinação de técnicas avançadas de oxidação visando o desenvolvimento de tratamentos com capacidade para remoção de outros poluentes orgânicos emergentes;
- Estudo de filtros eletrocatalíticos que permitam, não só a retenção de partículas (libertadas dos elétrodos, meio poroso e/ou do catalisador), mas também prescindir da utilização da radiação UV.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alharbi, O. M. et al. 2018. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids* 263, 442–453

Aquino, R. 2008. Transporte de atrazina em pedaços de solo sob calagem e fosfatagem e em áreas de cultivo de milho. *Dissertação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras*

Athanasekou, C. P. et al. 2018. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2213-3437

Ayoubi-Feiz, B. et al. 2018. Preparation of reusable nano N – TiO₂/graphene/titanium grid sheet for electrosorption-assisted visible light photoelectrocatalytic degradation of a pesticide: Effect of parameters and neural network modeling. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 823, 713–722

Chawla, P. et al. 2018. Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 10, 292–307

Daghrir, R. et al. 2012. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238, 41-52

Dewil, R. et al. 2017. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management* 195, 93-99

Eddy, D. R. et al. 2015. Synthesis and Photocatalytic Activity of Silica-based Sand Quartz as the Supporting TiO₂ Photocatalyst. *Procedia Chemistry* 17, 55-58

Fernández-Domene, R. M. et al. 2018. Eliminação do pesticida atrazina por fotoeletrocatalise usando um fotoânodo baseado em nanofolhas de WO₃. *Chemical Engineering Journal* 350, 1114-1124

Garcia-Segura, S. & Brillas, E. et al. 2017. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 31, 1–35

Gogoi, A. et al. 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development* 6, 169-180

Guerra, A. 2014. Remoção fotocatalítica de micropoluentes em meios porosos funcionalizados. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Universidade do Minho. Braga

Kim, K. et al. 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment* 575, 525–535

Komtchou, S. et al. 2016. Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO_{2-x} photoanode. *Chemosphere* 157, 79-88

Lorenzo, M. et al. 2017. Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *Trends in Analytical Chemistry* 103, 137-155

Manassero, A. et al. 2017. Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO_2 : Comparative efficiency evaluation. *Chemical Engineering Journal* 326, 29-36

Mfarrej, M. B. & Rara, M. F. et al. 2018. Competitive, Sustainable Natural Pesticides. *Acta Ecologica Sinica*

Miklos, D. B. et al. 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Research* 139, 118-131

Ghasemian, S. et al. 2017. Photoelectrocatalytic degradation of pharmaceutical carbamazepine using Sb-doped $\text{Sn}_{80\%}\text{-W}_{20\%}$ -oxide electrodes *Separation and Purification Technology* 188, 52-59

Hogeboom, R. J. et al. 2018. Water sustainability of investors: Development and application of na assessment framework. *Journal of Cleaner Production* 202, 642-648

Pérez-Parada, A. et al. 2018. Recent advances and open questions around pesticide

dynamics and effects on freshwater fishes. *Environmental Science & Health*, 4:38–44

Pinheiro M., et al. 2018. O fluxo de água conduz a biogeografia em pequena escala de pesticidas e degradadores bacterianos de pesticidas - Um estudo em microcosmos usando 2,4-D como um composto modelo. *Soil Biology and Biochemistry* 127, 137–147

Ramos, D. 2012. Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologénio em nanopartículas de TiO_2 e TiO_2/Ag . Centro de ciência exatas e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado

Rodriguez-Narvaez, O. M. et al. 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal* 323, 361-380

Sabarwal, A. et al. 2018. Hazardous effects of chemical pesticides on human health – Cancer and other associated disorders. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 63, 103-114

Sharma, A. et al. 2018. Aplicação de processos avançados de oxidação e avaliação da toxicidade de produtos de transformação. *Environmental Research* 167, 223-233

Sun, Shi-Gang. 2017. *Current opinion in electrochemistry*. Elsevier. 2451-9103

Teodosiu, C. et al. 2018. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *Journal of Cleaner Production* 197, 1210-1221

Vaiano, V. et al. 2016. $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ immobilized on quartz support as structured catalyst for the photocatalytic oxidation of As (III) to As(V) in aqueous solutions. *Chemical Engineering Research and Design* 109, 190-199

Verhaert, V. et al. 2017. Persistent organic pollutants in the Olifants River Basin, South Africa: Bioaccumulation and trophic transfer through a subtropical aquatic food web. *Science of the Total Environment* 586, 792-806

Vörösmarty, C. J. et al. 2018. Ecosystem-based water security and the Sustainable Development Goals (SDGs). *Ecohydrology & Hydrobiology*

Wei, K. et al. 2017. Advance treatment of chemical industrial tailwater by integrated electrochemical technologies: Electrocatalysis, electrodialysis and electro-microfiltration. *Chemical Engineering Journal* 310, 13-21