

APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS NA OXIDAÇÃO AVANÇADA DE POLUENTES ORGÂNICOS

Rita S. RIBEIRO⁽¹⁾; António A.L.S. DUARTE⁽²⁾; Maria T. Pessoa de AMORIM⁽³⁾

RESUMO

A constante preocupação com a preservação da saúde humana impulsiona o necessário desenvolvimento de novos e mais sustentáveis processos de tratamento para remoção de micropoluentes das águas, dado que alguns deles, quando em presença da matéria orgânica natural (MON), podem ser precursores de substâncias potencialmente cancerígenas e apresentar comportamento refratário às tecnologias convencionais instaladas na grande maioria das estações de tratamento de água (ETA).

O presente trabalho de investigação teve como objetivos o desenvolvimento e a avaliação da eficiência da aplicação de técnicas de oxidação avançada na remoção de constituintes presentes na MON, com nanopartículas suspensas de dióxido de titânio (TiO₂).

Neste documento são apresentadas as metodologias utilizadas neste estudo e a análise dos resultados obtidos em ensaios de degradação de ácido húmico (AH), simulando a MON, num reator do tipo *batch*, sob incidência de radiação solar (RS) e radiação UV com e sem o contributo catalítico das nanopartículas de TiO₂. A otimização das condições de degradação foi estudada procedendo-se à avaliação do efeito da dosagem de TiO₂. A melhor eficiência de degradação de MON foi de 99%, tendo sido obtida sob incidência de radiação UV, com uma concentração inicial de AH igual a 8 mg/L e uma concentração de TiO₂ de 5 mg/L.

Os testes de toxicidade realizados às soluções resultantes do processo fotocatalítico de degradação do AH mostraram que os compostos formados não induziram toxicidade na matriz aquosa.

Palavras-chave: cinéticas de oxidação; dióxido de titânio; ensaios de toxicidade; fotocatalise heterogénea; matéria orgânica natural; tratamento de água.

¹ Mestre em Engenharia Civil (UM).

² Doutor em Engenharia Civil, Prof. Auxiliar do Dept.º de Eng.ª Civil, Universidade do Minho (aduarte@civil.uminho.pt)

³ Doutora em Engenharia Química, Prof. Associada com Agregação do Dept.º de Eng.ª Têxtil, Universidade do Minho (mtamorim@det.uminho.pt)

1 INTRODUÇÃO

Com a progressiva industrialização das sociedades mais desenvolvidas surgiram novos desafios tanto na gestão da qualidade da água como na eficiência dos sistemas de tratamento de águas. De facto, as tecnologias de tratamento convencionais presentes em grande parte das ETA não permite uma remoção adequada da maioria dos micropoluentes orgânicos com presença crescente nas origens de água de abastecimento (Chong *et al.*, 2009).

O aumento da presença destes compostos orgânicos refratários 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. Neste contexto, o desenvolvimento de novas e mais sustentáveis técnicas de remoção da matéria orgânica natural (MON), geralmente presente nas origens de água superficiais (em maior ou menor quantidade), assume-se como um relevante e urgente desafio à eficácia os sistemas de tratamento de água. Com efeito, a água bruta contendo ácidos fúlvicos e húmicos, resultantes da decomposição de vegetação, apresentam radicais cetona que podem causar a formação de halofórmios após a reação com o cloro livre disponível (Meyer, 1994), originando a formação de trihalometanos (THM) de elevada toxicidade para o ser humano.

A MON pode ser caracterizada pelo carbono orgânico total, carbono orgânico solúvel ou absorvância UV com um comprimento de onda de 254nm (UV_{254nm}). O UV_{254nm} é um indicador da matéria orgânica mais aromática, hidrófoba e de maior peso molecular (Rosa *et al.*, 2009).

A fotólise é um processo de dissociação de moléculas orgânicas por meio de radiação eletromagnética. Este processo abrange normalmente os radicais livres que dão início ao rompimento das ligações químicas de uma molécula, originando a formação de iões. Alguns semicondutores são capazes de reduzir a água em radicais hidroxilo ($\bullet OH$) e radicais superóxidos ($O_2^{\bullet -}$) através da incidência da radiação ultravioleta (UV) e da presença de um agente fotocatalisador.

A fotocatalise heterogénea com dióxido de titânio (TiO_2), em suspensão ou imobilizado, tem vindo a ter uma utilização crescente no tratamento de águas (Wintgens *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Ziolli e Jardim, 1998) devido à sua estabilidade e resistência à degradação química e mecânica deste catalisador (Malato *et al.*, 2009). No entanto, é importante avaliar os potenciais impactos negativos em alguns organismos devido à exposição às partículas de TiO_2 , dado que a toxicidade das partículas de TiO_2 pode ser alterada e/ou incrementada quando em contato com outros poluentes (EPA, 2010; Arroja *et al.*, 2009). Atualmente, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro (IARC) classifica as partículas de TiO_2 como potencialmente cancerígenas para os seres humanos (Grupo 2B) (IARC (International Agency for Research on Cancer), 2010).

A realização deste estudo surge na sequência de trabalhos de investigação anteriores (Andrade, 2011; Silva, 2012) e pretende avaliar as potencialidades da fotocatalise com nanopartículas de TiO_2 como tecnologia inovadora no tratamento de água, nomeadamente na pré/pós-oxidação de MON e/ou micropoluentes orgânicos, aplicável em sistemas de tratamento de água em pequenos e médios aglomerados populacionais, visto que outras tecnologias já estabelecidas, como por exemplo a pré-ozonização, apresentam elevados custos operacionais e de construção.

2 METODOLOGIA

2.1 Reagentes

No presente estudo, foi utilizado o ácido húmico da *Aldrich* (CAS: 1415-93-6) para simular a presença de MON em águas naturais superficiais.

O dióxido de titânio usado como agente fotocatalisador foi o *Degussa P-25*, que é constituído por uma mistura de fases com 80% de anátase e 20% de rutilo.

2.2 Equipamento

Os ensaios laboratoriais de degradação do AH foram realizados num reator fotocatalítico, modelo *Heraeus Noblelight System 2* (Figura 1), constituído por uma lâmpada UV (TQ 150), um tubo de imersão, um tubo de refrigeração e um recipiente. A lâmpada UV é uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, com um espectro de emissão de UV acima da gama de 190 nm e com uma potência de 150 W. Os tubos de imersão e de refrigeração são fabricados em vidro de quartzo. O recipiente é colocado em cima de um agitador magnético que se encontra em funcionamento durante o ensaio. No exterior do reator UV encontram-se o sistema de refrigeração, que mantém a temperatura da lâmpada UV constante (aproximadamente 18º C), e o dispositivo de ignição da lâmpada.



Figura 1. Reator usado nos ensaios de fotodegradação

A concentração de MON é determinada através da absorvância das amostras de água medida com o espectrofotómetro UV-visível da *Unicam serie UV2* no comprimento de onda de 254 nm.

2.3 Ensaio de degradação de MON

Para a realização dos ensaios de degradação de MON foram utilizadas duas fontes de radiação: a lâmpada de radiação ultravioleta no reator UV (atrás descrito) e a radiação solar incidente num sistema que replicasse as condições geométricas do reator UV

Em todos os ensaios o volume da amostra foi de 800 mL, capacidade máxima do reator UV, tendo sido retiradas, ao longo do processo, amostras de 10 mL, para monitorizar a evolução da degradação da MON.

O tempo total de radiação foi de 2 horas, valor este adotado com base no conhecimento obtido através de ensaios semelhantes, com TiO_2 suspenso, realizados em estudos anteriores que demonstraram ser o tempo de ensaio suficiente para se atingir uma degradação satisfatória de poluentes orgânicos (Gumy *et al.*, 2005; Goswam *et al.*, 2000). As concentrações iniciais de TiO_2 variaram entre os 2,5, e 10 mg/L, tendo-se efetuado, em todos os ensaios, uma correção do pH inicial da solução para o valor 7.

No reator UV, foram realizados dois ensaios preliminares: um ensaio a escuro para quantificar a adsorção de MON pelo TiO_2 e um branco para detetar a extensão da degradação da MON por fotólise.

A recolha da primeira amostra foi feita no instante inicial e as amostras seguintes foram retiradas com uma frequência de 5, 10 e 20 minutos.

No cálculo da eficiência de degradação da MON por fotocatalise heterogénea com TiO_2 suspenso foi considerada a diminuição do volume da solução no interior do reator verificada ao longo dos ensaios, devida quer ao volume recolhido nas amostras, quer à evaporação ocorrida nos ensaios com exposição à radiação solar.

A relação entre a absorvância (capacidade de absorção de radiação) e a concentração de AH foi obtida experimentalmente através da definição de curvas de calibração.

2.3 Avaliação da toxicidade dos subprodutos da oxidação

Para avaliar a toxicidade dos subprodutos da oxidação foi executado um teste simples não normalizado, mas padronizado pela organização internacional WaterTox Network (Ronco, *et al.*, 2002). Este teste de toxicidade consiste num bioensaio com utilização de sementes de alface (*Lactuca Sativa*). Os testes de toxicidade foram realizados às amostras de água antes e após o processo fotocatalítico com nanopartículas de TiO_2 . Para cada ensaio de toxicidade foram colocadas, em quatro placas de Petri, sementes de alface sobre um papel de filtro embebido em soluções com as várias diluições preparadas (75%, 50% e 25%), ficando as placas em incubação, no escuro, durante 72 h (Figura 2).



Figura 2. Procedimento de preparação do bioensaio para avaliação da toxicidade

Após o período de incubação, procedeu-se à medição das radículas de modo a calcular a percentagem de inibição, através da equação (1), para várias as diluições efetuadas em cada um destes ensaios.

$$\% \text{ Inibição} = \frac{\text{CMC} - \text{CMD}}{\text{CMC}} \quad (1)$$

em que,

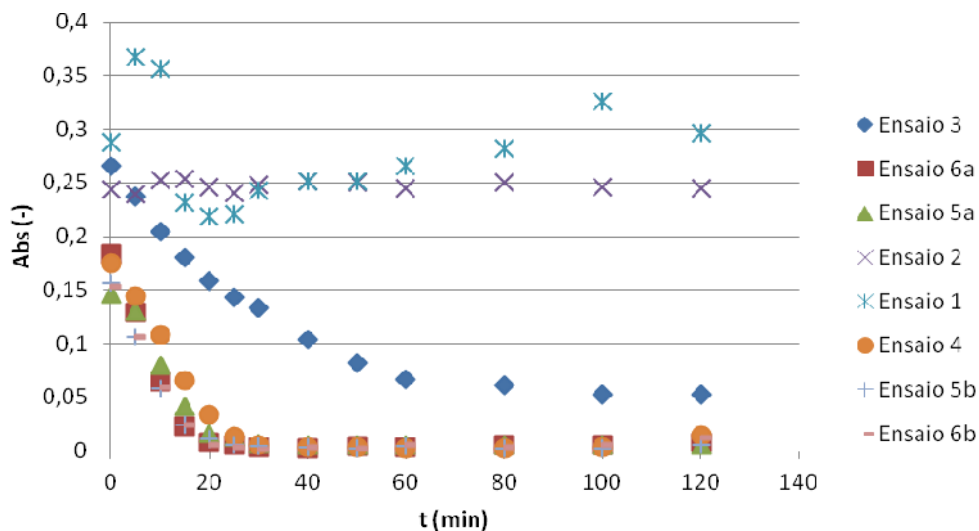
CMC - comprimento médio de controlo (água destilada) (cm);

CMD - comprimento médio da diluição X (cm).

3 RESULTADOS

3.1 Ensaios de fotodegradação da MON

Na Figura 3 apresenta-se a evolução da absorvância, em função do tempo de irradiação das amostras, no reator com lâmpada UV (ensaios 3, 4, 5, 6) e sem radiação UV (ensaios 1 e 2), observada durante os ensaios de degradação do AH, usado na simulação da MON.



Nota₁: E1 - [TiO₂]=5 mg/L + sem radiação UV; E2 - [TiO₂]=10 mg/L+ sem radiação UV; E3 - [TiO₂] = 0 mg/L + UV; E4 - [TiO₂] = 2,5 mg/L + UV; E5 - AS + [TiO₂] = 5 mg/L + UV; E6 - AS + [TiO₂] = 10 mg/L + UV

Nota₂: a,b - repetições

Figura 3. Evolução da remoção de AH por fotocatalise no reator UV (ensaios 3, 4, 5, 6) e em ensaios sem radiação UV (ensaios 1 e 2).

Como se pode constatar a partir dos resultados obtidos, a degradação do ácido húmico sob ação da radiação solar (ensaio 1 e 2) é muito inferior à observada para o reator com a lâmpada UV, como era expectável, dada a baixa energia da radiação solar na zona dos ultravioletas.

Além disso, foi possível verificar que o aumento da concentração (dosagem) do fotocatalisador a partir dos 5 mg/L não apresenta qualquer vantagem em termos eficiência de degradação do ácido húmico.

No Quadro 1 são apresentados os valores máximos da eficiência de degradação de AH, nas amostras preparadas com ácido húmico, obtidos para os dois tipos de radiação utilizados, referindo as condições de ensaio e tempos de incidência da radiação.

Quadro 1. Eficiências de remoção dos ensaios de degradação de AH em reatores fotocatalíticos (com lâmpada UV e radiação solar) e sem radiação UV

| Reator | Sem radiação UV | | | Lâmpada UV | | | Radiação solar | |
|----------------------------|-----------------|--------|--------|------------|--------|--------|----------------|--------|
| | 5 | 10 | 0 | 2,5 | 5 | 10 | 5 | 10 |
| [TiO ₂] (mg/L) | 5 | 10 | 0 | 2,5 | 5 | 10 | 5 | 10 |
| Tempo de radiação (min) | 120 | 120 | 120 | 40 | 30 | 30 | 120 | 120 |
| Eficiência de remoção (%) | 13 ± 1 | 16 ± 1 | 84 ± 1 | 95 ± 1 | 98±0,5 | 96±0,7 | 61 ± 4 | 58 ± 1 |

Nos ensaios com dióxido de titânio e radiação solar, a degradação da MON foi da ordem dos 16%, após duas horas de ensaio, constatando-se serem necessários períodos de exposição superiores para se obter um aumento na remoção destes compostos orgânicos.

No ensaio de fotólise (3), realizado no reator com a lâmpada de UV, obteve-se uma remoção máxima de 84%. A eficiência de remoção de AH aumenta sensivelmente nos ensaios de fotocatalise com presença de nanopartículas de TiO₂, atingindo-se uma remoção máxima de 98%, para uma dosagem de TiO₂ de 5 mg/L.

Os resultados obtidos evidenciam a presença de matéria orgânica não degradáveis por fotólise, mas que podem ser eficazmente removidos na presença de nanopartículas deste fotocatalisador.

Na presença de catalisador e ausência de radiação UV (ensaios 1 e 2), as eficiências de remoção são muito pouco significativas (sempre inferiores a 16%) e resultam essencialmente de fenómenos de sorção potenciados pela presença das nanopartículas de TiO₂.

3.2 Cinética de degradação da MON

Dos múltiplos cenários estabelecidos no plano de ensaios deste estudo, selecionaram-se aqueles em que se obtiveram as melhores eficiências de remoção de AH, para cada tipo de reator, para se definirem as respetivas cinéticas de fotodegradação.

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente, a degradação de AH pode ser descrita por uma reação cinética de *pseudo-primeira ordem* (equação 2).

$$\ln (C_0/C_t) = k_{ap} \times t \quad (2)$$

em que,

C_0 - é a concentração inicial de ácido húmico (mg/L);

k_{ap} - é a constante de velocidade aparente (mg/L.min).

Na Figura 4 é possível visualizar os resultados experimentais obtidos ao longo de tempo de nos ensaios de fotocatalise (exposição à radiação solar e à radiação UV) em conjunto com as curvas teóricas de degradação de MON (linhas a tracejado) segundo a cinética atrás descrita.

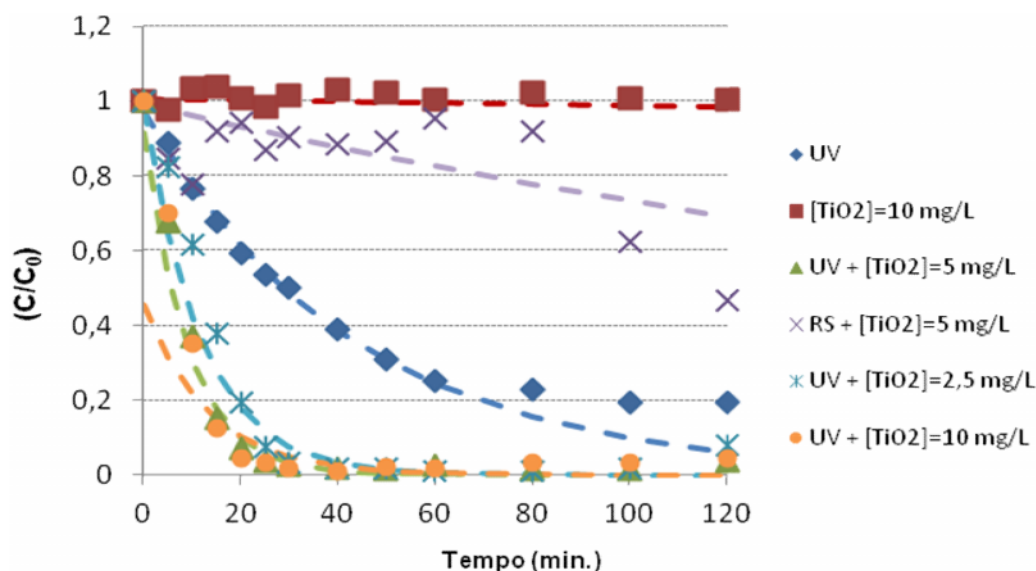


Figura 4. Evolução dos processos de fotodegradação da MON (símbolos) e curvas teóricas de decaimento correspondentes a cinéticas de *pseudo-primeira ordem* (linhas a tracejado)

No Quadro 2 apresentam-se os valores dos parâmetros que definem a equação da cinética de *pseudo-primeira ordem* – a constante de velocidade aparente e a velocidade inicial (R_0) – correspondentes a cada um dos ensaios de degradação de ácido húmico em soluções expostas à luz solar e à radiação com lâmpada UV.

Quadro 2. Ensaio de degradação de AH: síntese das constantes cinéticas

| Reator | Radiação solar | | | Lâmpada UV | | |
|-------------------------------|----------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | 5 | 10 | 0 | 2,5 | 5 | 10 |
| [TiO ₂] (mg/L) | 5 | 10 | 0 | 2,5 | 5 | 10 |
| k_{ap} (min ⁻¹) | 0,002 | 0,004 | 0,023 | 0,085 | 0,071 | 0,074 |
| R_0 (mg/L.min) | 0,0018 | 0,032 | 0,200 | 0,485 | 0,359 | 0,201 |

Em suma, analisando as características da degradação da MON ao longo do tempo no reator UV constata-se que os ensaios realizados sob a combinação do efeito fotocatalítico do TiO₂ e da radiação UV conduzem a eficiências de remoção sempre superiores a 95%.

Os efeitos individuais das nanopartículas de TiO₂ (fenómenos de sorção) e da radiação UV sem catalisador (fotólise) conduzem a eficiências máximas muito inferiores: apenas 16% no primeiro caso e cerca de 85% no caso da fotólise, para ambas as dosagens de TiO₂ ensaiadas (5 e 10 mg/L).

3.3 Avaliação da toxicidade dos subprodutos da oxidação

Nos testes de toxicidade realizados, verifica-se que, na generalidade dos casos, a percentagem de inibição aumenta com a concentração das soluções.

As percentagens de inibição antes e depois da foto-oxidação, para diferentes cenários, foram calculadas com base nos dados experimentais dos ensaios feitos em simultâneo, isto é, impondo as mesmas condições experimentais, de forma a tentar assegurar a comparabilidade dos valores obtidos.

No Quadro 3 sintetizam-se os valores da percentagem de inibição, obtidos para as diluições de 25, 50, 75 e 100% antes e após a degradação de MON com TiO_2 e radiação UV, relativos aos ensaios 4 e 6 (concentrações de TiO_2 de 2,5 e 10 mg/L, respetivamente).

Quadro 3. Percentagem de inibição obtida nos testes de toxicidade às soluções obtidas antes e após o processo de fotocatalise com TiO_2 e radiação UV

| Teor em [TiO_2] (mg/L) | % de diluição das amostras sujeitas a foto-oxidação | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | 25 | | 50 | | 75 | | 100 | |
| | antes | depois | antes | depois | antes | depois | antes | depois |
| 2,5 | 48,7 | 40,2 | -5,3 | 36,5 | 31,0 | 25,6 | 36,1 | 31,1 |
| 10 | 12,0 | 25,7 | 18,1 | 9,8 | 26,8 | 15,7 | 13,7 | 25,9 |

Para a concentração de TiO_2 de 2,5 mg/L, constatou-se que a fotocatalise proporciona uma diminuição da inibição (as percentagens de inibição antes do tratamento são superiores às percentagens após o tratamento), verificando-se que as inibições máximas do crescimento das radículas (antes e após a degradação) registaram-se no mesmo ensaio e para a diluição de 25%, a mínima utilizada no teste de toxicidade (percentagens de inibição de 48,7% e 40,2%, respetivamente).

Da análise dos resultados constata-se que nos testes efetuados não foi possível definir uma relação entre a percentagem de inibição e a concentração de MON, já que para concentrações idênticas de ácido húmico correspondem percentagens de inibição díspares, possivelmente devido à falta de reprodutibilidade das condições de ensaio. Este comportamento pode ser justificado pela dificuldade em manter as condições experimentais controladas durante o período de incubação, nomeadamente a temperatura que tem uma influência significativa na germinação e crescimento das espécies botânicas.

Dada a falta de reprodutibilidade observada nos ensaios experimentais não é de todo possível concluir sobre o efeito da variação de concentração de TiO_2 na percentagem de inibição.

Com base nos resultados obtidos nos bioensaios realizados com as sementes de alface *Lactuca Sativa*, pode-se no entanto concluir que o simulador de MON (ácido húmico) e o processo de oxidação catalisado por TiO_2 não induzem toxicidade na água de teste.

4 CONCLUSÕES

Na ausência de radiação UV, o efeito da presença de catalisador é pouco significativo em termos de remoção de MON (nomeadamente por adsorção), atingindo-se apenas eficiências inferiores a 16%, mesmo para elevados tempos de contacto (2 horas), permitindo concluir que por si só o TiO_2 não é eficaz na remoção de MON necessitando de uma fonte de energia irradiante capaz de ativar o seu efeito fotocatalisador.

Nos ensaios de fotólise e fotocátalise sob incidência da luz solar observaram-se eficiências máximas de degradação substancialmente inferiores (65% e 85%, respetivamente) às nos ensaios no reator fotocatalítico com lâmpada UV. Tal situação permite concluir que o processo de degradação de MON sob a incidência da radiação solar durante duas horas não é suficientemente eficaz na oxidação de MON, pelo que será de investigar em futuros estudos se o aumento do tempo de exposição e/ou da energia solar acumulada permite ou não melhorar de forma substancial esta eficiência.

Nos ensaios de fotocátalise realizados sob radiação de lâmpada UV foram observadas as maiores eficiências de degradação de MON, tendo-se atingido o valor máximo de 98%, observado no ensaio com concentração de TiO_2 igual a 5 mg/L. Verifica-se ainda que o efeito da variação da concentração de TiO_2 (2,5, 5 e 10 mg/L) é pouco relevante para a eficiência deste processo fotocatalítico, obtendo-se valores entre 95 e 98%.

Nos ensaios com radiação UV observaram-se também valores da constante de cinética de decaimento consideravelmente maiores do que os obtidos nos ensaios realizados sob incidência da luz solar, permitindo concluir que a radiação por lâmpada UV promove um aumento na velocidade de degradação da MON.

O estudo da toxicidade da água, através de bioensaios efetuados nas amostras recolhidas antes e após o processo fotocatalítico, permitiu concluir que, quer a presença de AH, quer a dos compostos resultantes do processo de oxidação fotocatalítico com TiO_2 não induzem toxicidade na água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Arroja V., Dubourguier, H., Kasemets K., Kahru A. (2009). Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO_2 to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of the Total Environment*, 407(4), 1461-1468.

Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. (2009). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44 (10), 2997-3027.

EPA (2010). *Nanomaterial case studies: nanoscale titanium dioxide in water treatment and in topical sunscreen*. United States: EPA - Environmental Protection Agency.

Goswami Y., Kreith F., Kreider J. (2000). *Principles of solar engineering*. Ed. Taylor & Francis, Philadelphia, PA:

Gumy D., Rincon A.G., Hajdu R., Pulgarin C.(2005), Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study, Sciencedirect. Retrieved November 15, 2005, from <http://www.sciencedirect.com>

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

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

Meyer S. T. (1994). Chlorine use in water disinfection, trihalomethane formation, and potential risks to public health. *Cad. Saúde Pública*, 10(1), 99-110.

Ronco A., Gagnom P., Diaz-Baez M.C., Arkhipchuk V., Castillo G., Castillo L.E., Dutka B.J., Pica-Granados Y., Ridal J., Srivastava R.C., Sánchez A. (2002). Overview of results from the WaterTox intercalibration and environmental testing phase II Program: part 1, statistical analysis of blind sample testing. *Environmental Toxicology*, 17(3), 232-240.

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

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

Sivlim T., Akkan,S., Altin I., Sokmen M. (2012). TiO₂ immobilized biodegradable polymer for photocatalytic removal of chlorophenol. *Water, Air and Soil Pollution*, 223(7), 3955-3964.

Wintgens T., Salehi F., Hochstrat R., Melin T. (2008). Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use. *Water Science and Technology*, 57(1), 99-107.

Zhang X., Pan J. H., Du A. J., Fu W., Sun D.D., Leckie J.O. (2009). Combination of one-dimensional TiO₂ nanowire photocatalytic oxidation with microfiltration for water treatment. *Water Research*, 43(5), 1179-1186.

Ziulli R. L., Jardim W. F. (1998). Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 21(3), 319-326.