



Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Ciências da Terra e da Atmosfera

Área de especialização | Recuperação Ambiental

Dissertação

**Remoção de fármacos de águas contaminadas com recurso à
radiação solar**

Inês Filipa Brandão Saloio

Orientador(es) | Maria Helena Novais
Diogo Canavarro
José Eduardo Castanheiro

Évora 2023





Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Ciências da Terra e da Atmosfera

Área de especialização | Recuperação Ambiental

Dissertação

**Remoção de fármacos de águas contaminadas com recurso à
radiação solar**

Inês Filipa Brandão Saloio

Orientador(es) | Maria Helena Novais
Diogo Canavarro
José Eduardo Castanheiro

Évora 2023





A dissertação foi objeto de apreciação e discussão pública pelo seguinte júri nomeado pelo Diretor da Escola de Ciências e Tecnologia:

Presidente | José Fernando Borges (Universidade de Évora)

Vogais | Ana Vitória Dordio (Universidade de Évora) (Arguente)
Maria Helena Novais (Universidade de Évora) (Orientador)

*Aos meus pais,
Carlos e Helena.*

“Cada um é seus caminhos.

Onde Sancho vê moinhos

D. Quixote vê gigantes.

Vê moinhos? São moinhos.

Vê gigantes? São gigantes.”

António Gedeão,

em "Movimento Perpétuo", 1956

Resumo

A detecção de fármacos nos ecossistemas aquáticos pode representar um risco ambiental e para a saúde pública, pelo que urge desenvolver tecnologias que mitiguem este problema, como os processos de oxidação avançada com recurso a energia solar.

No âmbito dos projetos EERES4WATER e SFERA-III, foi construído um fotorreator com coletor do tipo Concentrador Parabólico Composto e avaliada a sua eficiência na degradação de 4 fármacos através da realização de ensaios de fotólise e fotocátalise heterogénea com TiO_2 .

Após 300 minutos de reação, a fotólise do naproxeno foi de 25% num dia com intensidade de radiação reduzida, aumentando para 79% num dia de radiação elevada. Observou-se uma degradação de 87% de diclofenaco após 1500 minutos de reação; 29% de ibuprofeno e 1% de carbamazepina após 180 minutos. Os ensaios com TiO_2 (200 mg/L e 50 mg/L, respetivamente) aumentaram a degradação de carbamazepina para 42% e do ibuprofeno para 86%.

Palavras-Chave: coletores solares; compostos farmacêuticos; fotodegradação; radiação solar; remoção

Abstract

“Degradation of pharmaceuticals in water using solar radiation”

The existence of pharmaceutical compounds in aquatic ecosystems may represent an environmental and public health risk, so it is urgent to develop technologies that address this problem, such as advanced oxidation processes using solar energy.

Within the scope of EERES4WATER and SFERA-III projects, a Compound Parabolic Concentrator collector photoreactor was built and its degradation efficiency of 4 pharmaceuticals was evaluated by conducting photolysis and heterogeneous photocatalysis tests with TiO_2 .

After 300 minutes of reaction, naproxen photolysis was 25% on a day with reduced radiation intensity, increasing to 79% on a day of high radiation. An 87% degradation of diclofenac was observed after 1500 minutes of reaction; as well as 29% ibuprofen and 1% carbamazepine after 180 minutes. Tests with TiO_2 (at 200 mg/L and 50 mg/L, respectively) increased carbamazepine degradation to 42% and ibuprofen to 86%.

Keywords: solar collectors, pharmaceutical compounds, photodegradation, removal, solar radiation

Índice

Resumo	V
Abstract	VI
Índice.....	VII
Agradecimentos.....	X
Índice de Figuras	XII
Índice de Tabelas	XVII
Siglas e Abreviaturas.....	XX
1. Introdução.....	2
2. Estado da Arte	8
2. I – Radiação Solar.....	8
2. II – Caracterização de Águas Residuais Urbanas e Tratamento em ETARs.....	9
2. III – Processos de Oxidação Avançada	15
2. IV – Tecnologia de Coletores Solares em Águas Residuais Contaminadas	18
3. Reator.....	26
3. I – Enquadramento.....	26
4. Fotodegradação.....	31
4. I – Fotólise.....	31
4. II – Fotocatálise.....	32
4. III – Fotocatálise Homogénea e Processo Foto-Fenton	34
4. IV – Fotocatálise Heterogénea com TiO ₂	35

4. V – Catalisador - Dióxido de Titânio	38
5. Reagentes, Materiais e Equipamentos.....	39
5. I – Fármacos	39
5. II – Catalisador	39
5. III – Equipamentos	40
5. IV – Outros Reagentes, Materiais e Equipamentos	43
6. Procedimentos e Métodos	45
6. I – Preparação Contaminantes	46
6. II – Preparação Catalisador	46
6. III – Procedimento de Ensaio.....	46
6. IV – Procedimento de Amostragem.....	47
6. V – Determinação Parâmetros in situ	49
6. VI – Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total (COT)	49
6. VII – Equipamento TOC-L SHIMADZU	50
i) Método	51
6. VIII – Quantificação do Fármaco	52
6. IX – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC-DAD.....	52
7. Resultados e Discussão.....	53
7. I – Fotólise.....	54
i) Naproxeno	54
ii) Diclofenaco	59
iii) Carbamazepina.....	68
iv) Ibuprofeno.....	73
7. II – Fotocatálise Heterogênea – Dióxido de Titânio	78

i) Carbamazepina 10 mg/L / TiO ₂ 200 mg/L	78
ii) Ibuprofeno 10 mg/L / TiO ₂ 10 mg/L	84
iii) Ibuprofeno 10 mg/L / TiO ₂ 25 mg/L.....	89
iv) Ibuprofeno 10 mg/L / TiO ₂ 50 mg/L	94
7. III – Comparação Relativa dos Ensaios Realizados	98
8. Considerações Finais	102
9. Referências Bibliográficas.....	104
10. Anexos.....	111
ANEXO I – Exemplo do cálculo da concentração de diclofenaco ao longo do tempo	111
ANEXO II – Curva de Calibração – HPLC-DAD	112
ANEXO II – Área do naproxeno em função do tempo nos ensaios realizados.....	113
ANEXO III – Área e concentração do diclofenaco em função do tempo nos ensaios realizados.....	114
ANEXO IV – Concentração da carbamazepina em função do tempo nos ensaios realizados.....	115
ANEXO V – Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo nos ensaios realizados.....	116

Agradecimentos

Ao fim de 6 anos de vida académica, o sentimento de gratidão é imenso e merece ser eternizado nesta dissertação. Agradeço à Muy Nobre e Sempre Leal cidade de Évora e a esta Academia por tudo o que me proporcionaram.

Um agradecimento sincero à Doutora Maria Helena Novais, ao Doutor Diogo Canavarro e ao Professor Doutor José Eduardo Castanheiro pela orientação científica, pela paciência, pelos constantes ensinamentos e por termos feito isto juntos. Certamente levarei estes conhecimentos para a vida, tanto pessoal como profissional.

Ao Tiago Eusébio e a todos os restantes elementos da Cátedra das Energias Renováveis por não só se terem mostrado sempre incansáveis em todo o projeto, como por todos os conhecimentos transmitidos.

A Professora Doutora Ana Dordio e ao Professor Doutor Alfredo Carvalho, pela generosidade e paciência que sempre demonstraram ao tirar-me dúvidas e matar curiosidades.

A Anabela Rosado, Técnica Superior no Laboratório da Água, por toda a ajuda neste projeto, por toda a paciência que teve comigo e com as minhas questões intermináveis.

Ao Eng^o João Paulo, pela formação no equipamento TOC que nos permitiu analisar as amostras recolhidas nos ensaios do reator.

A todos os elementos que fizeram parte deste projeto, com especial ênfase à equipa responsável pela análise cromatográfica das amostras.

Mais do que gratificar pelo crescimento e experiência profissional, a minha jornada pessoal seria impossível sem algumas pessoas a meu lado. Por isso, agradeço aos meus pais, a quem tudo devo, e para quem um agradecimento formal nunca será suficiente para demonstrar o quão grata sou e estou por tudo o que fazem por mim. O meu amor é incondicional.

Aos meus avós, Arnaldo, Helena, Fernando e Manuela, pelo carinho, pelo apoio e a coragem que sempre me transmitem. Espero que esta concretização seja mais um motivo do vosso orgulho.

Ao Miguel, por caminhar e construirmos juntos, por seres o meu ombro em todos os momentos, por nunca permitires que desista de algo a que me comprometo.

Àqueles com quem vivi aventuras e criei memórias na Tuna Académica Feminina da Universidade de Évora, agradeço com saudade.

A todos os que me rodeiam, que caminham a meu lado e me completam, a todos o que fizeram parte da minha vida e tornaram-me parte do que sou hoje, o meu maior agradecimento.

Não nos esqueçamos de quem nos faz bem.

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema explicativo da radiação direta (a) e da radiação difusa (b). (Soriano-Molina <i>et al.</i> , 2018) adaptado.....	8
Figura 2 - Variações diárias de caudal, carga de CBO (kg/h) e CBO (mg/L) em águas residuais numa ETAR (Monte <i>et al.</i> , 2016).	11
Figura 3 - Processo de tratamento na ETAR de Évora. (EPAL)	14
Figura 4 - Desafios e oportunidades identificados no estudo referido.	15
Figura 5 - Espectro eletromagnético com referência à gama ultra-violeta e visível (Turabay, 2013).	17
Figura 6 - Correspondência entre o tipo de tecnologia de coletor, gama de temperatura que poderá atingir e as suas aplicações. (Horta, 2015).	19
Figura 7 - Vantagens e Desvantagens dos Coletores Concentradores e Não Concentradores (Blanco-Galvéz <i>et al.</i> , 2007) adaptado.....	21
Figura 8 - Exemplo de um sistema coletor do tipo IPC (Fendrich <i>et al.</i> , 2018).	22
Figura 9 - Exemplo esquemático de um sistema coletor do tipo waterbell (Fendrich <i>et al.</i> , 2018).....	23
Figura 10 - Exemplo esquemático de um sistema coletor do tipo PTC à esquerda e CPC à direita (Fendrich <i>et al.</i> , 2018).	24
Figura 11 - Processo de seleção do tipo de coletor a construir.	25
Figura 12 - Imagens aéreas da localização aproximada da instalação do reator (Google Earth, 2017).....	26
Figura 13 - Precipitação acumulada anual em Portugal continental. A área de estudo em destaque a vermelho (IPMA, 2022).....	27
Figura 14 - Coletor do tipo CPC (Osório <i>et al.</i> , 2019).....	28
Figura 15 - Reator construído no âmbito dos projetos EERES4WATER E SFERA-III. 29	
Figura 16 - Ligações estabelecidas no fotorreator (bomba de água – a vermelho, permutador – a azul, caudalímetro – a verde).....	29
Figura 17 - Equipamentos de monitorização da radiação solar. Piranómetro, à esquerda, e Radiómetro, à direita.....	30
Figura 18 - Mecanismo do processo de foto-Fenton (Rodríguez <i>et al.</i> , 2005).	35
Figura 19 - Mecanismo geral de fotocatalise heterogénea com TiO ₂ como catalisador (Robert & Malato, 2002).....	36
Figura 20 - Atividade do TiO ₂ como catalisador (Ibáñez, 2004).....	37
Figura 21 - Principais vantagens e desvantagens dos processos de fotodegradação. 38	
Figura 22 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio (Etacheri <i>et al.</i> , 2015).	38
Figura 23 - Sonda multiparamétrica utilizada.	41

Figura 24 - Analisador COT.	42
Figura 25 - Organograma da metodologia adotada nos trabalhos inerentes a esta dissertação.	45
Figura 26 - Balde de plástico utilizado para recolha de amostras.....	48
Figura 27 - Diagrama representativo do processo de determinação de parâmetros do analisador COT (SHIMADZU, 2017).	51
Figura 28 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com naproxeno no dia 23 de novembro de 2021.....	54
Figura 29 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com naproxeno no dia 25 de janeiro de 2022.	55
Figura 30 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com naproxeno no dia 25 de janeiro de 2022.....	56
Figura 31 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotólise com naproxeno no dia 23 de novembro de 2021 (a, c) e 25 de janeiro de 2022 (b, d).	57
Figura 32 - Cromatogramas das análises de HPLC-DAD das amostras recolhidas referentes ao ensaio de fotólise com naproxeno no dia 25 de janeiro de 2022.	58
Figura 33 - Possíveis produtos da fotodegradação do naproxeno Cazzaniga <i>et al.</i> (2020).	59
Figura 34 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco no dia 22 de fevereiro de 2022.....	60
Figura 35 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco no dia 22 de fevereiro de 2022.....	60
Figura 36 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco nos dias 4 e 5 de maio de 2022.	62
Figura 37 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco nos dias 4 e 5 de maio de 2022.....	62
Figura 38 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotólise com diclofenaco no dia 22 de fevereiro de 2022 (a, c) e 4 e 5 de maio de 2022 (b, d).	64
Figura 39 - Cromatogramas das análises de HPLC-DAD das amostras recolhidas referentes ao ensaio de fotólise com diclofenaco no dia 22 de fevereiro de 2022.....	67
Figura 40 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco nos dias 4 e 5 de maio de 2022.	67

Figura 41 - Aspeto visual do efluente durante o ensaio.....	68
Figura 42 - Possíveis produtos da fotodegradação do diclofenaco (F. Wang <i>et al.</i> , 2019)	68
Figura 43 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.	69
Figura 44 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.....	69
Figura 45 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.....	71
Figura 46 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.....	72
Figura 47 - Cromatogramas das análises de HPLC-DAD das amostras recolhidas referentes ao ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.....	73
Figura 48 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.....	74
Figura 49 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.....	74
Figura 50 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotólise com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.	76
Figura 51 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.	77
Figura 52 - Aspeto visual do efluente com ibuprofeno durante o ensaio.	78
Figura 53 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com carbamazepina no dia 24 de maio de 2022.....	79
Figura 54 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com carbamazepina no dia 24 de maio de 2022.	79
Figura 55 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotocátalise com carbamazepina no dia 24 de maio de 2022.	81
Figura 56 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatálise heterogénea com carbamazepina no dia 24 de maio de 2022.	82
Figura 57 - Aspeto visual da carbamazepina durante o ensaio.....	82
Figura 58 - Produtos da fotodegradação da carbamazepina (Yazdanbakhsh <i>et al.</i> , 2019)	84

Figura 59 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.....	85
Figura 60 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.....	85
Figura 61 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.	87
Figura 62 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.....	88
Figura 63 - Possíveis produtos da fotodegradação do ibuprofeno (S. Li <i>et al.</i> , 2019) adaptado.....	89
Figura 64 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022.	90
Figura 65 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022.....	90
Figura 66 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022.	92
Figura 67 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022.....	93
Figura 68 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.	94
Figura 69 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.....	94
Figura 70 - Energia UV-A acumulada em função do tempo decorrido e degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.	96
Figura 71 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.....	97
Figura 72 - Cromatogramas dos ensaios de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno concentração de TiO ₂ 50 mg/L.....	98
Figura 73 - Comparação da degradação dos fármacos nos ensaios realizados no âmbito da dissertação. A amarelo os ensaios de fotólise e a verde os ensaios de fotocátalise heterogénea.	99

Figura 74 - Comparação da energia UV-A acumulada nos ensaios realizados no âmbito da dissertação. A amarelo os ensaios de fotólise e a verde os ensaios de fotocatalise heterogénea.	100
Figura 75 - Reta de calibração obtida por regressão linear.....	112

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Frequência de detecção e concentração máxima dos contaminantes presentes nas ribeiras dos Álamos, Zebro, Lucefécit e Amieira. (Palma <i>et al.</i> 2020) adaptado.	3
Tabela 2 - Tipos de tratamento e suas aplicações (Ibáñez (2004); Monte <i>et al.</i> , (2016)) adaptado	13
Tabela 3 - Exemplos de Processos de Oxidação Avançada Fotoquímicos e Não Fotoquímicos (Marques (2009); Freire (2014)), adaptado.....	16
Tabela 4 - Diferentes componentes influenciadores da configuração do reator (Fendrich <i>et al.</i> , 2018) adaptado.....	19
Tabela 5 - Influência de diversos parâmetros em reações de fotocatalise (Ibáñez, 2004; Rizzo, 2009)	32
Tabela 6 - Principais características dos fármacos utilizados (Pereira <i>et al.</i> , 2015; Romeiro, 2018; Yazdanbakhsh <i>et al.</i> , 2019; Mestre & Carvalho, 2019; Cazzaniga <i>et al.</i> , 2020).	39
Tabela 7 - Características do TiO ₂ utilizado (Ibáñez, 2004) adaptado.	40
Tabela 8 - Especificações da balança utilizada.....	41
Tabela 9 - Especificações analisador COT.....	42
Tabela 10 - Dados COT relativos ao ensaio com metanol	53
Tabela 11 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com naproxeno no dia 23 de novembro de 2021.....	55
Tabela 12 - Dados COT relativos ao ensaio com naproxeno do dia 25 de janeiro de 2022.....	58
Tabela 13 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com diclofenaco do dia 22 de fevereiro de 2022.....	61
Tabela 14 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com diclofenaco dos dias 4 e 5 de maio de 2022.	63
Tabela 15 - Dados COT relativos ao ensaio com diclofenaco do dia 22 de fevereiro de 2022.....	65
Tabela 16 - Dados COT relativos ao ensaio com diclofenaco dos dias 4 e 5 de maio de 2022.....	66
Tabela 17 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.	70
Tabela 18 - Dados COT relativos ao ensaio com carbamazepina do dia 10 de maio de 2022.....	72
Tabela 19 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.....	74

Tabela 20 - Dados COT relativos ao ensaio com ibuprofeno do dia 7 de junho de 2022.	77
Tabela 21 - Dados COT relativos ao ensaio com carbamazepina do dia 24 de maio de 2022.....	83
Tabela 22 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.....	86
Tabela 23 - Dados COT relativos ao ensaio com ibuprofeno do dia 26 de julho de 2022.	88
Tabela 24 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022	91
Tabela 25 - Dados COT relativos ao ensaio com ibuprofeno do dia 2 de agosto de 2022.	93
Tabela 26 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.	95
Tabela 27 - Dados COT relativos ao ensaio com ibuprofeno do dia 3 de agosto de 2022.	97
Tabela 28 - Síntese dos ensaios realizados no âmbito da dissertação.....	99
Tabela 29 - Área do diclofenaco em função do tempo (1º dia). Fotorreator.....	111
Tabela 30 - Concentração de diclofenaco em função do tempo (min)	111
Tabela 31 - Área do naproxeno em função do tempo no ensaio do dia 23 de novembro de 2021.	113
Tabela 32 - Área do naproxeno em função do tempo no ensaio do dia 25 de janeiro de 2022.....	113
Tabela 33 - Área do diclofenaco em função do tempo no ensaio do dia 22 de fevereiro de 2022 (fotólise).....	114
Tabela 34 - Concentração do diclofenaco em função do tempo no ensaio dos dias 4 e 5 de maio de 2022 (fotólise).....	114
Tabela 35 - Concentração da carbamazepina em função do tempo no ensaio do dia 10 de maio de 2022 (fotólise).....	115
Tabela 36 - Concentração da carbamazepina em função do tempo no ensaio do dia 24 de maio de 2022 (fotocatálise heterogénea com 200 mg/L de dióxido de titânio).....	115
Tabela 37 - Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo no ensaio do dia 7 de junho de 2022 (fotólise).....	116
Tabela 38 – Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo no ensaio do dia 26 de julho de 2022 (fotocatálise heterogénea com 10 mg/L de dióxido de titânio).	116

Tabela 39 – Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo no ensaio do dia 2 de agosto de 2022 (fotocatálise heterogénea com 25 mg/L de dióxido de titânio).
.....117

Tabela 40 – Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo no ensaio do dia 3 de agosto de 2022 (fotocatálise heterogénea com 50 mg/L de dióxido de titânio).
.....117

Siglas e Abreviaturas

ADENE – Agência para a Energia

AOP – Processos de Oxidação Avançada

AP – Agentes Patogénicos

AR – Águas Residuais

ARD – Águas Residuais Domésticas

ARI – Águas Residuais Industriais

ARU – Águas Residuais Urbanas

CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio

CBZ – Carbamazepina

COT – Carbono Orgânico Total

Cont. – Continua

CPC – Coletor Parabólico Composto

CQO – Carência Química de Oxigénio

DCF – Diclofenaco

DO – Oxigénio Dissolvido

e.g. – *exempli gratia*

EPAL – Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A.

Eq. – Equação

et al. – *et alii*

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

Gdif – Radiação Global Difusa

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IBF – Ibuprofeno

IC – Carbono Inorgânico

i.e. – Isto é

IND – Irradiação Normal Direta

IPC – Coletores de Placas Inclínadas

IPMA – Instituto Português do Mar e da Atmosfera

MC – Matéria Coloidal

Min. – Minutos

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida

MOP – Matéria Orgânica Particulada

n.d. – Não Detetado
NDIR – Detecção de Infravermelhos Não Dispersivo
NPOC – Carbono Orgânico Não Purgável
NPX – Naproxeno
ORP – Potencial Redox
pH – Potencial Hidrogeniônico
POC – Carbono Orgânico Purgável
PTC – Coletor Concentrador Parabólico
SD – Sólidos Dissolvidos
SS – Sólidos Suspensos
TC – Carbono Total
UV – Ultravioleta
VOC – Carbono Purgável Volátil
VS – *versus*

1. Introdução

Com a evolução da tecnologia e da atividade a ela associada, surgem inevitavelmente alguns problemas que podem representar impactos, por vezes significativos, não só nos ecossistemas, mas também na saúde pública (Wang & Tang, 2021). A produção de efluentes de diversas atividades, desde a indústria têxtil, farmacêutica, extrativa, entre outras, potenciada pelo crescimento populacional tem levantado a necessidade de esforços acrescidos nos tratamentos a realizar antes da sua descarga para o meio envolvente (Fendrich *et al.*, 2018).

A presença de compostos farmacêuticos e produtos do seu metabolismo é cada vez mais evidente nas águas residuais urbanas (Palma *et al.*, 2020), demonstrando a ineficiência dos tratamentos nas estações de tratamento de águas residuais (ETARs), nomeadamente, na remoção de compostos persistentes (Silva, 2015), principalmente quando estão presentes em baixas concentrações.

No estudo feito por Palma *et al.* (2020) é evidenciada a presença de vários fármacos em concentrações potencialmente perigosas em quatro ribeiras da bacia do Guadiana: Álamos, Zebro, Lucefécit e Amieira. A totalidade dos 27 contaminantes analisados apresenta-se discriminada na tabela 1, bem como a respetiva frequência de deteção (em %) e concentração máxima (em ng/L). Os compostos não detetados estão referidos como “nd”.

Tabela 1 - Frequência de detecção e concentração máxima dos contaminantes presentes nas ribeiras dos Álamos, Zebro, Lucefécit e Amieira. (Palma et al. 2020) adaptado.

Grupo terapêutico	Contaminante	Presença nas Ribeiras							
		Amieira		Zebro		Álamos		Lucefécit	
		%	ng/L	%	ng/L	%	ng/L	%	ng/L
Analgésico / Anti-inflamatório não esteróide	Acetaminofeno	45	699,6	42	176,48	30	62,5	44	7,87
	<u>Diclofenaco</u>	82	72,45	100	4208	100	4806	89	80,25
	<u>Ibuprofeno</u>	91	255,8	83	3082	100	3161	44	258
	Naproxeno	55	90,05	83	2868	90	2293,5	44	18,49
	Indometacina	27	11,18	83	121,44	100	124	22	80,25
	Cetoprofeno	45	112,64	92	321,4	100	38,49	56	43,91
	Propifenazona	nd	nd	nd	nd	10	568	nd	nd
Antibiótico	Ofloxacina	45	75,72	75	106	60	115,18	33	80,94
	Sulfadiazina	nd	nd	8	75,24	nd	nd	11	18,49
	Sulfadimidina	9	24,94	8	3,61	10	1,62	33	156,2
	Sulfametoxazol	27	19,29	17	110,55	40	204,3	11	1,7
	Trimetoprim	36	9	17	38,42	50	11,36	11	3,09
	Claritromicina	55	9,93	75	243,40	90	306,3	33	4,49

(Cont.)

Grupo terapêutico	Contaminante	Presença nas Ribeiras							
		Amieira		Zebro		Álamos		Lucefécit	
		%	ng/L	%	ng/L	%	ng/L	%	ng/L
Psicotrópico	Diazepam	9	1,13	25	9,32	70	7,12	11	0,78
	Lorazepam	45	96,47	67	112,82	70	140,68	78	73,64
	Paroxetina	nd	nd	17	110,98	nd	nd	nd	nd
	<u>Carbamazepina</u>	100	91,32	67	425,2	100	3235	89	26,14
Hipolipemiente	Bezafibrato	nd	nd	100	1672,4	70	120,3	11	0,48
	Genfibrozila	9	4,59	75	66,96	90	428,65	nd	nd
	Fenofibrato	18	3,22	8	1,91	10	6,75	22	30,51
Agentes de bloqueio beta	Atenolol	36	23,66	83	130,08	70	307,4	nd	nd
	Metoprolol	27	22,46	58	333,2	80	147,8	33	2,06
	Propranolol	nd	nd	nd	nd	70	188	nd	nd
	Solatol	9	3,36	25	12,57	90	656,8	nd	nd
Diuréticos	Furosemida	18	9,90	92	6894	100	1073,4	33	43,91
	Hidroclorotiazida	73	239,44	100	2678	100	2726	100	156,2
Opioide	Codeína	9	5,99	58	131,96	40	73,6	nd	nd

Ao analisar a tabela 1, verificamos que o diclofenaco, a carbamazepina e o ibuprofeno (sublinhados) destacam-se não só por terem sido detetados nos quatro locais, como pelas elevadas concentrações e frequência de deteção, apresentando especial impacto nos ecossistemas tendo, por este motivo, e também com base em avaliações ecotoxicológicas, sido categorizados como contaminantes de risco elevado. Considerando a sua vasta distribuição, bem como a frequência com que são encontrados, torna-se imperativo a sua mitigação, nomeadamente através de tratamentos das águas residuais urbanas antes de serem descartadas.

A carbamazepina é um fármaco anticonvulsivante utilizado para diversos tratamentos, tais como, dores crónicas, epilepsia, depressão, diabetes, entre outros (D.P. Mohapatra *et al.*, 2014). O diclofenaco é um fármaco vastamente utilizado graças às suas capacidades analgésicas e anti-inflamatórias (Miranda-García, *et al.*, 2010; Mestre & Carvalho, 2019), tal como o ibuprofeno (Miranda-García, *et al.*, 2010) e o naproxeno (Tixier *et al.*, 2003).

Numa revisão de literatura realizada por Novais *et al.* (2021), no âmbito do projeto EERES4WATER, foram detetados 115 fármacos em bacias hidrográficas (águas superficiais e subterrâneas) e em efluentes de Estações de Tratamento de Águas Residuais em Portugal, Espanha, França e Reino Unido. Em Portugal, foram encontrados 68% do total de fármacos citados na literatura, estando maioritariamente distribuídos pelo grupo terapêutico dos anti-infecciosos de uso sistémico, mas também destinados a tratamento do aparelho cardiovascular e do sistema nervoso.

Os processos de oxidação avançada surgem como estratégias de remoção e/ou degradação destes compostos (Wang & Tang, 2021), no entanto, a relação custo-benefício pode inviabilizar o tratamento, i.e., alguns métodos são muito dispendiosos e não asseguram a total remoção dos contaminantes persistentes. É neste contexto que surgem tecnologias sustentáveis, como os reatores solares, que procuram conjugar a utilização de energias renováveis com um custo suportável pela maioria das entidades poluentes, não comprometendo a sua eficiência.

Neste contexto, os trabalhos desenvolvidos integram-se nas atividades dos projetos:

EERES4WATER¹, Promoting Energy-Water nexus resource efficiency through renewable energy and energy efficiency (Promoção da eficiência do Nexus Energia-Água com Energia Renovável e Eficiência Energética), co-financiado pelo programa Interreg Atlantic Area através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional;

¹ <https://www.eeres4water.eu/>

SFERA-III², Solar Facilities for the European Research Area, financiado pelo programa European Union's Horizon 2020 Research and Innovation.

O projeto EERES4WATER tem como principal objetivo reforçar o quadro institucional, técnico e social para promover a utilização direta de fontes de energia renováveis e a eficiência energética no ciclo da água, influenciando as políticas relacionadas e a introdução de novos processos e tecnologias.

O projeto SFERA – III tem como objetivo geral dar continuidade aos projetos SFERA-I e SFERA-II e reforçar a sustentabilidade das atividades das infraestruturas europeias de investigação em energia solar de concentração, incluindo: (i) atividades em rede para desenvolver a cooperação entre as infraestruturas de investigação, a comunidade científica, as indústrias e outras partes interessadas; (ii) atividades de acesso transnacional destinadas a fornecer acesso a todos os investigadores europeus, tanto do meio académico como da indústria, a infraestruturas de investigação solar científica e tecnológica; e (iii) atividades conjuntas de investigação, cujo único objetivo seja melhorar os serviços integrados prestados pela infraestrutura.

Neste sentido, e em resposta à necessidade de estudos que promovam a remoção destes contaminantes, no âmbito dos projetos EERES4WATER e SFERA-III, a Cátedra Energias Renováveis da Universidade de Évora projetou e construiu um protótipo de um fotorreator, tendo como principal objetivo a descontaminação e desinfeção de águas residuais urbanas.

Esta dissertação tem como principal objetivo caracterizar o reator construído e avaliar a sua eficiência na degradação de alguns fármacos identificados como apresentando risco ambiental elevado (diclofenaco, ibuprofeno e carbamazepina) através de reações de fotodegradação, nomeadamente de fotólise e de fotocatalise heterogénea. Complementarmente, a degradação do naproxeno foi também avaliada, para comparação, uma vez que estudos prévios pela equipa do projeto já tinham provado que este era fotodegradável.

O desempenho do reator será avaliado recorrendo à análise de vários parâmetros, tanto *in situ*, como em laboratório, nomeadamente os teores de carbono orgânico total (COT) e a concentração dos fármacos recorrendo a cromatografia líquida de alta eficiência (HPCL).

Neste seguimento, a estrutura deste trabalho assenta nos seguintes pontos:

² <https://sfera3.sollab.eu/>

- Breve revisão bibliográfica onde são abordados temas e conceitos que contextualizam o âmbito da dissertação, nomeadamente a radiação solar, tecnologias utilizadas em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), processos de oxidação avançada e tecnologia de coletores solares para tratamento de águas residuais contaminadas.
- Caracterização do fotorreator construído no âmbito dos projetos supracitados;
- Degradação com recurso a energia solar, nomeadamente reações de fotólise e fotocatalise;
- Materiais utilizados com referência aos fármacos em estudo, referindo as suas características;
- Procedimentos e métodos, fazendo referência à componente analítica da dissertação, nomeadamente a determinação do COT e ao procedimento de ensaio do reator;
- Resultados e Discussão;
- Considerações Finais e trabalhos futuros, onde são apresentadas sugestões de melhoria, objetivos por atingir e adversidades.

2. Estado da Arte

2.1 – Radiação Solar

A energia proveniente do Sol pode representar-se como um aliado ao avanço tecnológico, visto que a radiação solar que atinge a superfície terrestre excede mais de 7500 vezes o consumo anual mundial de energia primária (Survey of Energy Resources, 2007). Tendo isso em consideração, surge a necessidade de criar estratégias que permitam utilizar esta energia de forma eficiente e de modo a suprir as carências existentes.

Distinguindo-se, principalmente, no resultado da sua interação com a atmosfera, a radiação solar compreende duas componentes: a radiação direta e difusa. A radiação direta, como esquematizado na figura 1a), é aquela que vem diretamente do sol, cujo ângulo de incidência com as superfícies depende da altura do dia e do ano, por outro lado, designa-se por difusa a radiação que se difunde de forma aproximadamente isotrópica como resultado do bloqueio da componente direta, como representado na figura 1b) (Ibáñez, 2004). O somatório das duas componentes resulta na radiação global.

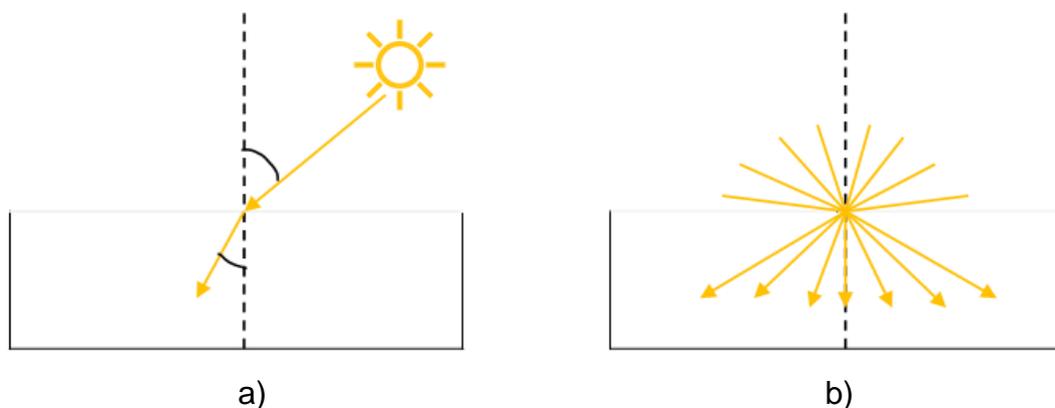


Figura 1 - Esquema explicativo da radiação direta (a) e da radiação difusa (b). (Soriano-Molina et al., 2018) adaptado.

Neste sentido, e segundo Rabl (1985), devemos considerar os processos de absorção e dispersão da radiação solar, aquando da sua passagem pela atmosfera, como consequência da sua interação com nuvens, poeiras, moléculas de água, ozono, entre outros fatores.

Fontenla *et al.* (1999) caracteriza a irradiância solar como o fluxo energético por unidade temporal e unidade de superfície, numa gama espectral, ou seja, num intervalo de

comprimentos de onda, integrando todas as direções; contrariamente à intensidade que, apesar de poder também ser descrita por unidade de superfície e tempo, considera a direção da radiação. Não obstante, Rabl (1985) sugere que a intensidade poderá ser quantificada através da constante solar, definida em função da distância média entre o Sol e a Terra, com uma variação anual de cerca de $\pm 2\%$. No entanto, esta distância pode sofrer alterações diárias e sazonais, resultando numa divergência entre a hora real e a hora solar, definida através do meio-dia solar, i.e., hora a que o sol está a sul, distinguindo-se de acordo com a sua posição hemisférica, i.e., considerando um local no hemisfério norte e no hemisfério sul.

Estas características fazem com que a quantificação da radiação solar não seja um processo empírico, dados os diversos fatores influenciadores. Analisando o espectro solar, a radiação que atinge a superfície terrestre, cerca de 45% assume a gama infravermelha, 47% a visível e 7% ultravioleta (Ibáñez, 2004). Ainda que a gama ultravioleta não apresente grande representatividade relativamente à radiação total, é especialmente utilizada em processos de fotocatalise, como demonstrado em estudos descritos por diversos autores (Robert & Malato, 2002; Ibáñez, 2004; Blanco-Galvez *et al.*, 2007; Gutierrez-Mata *et al.* 2017; Soriano-Molina *et al.*, 2019).

Apesar da radiação solar apresentar-se como uma fonte de energia renovável, a sua utilização implica custos – como transformação, transporte, armazenamento, entre outros – devendo, desta forma, ser adaptada às diferentes aplicações de modo a aumentar a sua eficiência, i.e., utilizar sistemas que compatibilizem a energia disponível com a sua utilização final (Rabl, 1985).

Neste sentido, os coletores solares mostram-se capazes de recolher a radiação solar e rentabilizá-la de diversas formas com aplicações não só no aquecimento de águas, como no tratamento de águas residuais (Fendrich *et al.*, 2018).

2. II – Caracterização de Águas Residuais Urbanas e Tratamento em ETARs

As águas residuais urbanas, geralmente, apresentam elevado grau de complexidade (Fendrich, *et al.*, 2018), como resultado dos produtos das atividades existentes nos centros urbanos e da sua interação com o meio. As ETAR, como o nome indica, são responsáveis pelo tratamento destas águas recorrendo, essencialmente, a processos físicos, biológicos e químicos (Robert & Malato, 2002) que serão abordados com mais detalhe posteriormente.

Segundo o disposto no artigo 2.º do Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho, consideram-se águas residuais domésticas, industriais e urbanas. As águas residuais domésticas

(ARD), tal como o nome indica, dizem respeito às águas resultantes de processos domésticos bem como produtos do metabolismo humano. Por outro lado, as águas residuais industriais (ARI), consideram as águas que não estão incluídas nas domésticas, rejeitando as águas pluviais, sendo exemplo os efluentes de fábricas, estruturas agrícolas, entre outros. Não obstante, denominam-se águas residuais urbanas (ARU) às ARD ou ao conjunto destas com as águas pluviais ou com as ARI.

Segundo informação do Ministro do Ambiente e da Ação Climática, João Pedro Matos Fernandes, no seminário «Saneamento – Atividade Geradora de Recursos», Vila Real a 19 novembro 2021, em cerca de 3 décadas, Portugal teve um crescimento de 60% no tratamento de águas residuais, incrementando a qualidade da água e, conseqüentemente, a segurança da sua utilização. Não obstante, por vezes, os tratamentos não são totalmente eficazes na remoção de alguns contaminantes, como fármacos (Sousa, 2015). Estes compostos são farmacologicamente ativos, mesmo em baixas concentrações e, quando são libertados para o meio recetor podem tornar-se numa ameaça ao meio envolvente, nomeadamente aos ecossistemas aquáticos e outros sistemas biológicos (Palma *et al.*, 2020), mas também à saúde pública sendo, por esse motivo, essencial a existência de tratamentos eficazes que garantam a sua remoção.

A caracterização quantitativa e qualitativa das águas residuais está dependente não só da sua origem, mas também do seu sistema de drenagem e clima, podendo, ainda, sofrer alterações diárias e sazonais que determinarão o tipo de tratamentos a aplicar na ETAR (Monte *et al.*, 2016).

Como demonstrado na figura 2, a concentração de contaminantes e o caudal com que o efluente entra na estação de tratamento são variáveis, devendo-se a um conjunto de fatores, para além dos mencionados *a priori*.

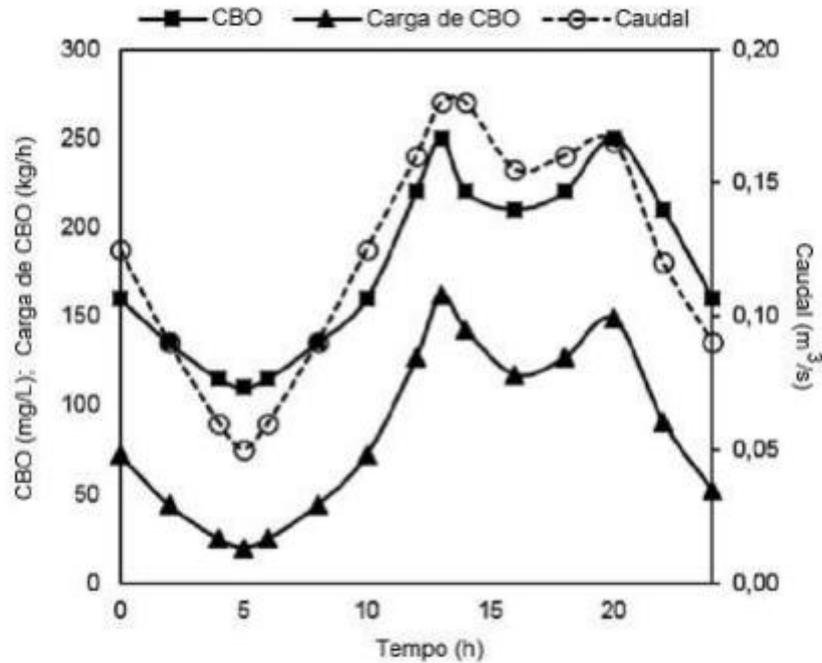


Figura 2 - Variações diárias de caudal, carga de CBO (kg/h) e CBO (mg/L) em águas residuais numa ETAR (Monte et al., 2016).

Cruz (1997) e Monte *et al.* (2016) sintetizam as principais características das águas residuais urbanas em físicas, químicas e biológicas, permitindo adaptar o tratamento a efetuar nas mesmas. No que diz respeito às características físicas, os parâmetros avaliados são a cor, turvação, temperatura, odor, sólidos totais (dissolvidos e suspensos), densidade e viscosidade. Relativamente à química, a caracterização poderá ser exaustiva, devendo ser tidos em consideração fatores como pH, alcalinidade, potencial redox, oxigénio dissolvido, cloretos, matéria orgânica através de carência bioquímica de oxigénio (C.B.O.), carbono orgânico total (C.O.T.) e carência química de oxigénio (C.Q.O), entre outros. Deverão também ser analisadas características como a presença de animais, plantas, coliformes e outros agentes biológicos com ou sem patogenicidade.

Os tratamentos podem ser preliminares, primários, secundários, terciários e avançados e são selecionados e adaptados às características qualitativas e quantitativas da AR. Neste sentido, a Tabela 2 sumariza e faz corresponder alguns dos tratamentos existentes aos contaminantes a tratar nas águas residuais urbanas.

Os tratamentos preliminares consistem essencialmente em processos físicos e funcionam como um posto de triagem onde há separação e remoção de constituintes de maiores dimensões, mas também de matéria orgânica e gorduras, através de processos de gradagem, desarenação e desengorduramento (Silva, 2015). No entanto,

não há remoção de material dissolvido ou em suspensão (Monte *et al.*, 2016), sendo este o motivo para a inexistência de correspondência na Tabela 2.

Não obstante, e visando à remoção de compostos que tenham permanecido nas águas após o tratamento preliminar, os tratamentos primários aplicam processos físicos e químicos como coagulação, decantação e floculação (Monte *et al.*, 2016), permitindo a aglomeração da matéria em suspensão e consequente remoção da mesma (Silva, 2015).

Numa fase seguinte, caso haja necessidade da sua aplicação, os tratamentos secundários aplicam primeiramente processos biológicos aeróbios e anaeróbios, seguidos de processos físico-químicos (Cruz, 1997). Destacam-se estratégias como lamas ativadas, reator de membranas e leitos percoladores (Monte *et al.*, 2016).

Apesar de legalmente ser apenas exigido o tratamento secundário, que é considerado suficiente para uma libertação segura das águas tratadas no meio ambiente, há compostos que não são removidos ou não são completamente degradados. Para isso recorre-se aos tratamentos terciários, que incluem processos físicos, químicos e biológicos (Cruz, 1997), como filtros biológicos, desinfecção e lagoas de macrófitas (Monte *et al.*, 2016).

Silva (2015) sugere a utilização de tratamentos avançados que permitam a remoção de compostos, como fármacos, que tendem a permanecer nas AR, mesmo tendo sido submetidas aos processos descritos *a priori*.

Neste contexto, recorre-se a processos de adsorção (Cruz, 1997), reatores de membranas, filtração, osmose inversa, permuta iónica (Monte *et al.*, 2016), mas também oxidação e radiação ultravioleta (Silva, 2015), entre outros.

Pode-se verificar que os tratamentos existentes se mostram ineficazes na remoção total de contaminantes sendo, deste modo, imperativo a implementação de estratégias como os processos de oxidação avançada que permitem mitigar este problema, através da mineralização³ dos contaminantes como consequência da formação de radicais livres oxidativos (Marques, 2009).

³ Mineralização – degradação completa do contaminante

Tabela 2 - Tipos de tratamento e suas aplicações (Ibáñez (2004); Monte et al., (2016)) adaptado. SS – Sólidos Suspensos; SD – Sólidos Dissolvidos; MC – Matéria Coloidal; AP – Agentes Patogénicos; MOP – Matéria Orgânica Particulada; MOD – Matéria Orgânica Dissolvida; N – Azoto; P - Fósforo

Tratamento		Aplicação						
		SS	SD	MOP	MOD	AP	P	N
Preliminar	Gradagem							
	Desarenação							
	Desengorduramento							
Primário	Coagulação	•	•	•	•			
	Decantação	•		•				
	Floculação	•		•				
Secundário	Lamas ativadas	•		•	•			•
	Leitos percoladores	•		•	•			•
	Reator de membranas	•		•	•			•
Terciário	Lagoas de macrófitas	•					•	•
	Desinfecção					•		
	Filtros biológicos	•			•		•	•
Avançado	Adsorção				•			
	Osiose inversa		•		•	•	•	•
	Permuta iónica		•				•	•

No concelho de Évora, o tratamento das águas residuais está sob gestão das Águas do Centro Alentejo, pertencente a Águas do Vale do Tejo, estando distribuído por 13 ETARs e 2 Fossas Sépticas, recorrendo essencialmente a lamas ativadas, lagoas de estabilização e fossa séptica. A ETAR de Évora comporta cerca de 80% do volume total de água do concelho, possuindo uma capacidade de tratamento de cerca de 14000 m³/dia, equivalendo a 80000 habitantes.

Segundo informação disponibilizada pela EPAL – Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A., o processo de tratamento na ETAR de Évora comporta 3 fases distintas: fase sólida, fase líquida e fase gasosa, sendo executados os tratamentos previstos no esquema da figura 3. Quando as características das águas residuais tratadas fazem correspondência com os requisitos legais, uma porção é devolvida ao meio hídrico pelo Rio Xarrama e a restante é reutilizada para rega.



Figura 3 - Processo de tratamento na ETAR de Évora. (EPAL)

É ainda de notar que, segundo a ADENE – Agência para a Energia, o consumo energético no setor da água, em todas as fases integrantes do ciclo urbano da água (recolha, processamento, distribuição, utilização final), corresponde a 2% de toda a energia utilizada à escala nacional. Para além disso, o gasto energético representa um peso de 50–60% nos custos operacionais nacionais deste setor, para além das 470 mil toneladas anuais de emissões de CO₂ a que está associado.

Tendo em consideração o consumo energético neste setor e a sua influência na sustentabilidade ambiental do planeta, têm sido tomadas medidas que promovem a eficiência energética e uma gestão de consumo aprimorada, com conseqüente diminuição das emissões de gases com efeito de estufa, nomeadamente através de implementação de tecnologias com recurso a energias renováveis (ADENE, 2018).

Neste contexto, e no âmbito do projeto EERES4WATER, foi realizada uma avaliação do nexu Água-Energia no ciclo urbano da água em 3 países (Portugal, Espanha e França). Foram inquiridos 14 especialistas distribuídos por várias entidades públicas (escala municipal, regional e nacional), privadas, institucionais e associações não governamentais. Após a análise das entrevistas, tornou-se possível estabelecer um conjunto de desafios identificados e medidas propostas pelos especialistas, estando os mesmos sintetizados seguidamente (figura 4). É de notar que algumas das propostas já estão a ser aplicadas pelo grupo Águas de Portugal e por algumas entidades gestoras, como a Empresa Municipal de Água e Saneamento de Beja.



Figura 4 - Desafios e oportunidades identificados no estudo referido.

2. III – Processos de Oxidação Avançada

Como referido anteriormente, alguns compostos, como, por exemplo, os fármacos, tendem a permanecer nas águas residuais e, por vezes, os tratamentos executados nas ETAR não se mostram totalmente eficazes na remoção destes contaminantes (Silva, 2015; Palma *et al.* 2020).

Neste sentido, ergue-se uma preocupação acrescida do desenvolvimento de tecnologias que mitiguem este problema, não comprometendo a sustentabilidade, surgindo estratégias com recurso à radiação solar, entre outras.

Podendo apresentar diferentes fontes de energia, tanto química, como artificial e natural (Gutierrez-Mata *et al.*, 2017), os processos de oxidação avançada / *Advanced Oxidation Processes* (AOP), têm como principal objetivo a remoção de poluentes orgânicos pouco biodegradáveis, designados por compostos orgânicos bio-recalcitrantes (BROCs), através da sua degradação em produtos menos complexos consequentes da sua interação com espécies químicas oxidantes, especialmente os radicais hidroxilo, geradas *in situ* (Robert & Malato, 2002). Por outras palavras, e tendo em vista o tratamento de águas contaminadas, os AOP possuem capacidade de transformar poluentes persistentes em compostos mais simples, como o dióxido de carbono, mas

também água e elementos inorgânicos (Blanco-Galvez *et al.*, 2007). No entanto, o elevado custo associado a este tipo de tratamento torna-se, por vezes, insuportável para as ETAR (Silva, 2015).

Na desinfecção e descontaminação de águas residuais, Maniakova *et al.* (2020) categoriza os principais processos em fotoquímicos e não-fotoquímicos podendo, ainda, ser divididos em processos homogêneos e os heterogêneos. A tabela 3 apresenta alguns exemplos de AOPs categorizados de acordo com o recurso à radiação, referindo a gama energética em que ocorrem. A principal diferença entre os sistemas homogêneos e os sistemas heterogêneos assenta na fase do catalisador e do meio onde ocorre a reação (Rizzo, 2009), *i.e.*, diz-se heterogêneo quando o catalisador e o meio apresentam fases diferentes, por exemplo sólido-líquido; logo, intuitivamente, diz-se que o sistema é homogêneo caso as fases sejam iguais.

Tabela 3 - Exemplos de Processos de Oxidação Avançada Fotoquímicos e Não Fotoquímicos (Freire, 2014), (Marques, 2009) adaptado.

Processos de Oxidação Avançada					
Homogêneos			Heterogêneos		
Fotoquímicos	λ^4 (nm)	Não Fotoquímicos	Fotoquímicos	λ (nm)	Não Fotoquímicos
Fe/H ₂ O ₂ /UV (Foto-Fenton)	$\lambda < 580$	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	TiO ₂ /UV	$\lambda < 380$	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	$\lambda < 310$	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	$\lambda < 380$	

A Plataforma Solar de Almería (PSA) categoriza as tecnologias solares em processos termoquímicos e processos fotoquímicos, distinguindo-se, principalmente, no tipo de utilização da radiação solar, *i.e.*, enquanto que nos processos termoquímicos, tal como o nome indica, a reação química ocorre como consequência da conversão da radiação solar em energia térmica; por outro lado, nos processos fotoquímicos, a reação ocorre por absorção direta dos fotões por parte do reagente. De forma simplista, e segundo a mesma fonte, pode-se considerar que os processos termoquímicos recorrem ao calor e consequente aumento da temperatura para promover a ocorrência de reações, contrariamente aos processos fotoquímicos em que há excitação de um eletrão como

⁴ λ - Comprimento de onda

consequência de alterações nas ligações químicas provocadas pela absorção de fótons provenientes da radiação solar.

Segundo Ibáñez (2004), as reações fotoquímicas utilizam especialmente a gama visível do espectro (Figura 5), no entanto, é necessário a existência de outros componentes dada a ineficiência de processos de fotólise isolados na degradação de poluentes persistentes. Por outro lado, as reações de fotocatalise com recurso a dióxido de titânio (TiO_2) podem ocorrer em comprimentos de onda inferiores a 380 nm, permitindo a utilização de radiação UV-A situada na gama 315 – 400 nm (Marques, 2009).

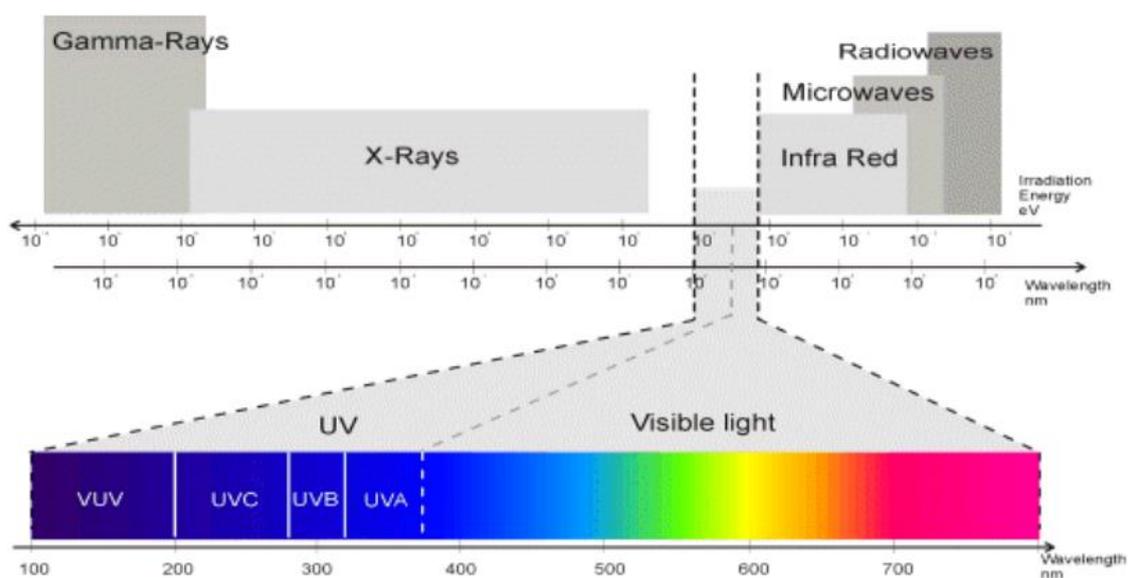


Figura 5 - Espectro eletromagnético com referência à gama ultra-violeta e visível (Turbay, 2013).

Tendo isso em consideração, e no contexto do tratamento de efluentes, os processos de fotocatalise heterogénea, utilizando especialmente TiO_2 , e fotocatalise homogénea, através de reações foto-Fenton (podem ocorrer em comprimentos de onda inferiores a 580 nm), têm-se mostrado estratégias promissoras na degradação e/ou remoção de contaminantes persistentes (Fendrich *et al.*, 2018). Neste seguimento, o trabalho elaborado recorreu especialmente ao processo de fotocatalise heterogénea, sendo este e o processo homogéneo abordados detalhadamente, *a posteriori*.

O destaque dos processos fotoquímicos com utilização directa da radiação solar – entre os 300 nm e 600 nm (Blanco-Galvez *et al.*, 2007) para mineralização e/ou degradação dos poluentes (Mestre & Carvalho, 2019), assenta na sua sustentabilidade como consequência da aplicação de energias renováveis, recuperação e reciclagem de águas contaminadas e baixo custo inerente quando comparado com outras estratégias, como

ozono ou radiação UV proveniente de lâmpadas, que se mostram bastante dispendiosas.

2. IV – Tecnologia de Coletores Solares em Águas Residuais Contaminadas

A utilização de coletores solares para tratamento de águas residuais contaminadas remonta ao final da década de 80 e início de 90, em que um sistema coletor parabólico, previamente designado para aplicações térmicas, foi adaptado de forma a poder ser empregue na purificação de águas (Fendrich *et al.*, 2018). Desde então, os estudos nesta matéria têm sido vastos, resultando não só em inúmeros projetos de investigação, como no desenvolvimento de novos modelos de coletores (Robert & Malato, 2002).

Tendo como principal objetivo a recolha de radiação solar (Rabl, 1985), os coletores podem ser caracterizados como concentradores e não concentradores, tendo por base o seu fator de concentração, i.e., a gama térmica que podem atingir e a utilização de um recetor móvel ou fixo (Fendrich *et al.*, 2018). O fator de concentração expressa-se pela divisão entre a área de abertura do coletor e a área de superfície em contacto com a radiação, no entanto, e mediante as diferentes aplicações, o fator de concentração ótimo pode ser definido de acordo com vários aspetos, tais como, clima, ótica, temperatura de operação e custos previstos (Rabl, 1985).

No contexto da remediação de ARU, a tecnologia dos coletores solares apresenta vários fatores que deverão influenciar o seu funcionamento, entre os quais, a própria configuração do reator, a estrutura do coletor, o fluxo, entre outros sintetizados na tabela 4 (Fendrich *et al.*, 2018). Não obstante, Horta (2015) faz corresponder o tipo de tecnologia de coletor, com a gama de temperatura que poderá atingir e as suas possíveis aplicações (figura 6).

Tabela 4 - Diferentes componentes influenciadores da configuração do reator (Fendrich et al., 2018) adaptado.

Componente	Tipo
Coletor	Foco Pontual / Foco Linear/ Plano
Reator	Simples / Paralelo / Em Série
Catalisador	Dissolvido / Suspenso / Imobilizado
Sistema de <i>Tracking</i>	Estacionário (sem tracking) / Quasi-Estacionário (Ajuste manual) / Seguimento (automatizado)
Doseamento do Oxidante	Única / Periódica
Carga de Efluente	Passagem Única (contínua) / Em Lote
Pré-tratamento	Existente / Não existente

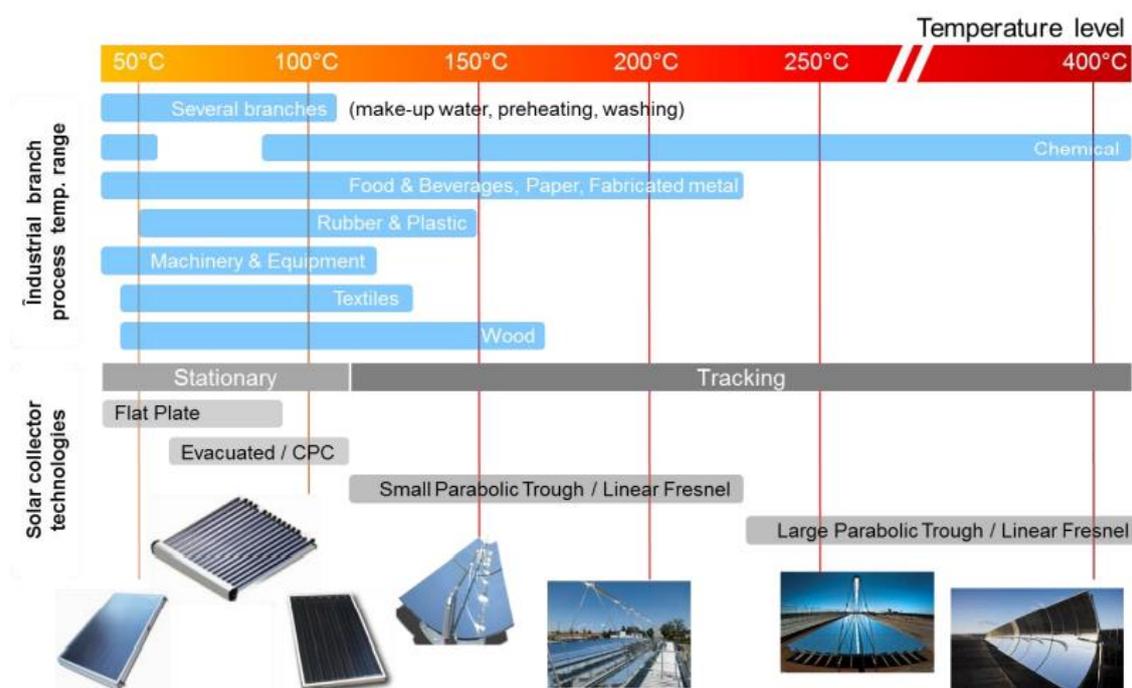


Figura 6 - Correspondência entre o tipo de tecnologia de coletor, gama de temperatura que poderá atingir e as suas aplicações. (Horta, 2015).

Segundo Ibáñez (2004), os coletores concentradores podem atingir temperaturas mais elevadas (acima dos 400°C), contrariamente aos coletores não concentradores, cuja gama térmica não ultrapassa os 150°C, a rendimentos satisfatórios (curva de

rendimento do coletor) devido geralmente às perdas térmicas associadas. São ainda considerados coletores de gama média, onde as temperaturas atingíveis variam entre os 150°C e 400°C (Saggiaro, 2014). Não obstante, e apesar do desenvolvimento de várias configurações de coletores, existe uma relação de proporcionalidade inversa entre a eficiência e a temperatura do sistema, ou seja, a eficiência é menor quanto maior for a temperatura devido, novamente, às perdas térmicas associadas (Rabl, 1985).

Os sistemas coletores não concentradores caracterizam-se como sendo sistemas simplificados, com custo reduzido, geralmente planos e com inclinação fixa definida consoante a latitude do local onde estão instalados e com configuração estacionária (Fendrich *et al.*, 2018). A capacidade de utilizar tanto a radiação direta como a difusa, não possuírem sistemas de *tracking*⁵ (Blanco-Galvez *et al.*, 2007) apresenta-se como as principais vantagens, no entanto, a vaporização de reagentes representa um dos principais inconvenientes deste tipo de sistemas (Blanco-Galvez *et al.*, 2007).

Os sistemas coletores concentradores caracterizam-se por operarem apenas com a radiação direta que incide no refletor (Fendrich *et al.*, 2018). Com o desenvolvimento de diversos *designs*, é possível verificar que a evaporação de compostos voláteis consegue ser controlada neste tipo de sistemas, bem como facilitar o manuseamento das águas residuais, como consequência da possibilidade de obter áreas menores do tubo do reator, isto é, pela possibilidade do uso de concentração solar onde a área de entrada do sistema é maior do que a saída, e, dessa forma, podendo aumentar a densidade do fluxo radiativo sobre o recetor (Blanco-Galvez *et al.*, 2007). Estas características favorecem a existência de fluxo turbulento e, consequentemente, não só uma homogeneização do efluente, como a não sedimentação do catalisador (Fendrich *et al.*, 2018). No entanto, e tendo em conta estas características, nomeadamente o facto da capacidade de reter radiação difusa diminuir com o incremento da concentração, pode tornar-se necessário a utilização de sistemas precisos de *tracking* como forma de atenuar estes efeitos (Rabl, 1985). Para além disso, torna-se inconveniente o elevado custo que pode estar associado a estes coletores, bem como a possibilidade de existir um sobreaquecimento da água (Blanco-Galvez *et al.*, 2007) e a resultante necessidade de recorrer a sistemas que inibam e/ou controlem esse fenómeno.

De forma simplista, e segundo Saggiaro (2014), consideremos algumas ideias base, tais como, os coletores não concentradores estão associados a gamas de temperatura mais baixas, são normalmente estáticos e apresentam especial vantagem no baixo custo e

⁵ Tracking – Sistema que “segue” o sol.

simplicidade que lhes é própria, bem como a capacidade de recorrer tanto à radiação direta como à difusa (Robert & Malato, 2002).

Por outro lado, os coletores de concentração média, estão relacionados com temperaturas medianas (comparativamente com os restantes), possibilitam a utilização da radiação solar direta, no entanto, representam um custo elevado e, por vezes, pouco viável. Por fim, os coletores concentradores permitem atingir temperaturas superiores a 400°C, não promovem a evaporação de compostos voláteis, mas podem representar um elevado aporte económico e apenas utilizam radiação direta (Blanco-Galvéz *et al.*, 2007). As principais vantagens e desvantagens dos coletores concentradores e não concentradores encontram-se resumidas na figura 7.

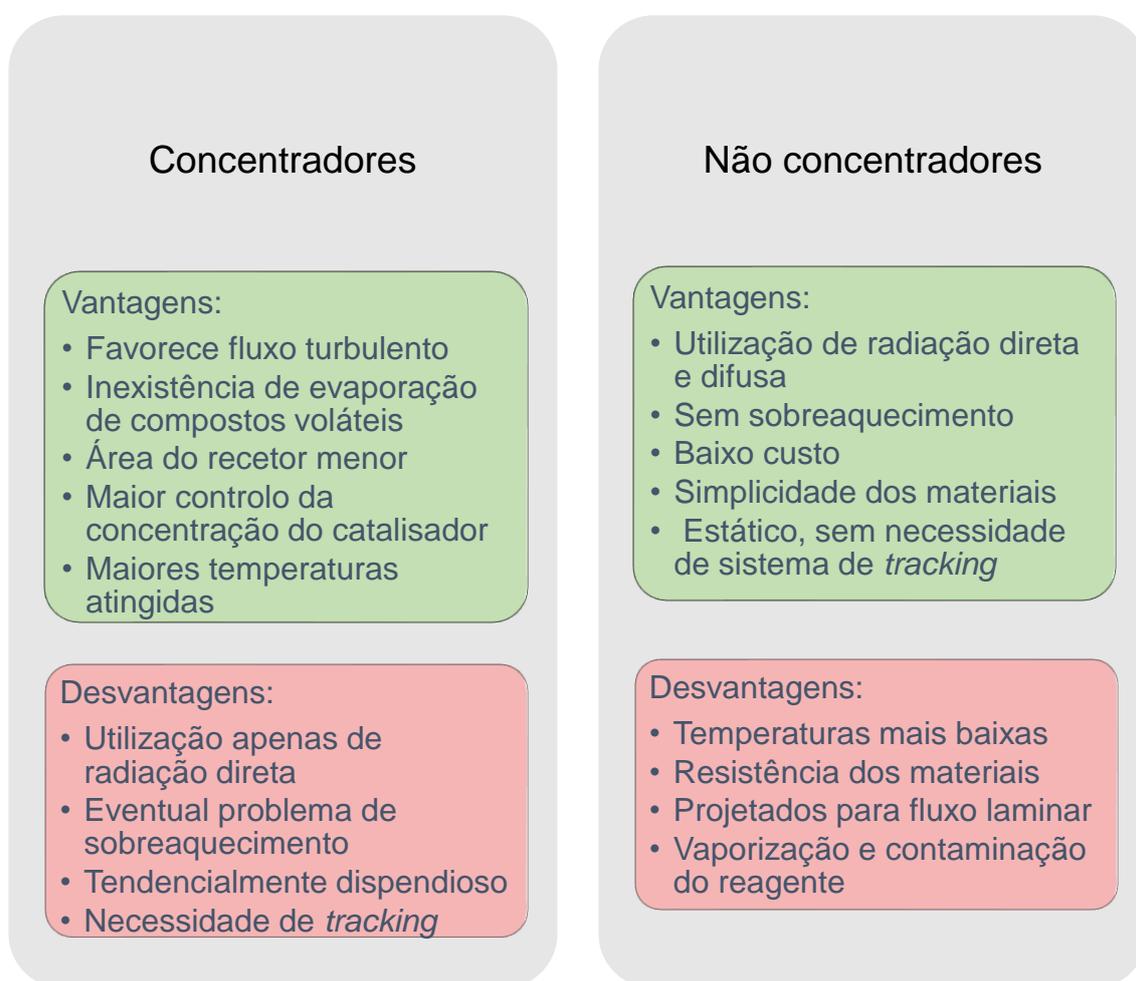


Figura 7 - Vantagens e Desvantagens dos Coletores Concentradores e Não Concentradores (Blanco-Galvéz *et al.*, 2007) adaptado.

Na aplicação de tecnologia de coletores solares na descontaminação de águas residuais a energia necessária à ocorrência de reações fotoquímicas é, essencialmente, de comprimento de onda curto (Ibáñez, 2004). Deste modo, torna-se imperativo a existência de material que permita não só a circulação do efluente, como a sua

exposição à radiação, através de tubos transparentes (Blanco-Galvéz *et al.*, 2007). Neste contexto, surgem então modelos de coletores não concentradores e coletores concentradores, distintos dos concebidos para aplicações térmicas.

Fendrich *et al.* (2018) destaca alguns modelos de coletores não concentradores utilizados em remediação de águas residuais, nomeadamente, os coletores de placas inclinadas / *Inclined Plate Collectors* (IPC) e fotorreatores waterbell, representados nas figuras 8 e 9, respetivamente.

Os coletores do tipo IPC são especialmente adaptáveis a operações de pequena escala, caracterizam-se pela sua configuração simples e, tal como o seu nome indica, são constituídos por painéis planos inclinados que promovem o fluxo laminar do efluente (Fendrich *et al.*, 2018). Não obstante, a gama térmica em que opera atinge valores máximos de 100°C (Silva, 2021) pelo que, poderão não se apresentar como adequados a este tipo de aplicações e escala, uma vez que poderá promover a deposição do catalisador devido ao caudal baixo e conseqüente tipo de fluxo – laminar e sobreaquecimento do sistema. Tendo em consideração que são especialmente suscetíveis a perdas de calor, poderão representar uma estratégia adequada a aplicações térmicas, como aquecimento de piscinas. As principais vantagens assentam no baixo custo e na simplicidade de construção e operação (Saggioro, 2014).

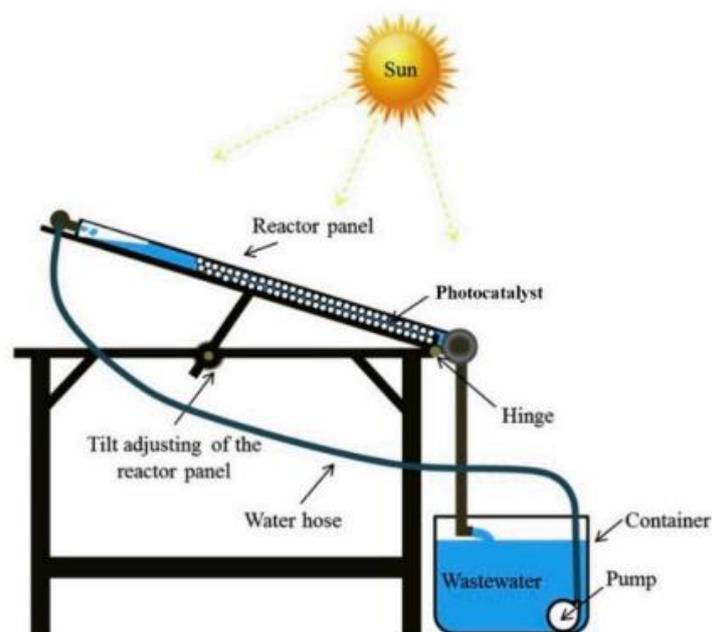


Figura 8 - Exemplo de um sistema coletor do tipo IPC (Fendrich *et al.*, 2018).

Os fotorreatores waterbell apresentam semelhanças significativas aos IPC, no entanto, permitem fluxos turbulentos e, conseqüentemente, previnem não só a sedimentação do

catalisador, como a possível existência de heterogeneidades na intensidade de mistura do sistema (Fendrich *et al.*, 2018). No entanto, são projetados para aplicações de grande escala, podendo implicar custos acrescidos.

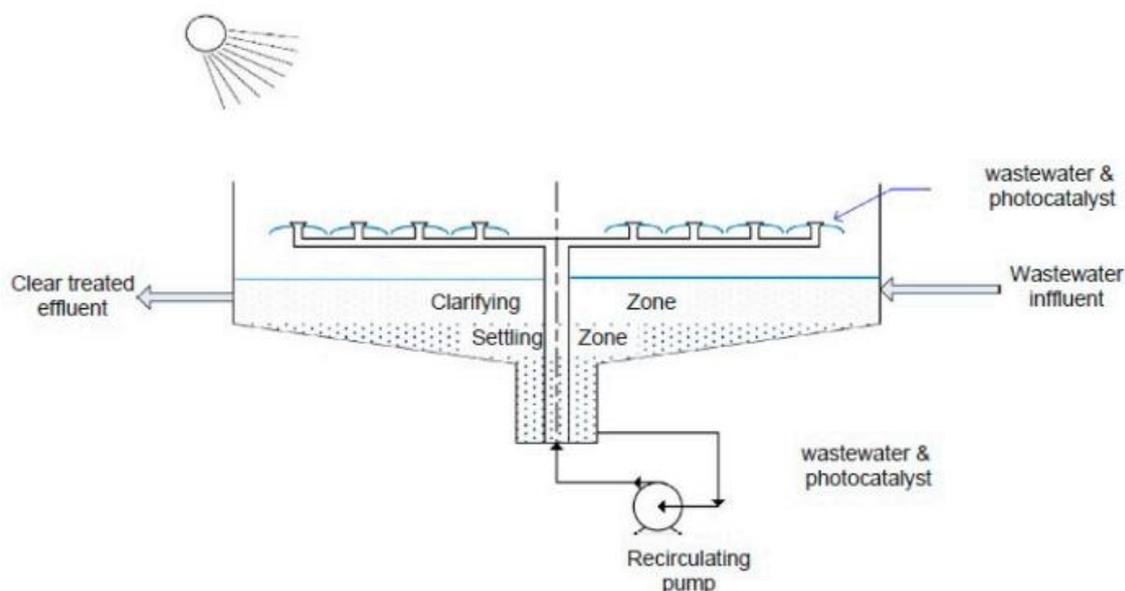


Figura 9 - Exemplo esquemático de um sistema coletor do tipo waterbell (Fendrich *et al.*, 2018).

Relativamente aos coletores concentradores, Fendrich *et al.* (2018) destaca alguns modelos, nomeadamente, os coletores concentradores parabólicos / *Parabolic Trough Collectors* (PTC), coletores parabólicos compostos / *Compound Parabolic Collectors* (CPC) e concentradores lineares Fresnel (refletivos ou refrativos).

Segundo Rabl (1985), os coletores com lentes Fresnel têm a capacidade de atingir temperaturas muito elevadas (>1500°C) sendo, por esse motivo, inadequado para aplicações de remediação de águas residuais, mas sim, para aplicações energéticas.

Os coletores concentradores parabólicos têm sido especialmente utilizados em descontaminação de águas através de radiação solar (Saggiaro, 2014), principalmente, direta. Conseguem atingir temperaturas de 300°C, no entanto, apresentam grande sensibilidade à retenção de detritos e sujidade (Rabl, 1985). O seu refletor apresenta uma forma parabólica (Saggiaro, 2014), permitindo que a radiação atinja o efluente que flui numa estrutura tubular, capaz de suportar as pressões e fluxos do sistema (Fendrich *et al.*, 2018).

Os coletores parabólicos compostos diferem dos anteriores pelas características do refletor, nomeadamente, pelo facto dessa superfície refletora envolver o reator (Saggiaro, 2014). Para além de serem sistemas estacionários, i.e., não possuem sistema de *tracking*, tornando-os mais simples e, conseqüentemente, menos

dispendiosos, possuem materiais resistentes a condições adversas e elevada eficiência ótica e quântica (Blanco-Gálvez *et al.*, 2007). Outras vantagens destes coletores assentam na possibilidade de existirem fluxos turbulentos, potenciando os processos fotoquímicos e fotocatalíticos (Robert & Malato, 2002), mas também maior controlo tanto na evaporação de compostos voláteis, como num possível sobreaquecimento (Ibáñez, 2004).

As diferenças de *design* referidas entre os PTC e CPC estão demonstradas nos esquemas representados na figura 10.

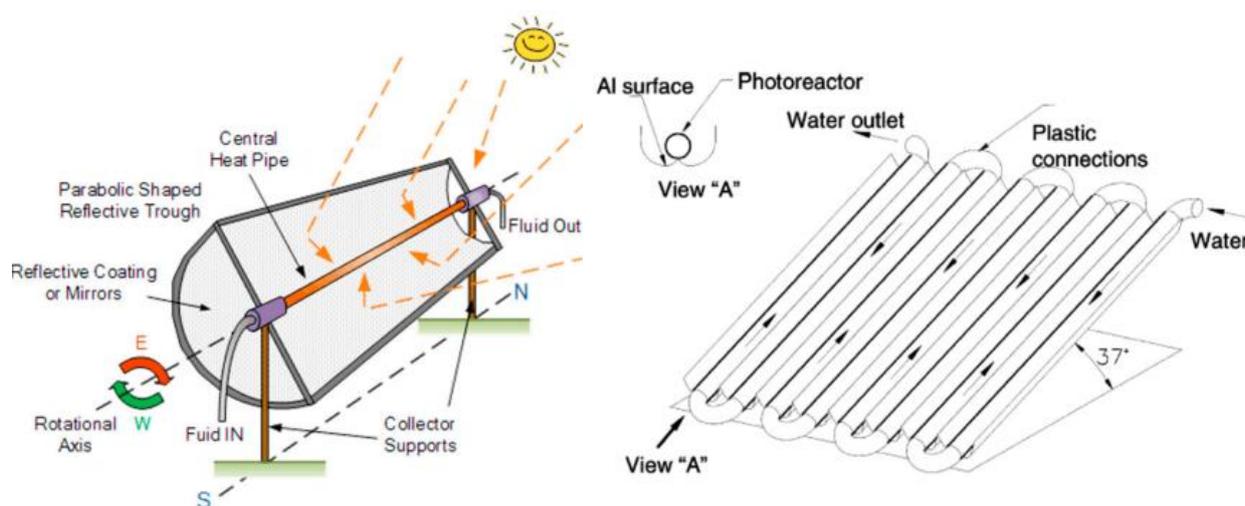


Figura 10 - Exemplo esquemático de um sistema coletor do tipo PTC à esquerda e CPC à direita (Fendrich *et al.*, 2018).

Saggiaro (2014), define os coletores parabólicos compostos como a integração ótima e eficaz dos coletores PTC (concentrador) e IPC (não concentrador), mostrando-se convergente a Blanco-Galvéz *et al.* (2007) que caracteriza os coletores CPC como os mais adequados à remediação de águas contaminadas uma vez que, ao serem coletores de baixa concentração, conjugam as vantagens dos coletores concentradores e não concentradores, não implicando as desvantagens inerentes aos mesmos.

Em suma, tendo em consideração as características do projeto, nomeadamente, a escala e os objetivos de aplicação, o coletor do tipo CPC foi o modelo selecionado por apresentar uma gama térmica adequada, permitir fluxo turbulento e conseqüente homogeneização do catalisador, utilização de radiação direta e difusa tornando dispensável sistemas de *tracking* e baixo custo inerente a todo o processo (produção, operação e manutenção) (Blanco-Gálvez *et al.*, 2007).

Para além do tratamento de águas residuais urbanas contaminadas, tem sido utilizado em diversos tipos de estudos e aplicações, desde remoção de metais, a degradação de

pesticidas, entre outros (Robert & Malato, 2002), justificando, deste modo, o especial interesse nesta tecnologia.

Neste projeto, a escolha do tipo de coletor utilizado no contexto da remoção de fármacos de águas contaminadas com recurso a radiação solar, teve como base o organograma representado na figura 11, com as opções assinaladas a verde.

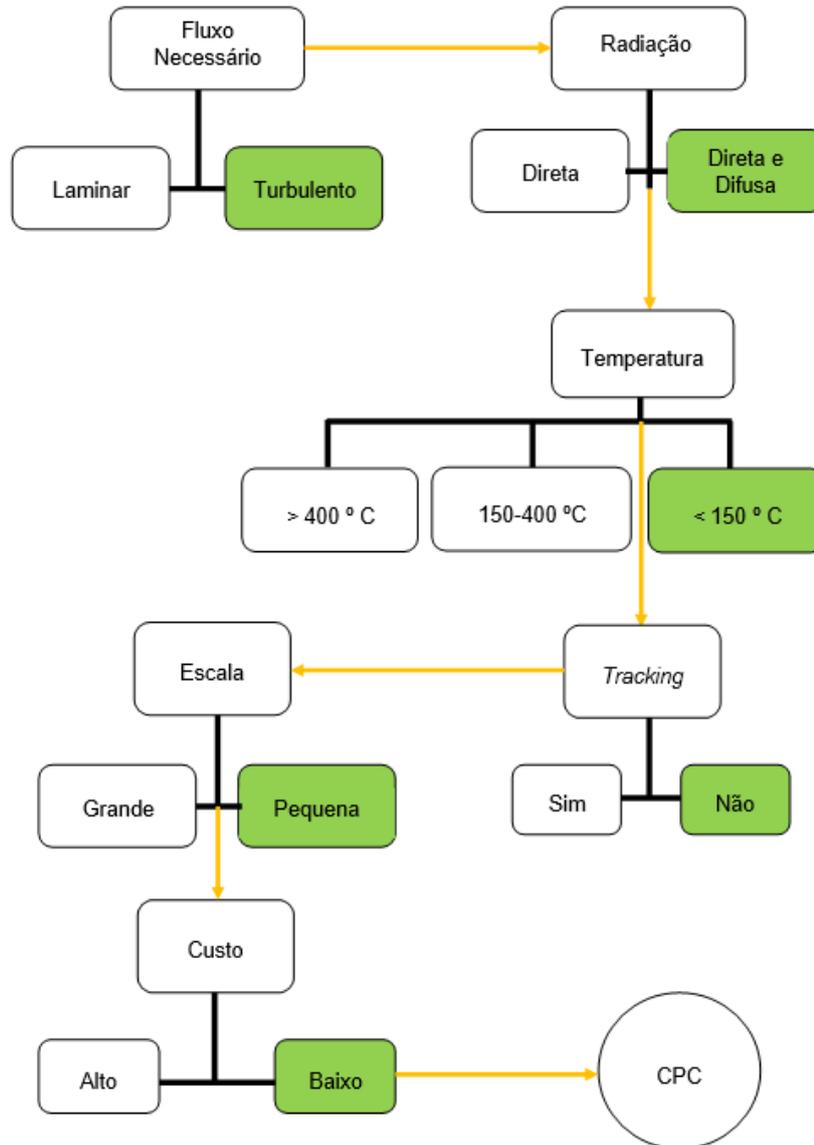


Figura 11 - Processo de seleção do tipo de coletor a construir.

3. Reator

3.1 – Enquadramento

No âmbito dos projetos Eeres4Water e SFERA-III, foi desenhado e construído um protótipo de um fotorreator do tipo CPC. Como referido anteriormente, existem várias configurações de fotorreatores que, conseqüentemente, lhes conferem uma combinação de características que influenciam o seu desempenho, ou seja, é estabelecida uma relação entre a aplicabilidade e o *design* do reator (Fendrich, *et al.*, 2018).

O reator está instalado na Universidade de Évora, na Cátedra das Energias Renováveis situada no pólo universitário da Herdade da Mitra.

A Mitra localiza-se na freguesia de Nossa Senhora da Tourega, Valverde, a cerca de 12 km da cidade de Évora, local representado na figura 12.



Figura 12 - Imagens aéreas da localização aproximada da instalação do reator (Google Earth, 2017).

Segundo Iakunin *et al.* (2018) e com base na classificação de Köppen, esta região apresenta clima mediterrâneo com verões secos e quentes, onde as temperaturas variam entre os 31°C e 35°C, podendo atingir valores superiores a 40°C. A precipitação tende a ser sazonal, apresentando valores de precipitação acumulada anual relativamente baixa quando comparada com as outras regiões de Portugal continental, como demonstrado na figura 13. O Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) refere-se ao clima do Alentejo como Csa, seguindo a mesma classificação. Estas características tornam possível a existência de níveis médios de irradiação direta normal (IND) entre 1918 kWh/m²/ano e os 2097 kWh/m²/ano (Cavaco, 2020).

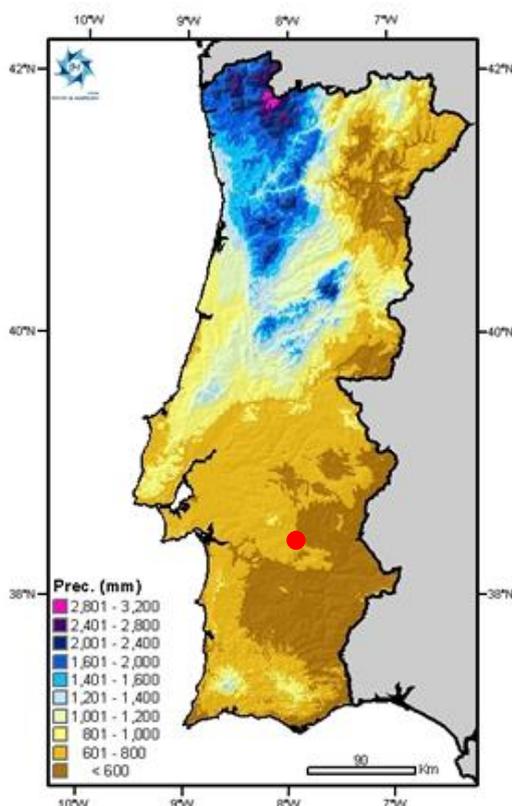


Figura 13 - Precipitação acumulada anual em Portugal continental. A área de estudo em destaque a vermelho (IPMA, 2022).

O reator está orientado Este-Oeste, direcionado para Sul e com uma inclinação de 40° (aproximadamente a latitude de Évora) potenciando, deste modo, a utilização da radiação solar incidente superficial, referida por Iakunin *et al.* (2018) como uma das maiores da Europa.

3. II – Caracterização

Com este projeto, pretende-se diminuir os custos de produção e aplicação deste tipo de tecnologias, potenciando a sua utilização no tratamento de efluentes. Para isso,

construiu-se um protótipo recorrendo a materiais mais simples, sem comprometer a sua eficiência.

Tendo sido projetado com o objetivo de utilizar tanto a radiação direta como a difusa, na gama do visível e ultravioleta, recorreu-se à geometria desenhada por Osório *et al.* (2019), esquematizada na figura 14, permitindo a existência de reações fotoquímicas.

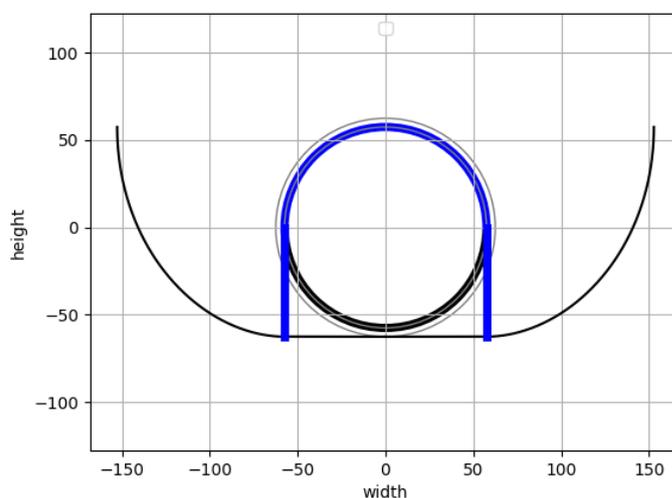


Figura 14 - Coletor do tipo CPC (Osório *et al.*, 2019).

O reator construído apresenta forma tubular e capacidade volumétrica de 135 litros, 62,32 litros correspondentes à fração iluminada. Funciona com recirculação de água (atingindo caudais de 21 – 23 L/min) e está ligado a um sistema de refrigeração. Não possui sistema de *tracking* e apresenta um coletor do tipo CPC, por ser uma configuração promissora na desinfecção e descontaminação de águas residuais, como referido *a priori*. O coletor é um espelho revestido por alumínio, apresentando reflexão solar total de 84%, reflexão solar total na gama do visível de 87%, reflexão especular de 80% e difusa de 3%. Relativamente à sua geometria, o coletor apresenta uma área de 305,64 mm², perímetro de 453,23 mm e área de abertura de 1,83 m².

Estruturalmente, possui 4 tubos com 1,5 metros de comprimento e 125 mm de diâmetro, sendo constituídos por vidro borossilicato com 5 mm de espessura.

Na figura 15 pode ver-se o protótipo do reator instalado no local previamente descrito.



Figura 15 - Reator construído no âmbito dos projetos EERES4WATER E SFERA-III.

No que diz respeito ao modo operacional, o fotorreator funciona através um sistema de bombagem de água, estando o seu caudal monitorizado por um caudalímetro. O sistema de refrigeração está ligado a um permutador, o que permite manter a temperatura controlada. Esta estrutura está representada na figura 16.



Figura 16 - Ligações estabelecidas no fotorreator (bomba de água – a vermelho, permutador – a azul, caudalímetro – a verde).

É ainda de notar, que existe monitorização de parâmetros, nomeadamente a temperatura e a radiação total, através de um *software* desenvolvido pela Cátedra das

Energias Renováveis, em conjunto com um piranómetro e um radiómetro, apresentados na figura 17.



Figura 17 - Equipamentos de monitorização da radiação solar. Piranómetro, à esquerda, e Radiómetro, à direita.

4. Fotodegradação

4.1 – Fotólise

Como referido anteriormente, os processos de oxidação avançada podem ser classificados de acordo com a sua produção de radicais e com a sua reatividade, i.e., podem ser categorizados em químicos, fotoquímicos ou eletroquímicos, mas também em homogéneos e heterogéneos (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Neste sentido, a fotodegradação pode ocorrer apenas com recurso a radiação solar, denominando-se fotólise, ou com recurso a catalisadores, tomando a designação de fotocatalise.

Rizzo (2009) define como catalisador ideal o material que seja fotorreativo, capaz de utilizar radiação UV, não ser fotocorrosivo, ser bioquimicamente inerte, não tóxico e pouco dispendioso. Tendo estes parâmetros em consideração, o dióxido de titânio tem-se mostrado a melhor correspondência, sendo, por esse motivo, alvo de vastos estudos na sua aplicação aos tratamentos de águas residuais.

Mestre & Carvalho (2019) categorizam os processos fotoquímicos como diretos e indiretos, distinguindo-se, principalmente, pela forma como pode ocorrer a reação. Ou seja, na fotólise direta, a degradação do composto sucede como resultado da excitação das moléculas que promovem a reação, no entanto, está dependente da taxa de absorção de radiação e, por esse motivo, apenas se dá aquando da sobreposição do espectro de absorção do composto a degradar à intensidade do espectro da radiação incidente, tornando-se, frequentemente, limitado às frações de UV-A e UV-B. Por outro lado, a fotólise indireta resulta da génese de espécies reativas consequentes da absorção de radiação solar por parte dos compostos, promovendo a sua degradação.

Neste sentido, a fotólise caracteriza-se como o processo de degradação de contaminantes como consequência da absorção de radiação solar, sem recurso a catalisadores (PSA). É um processo especialmente importante para verificar se o contaminante em estudo é fotodegradável e, posteriormente, avaliar o seu comportamento na presença de um elemento semiconductor.

Apesar de ser o processo de fotodegradação mais simples e, à partida, menos dispendioso, a fotólise pode tornar-se insuficiente na remoção completa de contaminantes, implicando tratamentos adicionais (Ibáñez, 2004).

4. II – Fotocatálise

Rizzo (2009) define fotocatalise como o resultado da aceleração de uma reação fotoquímica pela ação de um catalisador, que, podendo ser homogênea ou heterogênea, tem como principal objetivo a transformação dos contaminantes em dióxido de carbono, água e outros compostos inorgânicos (Blanco-Galvez *et al.*, 2007), estando, geralmente, associada à presença de radicais hidroxilo (Malato, 1999).

Vários estudos têm sido realizados relativamente à aplicação de reações de fotocatalise na descontaminação e desinfecção de águas residuais (Wang & Tang, 2021), nomeadamente o processo Foto-Fenton (Fendrich *et al.*, 2014) e fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio, TiO₂ (Blanco-Galvez *et al.*, 2007).

É de notar a importância da consideração de diversos fatores na escolha do catalisador a utilizar. Não obstante, a eficiência dos métodos fotoquímicos pode ser afetada pela fotossensibilidade dos compostos a degradar, i.e., quanto maior for a sua interação com a radiação solar e consequente capacidade de absorção de fótons, maior será a eventualidade de fototransformação.

Os principais fatores influenciadores da eficácia da fotocatalise são o pH, temperatura, radiação, concentração do catalisador, oxigénio dissolvido e presença de aniões e cations no efluente, como descrito na tabela 5 (Ibáñez, 2004; Rizzo, 2009).

Tabela 5 - Influência de diversos parâmetros em reações de fotocatalise (Ibáñez, 2004; Rizzo, 2009)

Parâmetro	Influência
pH	Carga de superfície do catalisador
	Produção de espécies reativas
	Hidrofobicidade
	Processos de adsorção e diâmetro dos agregados
Temperatura	Velocidade da reação
Radiação (Fluxo, intensidade, comprimento de onda)	Fototransformação

(cont.)

Parâmetro	Influência
Concentração do Catalisador	Velocidade da reação
	Turbidez do efluente
Oxigênio Dissolvido	Velocidade da reação
	Mineralização do composto
Presença de outras espécies inorgânicas	Produção de espécies reativas

Analisando a tabela 5, verifica-se que o pH tem especial efeito na reatividade e comportamento do catalisador. Não obstante, um dos principais fatores, sendo imprescindível às reações de fotocatalise, é a caracterização da radiação solar. Neste sentido, a quantidade e qualidade de fótons necessários à reação, nomeadamente a sua energia, está fortemente dependente do fluxo, comprimento de onda e intensidade da radiação (Rizzo, 2009).

Relativamente ao oxigênio dissolvido, Ibáñez (2004) estabelece uma relação de proporcionalidade direta entre a concentração deste elemento e a velocidade de reação, i.e., é tanto mais rápida quanto maior for a concentração de oxigênio presente no meio. Tal fenómeno deve-se ao facto das moléculas de oxigênio serem altamente reativas, permitindo a mineralização do composto contaminante como consequência da formação de radicais.

Rizzo (2019) realça a importância da presença de outros aniões e catiões no meio envolvente na interação química dos compostos e consequente eficácia da reação de fotocatalise, uma vez que, dependendo das espécies inorgânicas dissolvidas no efluente, a reação pode ser inibida (como resultado da sua captação de radicais) ou potenciada (através de reações redox e consequente libertação de eletrões para o meio).

A velocidade da reação é, ainda, influenciada pela concentração do catalisador na medida em que quanto maior for a sua concentração, maior será a velocidade da reação (Ibáñez, 2004; Rizzo, 2009). Sem prejuízo do anterior, quando a porção do catalisador é excessiva, pode causar maior turbidez e formação de barreiras limitantes da absorção de radiação (Marques, 2009), como resultado da saturação do meio e consequente

inibição da produção de radicais. É de notar que a concentração do agente catalítico influencia fortemente o custo de todo o processo (Mirzaei *et al.*, 2017), podendo comprometer a sua aplicabilidade.

4. III – Fotocatálise Homogénea e Processo Foto-Fenton

Como referido previamente, a fotocatálise homogénea é o processo fotoquímico com recurso a agente catalisador na mesma fase que o meio envolvente (Rizzo, 2009). Um dos métodos globalmente mais estudados de fotocatálise homogénea, mostrando-se também um dos mais eficientes, é o processo de Foto-Fenton (UV/Fe(II)/H₂O₂) em que existe produção de radicais hidroxilo resultantes da dissociação do peróxido de hidrogénio por ação da radiação solar e/ou intercedido pelo ferro como agente catalisador (Fendrich *et al.*, 2014).

Não obstante da esquematização do mecanismo inerente a todo o processo presente na figura 18, Santos-Juanes *et al.* (2011), sintetiza o processo foto-Fenton através das seguintes equações:



Ibáñez *et al.*, (2017) caracteriza todo o processo como um conjunto de reações de oxidação e redução de um agente catalisador, no caso o ferro, que ocorrem ciclicamente, consumindo H₂O₂. Desta forma, numa primeira fase, como previsto na equação 1, ocorre oxidação do ferro e libertação de radicais (Turabay, 2013).

Posteriormente, quando o ferro (III) interage com a radiação (hν), reduz para ferro (II) e liberta compostos intermédios na forma de radical (equação 2). Caso o produto da reação seja hidroxilos, ocorre o previsto nas equações seguintes (Santos-Juanes *et al.*, 2011). É de notar que a velocidade da reação Fenton é muito inferior à velocidade da reação Foto-fenton (Ibáñez *et al.*, 2017).

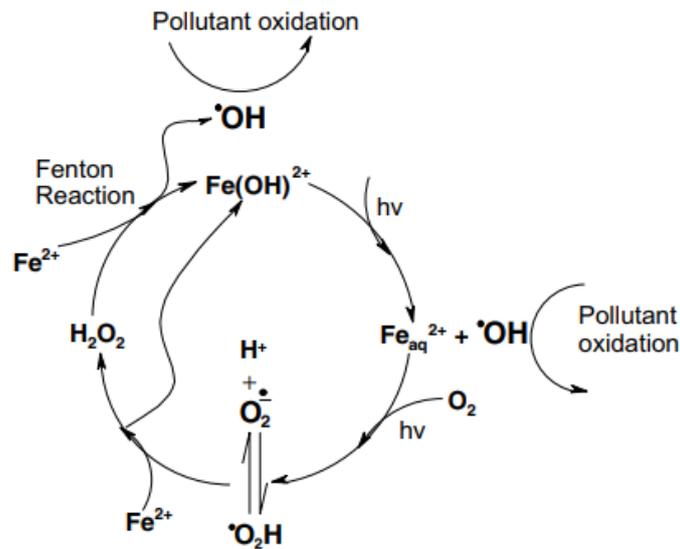


Figura 18 - Mecanismo do processo de foto-Fenton (Rodríguez et al., 2005).

Apesar de se mostrar um processo relativamente simples, a fotocatalise homogênea apresenta como principal desvantagem a necessidade de tratamentos adicionais ao efluente como consequência da dissolução do catalisador, incrementando, deste modo, o custo de todo o procedimento. Por esse motivo, e tendo em conta os objetivos desta dissertação, o objeto de estudo assentou, maioritariamente, na fotocatalise heterogênea como método de remoção dos fármacos selecionados.

4. IV – Fotocatalise Heterogênea com TiO_2

A fotocatalise heterogênea caracteriza-se pela utilização de um agente semiconductor numa fase distinta relativamente à fase do reagente (Rizzo, 2009).

A existência de uma banda de valência ocupada e uma banda de condução livre que caracterizam a estrutura eletrônica do catalisador, promovem reações de oxidação-redução e excitação do mesmo por absorção de fótons, potenciando, consequentemente, a degradação dos compostos contaminantes (Turabay, 2013).

Diversos autores (Malato, 1999; Rizzo, 2009; Saggioro, 2014) referem o dióxido de titânio como o catalisador mais eficaz na degradação de contaminantes, possuindo, ainda, outras características que tornam a sua aplicação bastante apelativa, entre as quais, grande resistência à corrosão fotoquímica, custo relativamente baixo e segurança no transporte, manuseamento e utilização. Não obstante, a energia entre a valência e as bandas de condução é apropriada para este tipo de aplicações, permitindo a absorção de fótons e a consequente utilização de radiação solar natural, diminuindo o custo associado ao recurso a lâmpadas ou outras fontes de energia artificiais (PSA).

Apesar de ser possível recorrer a outros catalisadores capazes de absorver frações energeticamente superiores do espectro solar e, conseqüentemente, originar compostos intermédios quimicamente ativos, passíveis de promover novas reações, a forte probabilidade de serem degradados ao longo dos ciclos da fotocatalise, inviabiliza a sua utilização (PSA).

A fotocatalise heterogénea com TiO_2 sintetiza-se nas seguintes equações (Rizzo, 2009; Elsalamony, 2016):



O processo começa como descrito na reação de oxidação redução representada na equação 6 em que, por ação da radiação solar, o catalisador liberta um par elétron-buraco (e^-/h^+) da banda de condução e da banda de valência, respetivamente, podendo comportar-se tanto como recetor como dador (Elsalamony, 2016), como consequência da absorção de energia do fotão igual ou superior ao hiato energético⁶ (Romeiro, 2018). A formação de radicais ocorre conforme a equação 7, possibilitando a degradação do composto contaminante (R) e posterior libertação dos produtos da degradação nas equações 8 e 9, respetivamente (Rizzo, 2009). É de notar que a redução ocorre na banda de condução como consequência da libertação de elétrões, contrariamente à oxidação, que ocorre na banda de valência aquando da captura de elétrões (Romeiro, 2018). Todo o mecanismo encontra-se esquematizado na figura 19.

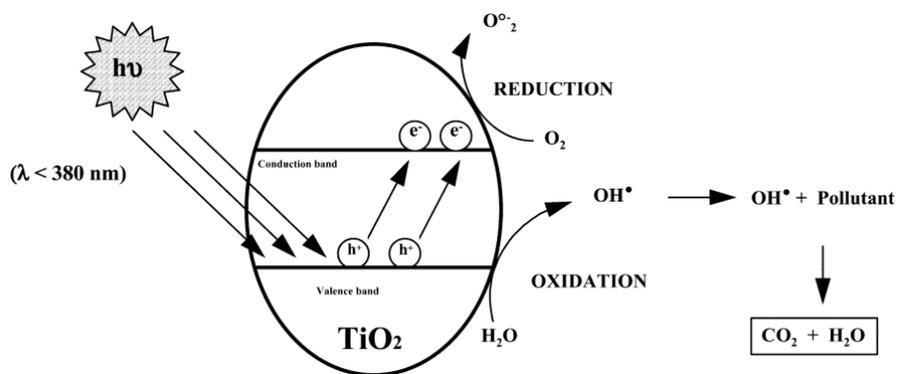


Figura 19 - Mecanismo geral de fotocatalise heterogénea com TiO_2 como catalisador (Robert & Malato, 2002).

⁶ Hiato energético – energia mínima requerida para excitar um elétron da banda de valência para a de condução.

No que diz respeito à influência do pH na utilização de dióxido de titânio como catalisador, a sua carga de superfície será positiva em meios ácidos ($\text{pH} < 7$), negativa em meios básicos ($\text{pH} > 7$) e de carga nula quando o pH é neutro (Rizzo, 2009). Não obstante, o tamanho das partículas resultantes da adsorção do catalisador é tanto maior quanto maior for a sua proximidade ao ponto de carga nula (Ibáñez, 2004).

As reações de fotocatalise heterogénea com recurso a este catalisador, apenas ocorrem em comprimentos de onda inferiores a 400 nm (Malato, 1999; Ibáñez, 2004; Rizzo, 2009), como demonstrado na figura 20.

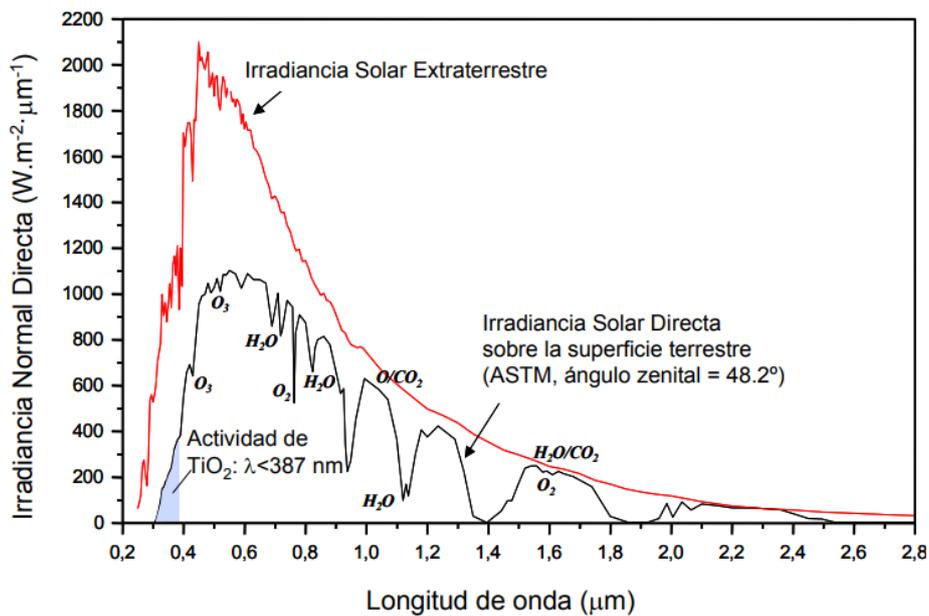


Figura 20 - Atividade do TiO_2 como catalisador (Ibáñez, 2004).

Em suma, podemos sintetizar as principais vantagens e desvantagens dos processos anteriormente descritos como disposto na figura 21.

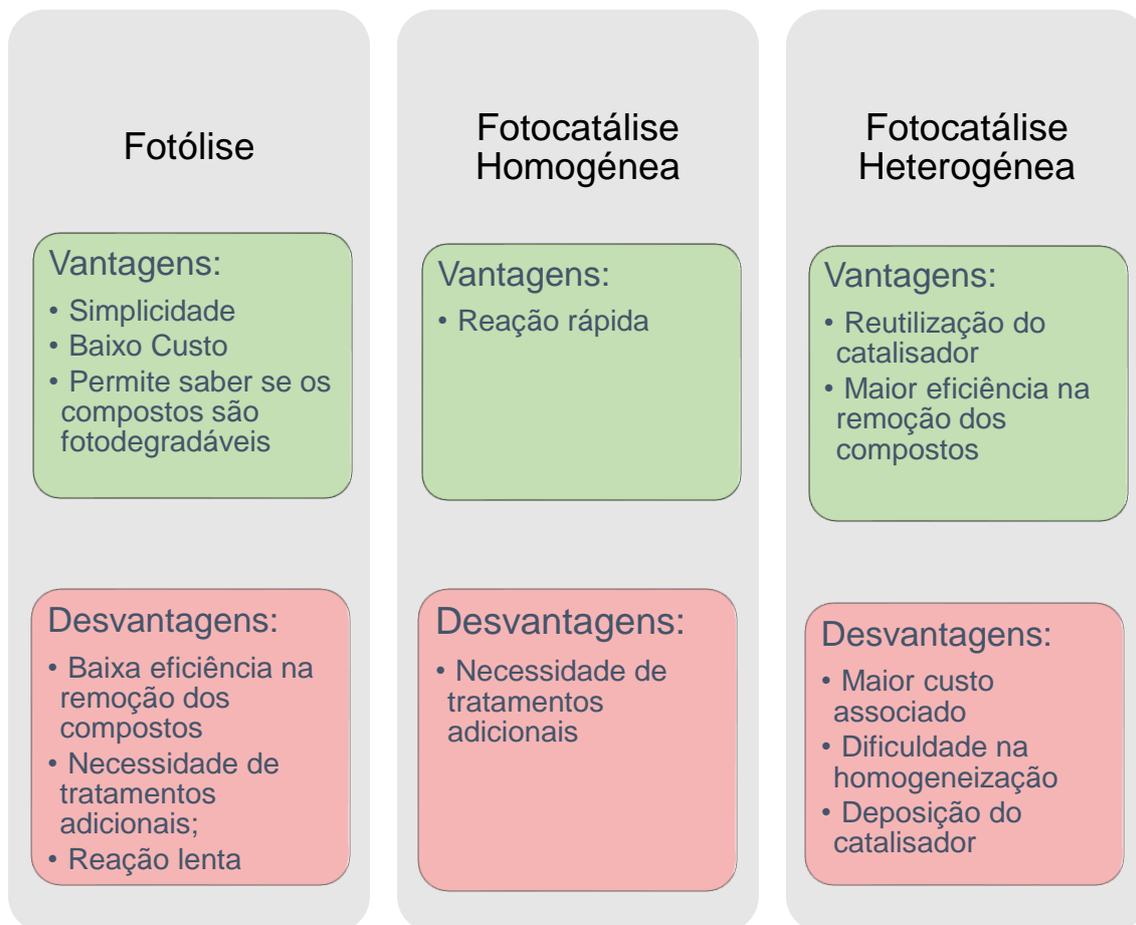


Figura 21 - Principais vantagens e desvantagens dos processos de fotodegradação.

4. V – Catalisador - Dióxido de Titânio

Segundo Ibáñez (2004), a disponibilidade de dióxido de titânio concentra-se sob 3 formas cristalinas distintas: broquite, rutilo e anatase, estando as mesmas representadas na figura 22.

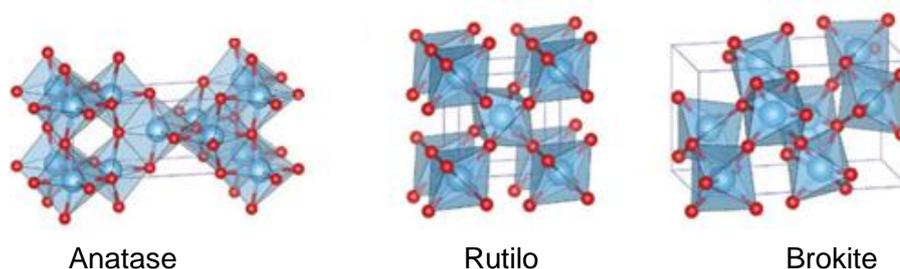


Figura 22 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio (Etacheri et al., 2015).

Romeiro (2018) considera que o rutilo é a forma cristalina com maior capacidade de dispersão, mas também mais estável. Por outro lado, a anatase apresenta maior eficiência fotocatalítica como consequência de áreas de superfície maiores e densidade superficial dos pontos ativos elevadas.

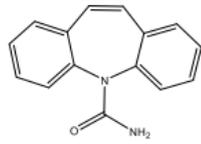
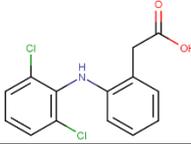
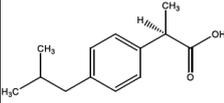
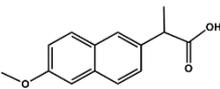
5. Reagentes, Materiais e Equipamentos

5. I – Fármacos

Como abordado *a priori*, no estudo realizado por Palma *et al.* (2020), foram detetados 27 fármacos em 4 ribeiras pertencentes à bacia hidrográfica do Guadiana: Álamos, Amieira, Lucefécit e Zebro, sendo 4 deles objeto de estudo desta dissertação: carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno.

Os fármacos utilizados estavam no estado sólido, na forma particulada, tendo sido fornecidos pela Acofarma, no caso da carbamazepina e do diclofenaco, e pela Sigma, relativamente ao ibuprofeno e ao naproxeno. A tabela 6 sintetiza as principais características destes fármacos.

Tabela 6 - Principais características dos fármacos utilizados (Pereira *et al.*, 2015; Romeiro, 2018; Yazdanbakhsh *et al.*, 2019; Mestre & Carvalho, 2019; Cazzaniga *et al.*, 2020).

Fármaco	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Estrutura Química	Foto - degradável
Carbamazepina (CBZ)	$C_{15}H_{12}N_2O$	236,27		Não
Diclofenaco (DCF)	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	296,10		Sim
Ibuprofeno (IBF)	$C_{13}H_{18}O_2$	206,3		Sim
Naproxeno (NPX)	$C_{14}H_{14}O_3$	252,24		Sim

5. II – Catalisador

Para os ensaios de fotocatalise heterogénea foi utilizado o dióxido de titânio como catalisador, dadas as suas características potenciadoras de processos fotocatalíticos.

O dióxido de titânio utilizado apresenta-se na forma particulada, com a nomenclatura P25, tendo sido fabricado por Degussa. A sua composição é caracterizada por uma proporção 80:20 anatase:rutilo, tendo as seguintes características:

Tabela 7 - Características do TiO₂ utilizado (Ibáñez, 2004) adaptado.

TiO₂ DEGUSSA P25	
Energia de banda	EG = 3.2 eV
Comprimento de onda	387 nm
Densidade	3,5 g/cm ³
Índice de refração (Rutilo/Anatase)	3,87 / 2,5-3
Tamanho médio de partícula	20-40 nm
Densidade superficial OH⁻	10 ¹² – 10 ¹⁵ cm ⁻²

5. III – Equipamentos

A componente experimental deste projeto recorreu a um conjunto de equipamentos, entre os quais:

- Reator com coletor do tipo CPC
- Sonda multiparamétrica – TROLL 9500 PROFILER XP (figura 23);
- Balança KERN ADJ 200-4 (tabela 8);
- TOC – Total Organic Carbon Analyzer TOC-L. SHIMADZU C391-E079G (figura 24 e tabela 9);
- Cromatógrafo Agilent 1100 system (Agilent Technologies, Alemanha), com detetor de Diode-Array (DAD), injetor manual Rheodyne 7725i e controlado por *software* HP Chemstation;
- Piranómetro – CMP11 Kipp & Zonen;
- Radiómetro – SUV-A Kipp & Zonen;
- Agitador magnético analógico 2Lt c/aquecimento, mod 690/1 Nahita LBB001.



Figura 23 - Sonda multiparamétrica utilizada.

Tabela 8 - Especificações da balança utilizada.

Balança	
Funções	Especificações
Modelo	KERN ADJ 200-4
Legibilidade	0,1 mg
Amplitudes de Medição	Máximo de 210 gr
Reprodutibilidade	0,2 mg
Linearidade	$\pm 0,4$ mg

Tabela 9 - Especificações analisador COT.

Analisador de Carbono Orgânico Total	
Funções	Especificações
Modelo	TOC-L CSN – SHIMADZU Referência: 641638-91105-13
Parâmetros	TC, IC, TOC, NPOC, POC
Amplitudes de Medição	TC : 0 – 30,000 mg/L IC : 0 – 3,000 mg/L POC : 0 – 500 mg/L
Limite de Detecção	TC : 50 µg/L IC : 4 µg/L
Tipo de Injeção	Automática
Volume de Injeção	TC : 10 to 150 µL IC : 10 to 4,500 µL
Diluição da Amostra	2x a 50x Precisão da diluição : ±2 % max. (2x a 20x); ±5 % max. (21x a 50x)
Consumo de Gás (ar sintético Zero ⁺ , com um teor residual de CO ₂)	230 mL/min
Outras especificações	Ligação ao computador Fornecedor: Izasa Scientific



Figura 24 - Analisador COT.

5. IV – Outros Reagentes, Materiais e Equipamentos

No decorrer de todos os trabalhos experimentais, para além dos equipamentos anteriormente referidos, foram utilizados os materiais e equipamentos dispostos seguidamente:

- Balão Volumétrico – Kitasato 500ml, Endo;
- Bidão – HDPE 25L, deltalab;
- Copo vidro forma baixa 250ml, Endo;
- Copo vidro forma baixa 100ml, Endo;
- Copo vidro forma baixa 50ml, Endo;
- Copo vidro forma baixa 10ml, Scharlau;
- Copos vidro f/baixa 01000ml Endo CBC023;
- Copos graduados com relevo 01000ml Auxilab;
- Barras magnéticas 6 x 25 mm Fisherbrand;
- Luvas nitrilo grandes (3,5gr) (cx.100) s/talco (azuis) Santex, (Cat.III, N374-2,3, AQL:1,5.);
- Luvas nitrilo pequenas (3,5gr) (cx.100) s/talco (azuis) Santex (Cat.III, EN374-2,3, AQL:1,5.);
- Esguicho polietileno redondo (b/estreita) 500ml LLG;
- Geleira com capacidade suficiente para armazenamento de toda a amostragem;
- Filtro PVDF 0.22µm, 25 mm Filtratech (cx.50);
- Seringa PLAST.INJEKT 00010ML LUER sem Agulha (2 Peças) B.BRAUN (CX.100);
- 401200 Tubo cónico PP 12ml 16X102mm, Deltalab (5 frascos por cada amostra);
- Filtros PTFE hidrofílico 25mm 0.22um, 100un, Labfil;
- Filtros PTFE hidrofílico 25mm 0.45um, 100un, Labfil;
- Seringa injekt 2 peças 10ml, 100un, BBraun;
- *Eppendorf* – microtubos graduados de 5mL para armazenar as amostras colhidas aquando dos testes do reator até à sua análise em laboratório;
- Metanol HPLC gradient grade, Honeywell, 2.5 L;
- Acetonitrilo Merck;
- Ácido fosfórico JMGS;
- Água para HPLC Fisher Chemical;
- Balão volumétrico com rolha INF10/19 10ml graduado azul, Linex;
- Proveta graduada 10ml:0.1 graduação azul, Linex;
- Proveta vidro graduada cl-A 25ml graduada azul, Linex;

- Proveta vidro graduada cl-A 50ml graduada azul, Linex;
- Proveta vidro graduada, Classe A, 100ml:1ml graduada azul, Linex;
- Provetas polip.hex. (graduadas com relevo) 01000ml Kartell 108200;
- Água destilada;
- Hidrogenoftalato de potássio;
- Carbonato de sódio;
- Hidrogenocarbonato de sódio.

6. Procedimentos e Métodos

A componente experimental deste projeto pode ser dividida em 3 fases, dispostas no organograma representado na figura 25, compreendendo a fase de Validação – em que são elaborados procedimentos e métodos de ensaio e análise, seguida da sua validação – Ensaios – fase em que são realizados ensaios ao reator de modo a avaliar a sua eficiência na remoção dos compostos abordados – e Análise – onde, tal como o nome indica, se procede à análise das amostras recolhidas, tanto *in situ* como, posteriormente, em laboratório. Não obstante, a componente analítica correspondente ao HPLC-DAD foi realizada por colegas associados ao projeto, estando apenas dispostos os procedimentos e, posteriormente, os resultados.

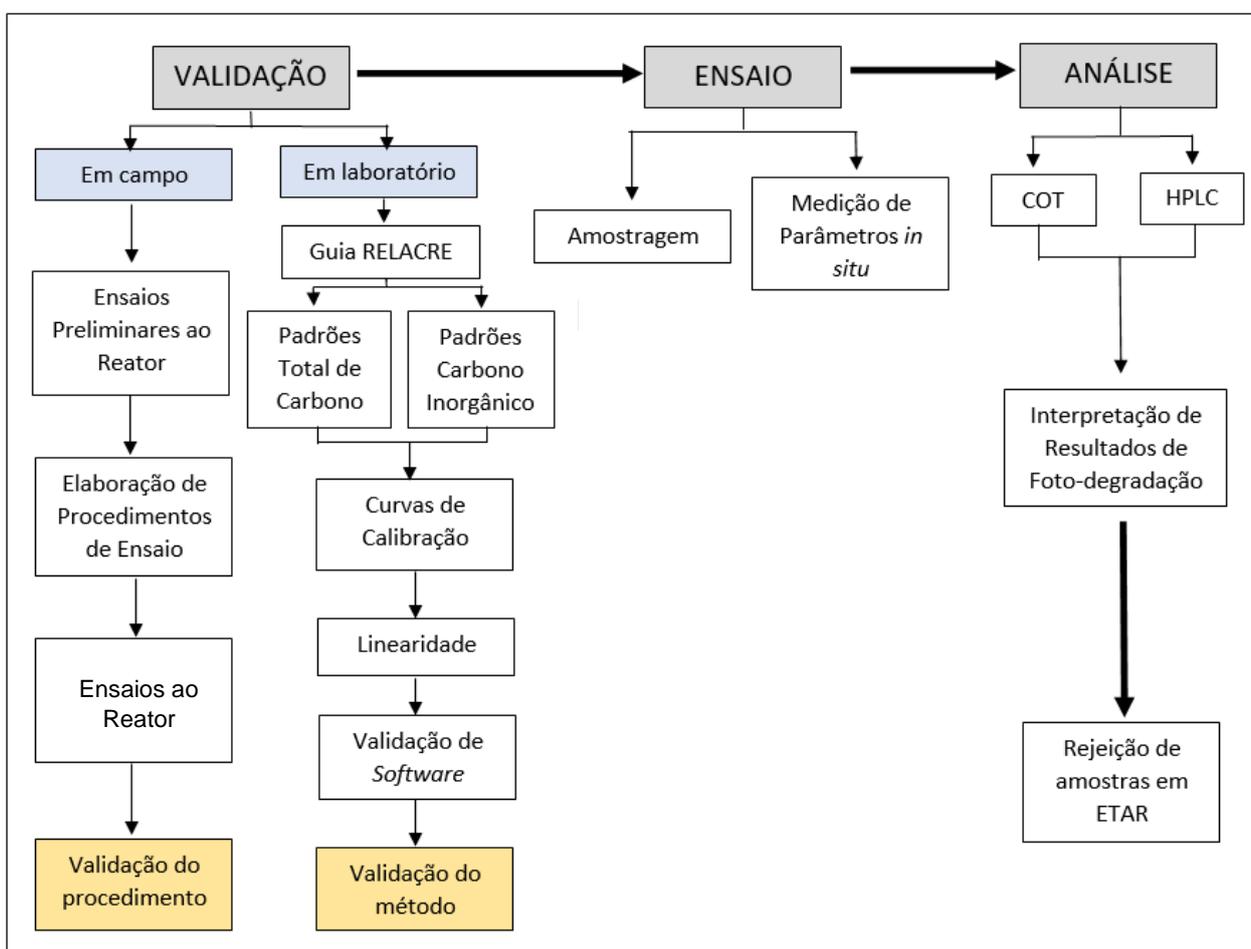


Figura 25 - Organograma da metodologia adotada nos trabalhos inerentes a esta dissertação.

A metodologia utilizada foi escolhida de forma a compreender fases experimentais e analíticas que se complementem de forma coerente. Assim, na fase de validação existe a possibilidade de uniformizar o método experimental através da criação de procedimentos de ensaio ao reator que qualquer elemento da equipa pode executar, para além da uniformização existente em laboratório como consequência da utilização

do Guia RELACRE 13 e das normas aplicáveis. Na fase de ensaio, a amostragem rege-se por tempos ajustáveis de acordo com o fármaco a utilizar, tendo como base o o comportamento fotocatalítico previsto na literatura. Não obstante, são medidos parâmetros *in situ* como método de controlo, referência e registo. Por fim, recorreu-se à determinação de COT e ao HPLC-DAD por se apresentarem como técnicas eficazes na deteção de contaminantes nas águas.

É de notar que apenas está a ser considerada a bateria de trabalhos realizada após a construção do reator, visto ser o objeto de estudo desta dissertação.

6. I – Preparação Contaminantes

Antes de cada ensaio, é determinada e pesada a concentração de fármaco a utilizar. Ao iniciar-se o ensaio, dissolve-se o fármaco num solvente orgânico (metanol), devido à sua baixa solubilidade em água e verte-se para o depósito do reator.

6. II – Preparação Catalisador

Relativamente ao catalisador, o dióxido de titânio é pesado com recurso a uma balança KERN ADB 200-4, de modo a obter-se a concentração previamente determinada de acordo com as condições de ensaio previstas.

De seguida, adiciona-se o catalisador a água destilada, misturando. Por fim, verte-se a mistura para o depósito do reator, quando o mesmo já se encontra em funcionamento.

6. III – Procedimento de Ensaio

Relativamente à componente experimental do reator, foi criado internamente, e no âmbito dos projetos, um procedimento de ensaio. Não obstante, deve ter-se em conta as condições necessárias ao mesmo, nomeadamente iniciar-se entre 1h30 a 2 horas antes e terminar 1h30 a 2 horas depois do meio-dia solar⁷, garantindo a existência de índices de irradiação $IND > 750 \text{ W/m}^2$ e ${}^8G_{dif} \leq 150 \text{ W/m}^2$.

O procedimento é dividido em 3 fases: preparação prévia, ensaio e finalização.

Na preparação prévia, o foco principal é a limpeza de todo o sistema. Para isso, não só se faz circular água destilada por todo o circuito hidráulico, como também se limpam os refletores e os sensores de radiação (piranómetro e radiómetro) instalados no reator e os sensores da estação meteorológica com materiais não abrasivos. Sempre que

⁷ Meio-dia solar – Momento do dia em que o sol atinge a sua altura máxima no céu. Variável de acordo com o local e altura do ano.

⁸ G_{dif} – Radiação Global difusa

necessário, deverão existir apertos hidráulicos que previnam possíveis fugas. Após a inicialização do sistema de bombagem, deverá ser verificada a estabilidade do caudal.

Ultrapassada a fase de preparação, pode iniciar-se o ensaio. Para isso, tapa-se o protótipo do reator e introduz-se o composto a degradar no depósito. Inicia-se o cronómetro e permite-se a mistura do composto em todo o circuito hidráulico, durante pelo menos 30 minutos. Por fim, destapa-se o reator e colocam-se dois balões volumétricos ou copos de forma alta com capacidade volumétrica de 1 litro como reatores de controlo: um exposto à luz solar e um colocado na ausência de luz. O reator exposto à luz é colocado alinhado com o fotorreator, mas afastado, de modo a evitar alguma radiação refletida que influenciasse o controlo, como consequência do facto da estrutura do fotorreator CPC ser metálica. Relativamente ao reator de controlo no escuro, o mesmo deve ser mantido no exterior, de forma a que as condições sejam semelhantes às do fotorreator CPC (temperatura, por exemplo). Deverão ser retiradas amostras em períodos de tempo previamente estabelecidos até ao final do ensaio.

Ao finalizar o ensaio, deve-se parar a circulação e drenar todo o sistema para depósitos de recolha, sendo os mesmos, posteriormente, rejeitados para a rede de esgotos pública.

As 3 fases previamente descritas têm duração total máxima de cerca de 8 horas, estando as mesmas distribuídas da seguinte forma: 30 a 60 minutos de preparação prévia; 4 a 6 horas de ensaio, variável consoante o tipo de reação fotoquímica, o fármaco utilizado e a duração da amostragem; 30 a 60 minutos de finalização.

Para os ensaios de fotocatalise heterogénea, há necessidade de se fazer alguns ajustes ao procedimento de ensaio visto que os reagentes se encontram em fases distintas.

De modo a prevenir a deposição do catalisador, nomeadamente nos reatores de controlo, recorre-se a placas de agitação e magnetos. Para além disso, os balões volumétricos deverão ser substituídos por copos de forma alta com capacidade volumétrica de 1 litro. A amostragem e o ensaio têm menor duração como consequência da deposição do catalisador e maior velocidade de reação, quando comparada com as reações de fotólise.

6. IV – Procedimento de Amostragem

Durante o ensaio, existem 3 pontos distintos de recolha de amostras: depósito do reator, controlo no escuro e controlo iluminado, sendo as mesmas retiradas em períodos previamente estabelecidos. Não obstante, são retiradas amostras nos tempos $t = - 30$

min e $t = -15$ min referentes ao período de mistura do composto enquanto o reator se encontra tapado. Quando o reator é destapado, é feita a amostragem do tempo $t = 0$. Nos ensaios realizados, a amostragem foi feita periodicamente, como referido anteriormente.

As amostras recolhidas têm como principal objetivo a determinação do COT, se aplicável, análises cito e ecotoxicológicas e determinação da concentração do fármaco.

- Reator

No reator, abre-se a tampa do depósito, retira-se a amostra com recurso a um balde, como demonstrado na figura 26. Essa amostra é distribuída pelos frascos de armazenamento destinados às diferentes análises e mantidas em ambiente fresco, recorrendo-se a uma geleira, até à chegada ao Laboratório da Água.



Figura 26 - Balde de plástico utilizado para recolha de amostras.

- Reator Iluminado
No balão volumétrico de referência/copo de forma alta, filtra-se 2 mL utilizando filtros de seringa PTFE hidrofílico e armazena-se em tubos *ependorf* previamente identificados.
- Reator no Escuro
No balão volumétrico/copo de forma alta colocado no escuro, recorre-se ao mesmo procedimento explicitado para o reator iluminado.

6. V – Determinação Parâmetros *in situ*

Durante a recolha de amostras, foram medidos *in situ* diversos parâmetros físico-químicos, recorrendo à sonda multiparamétrica 9500 PROFILER XP, disponibilizada pelo Instituto de Ciências da Terra.

Os dados recolhidos pela sonda de forma a caracterizar o efluente foram referentes ao pH, oxigénio dissolvido (em percentagem de saturação e em miligramas por litro) e potencial de oxidação-redução (em mili-Volts). É de notar a importância da determinação da concentração de oxigénio dissolvido tanto pela criação de condições para a formação de óxidos com outros compostos, como pela possível indicação de poluição da água quando são analisadas amostras reais de efluentes. Ou seja, elevadas concentrações de oxigénio dissolvido são indicativas de águas não poluídas contrariamente ao esperado em águas poluídas onde a oxidação bioquímica dos contaminantes orgânicos biodegradáveis faz com que a concentração de oxigénio dissolvido seja nula ou diminuta (Monte *et al.*, 2016).

6. VI – Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total (COT)

A norma ISO 8245:1999 define o teor de carbono total orgânico como o parâmetro indicativo da concentração de matéria orgânica dissolvida e não dissolvida presente na água.

Permitindo a sua quantificação através da conversão em dióxido de carbono das diferentes formas de carbono existentes na amostra, pode categorizar-se o teor de carbono em carbono inorgânico (IC), carbono total (CT), carbono orgânico não purgável (NPOC), carbono orgânico purgável (POC) e carbono orgânico total (COT) (Pereira, 2016).

Considera-se carbono inorgânico total, tal como o nome indica, a soma do teor de carbono com origem não orgânico, e.g., dióxido de carbono, carbono elementar,

monóxido de carbono, cianetos, entre outros (ISO 8245:1999). De forma intuitiva, entende-se que o teor de TC é determinado pela soma entre o IC e COT.

Não obstante, Pereira (2016) define o teor de carbono volátil ou purgável como a componente do COT convertida a gás, capaz de ser purgada. Deste modo, NPOC caracteriza-se como a fração gasosa retida.

O teor de COT pode ser determinado de forma direta, através da remoção do IC por acidificação da amostra e sequente purgação. No entanto, em amostras em que o teor de IC é inferior ao COT, é possível determinar os parâmetros de IC, COT e TC através do método diferencial com base na seguinte expressão: (ISO 8245:1999).

$$TC - IC = COT \quad \text{Eq. 10}$$

No entanto, é de notar que em amostras em que se verifique a presença de POC, pode ser aplicado o método diferencial, no entanto, o teor de carbono orgânico deverá ser superior ao de carbono inorgânico (ISO 8245:1999).

É, ainda, possível quantificar o COT através da fração de carbono purgável (volátil) e não purgável, recorrendo à seguinte expressão:

$$COT = NPOC + VOC \quad \text{Eq. 11}$$

Todavia, não só implica um custo acrescido resultante da utilização de ácido, como é um método que apresenta maior complexidade de emprego, uma vez que a concentração de ácido a utilizar é variável consoante o tipo de amostra a analisar, sendo determinada por “tentativa – erro”.

Neste sentido, recorreu-se ao método diferencial por ser uma metodologia simplificada, permitindo resultados objetivos sem comprometer a viabilidade, sendo particularmente adequado à escala e à gama de trabalho.

Para tal, utilizou-se o equipamento Shimadzu TOC – L CSH com 2 amostradores automáticos OCT-L disponível nas instalações do Laboratório da Água da Universidade de Évora, sendo o seu mecanismo exemplificado *a posteriori*.

6. VII – Equipamento TOC-L SHIMADZU

O equipamento utilizado, e cujas especificações se encontram dispostas no capítulo anterior, recorre ao método de oxidação catalítica por combustão a alta temperatura (680°C) de modo a determinar os diferentes parâmetros. É de notar que o modelo instalado no Laboratório da Água é de menor sensibilidade, mas possui um catalisador de maior sensibilidade, permitindo limites de deteção menores, se necessário.

Segundo Pereira (2016), o método de oxidação por combustão de alta temperatura ocorre num reator com recurso a um catalisador, onde parte da amostra é injetada, permitindo a conversão das formas de carbono disponíveis em dióxido de carbono, sendo transportado através de um gás isento de carbono até ao dispositivo de deteção de infravermelhos não dispersivo (NDIR⁹). Este processo ocorre através da vaporização da água e conseqüente oxidação dos compostos orgânicos carbonatados. (SHIMADZU, 2017).

De modo a garantir repetibilidade e precisão, o equipamento permite a automação das injeções de amostra, de forma a uniformizar o volume injetado. Não obstante, todo o mecanismo do analisador pode ser controlado por computador através de um *software* desenvolvido e disponibilizado pelo fornecedor.

O diagrama representado na figura 27 esquematiza os componentes do equipamento, bem como a sequência do processo de determinação dos diferentes parâmetros.

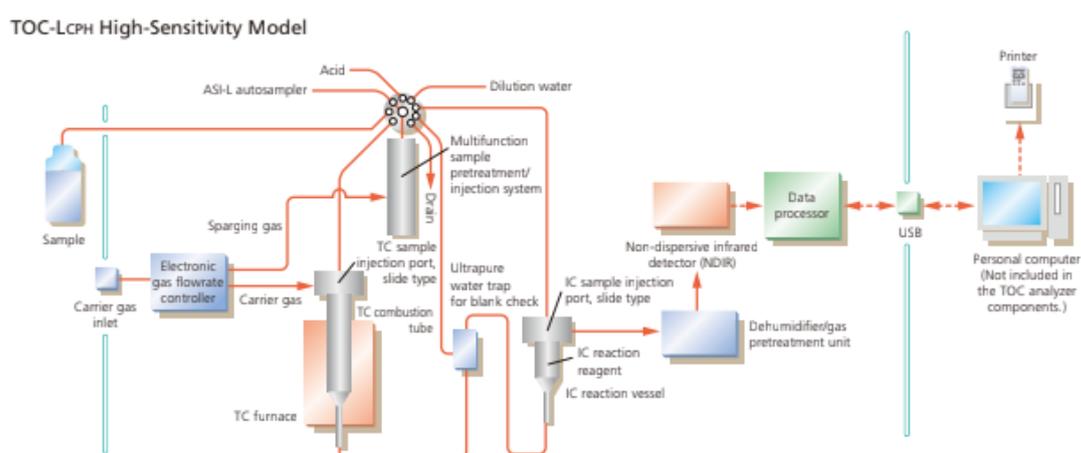


Figura 27 - Diagrama representativo do processo de determinação de parâmetros do analisador COT (SHIMADZU, 2017).

i) Método

De forma a realizar um controlo de qualidade do método analítico, em cada sessão de análises foram realizados: ensaios de branco, padrões de controlo independentes dos da curva de calibração e duplicados de amostra.

Os ensaios de branco foram realizados com a finalidade de avaliar o efeito dos interferentes, ao nível do material/equipamento e analista. A leitura de um padrão de controlo, lido no início (P1 mg COT/L), no meio e no fim (P10 mg COT/L) de

⁹ NDIR – Non-dispersive infrared

cada sessão de trabalho é uma forma direta de controlar o processo. Complementarmente, em cada sessão de trabalho, foi analisado um duplicado de amostra, para verificar a repetibilidade do método (Relacre, 2000).

6. VIII – Quantificação do Fármaco

A degradação do fármaco é estimada através da sua quantificação. No anexo I, é demonstrado um exemplo da aplicação do método na determinação da degradação.

Para validar os resultados obtidos, considera-se as análises COT, os cromatogramas do HPLC-DAD e os parâmetros medidos *in situ*.

6. IX – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC-DAD

A componente analítica da cromatografia foi executada na totalidade por outros colegas incluídos no projeto. Não obstante, o método de trabalho encontra-se sintetizado.

Ahuja (2005) estabelece o HPLC-DAD como uma das principais técnicas utilizadas em análises farmacêuticas, mostrando-se uma estratégia eficaz na deteção de micropoluentes orgânicos em concentrações consideradas vestigiais ($< 1 \mu\text{g/L}$) (Monte *et al.*, 2016), tendo sido, por este motivo, o método escolhido para deteção e quantificação dos fármacos em estudo.

Os cromatogramas característicos desta técnica resultam da separação da amostra em análise em vários compostos e/ou elementos que a constituem após serem dispostos em duas fases (móvel e estacionária), e conseqüente monitorização da concentração destes componentes (Ornaf & Dong, 2005).

Antes de serem executadas as análises por HPLC-DAD, o método a utilizar foi otimizado, através da determinação do comprimento de onda de deteção e quantificação de cada fármaco, seleção dos filtros a utilizar e volume de amostra a filtrar.

À semelhança das análises COT, foram seguidos os procedimentos descritos no guia *ICH Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1)*, por serem métodos previamente validados, vastamente utilizados e fiáveis. Para além disso, foram feitas soluções de concentração padrão de baixa (0,5 mg/L), média (4 mg/L) e alta (10 mg/L) concentração. A título de exemplo, apresenta-se no anexo II, uma curva de calibração utilizada para o diclofenaco, tendo sido elaboradas outras curvas para os restantes fármacos.

7. Resultados e Discussão

Neste capítulo, é apresentada a componente experimental do projeto, nomeadamente, os ensaios ao reator e os resultados da análise das amostras recolhidas.

Foi utilizado um solvente orgânico (metanol), devido à baixa solubilidade dos compostos estudados em água. Para verificar se não ocorreu fotodegradação do metanol, foi realizado um ensaio nas mesmas condições dos ensaios com os fármacos, mantendo o volume do solvente igual. Como se verifica na tabela 10, não se observou degradação do metanol, tendo sido utilizado como “branco”.

Tabela 10 - Dados COT relativos ao ensaio com metanol. IC – Carbono Inorgânico, TC – Carbono Total, COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Metanol			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	1,032	79,81	78,78
t=60 min.	1,127	79,33	78,21
t=120 min.	1,031	81,52	80,49
t=180 min.	1,027	80,03	79

Foram realizados 7 ensaios de fotólise e 5 ensaios de fotocatalise heterogénea, tendo decorrido entre 23 de novembro de 2021 (data do primeiro ensaio) e 4 de agosto de 2022 (data do último ensaio).

Tendo em conta os objetivos dos projetos EERES4WATER e SFERA-III nos quais a presente dissertação se insere, não foram aplicados processos de fotocatalise homogénea por dois principais motivos: a eficiência da degradação dos fármacos, com exceção da carbamazepina, por processos mais simples como a fotólise, não aplicando custos acrescidos; e a necessidade de tratamentos posteriores aos ensaios com vista à remoção do catalisador. Recorrendo a processos de fotocatalise heterogénea, torna-se possível potenciar as reações, reutilizar o catalisador e diminuir os custos operacionais.

7.1 – Fotólise

i) Naproxeno

Foram realizados dois ensaios de fotodegradação de naproxeno a uma concentração de 10 mg/L, nos dias 23 de novembro de 2021 e 25 de janeiro de 2022. No primeiro ensaio, o céu esteve nublado grande parte do dia, verificando-se a existência de valores inferiores de radiação comparativamente ao esperado num dia com céu limpo (2,38 kJ/L de UV-A acumulada e 105,15 kJ/L de radiação global acumulada), como demonstrado na figura 28. O meio-dia solar ocorreu às 12:18 e o caudal obtido no ensaio foi de 11 L/min. Por outro lado, no segundo ensaio, o céu esteve limpo, tendo sido possível obter valores de UV-A favoráveis, como é verificável na figura 29, com radiação média UV-A e global acumulada de 8,29 kJ/L e 220,60 kJ/L, respetivamente. Foi possível atingir um caudal médio de 11 L/min (figura 30) e o meio-dia solar deu-se às 12:44. Durante o decorrer de ensaio, verificou-se uma subida de aproximadamente 3,3^o C da temperatura ambiente.

O ensaio realizado no dia 23 de novembro de 2021 foi o primeiro ensaio no âmbito dos projetos, sendo que houve necessidade de realizar alguns ajustes nos ensaios seguintes.

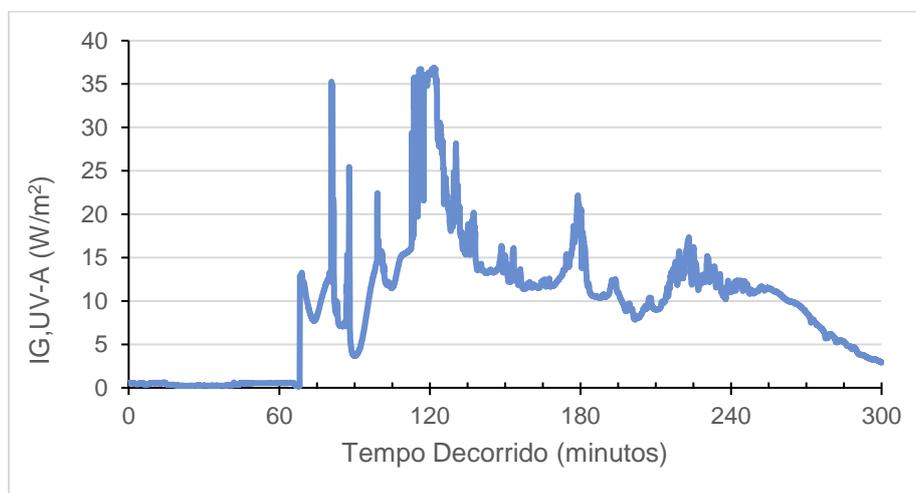


Figura 28 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com naproxeno no dia 23 de novembro de 2021.

Os dados recolhidos pela sonda multiparamétrica encontram-se expostos na tabela 11. Apesar de ocorrerem pequenas oscilações, os parâmetros mantêm-se estáveis, com exceção da temperatura onde é possível verificar um aumento de cerca de 5^oC ao longo do ensaio e do potencial redox que possui uma tendência decrescente.

Tabela 11 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com naproxeno no dia 23 de novembro de 2021. DO – Oxigênio Dissolvido; ORP – Potencial Redox

23 de novembro de 2021 – Naproxeno				
Amostra	DO (% sat.)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
t=0 min.	94,71	10,15	7,19	320,86
t=30 min.	98,37	10,23	6,72	309,66
t=60 min.	99,07	10,26	6,70	308,16
t=120 min.	98,14	9,79	6,82	290,85
t=180 min.	100,37	9,52	6,96	283,70
t=240 min.	97,89	9,85	7,26	242,72
t=330 min.	100,85	9,68	7,17	243,04

No que diz respeito ao ensaio do dia 25 de janeiro de 2022, os dados da radiação UV-A ao longo do ensaio apresentam-se sem picos significativos como consequência da inexistência de nuvens (figura 29).

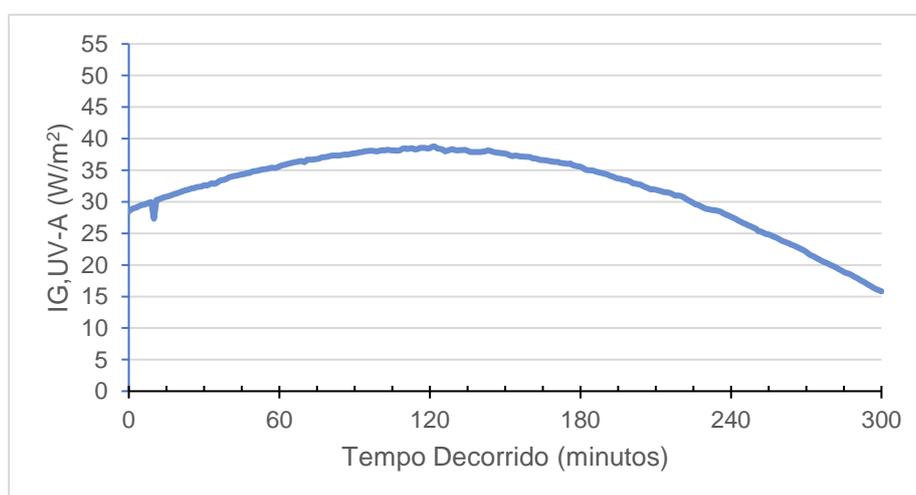


Figura 29 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com naproxeno no dia 25 de janeiro de 2022.

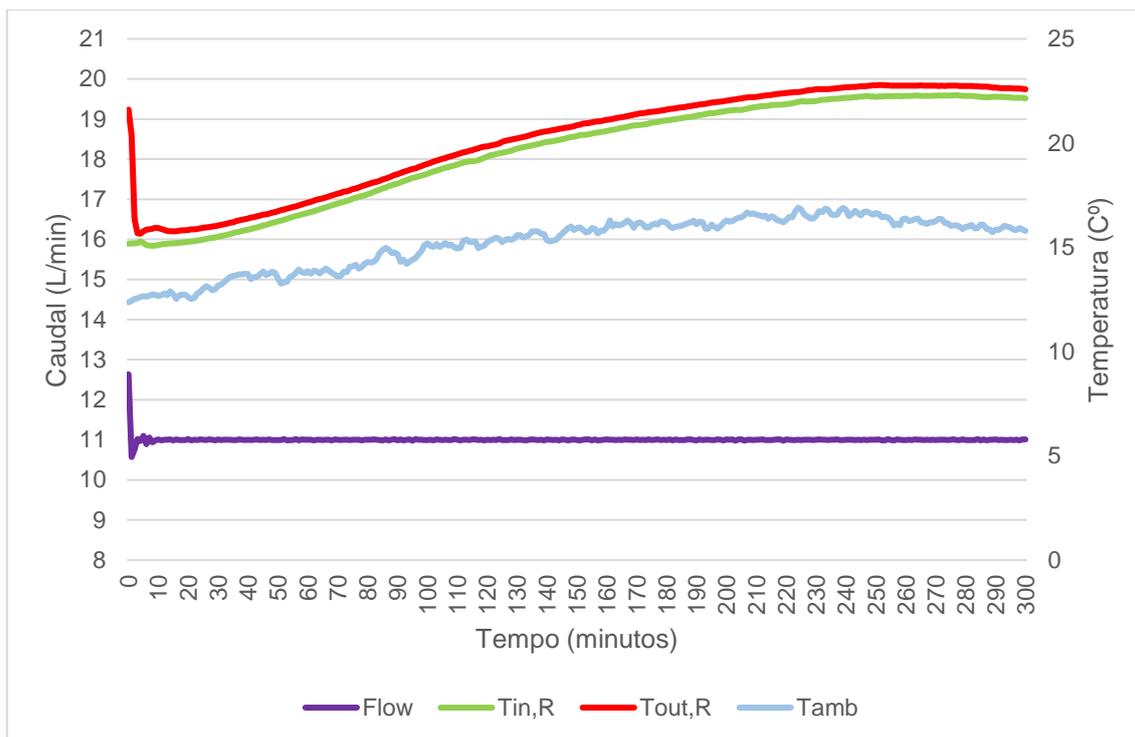


Figura 30 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com naproxeno no dia 25 de janeiro de 2022.

Relativamente à degradação do fármaco, como se demonstra na figura 31 em função da energia UV-A acumulada, atingiu-se 25,9% de conversão no primeiro ensaio e 79,6% no segundo ensaio. A diferença significativa da percentagem de degradação entre os dois ensaios é consequente do aumento substancial de energia UV-A disponível no último ensaio.

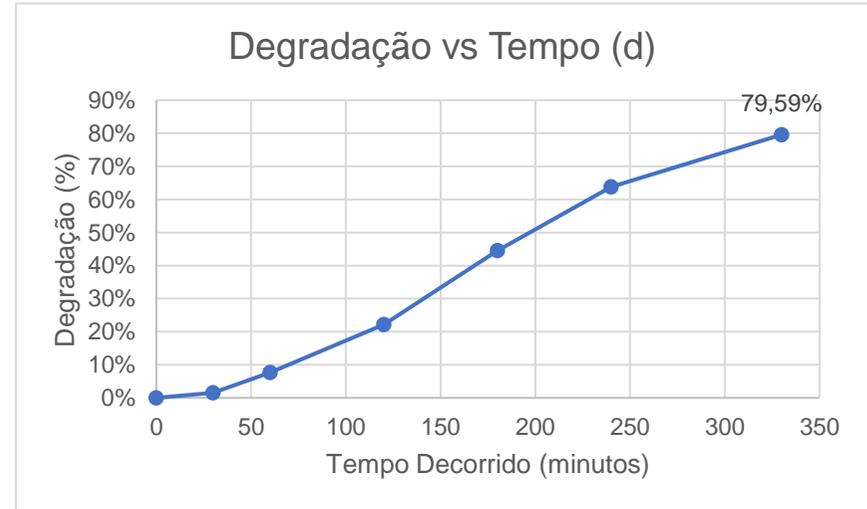
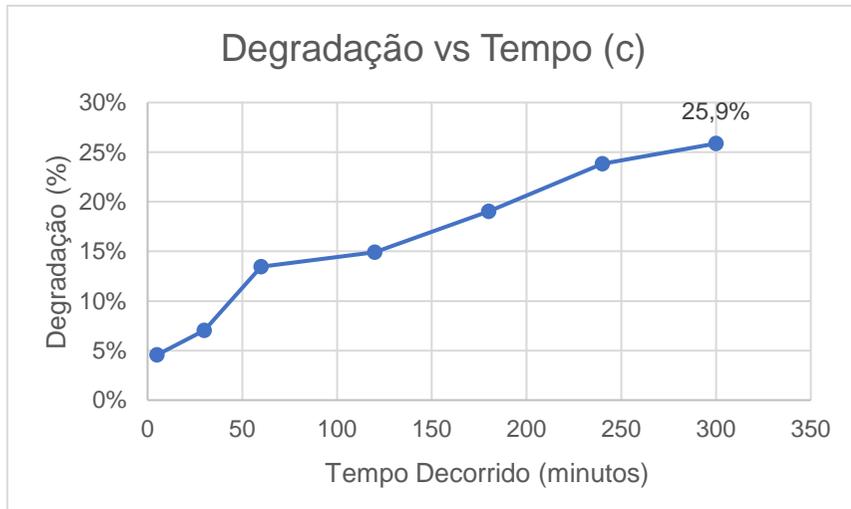
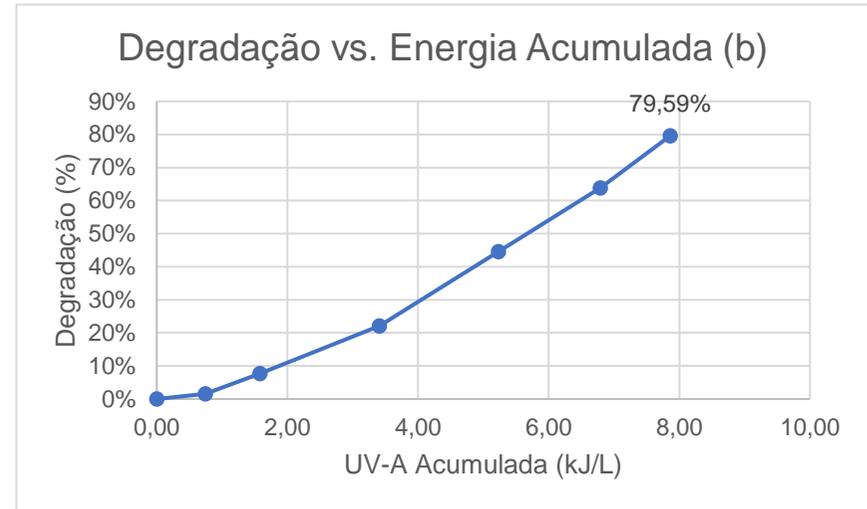
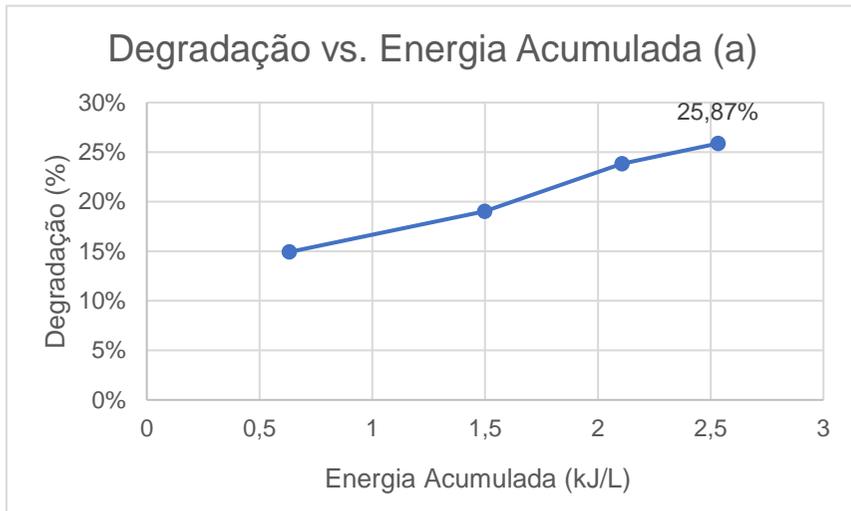


Figura 31 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotólise com naproxeno no dia 23 de novembro de 2021 (a, c) e 25 de janeiro de 2022 (b, d).

As análises do teor de carbono orgânico total, expostas na tabela 12, permitiram verificar uma tendência decrescente. Os valores elevados podem ser resultantes da concentração de metanol utilizada para dissolver o fármaco, sendo que nos ensaios posteriores foi ajustado o volume mínimo de metanol necessário para a dissolução dos fármacos. Os resultados não são claros relativamente a uma possível mineralização do composto, no entanto, verifica-se um decréscimo de 30,6 mg/L de COT.

Tabela 12 - Dados COT relativos ao ensaio com naproxeno do dia 25 de janeiro de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Naproxeno			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	0,9246	439,3	438,4
t=30 min.	0,9233	425,9	425
t=60 min.	0,9535	427,3	426,3
t=120 min.	1,052	425,3	424,3
t=240 min.	0	413,9	413,9
t=330 min.	1,397	409,2	407,8

Não obstante, o cromatograma com os resultados da quantificação do naproxeno por HPLC-DAD (figura 32) demonstram a existência de picos e, conseqüentemente, evidenciam a degradação do fármaco e formação de outros compostos.

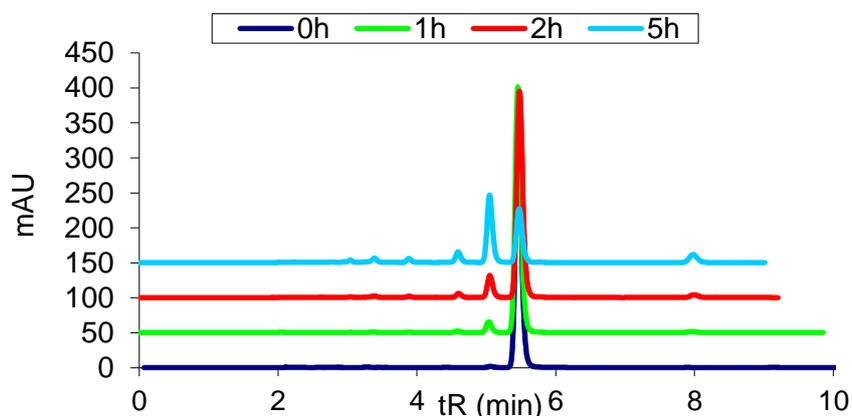


Figura 32 - Cromatogramas das análises de HPLC-DAD das amostras recolhidas referentes ao ensaio de fotólise com naproxeno no dia 25 de janeiro de 2022.

Os produtos da fotodegradação do naproxeno poderão seguir os diagramas descritos por Cazzaniga *et al.* (2020), representados na figura 33. Previa-se a determinação destes produtos e consequente correspondência com a literatura, no entanto, por problemas técnicos alheios aos projetos, tal não foi ainda possível.

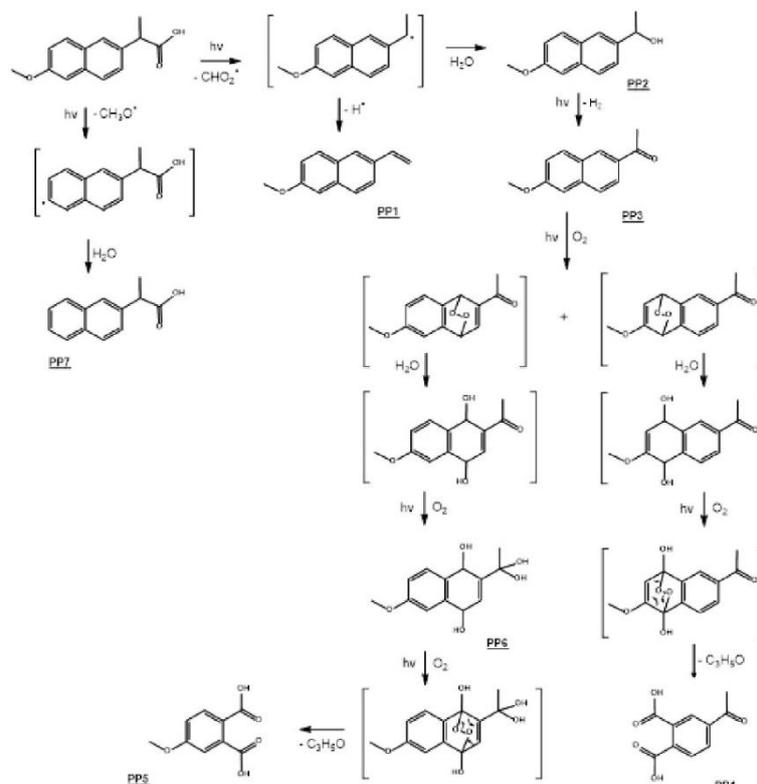


Figura 33 - Possíveis produtos da fotodegradação do naproxeno Cazzaniga *et al.* (2020).

ii) Diclofenaco

O diclofenaco foi utilizado em 2 ensaios de fotólise a uma concentração de 10 mg/L, tendo decorrido nos dias 22 de fevereiro e 4 e 5 de maio de 2022. O último ensaio prolongou-se por dois dias de forma a otimizar a reação. No primeiro ensaio, no dia 22 de fevereiro de 2022, o céu esteve limpo, garantindo valores de energia favoráveis à reação de fotólise, verificando-se um gráfico de radiação UV-A em função do tempo decorrido sem picos (figura 34). O ensaio começou depois do meio-dia solar (12:45 horas), tendo sido atingido um caudal de 11 L/min, como se verifica na figura 35. A temperatura ambiente subiu cerca de 2°C.

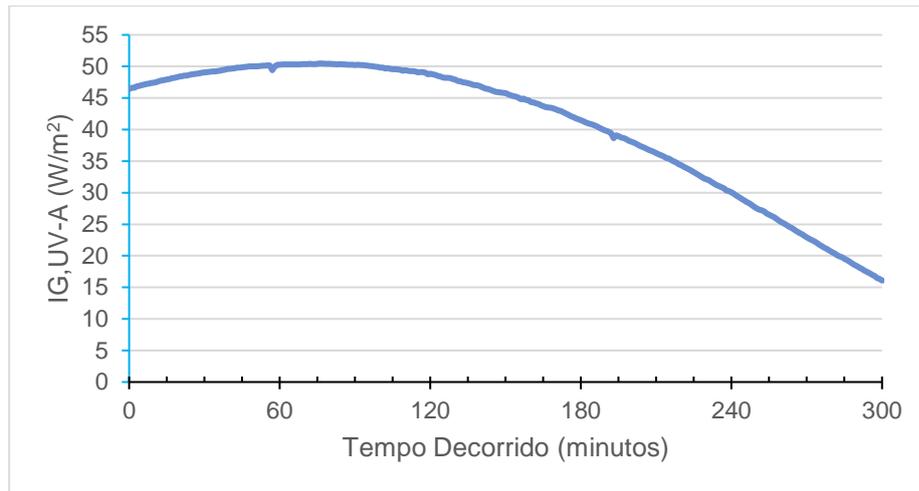


Figura 34 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco no dia 22 de fevereiro de 2022.

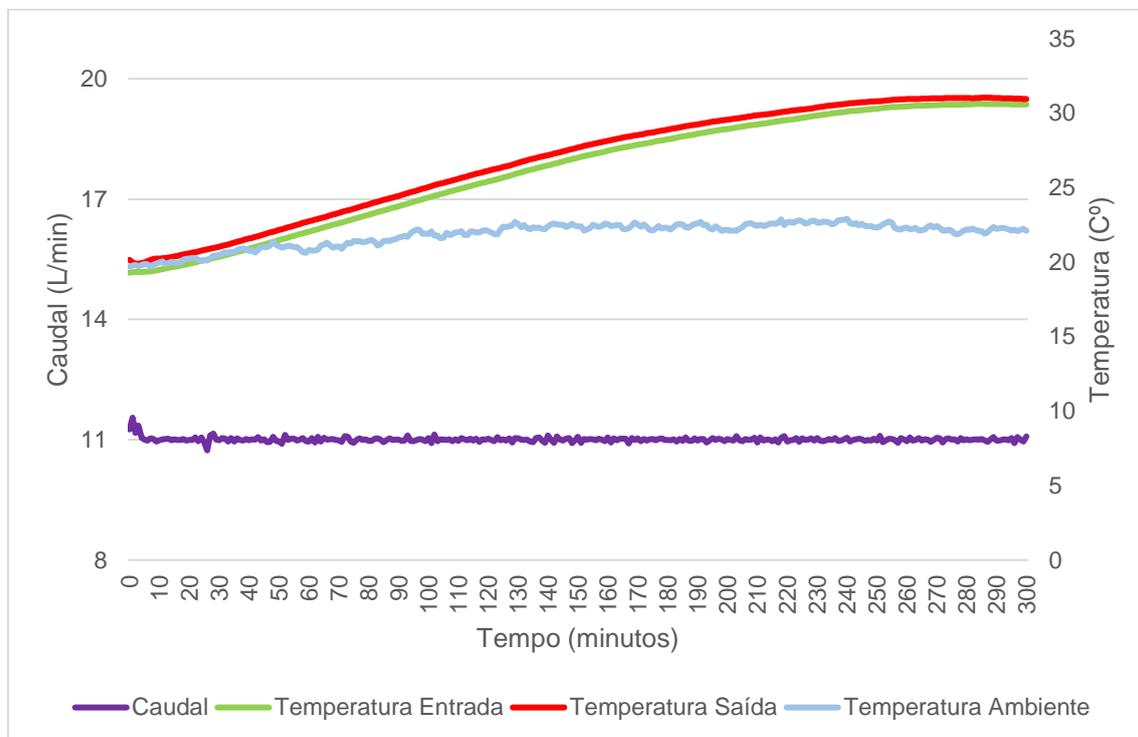


Figura 35 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco no dia 22 de fevereiro de 2022.

Relativamente aos parâmetros medidos *in situ*, o potencial redox diminuiu ao longo do ensaio, contrariamente ao teor de oxigénio dissolvido (% sat.) que aumentou, como se verifica na tabela seguinte.

Tabela 13 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com diclofenaco do dia 22 de fevereiro de 2022. DO – Oxigênio Dissolvido, ORP – Potencial Redox

22 de fevereiro de 2022 – Diclofenaco				
Amostra	DO (% sat.)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
t=0 min.	94,02	10,09	7,28	322,30
t=30 min.	98,13	10,24	6,80	305,00
t=60 min.	99,35	10,29	6,73	308,40
t=120 min.	97,10	9,75	6,82	290,80
t=180 min.	99,09	9,60	7,05	286,30
t=240 min.	100,36	9,83	7,20	246,90
t=300 min.	100,61	9,60	7,16	245,70

No ensaio decorrido nos dias 4 e 5 de maio de 2022, o meio-dia solar deu-se às 13:29 horas e foi possível atingir 21 L/min de caudal. No primeiro dia o céu esteve parcialmente nublado, dificultando a disponibilidade de radiação UV-A, contrariamente ao dia seguinte, onde os valores de energia proporcionaram boas condições de fotodegradação como consequência do céu limpo durante parte do tempo de ensaio. Estes dados estão expostos na figura 36 onde é possível confirmar as divergências na disponibilidade de radiação UV-A nos dias referidos. A figura 37 demonstra as variações de caudal, temperatura de entrada e saída do reator bem como a temperatura ambiente ao longo de todo o ensaio. No decorrer de todo o ensaio, a temperatura ambiente aumentou cerca de 8°C, podendo ter potenciado a velocidade de reação.

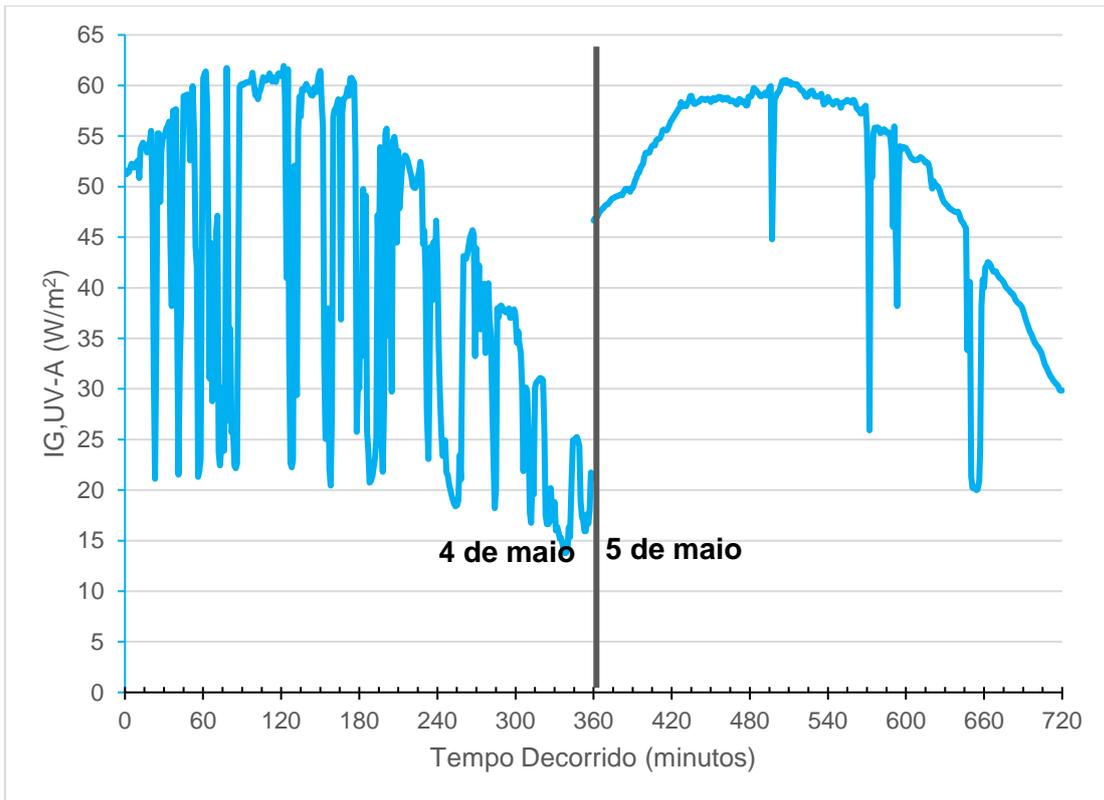


Figura 36 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco nos dias 4 e 5 de maio de 2022.

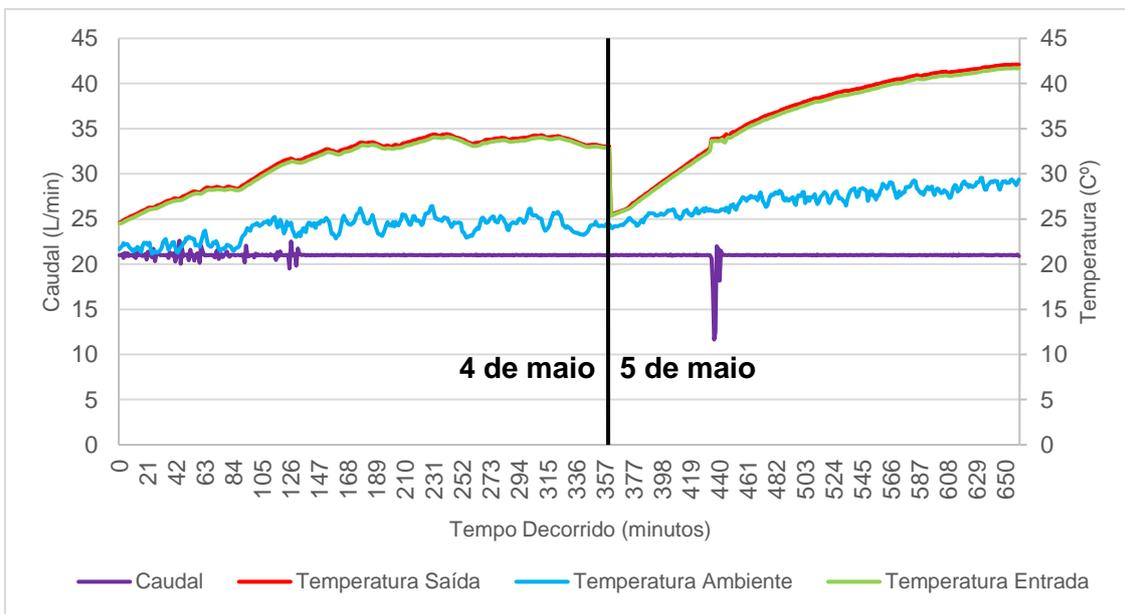


Figura 37 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco nos dias 4 e 5 de maio de 2022.

Tabela 14 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com diclofenaco dos dias 4 e 5 de maio de 2022. DO – Oxigênio Dissolvido, ORP – Potencial Redox. * - Dados relativos ao segundo dia de ensaio.

4 e 5 de maio de 2022 – Diclofenaco				
Amostra	DO (% sat.)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
t=0 min.	73,89	6,27	6,53	231,60
t=30 min.	74,91	6,27	6,61	235,20
t=120 min.	69,61	5,73	6,69	190,50
t=180 min.	70,8	5,59	6,67	188,80
t=240 min.	67,63	5,36	6,89	182,20
t=300 min.	68,14	5,29	6,86	198,40
t=360 min.	70,79	5,66	6,79	204,60
t=0* min.	70,6	6,01	7,45	158,30
t=30* min.	70,54	5,73	7,19	154,20
t=60* min.	73,52	5,77	7,16	174,80
t=120* min.	72,4	5,65	7,07	132,78
t=180* min.	74,28	5,70	6,94	126,90
t=240* min.	73,7	5,54	6,99	142,20
t=300* min.	74,04	5,47	7,00	154,85
t=360* min.	71,19	5,20	6,79	153,02

Os resultados obtidos relativos ao diclofenaco permitiram verificar a existência de conversões de 49,9% e 87,5% no primeiro e no segundo ensaio, respectivamente. Ao analisar a figura 38, é demonstrada uma otimização de quase 30% da reação, tornando-se evidente a importância não só da disponibilidade de radiação, como do tempo de ensaio.

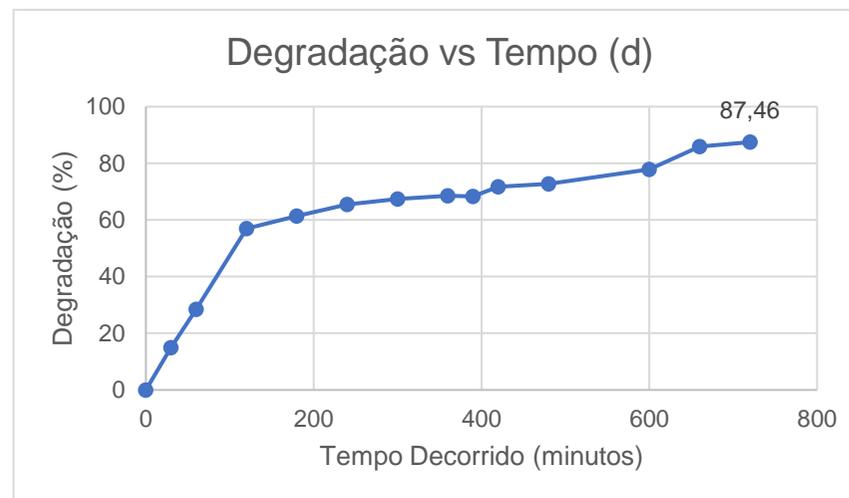
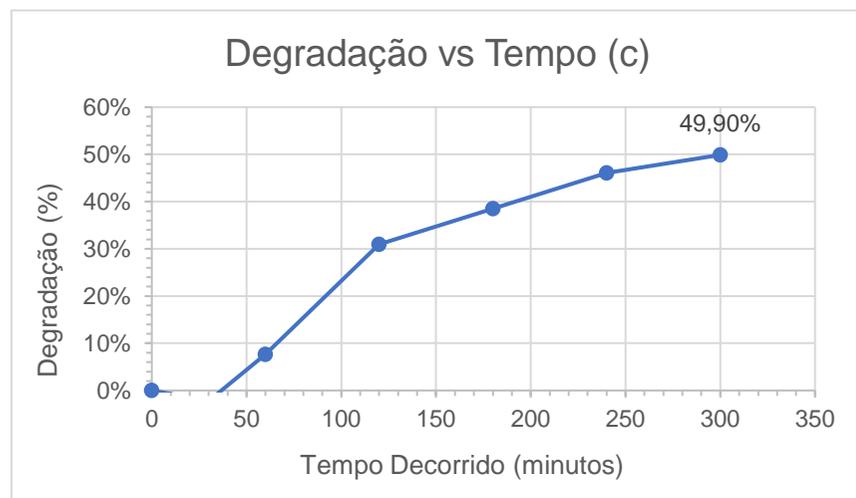
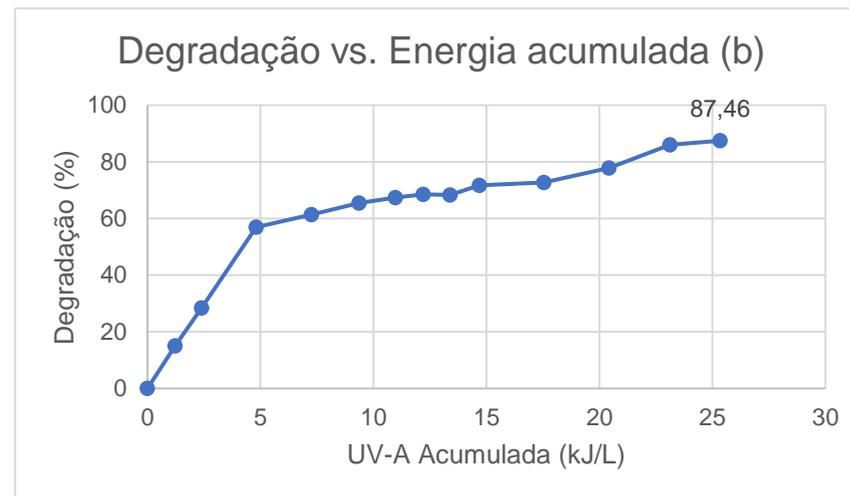
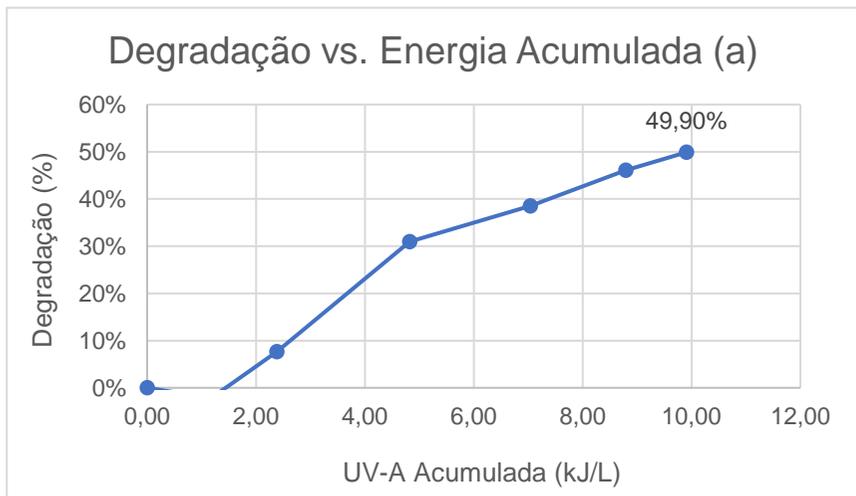


Figura 38 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotólise com diclofenaco no dia 22 de fevereiro de 2022 (a, c) e 4 e 5 de maio de 2022 (b, d).

As análises do teor de carbono orgânico total, dispostas seguidamente, permitiram, mais uma vez, verificar uma tendência decrescente nos valores obtidos relativos no segundo ensaio (decréscimo de 10,8 mg/L). Esta diminuição deve-se provavelmente à degradação do diclofenaco, com possível mineralização, uma vez que o ensaio realizado com metanol revelou que este não se degrada (ver tabela 10, com a concentração de metanol ao longo do tempo no ensaio de fotólise). No entanto, os resultados do primeiro ensaio evidenciam que não houve alteração na concentração de COT, sendo que provavelmente não ocorreu mineralização do composto farmacêutico.

Tabela 15 - Dados COT relativos ao ensaio com diclofenaco do dia 22 de fevereiro de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Diclofenaco 22/02			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	1,287	34,65	33,37
t=30 min.	1,142	35,17	34,02
t=60 min.	0,2143	34,15	33,94
t=120 min.	0,8844	33,53	32,65
t=180 min.	0,9138	33,94	33,03
t=240 min.	1,135	33,41	32,27
t=300 min.	0,6706	33,68	33,01

Tabela 16 - Dados COT relativos ao ensaio com diclofenaco dos dias 4 e 5 de maio de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total. * - Dados relativos ao segundo dia de ensaio.

Teor Carbono Orgânico Total – Diclofenaco 04-05/05			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	0,8336	59,73	58,9
t=30 min.	0,8111	92,6	91,79
t=120 min.	0,6546	90,96	90,3
t=180 min.	0,6468	91,97	91,32
t=240 min.	0,6447	90,29	89,65
t=300 min.	0,7077	89	88,29
t=360 min.	0,7174	88,71	87,99
t=0* min.	0,7593	87,83	87,07
t=30* min.	0,7885	87,78	86,99
t=60* min.	0,7655	87,03	86,26
t=120* min.	0,669	84,57	83,91
t=180* min.	0,7103	84,41	83,7
t=240* min.	0,73	82,91	82,18
t=300* min.	0,6971	82,38	81,69
t=360* min.	0,6454	81,62	80,97

Relativamente aos resultados obtidos no HPLC-DAD, é possível confirmar a degradação do diclofenaco e formação de novos compostos resultantes da fotodegradação, sendo verificável pela presença de picos nos cromatogramas representados na figura 39. Para além disso, durante o ensaio, a água ganhou uma coloração esverdeada, evidenciando a ocorrência de reações (figura 41).

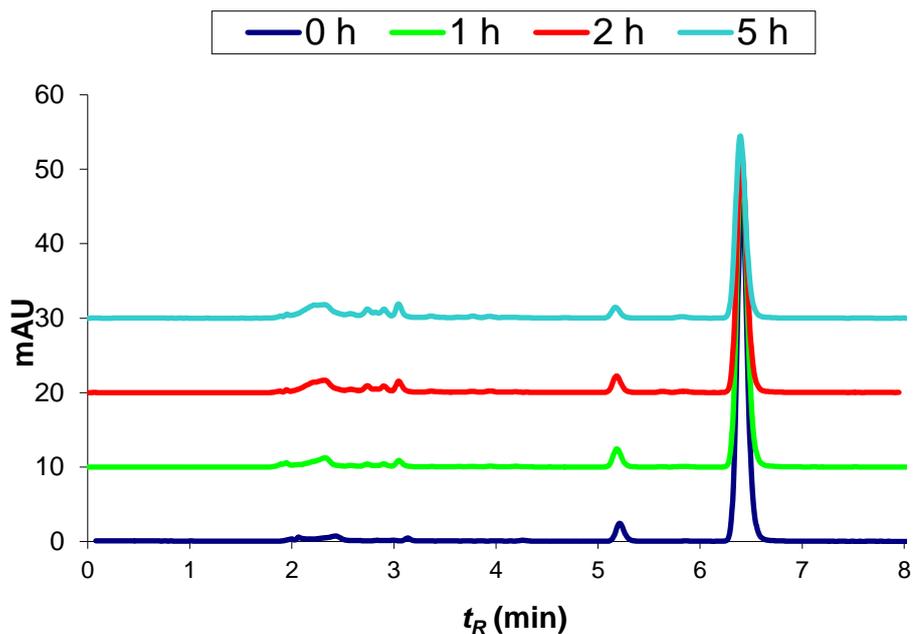


Figura 39 - Cromatogramas das análises de HPLC-DAD das amostras recolhidas referentes ao ensaio de fotólise com diclofenaco no dia 22 de fevereiro de 2022.

Através da análise dos reatores de controlo comparativamente ao protótipo, prevê-se a capacidade fotodegradável do diclofenaco visto ter existido degradação no reator iluminado (ainda que menor do que no protótipo) e ter-se mantido inalterado no reator não iluminado (figura 40).

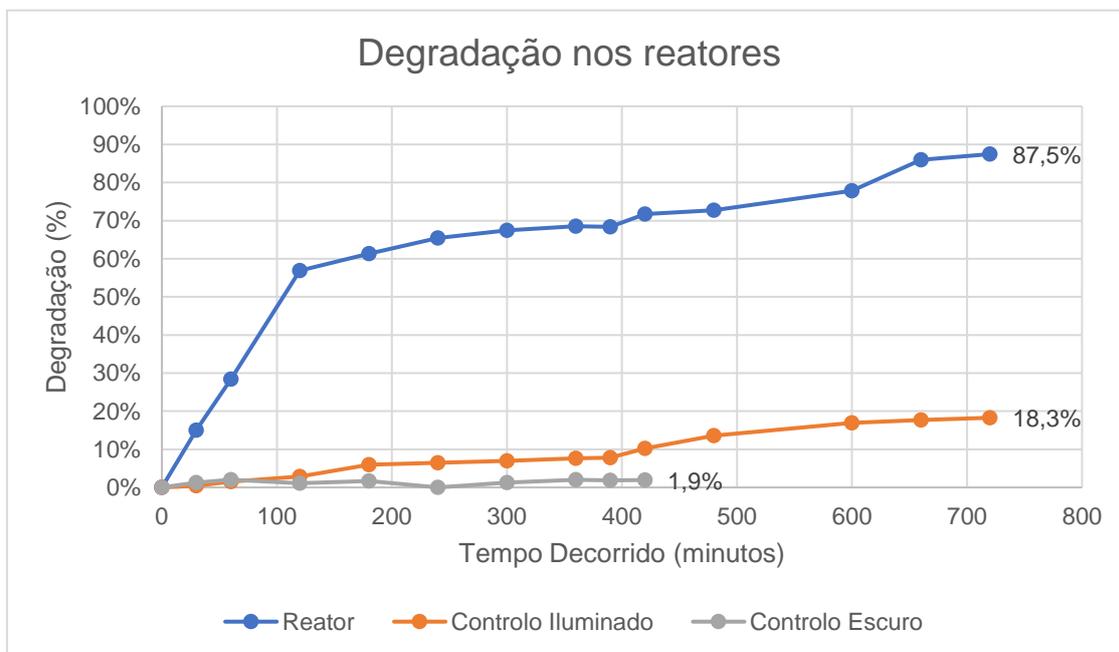


Figura 40 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com diclofenaco nos dias 4 e 5 de maio de 2022.

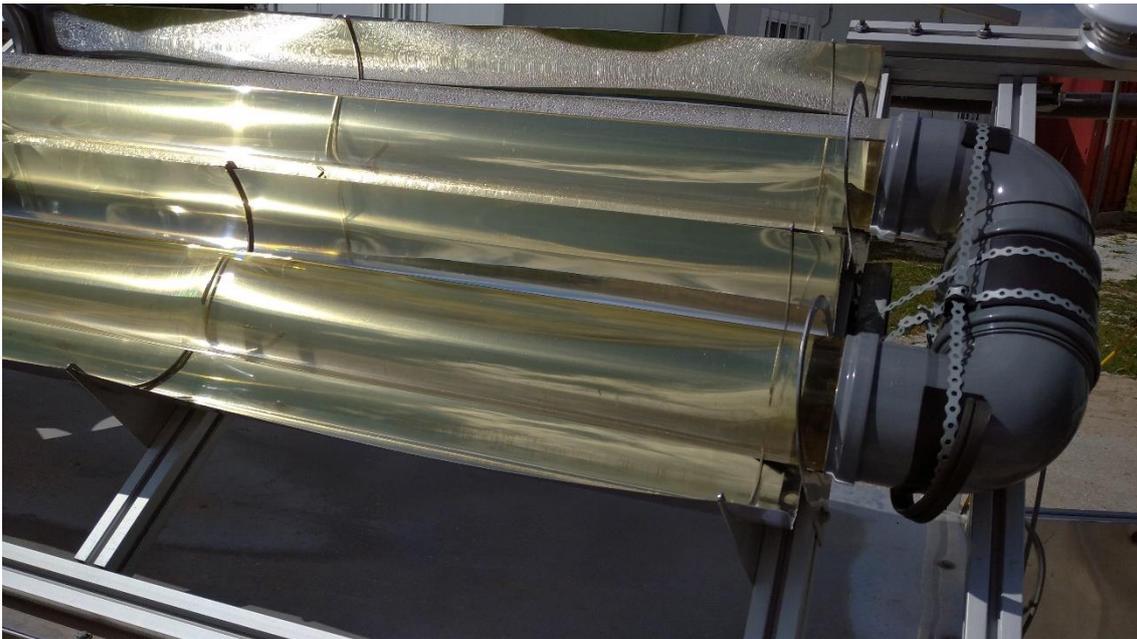


Figura 41 - Aspecto visual do efluente durante o ensaio.

Com os resultados obtidos, e tendo como base, principalmente, os cromatogramas, a alteração visual do composto e a comparação entre os reatores, conclui-se que existiu degradação do fármaco podendo os produtos da conversão serem os descritos por F. Wang *et al.* (2019), de acordo com a figura 42.

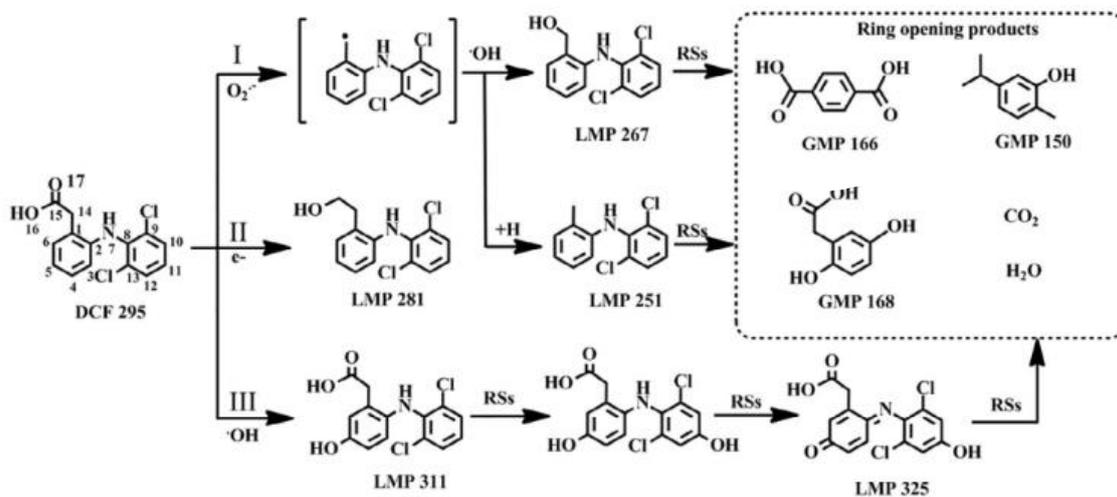


Figura 42 - Possíveis produtos da fotodegradação do diclofenaco (F. Wang *et al.*, 2019)

iii) Carbamazepina

Foram realizados 2 ensaios de fotólise com carbamazepina a uma concentração de 10 mg/L, tendo o primeiro deles sido anulado como consequência de problemas técnicos que inviabilizaram o ensaio. Deste modo, considerou-se apenas o ensaio de fotólise realizado no dia 10 de maio de 2022.

As condições de ensaio foram favoráveis, com céu limpo durante o período de amostragem, sendo visível na figura 43, onde não existem picos significativos nos valores de radiação. As condições de ensaio foram otimizadas, e alcançou-se um caudal de 23,5 L/min (figura 44). O meio-dia solar ocorreu às 13:29 horas, tendo sido dado início ao ensaio dentro da janela temporal prevista nos procedimentos. A temperatura ambiente variou cerca de 4°C no decorrer do ensaio.

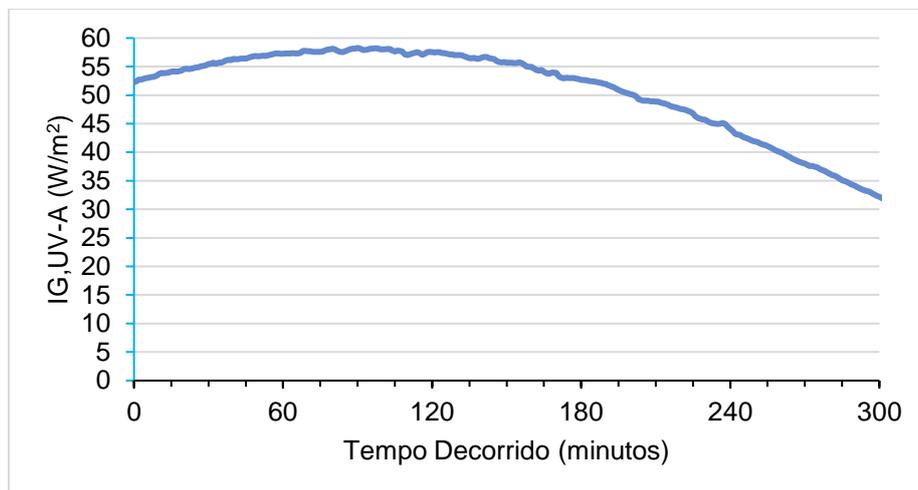


Figura 43 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.

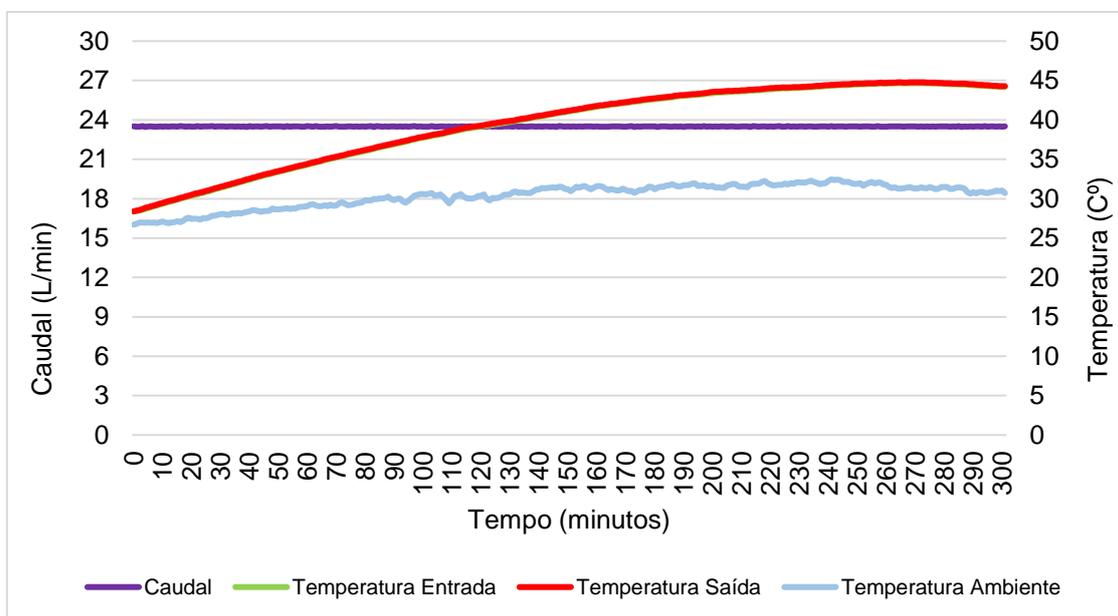


Figura 44 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.

Ao analisar os dados recolhidos pela sonda multiparamétrica (tabela 17), não se verifica alterações significativas nos parâmetros, contrariando a tendência existente nos ensaios de fotólise com os fármacos anteriores.

Neste sentido, os resultados referentes à conversão do composto mostram-se coerentes, uma vez que a degradação é de apenas 1% (figura 45). Os reatores de controlo apresentam a mesma tendência, não atingindo valores superiores a 3%, permitindo afirmar que a carbamazepina não é fotodegradável (figura 46). Os resultados observados foram diferentes dos resultados obtidos por Yazdanbakhsh *et al.*, (2019). De acordo com o estudo destes autores, a carbamazepina sofre fotólise, no entanto, o reator utilizado tem sistema de *tracking*, e tubos com diâmetro externo bastante inferior (3.2 cm vs 12.5 cm), permitindo uma maior concentração da radiação.

Tabela 17 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022. DO – Oxigénio Dissolvido; ORP – Potencial Redox

10 de maio de 2022 – Carbamazepina				
Amostra	DO (% sat.)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
t=0 min.	71,64	5,99	6,83	147,65
t=30 min.	61,5	5,53	7,11	145,82
t=60 min.	64,09	5,50	6,33	173,70
t=120 min.	66,02	5,53	6,65	160,47
t=180 min.	63,69	5,30	6,77	157,60
t=240 min.	62,68	5,26	6,86	156,23
t=300 min.	63,97	5,32	6,86	158,08

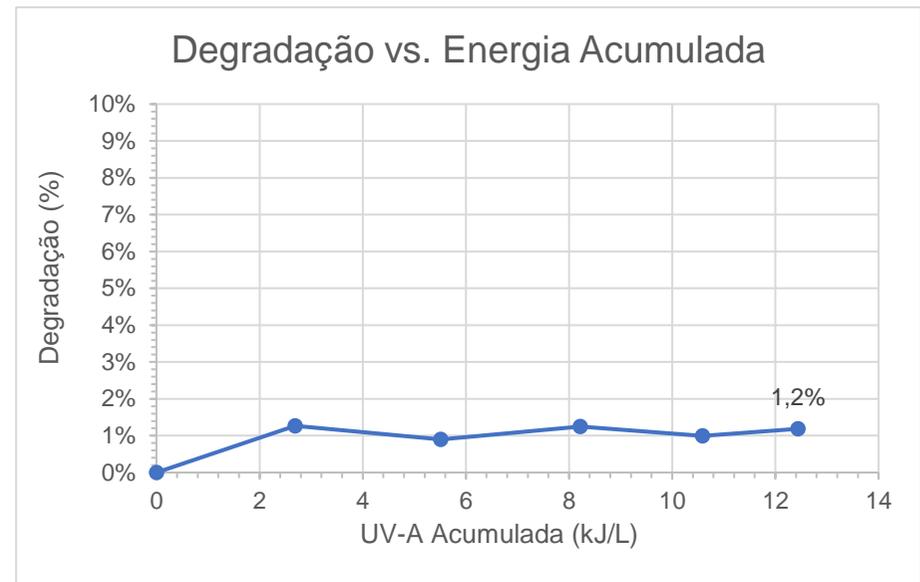


Figura 45 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.

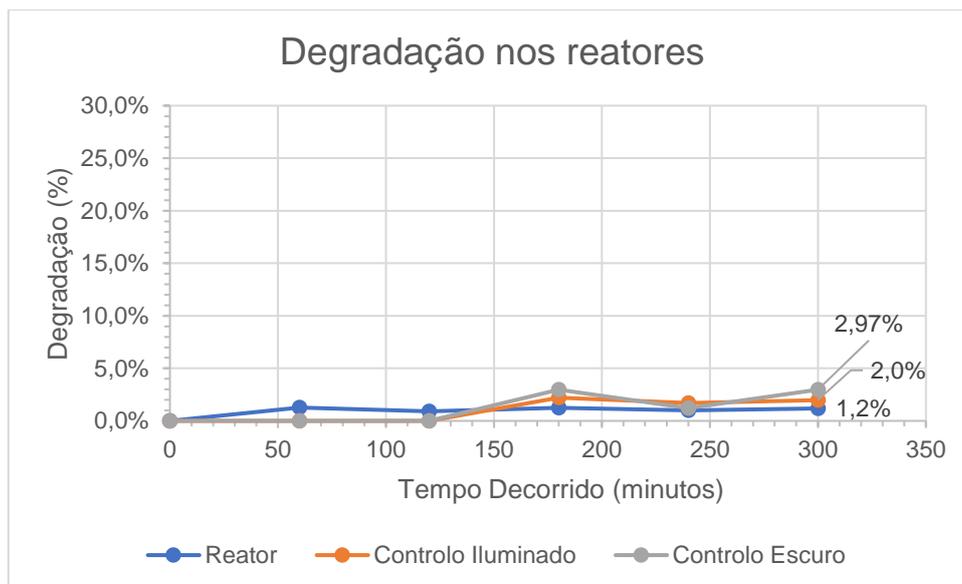


Figura 46 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.

Relativamente às análises COT (tabela 18) e HPLC-DAD (figura 47), não foi possível provar qualquer mineralização e/ou degradação do composto, seguindo a tendência verificada anteriormente.

Tabela 18 - Dados COT relativos ao ensaio com carbamazepina do dia 10 de maio de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Carbamazepina 10/05			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	1,326	86,29	84,97
t=30 min.	1,335	88,38	87,04
t=60 min.	1,328	87,17	85,84
t=120 min.	1,411	85,06	83,65
t=180 min.	1,248	86,9	85,65
t=240 min.	1,352	86,71	85,36
t=300 min.	1,391	85,94	84,55

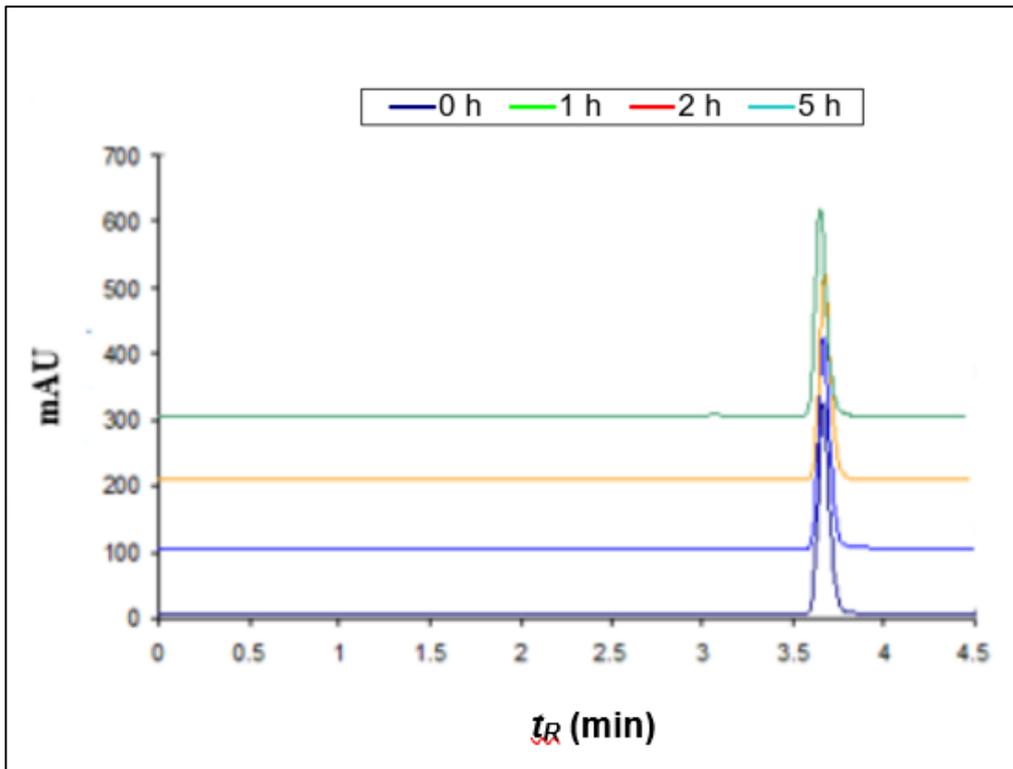


Figura 47 - Cromatogramas das análises de HPLC-DAD das amostras recolhidas referentes ao ensaio de fotólise com carbamazepina no dia 10 de maio de 2022.

iv) Ibuprofeno

Foi realizado um ensaio de fotólise do ibuprofeno, tendo ocorrido no dia 7 de junho de 2022, a uma concentração de 10 mg/L. As condições meteorológicas eram favoráveis à fotodegradação, com céu limpo e níveis de radiação bons (figura 48) tendo como meio-dia solar as 13:29 horas. No que diz respeito ao caudal, durante o ensaio atingiu-se 21 L/min, e a temperatura ambiente manteve-se estável, estando as condições dispostas na figura 49.

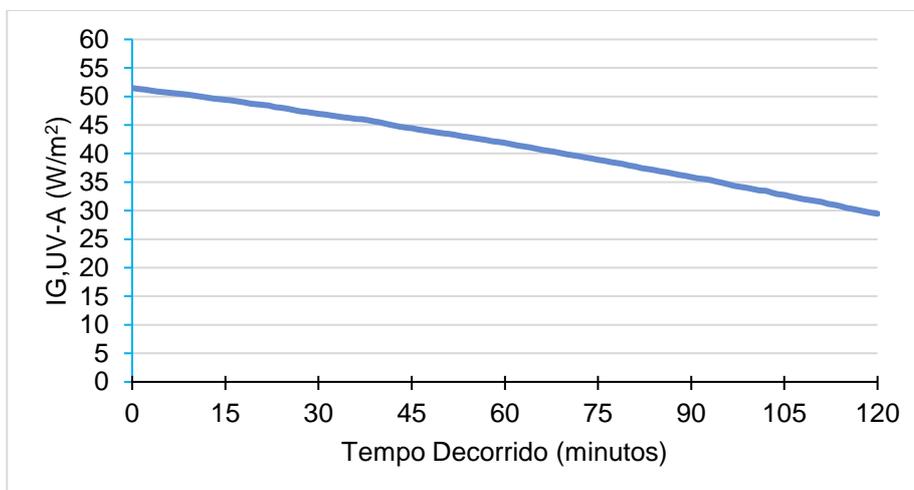


Figura 48 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.

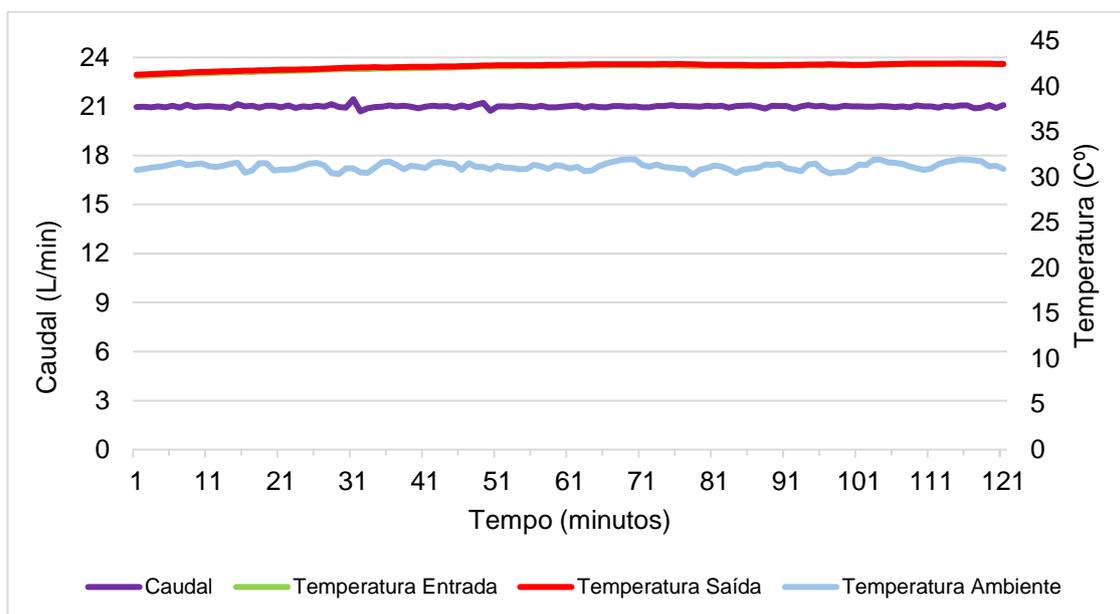


Figura 49 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.

Relativamente aos parâmetros medidos *in situ* e expostos na tabela seguinte, verificam-se oscilações.

Tabela 19 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022. DO – Oxigénio Dissolvido; ORP – Potencial Redox

7 de junho de 2022 – Ibuprofeno				
Amostra	DO (% sat.)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
t=0 min.	72,21	5,82	6,55	172,86
t=30 min.	76,54	6,02	6,70	197,39
t=60 min.	76,62	5,9	6,77	194,24
t=120 min.	73,1	5,36	6,76	100,26
t=180 min.	79,93	5,98	6,97	73,96
t=240 min.	75,83	5,50	7,03	167,02
t=300 min.	69,62	5,25	6,97	100,40

Os resultados obtidos no ensaio não só demonstraram degradação do ibuprofeno em 29% (figura 50), como a sua capacidade de fotodegradação, considerando os resultados dos ensaios dos reatores de controlo expostos na figura 51, onde o controlo iluminado atingiu valores de degradação de 32%. O reator de controlo iluminado permitiu obter uma conversão de ibuprofeno superior à obtida no reator, provavelmente devido a uma boa mistura da solução de ibuprofeno, uma vez que não foi possível obter fluxo turbulento no fotorreator.

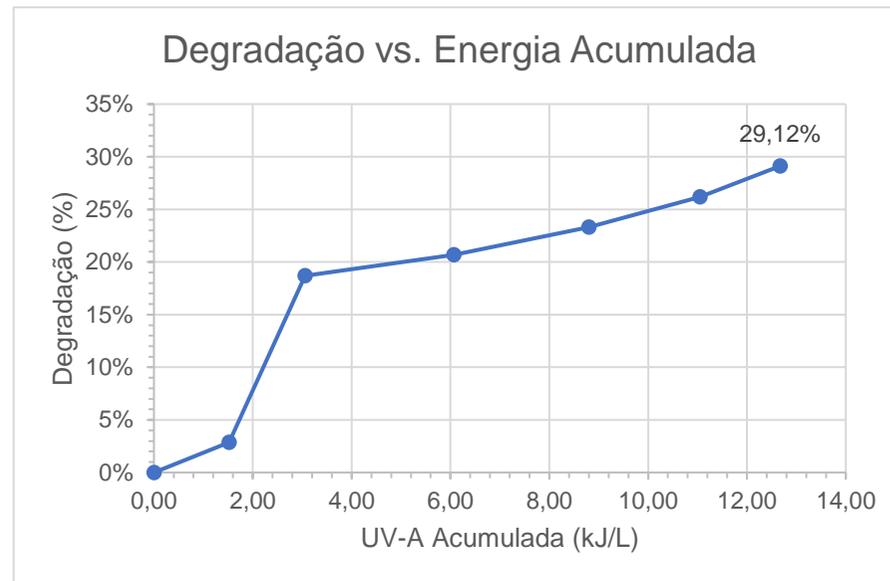
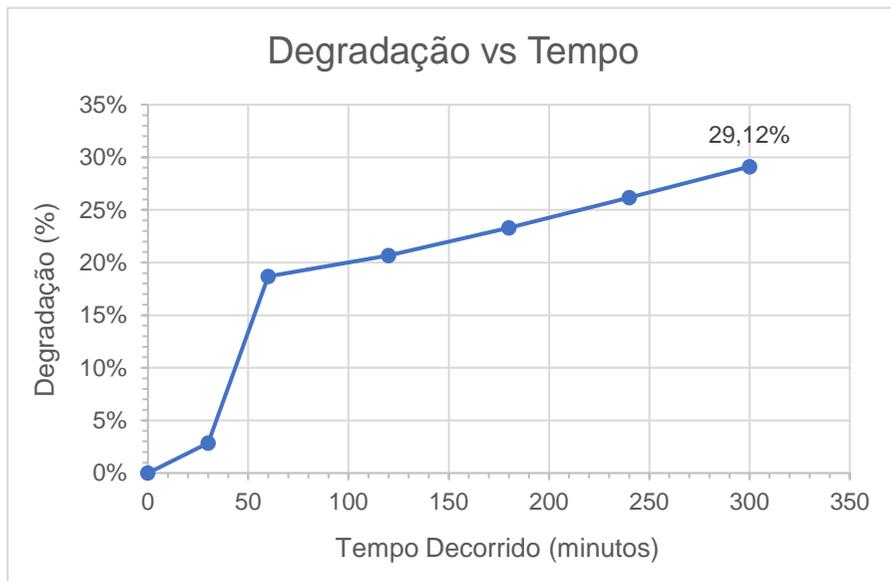


Figura 50 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotólise com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.

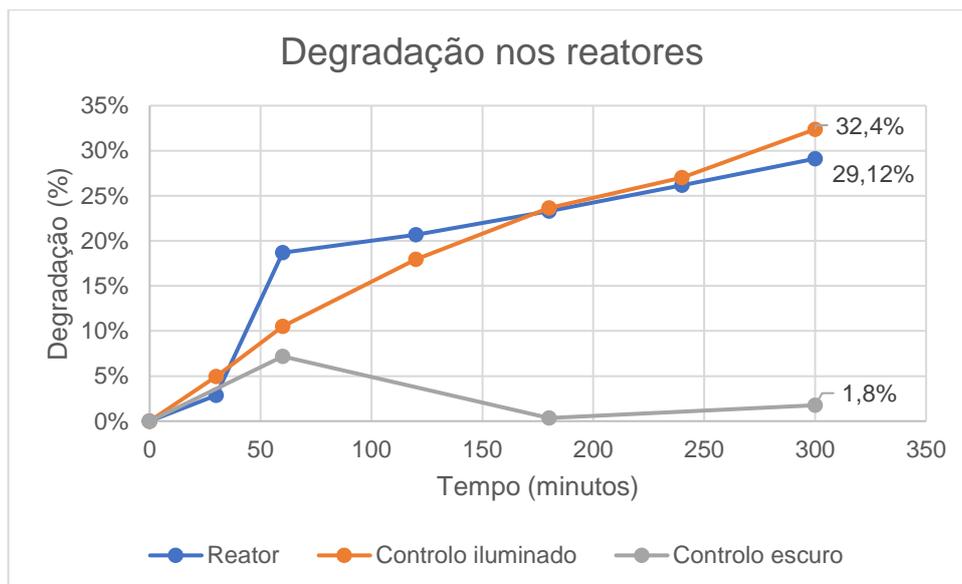


Figura 51 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotólise com ibuprofeno no dia 7 de junho de 2022.

Os resultados do COT demonstram uma tendência de decréscimo dos teores de carbono orgânico total de cerca de 6 mg/L o que poderá representar mineralização do ibuprofeno, fazendo correspondência aos resultados expostos anteriormente. Esta hipótese é ainda suportada pela alteração visual do composto, apresentando uma cor rosada durante o ensaio, como visível na figura 52.

Tabela 20 - Dados COT relativos ao ensaio com ibuprofeno do dia 7 de junho de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Ibuprofeno 07/06			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	0,4821	90,46	89,98
t=30 min.	0,4309	89,41	88,98
t=60 min.	0,3604	88,91	88,55
t=120 min.	0,3331	88,56	88,23
t=180 min.	0,496	86,03	85,54
t=240 min.	0,3858	84,75	84,36
t=300 min.	0,5063	84,38	83,88



Figura 52 - Aspecto visual do efluente com ibuprofeno durante o ensaio.

7. II – Fotocatálise Heterogénea – Dióxido de Titânio

A ineficiência da remoção da carbamazepina por fotólise tem vindo a ser demonstrada (Yazdanbakhsh *et al.*, 2019). No entanto, a utilização de dióxido de titânio como catalisador tem-se evidenciado como uma estratégia eficaz na remoção deste fármaco (D.P. Mohapatra, *et al.*, 2014). Neste sentido, e tendo em conta o insucesso na degradação da carbamazepina no ensaio de fotólise realizado, foram previstos novos ensaios ao mesmo fármaco com recurso a dióxido de titânio como catalisador a diferentes concentrações. No entanto, depois de realizado um ensaio de fotocatalise com carbamazepina, por motivos alheios aos projetos e na impossibilidade de adquirir o fármaco, foi decidido realizar os ensaios previstos com dióxido de titânio na remoção de ibuprofeno.

i) Carbamazepina 10 mg/L / TiO₂ 200 mg/L

Foi realizado um ensaio de fotocatalise heterogénea da carbamazepina a 10 mg/L com recurso ao dióxido de titânio com concentração de 200 mg/L, no dia 24 de maio de 2022.

O ensaio ocorreu de acordo com o meio-dia solar (13:39 horas), com céu parcialmente nublado, estando as condições de radiação dispostas na figura 53, sendo possível verificar os picos de radiação característicos de um dia com condições meteorológicas como as descritas. O caudal atingiu os 21 L/min e a temperatura ambiente rondou os 20 – 22 °C, como se verifica na figura 54.

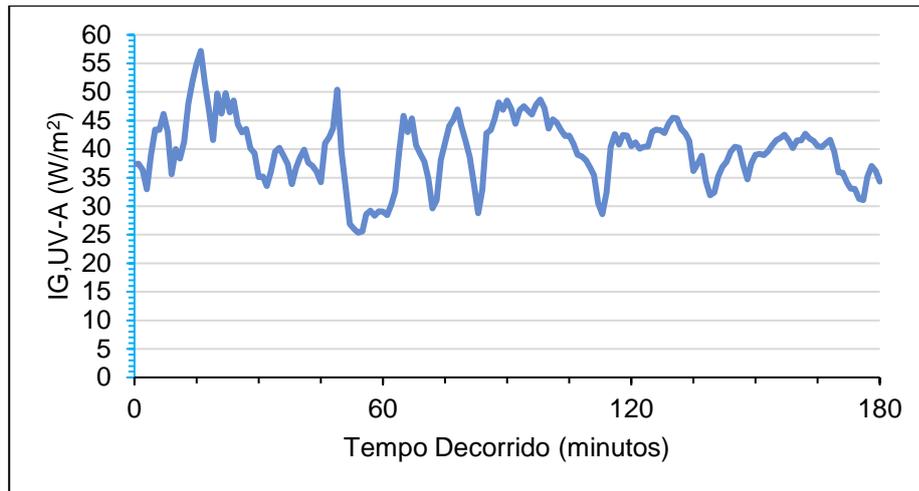


Figura 53 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com carbamazepina no dia 24 de maio de 2022.

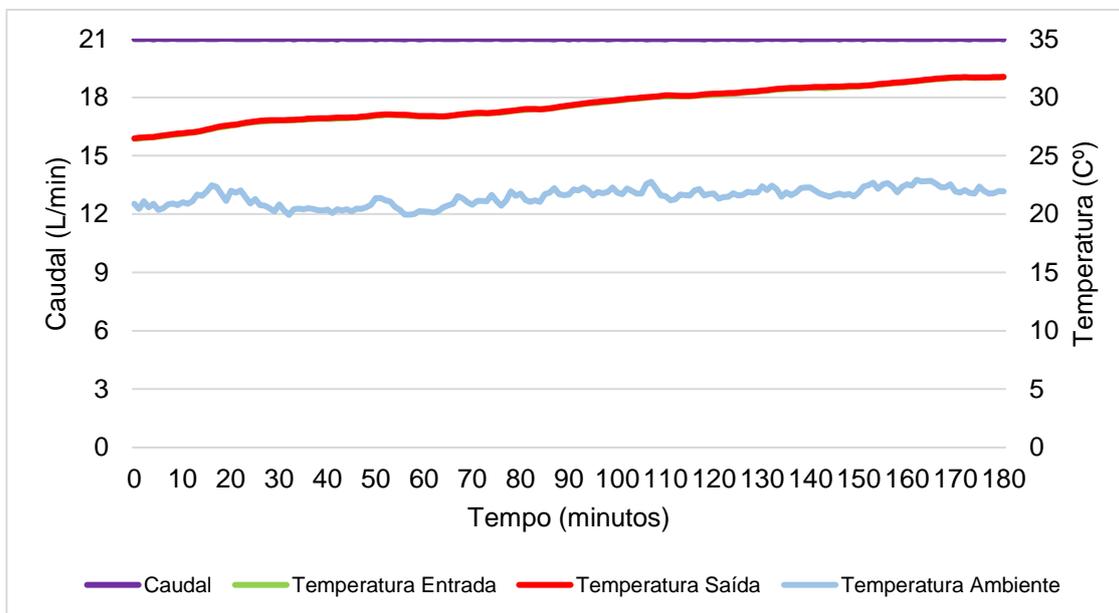


Figura 54 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com carbamazepina no dia 24 de maio de 2022.

Relativamente aos parâmetros medidos *in situ*, ocorreu um problema na transferência dos dados da sonda pelo que não existe essa informação. No entanto, no que diz respeito aos resultados de degradação, a utilização de dióxido de titânio como catalisador mostrou-se vantajoso e impulsionador da reação, tendo sido possível atingir eficiência de conversão de 42,6%, como demonstrado na figura 55. Não obstante, os resultados dos reatores de controlo dispostos na figura 56 comprovam o efeito da conjugação entre radiação e catalisador na degradação da carbamazepina.

O reator de controlo iluminado permitiu obter uma conversão de carbamazepina superior à obtida no reator, provavelmente devido a uma boa mistura da solução do fármaco com o catalisador, uma vez que não foi possível obter fluxo turbulento no fotorreator.

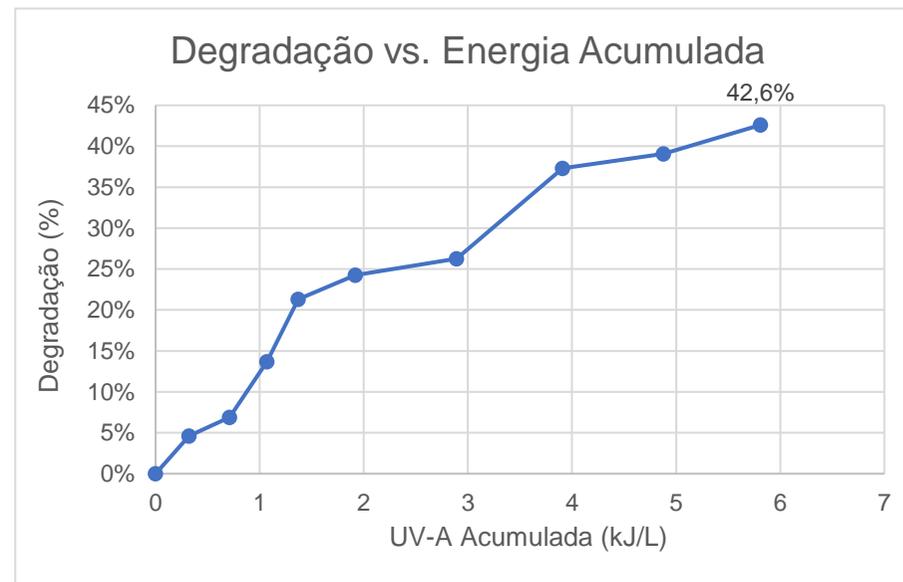


Figura 55 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotocatalise com carbamazepina no dia 24 de maio de 2022.

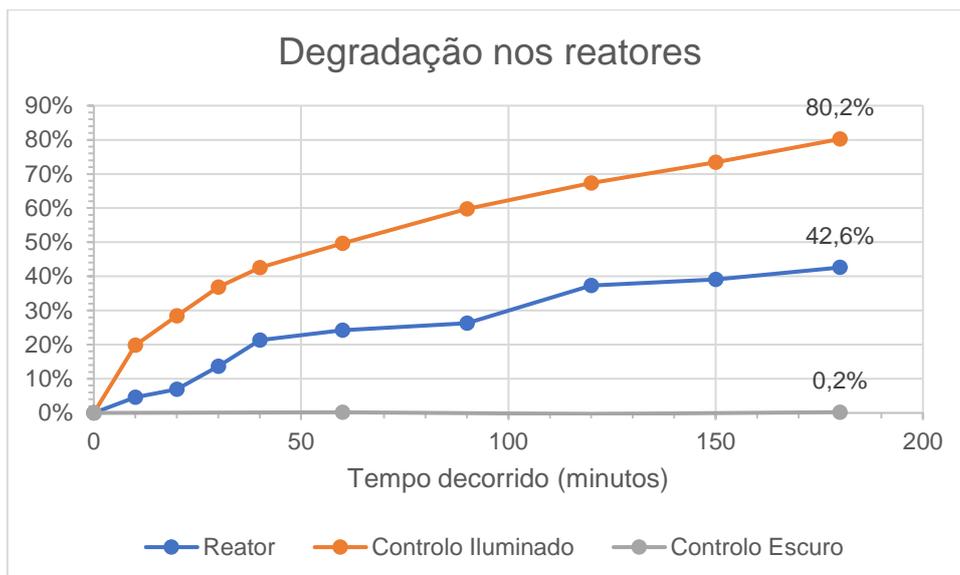


Figura 56 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com carbamazepina no dia 24 de maio de 2022.

Apesar dos resultados anteriores preverem degradação da carbamazepina, analisando os resultados obtidos pelo COT, não é possível garantir a existência de mineralização do fármaco, como se verifica seguidamente.



Figura 57 - Aspeto visual da carbamazepina durante o ensaio.

Tabela 21 - Dados COT relativos ao ensaio com carbamazepina do dia 24 de maio de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Carbamazepina 24/05			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	1,401	82,22	82,22
t=10 min.	1,267	82,42	82,42
t=20 min.	1,276	83,16	83,16
t=30 min.	1,276	81,39	81,39
t=40 min.	1,232	81,52	81,52
t=50 min.	1,305	82,33	82,33
t=60 min.	1,324	82,57	82,57
t=90 min.	1,048	82,41	82,41
t=120 min.	1,233	81,53	81,53
t=150 min.	0,9609	80,45	80,45
t=180 min.	1,545	82,25	82,25

Não tendo sido possível determinar os produtos da fotodegradação da carbamazepina (CBZ), Yazdanbakhsh *et al.* (2019) sintetiza a conversão nas equações seguintes, onde se verifica a libertação de um eletrão e radical (equação 11) e libertação de hidróxilo (equação 12). Não obstante, a figura 58 demonstra os produtos de degradação expectáveis.



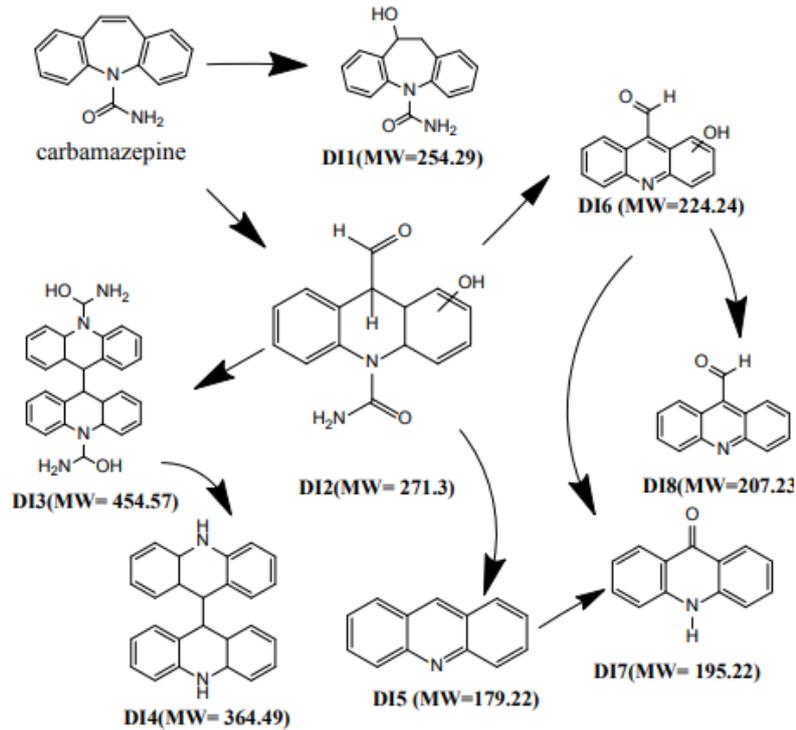


Figura 58 - Produtos da fotodegradação da carbamazepina (Yazdanbakhsh et al. 2019)

ii) Ibuprofeno 10 mg/L / TiO₂ 10 mg/L

Procedeu-se a um ensaio de fotocatalise com concentrações de 10 mg/L de ibuprofeno e 10 mg/L de dióxido de titânio.

O ensaio foi realizado no dia 26 de julho de 2022, com céu limpo e meio-dia solar às 13:38 horas. Foi possível atingir caudal de 21 L/min e valores de radiação favoráveis à reação, como se verifica nas figuras 59 e 60. A temperatura ambiente rondou os 32-34°C.



Figura 59 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.

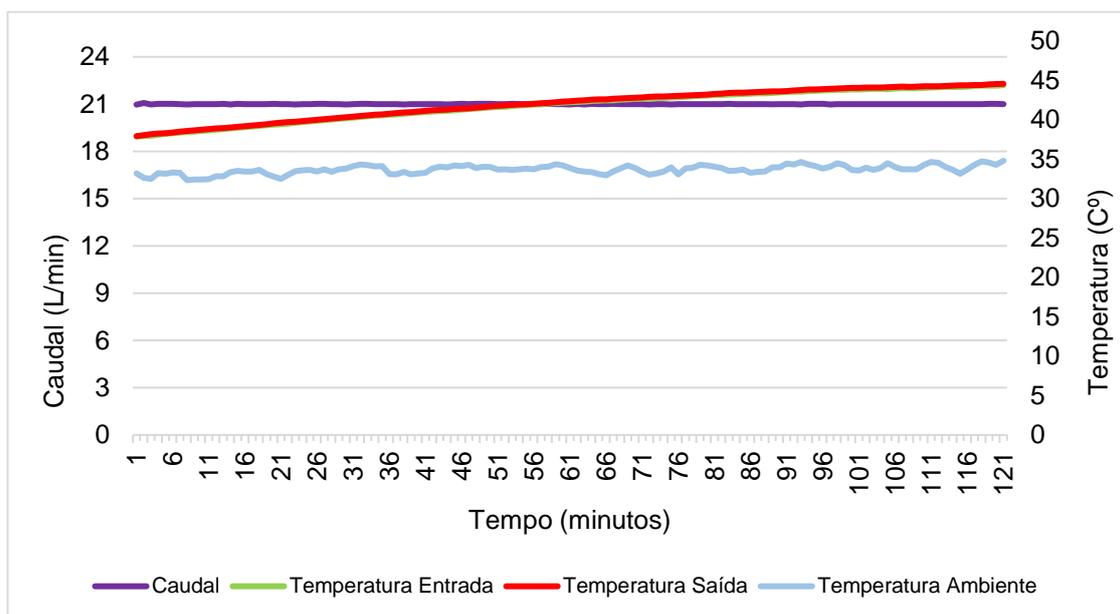


Figura 60 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.

Relativamente aos parâmetros medidos *in situ*, foi possível verificar um aumento do potencial redox, contrariamente aos outros fatores cuja tendência foi permanecerem relativamente constantes.

Tabela 22 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022. DO – Oxigénio Dissolvido; ORP – Potencial Redox

26 de julho de 2022 – Ibuprofeno				
Amostra	DO (% sat.)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
t=0 min.	68,72	5,01	6,06	131,69
t=10 min.	68,80	4,86	5,92	160,62
t=20 min.	67,43	4,78	5,88	168,01
t=30 min.	69,38	4,90	5,89	179,12
t=40 min.	69,25	4,80	5,91	184,02
t=50 min.	66,48	4,57	5,90	174,42
t=60 min.	68,43	4,65	6,12	178,93
t=90 min.	70,80	4,91	6,19	185,70
t=120 min.	69,24	4,62	6,13	187,73

Na figura seguinte, verifica-se que o ensaio de fotocátalise heterogénea realizado a 26 de julho de 2022 resultou em 59% de degradação do ibuprofeno. Para além disso, os ensaios dos reatores mostram uma conversão de 43% no controlo iluminado e 0% no escuro, evidenciando, desta forma, o comportamento fotodegradável do ibuprofeno. Uma vez mais, foi possível obter-se uma conversão no reator iluminado superior à obtida no reator, provavelmente devido a uma boa mistura da solução de ibuprofeno, uma vez que não foi possível obter fluxo turbulento no fotorreator.

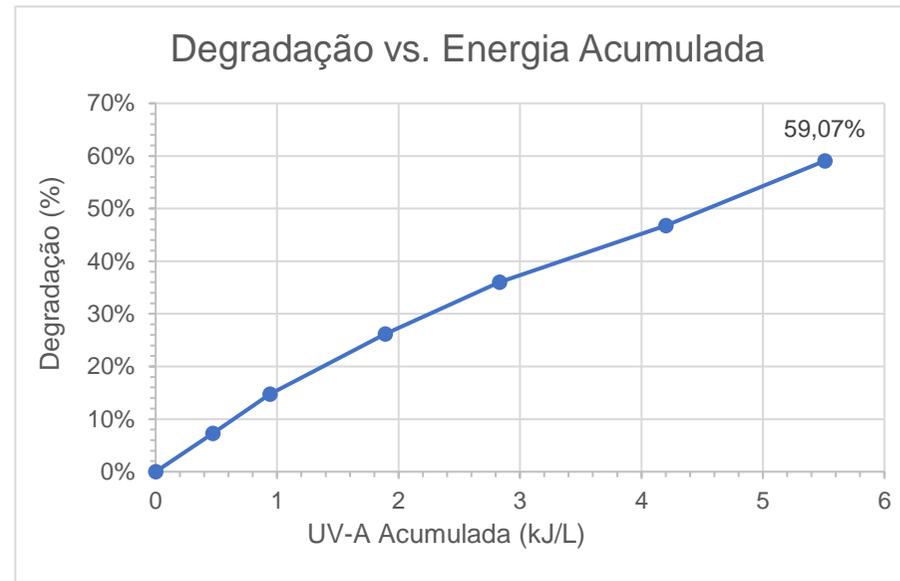


Figura 61 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.

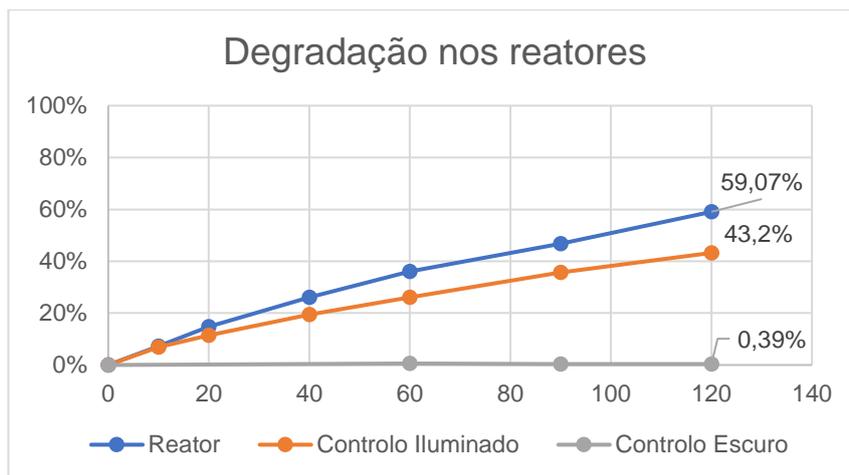


Figura 62 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogênea com ibuprofeno no dia 26 de julho de 2022.

Relativamente às análises COT, houve variação não tendencial nas concentrações, pelo que não se pode confirmar que existiu mineralização. O valor assinalado com * diverge dos restantes, podendo ter sido resultado de um erro analítico. Considerou-se que o valor de COT em t=0 min poderá ter sido resultante da mistura deficiente do efluente no reator, tendo-se garantido mais tempo de mistura antes da amostragem.

Tabela 23 - Dados COT relativos ao ensaio com ibuprofeno do dia 26 de julho de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Ibuprofeno 26/07			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	0,2898	67,2	66,91
t=10 min.	0,4576	80,68	80,23
t=20 min.	0,6227	85,32	84,7
t=30 min.	0,4865	85,97	85,49
t=40 min.	0,4499	76,08	75,63
t=50 min.	0,3986	77,01	76,62
t=60 min.	0,4112	91,17	90,76*
t=90 min.	0,253	80,65	80,4
t=120 min.	0,3856	76,05	75,66

S. Li *et al.* (2019) sugere como produtos da fotodegradação do ibuprofeno os compostos representados na figura seguinte.

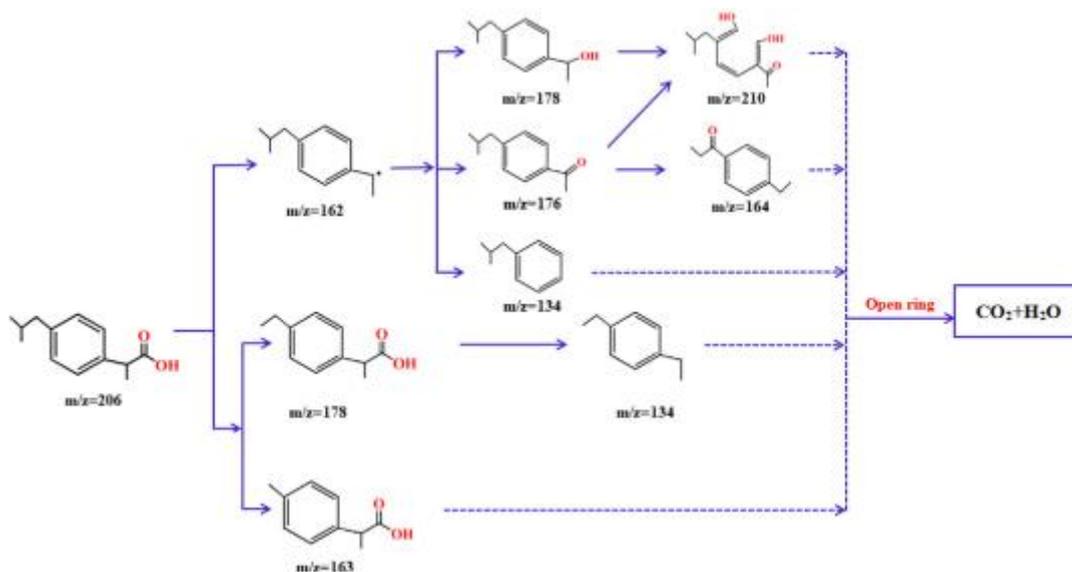


Figura 63 - Possíveis produtos da fotodegradação do ibuprofeno (S. Li *et al.* 2019) adaptado.

iii) Ibuprofeno 10 mg/L / TiO₂ 25 mg/L

Procedeu-se a um ensaio de fotocatalise com concentrações de 10 mg/L de ibuprofeno e 25 mg/L de dióxido de titânio.

O ensaio foi realizado no dia 2 de agosto de 2022, com meio-dia solar às 13:37 horas. O céu esteve limpo durante todo o ensaio sendo, deste modo, possível obter um gráfico de radiação sem picos significativos, como apresentado na figura 64. Os dados relativos ao controlo da temperatura bem como o caudal de 21 L/min atingido neste ensaio encontram-se expostos na figura 65. A temperatura ambiente variou cerca de 2°C.

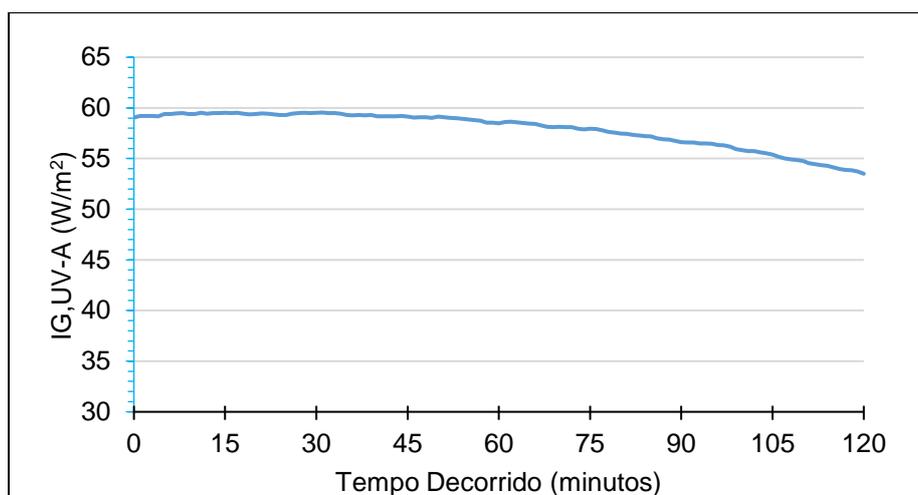


Figura 64 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022.

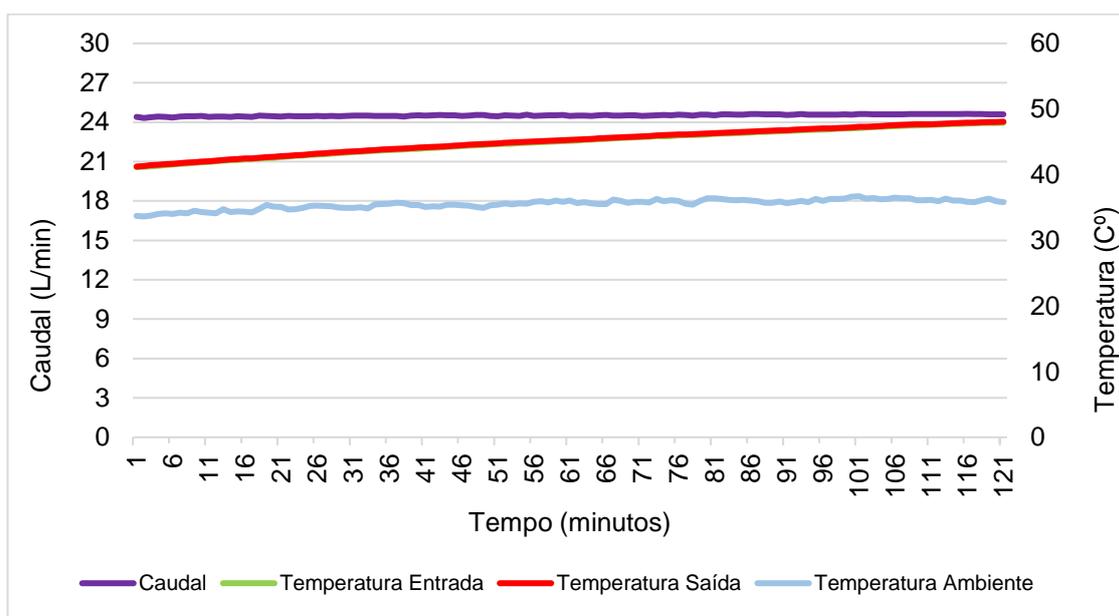


Figura 65 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022.

Recorrendo à sonda multiparamétrica, foi possível elaborar a tabela seguinte onde se verifica oscilações nos parâmetros analisados.

Tabela 24 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio de fotocátalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022. DO – Oxigénio Dissolvido; ORP – Potencial Redox

2 de agosto de 2022 – Ibuprofeno				
Amostra	DO (% sat.)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
t=0 min.	70,52	5,18	6,86	95,79
t=10 min.	66,38	4,62	6,93	98,58
t=20 min.	68,28	4,67	7,11	96,39
t=30 min.	78,33	6,14	7,24	98,91
t=40 min.	66,58	4,43	7,21	101,43
t=50 min.	68,61	4,60	7,23	108,07
t=60 min.	78,70	6,12	7,21	116,92
t=90 min.	77,78	6,01	7,14	125,97
t=120 min.	74,21	5,64	7,04	136,05

Os resultados da fotodegradação revelam 51,7% de conversão do ibuprofeno noutros compostos, como disposto seguidamente. Não obstante, verifica-se, uma vez mais, uma relação de proporcionalidade direta entre a disponibilidade de energia UV-A acumulada e a degradação do ibuprofeno. É de notar que, seguindo a tendência verificada nos ensaios anteriores, o reator de controlo iluminado permitiu obter uma conversão de ibuprofeno superior ao reator, provavelmente devido a uma boa mistura da solução de ibuprofeno com o TiO_2 .

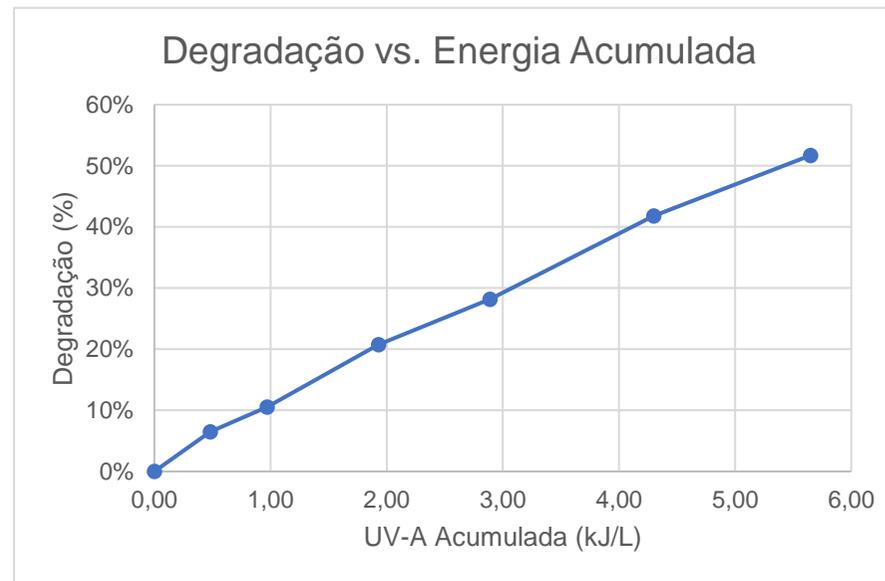
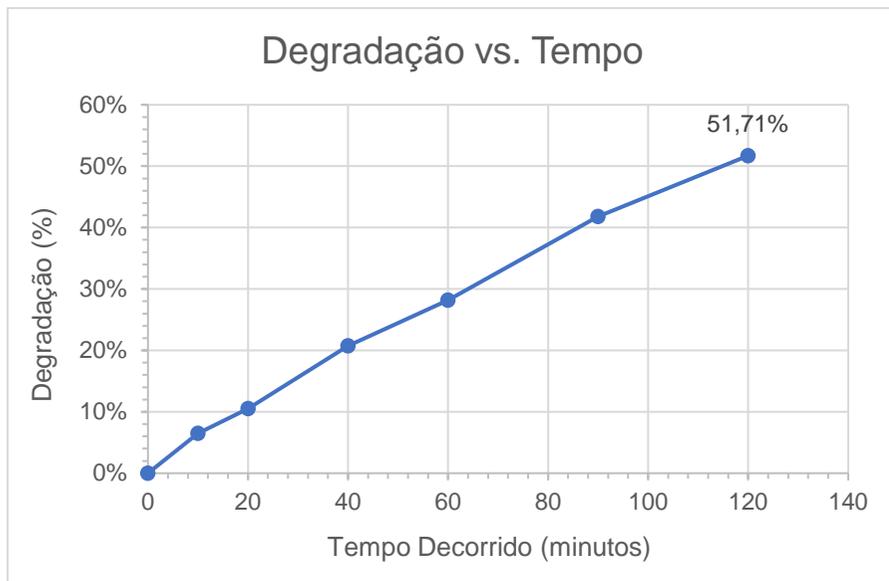


Figura 66 - Degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada e em função do tempo no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022.

Como disposto seguidamente, o teor de carbono orgânico total teve tendência a diminuir (cerca de 6 mg/L), como consequência da mineralização do fármaco. Para além disso, a figura 67 demonstra a degradação nos reatores de controlo e o esperado comportamento fotodegradável do ibuprofeno, evidenciando, a sua conversão.

Tabela 25 - Dados COT relativos ao ensaio com ibuprofeno do dia 2 de agosto de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Ibuprofeno 02/08			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	1,335	89,24	87,9
t=10 min.	1,173	85,62	84,44
t=20 min.	1,179	83,93	82,75
t=30 min.	0,6532	81,95	81,3
t=40 min.	1,08	83,26	82,18
t=50 min.	1	75,88	74,88
t=60 min.	0,5657	81,72	81,15
t=90 min.	0,5219	81,01	80,49
t=120 min.	0,7902	82,66	81,87

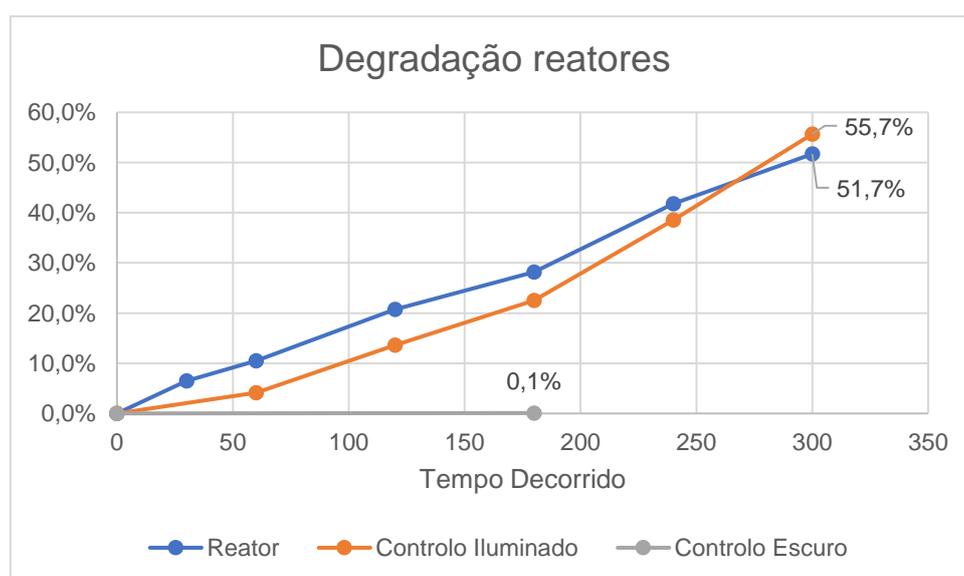


Figura 67 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 2 de agosto de 2022.

iv) Ibuprofeno 10 mg/L / TiO₂ 50 mg/L

Foi realizado um ensaio de fotocatalise heterogénea do ibuprofeno a 10 mg/L com o dióxido de titânio com concentração de 50 mg/L no dia 3 de agosto de 2022.

As condições de ensaio foram semelhantes aos ensaios realizados anteriormente com este fármaco: céu limpo, meio-dia solar às 13:37 horas e caudal de 21 L/min. Estas informações estão representadas nas figuras seguintes, onde não só é possível verificar a disponibilidade de radiação UV-A em função do tempo decorrido, como relacionar o caudal ao longo do ensaio com a temperatura de entrada e saída no reator e temperatura ambiente.

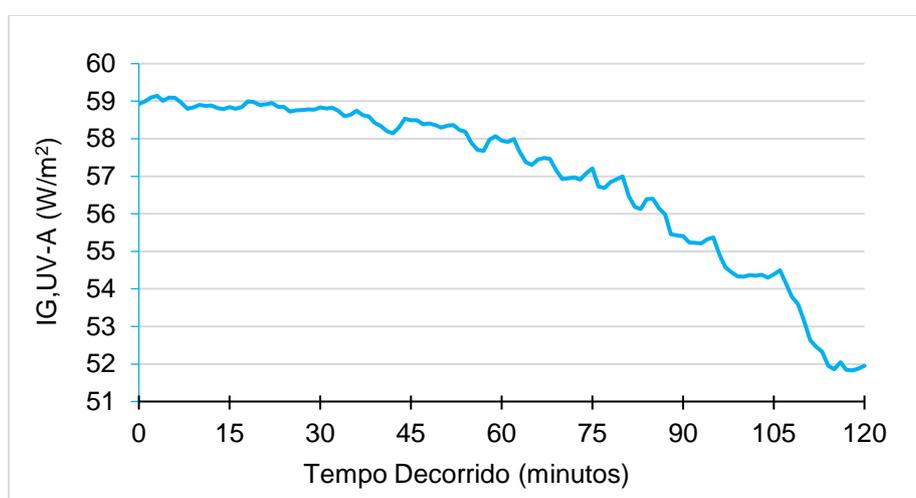


Figura 68 - Energia UV-A em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.

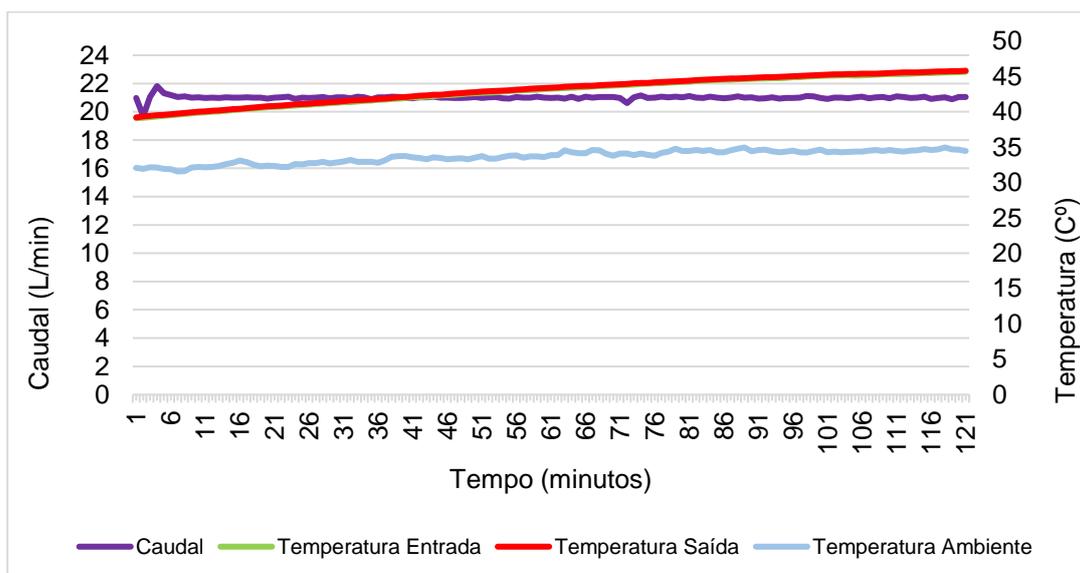


Figura 69 - Caudal, temperatura de entrada e saída no reator, e temperatura ambiente em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.

Com base nos dados recolhidos com a sonda multiparamétrica, foi possível elaborar a tabela seguinte onde se verifica, um aumento exponencial do potencial redox. No entanto, e contrariamente aos ensaios anteriores, o teor de oxigénio dissolvido (% sat. e mg/L) diminuiu.

Tabela 26 - Dados médios determinados pela sonda multiparamétrica relativa ao ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022. DO – Oxigénio Dissolvido; ORP – Potencial Redox

3 de agosto de 2022 – Ibuprofeno				
Amostra	DO (% sat.)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
t=0 min.	73,10	5,90	6,65	45,63
t=10 min.	66,37	4,63	6,54	95,90
t=20 min.	67,51	4,79	5,79	110,27
t=30 min.	62,53	4,38	6,39	112,25
t=40 min.	62,98	4,33	6,26	129,11
t=50 min.	70,28	5,03	5,72	160,91
t=60 min.	61,98	4,27	6,14	136,38
t=90 min.	60,16	4,12	6,03	144,47
t=120 min.	62,13	4,20	5,98	165,50

Os resultados correspondentes à conversão do ibuprofeno demonstram uma degradação de 86%, evidenciando, uma vez mais, a otimização da reação de fotodegradação aquando da utilização do TiO_2 como catalisador (figura 70). Estes dados são suportados pelos resultados dos reatores de controlo, onde se verifica o comportamento fotodegradável do ibuprofeno, uma vez que o reator de controlo iluminado possibilitou uma degradação de 96% (figura 71). À semelhança dos ensaios anteriores, o reator de controlo iluminado possibilitou maior eficiência de conversão relativamente ao fotorreator, provavelmente devido a uma boa mistura da solução de ibuprofeno com o TiO_2 , uma vez que não foi possível obter fluxo turbulento no fotorreator.

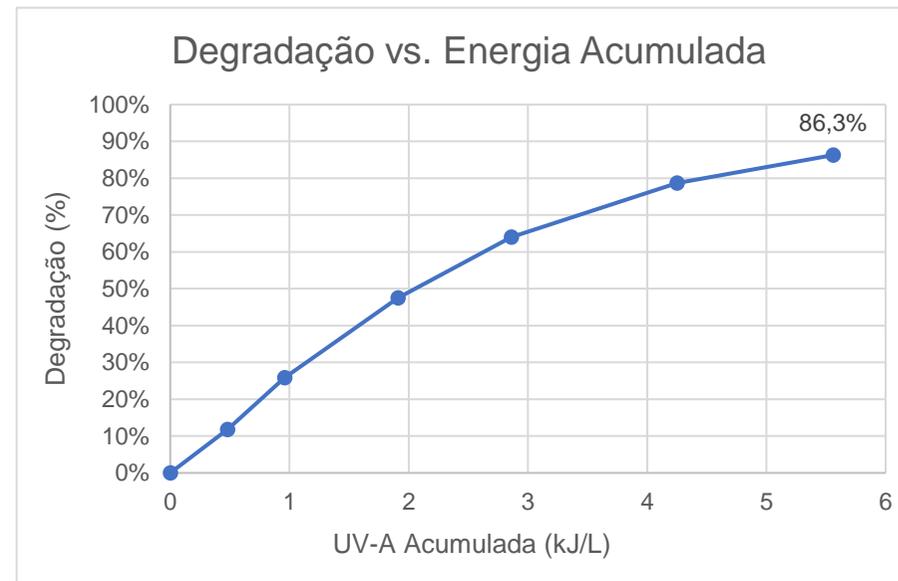
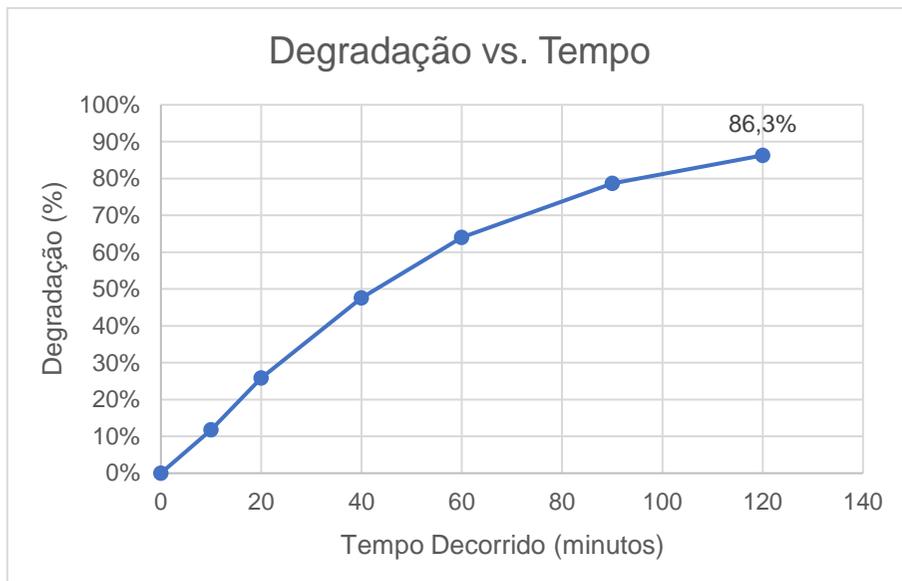


Figura 70 - Energia UV-A acumulada em função do tempo decorrido e degradação do fármaco em função da energia UV-A acumulada no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.

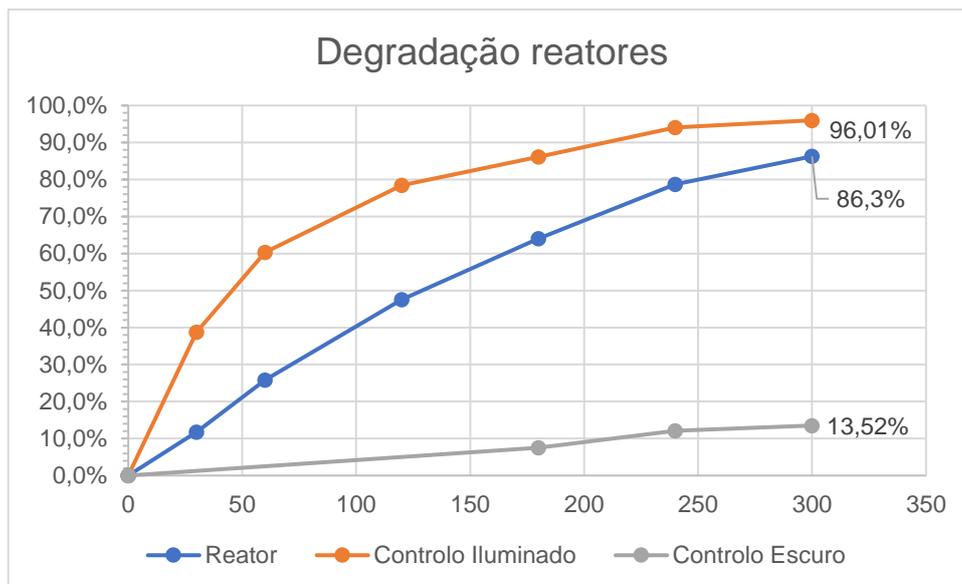


Figura 71 - Degradação nos reatores em função do tempo decorrido no ensaio de fotocatalise heterogénea com ibuprofeno no dia 3 de agosto de 2022.

No que diz respeito às análises do teor de carbono orgânico total, foi possível verificar um decréscimo de 30,9 mg/L, como apresentado de seguida, evidenciando uma possível mineralização do composto. É ainda possível verificar que existiu degradação do ibuprofeno considerando os cromatogramas obtidos (figura 72) e o aspeto visual do efluente durante o ensaio, como exposto anteriormente.

Tabela 27 - Dados COT relativos ao ensaio com ibuprofeno do dia 3 de agosto de 2022. IC – Carbono Inorgânico; TC – Carbono Total; COT – Carbono Orgânico Total

Teor Carbono Orgânico Total – Ibuprofeno 03/08			
Amostra	IC (mg/L)	TC (mg/L)	COT (mg/L)
t=0 min.	0,2138	86,64	86,43
t=60 min.	0,4243	66,53	66,10
t=90 min.	0,2215	74,65	74,43
t=120 min.	0,3496	55,87	55,52

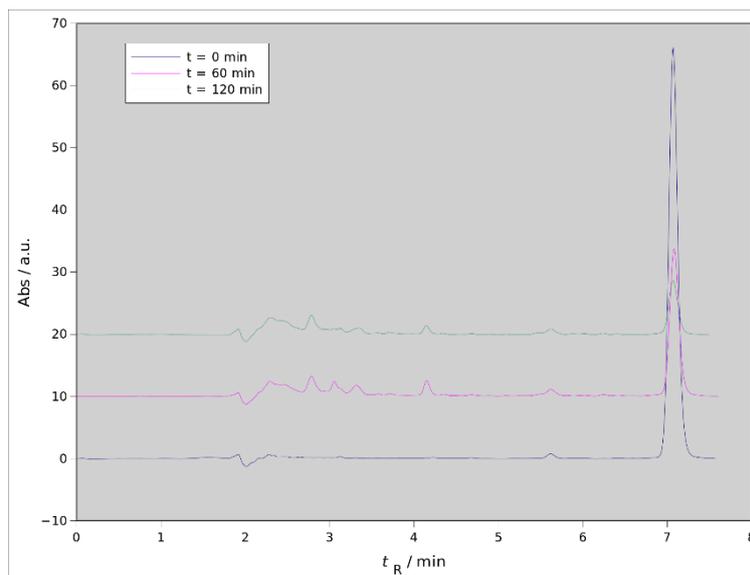


Figura 72 - Cromatogramas dos ensaios de fotocatalise heterogenea com ibuprofeno concentração de TiO_2 50 mg/L.

7. III – Comparação Relativa dos Ensaio Realizados

A tabela seguinte pretende sintetizar os ensaios realizados em função do fármaco, reação e degradação observada. Analisando a figura 73, verifica-se que os fármacos com maior percentagem de degradação são o ibuprofeno, o diclofenaco e o naproxeno, contrariamente à carbamazepina, com valores pouco satisfatórios, mas expectáveis dadas as suas características, convergindo com estudos anteriormente feitos. Os dados que suportam as percentagens de degradação do fármaco em estudo estão expostos nos anexos III, IV, V e VI, relativamente ao naproxeno, diclofenaco, carbamazepina e ibuprofeno, respetivamente.

Ao estabelecer-se uma relação entre estes dados e as condições de radiação dispostas na figura 74, observa-se a existência de valores mais elevados de degradação nos ensaios onde a disponibilidade de radiação era maior. Não obstante, verifica-se que mesmo com valores de radiação menos elevados, a utilização de dióxido de titânio como catalisador, aumenta a velocidade da reação.

Tabela 28 - Síntese dos ensaios realizados no âmbito da dissertação.

Data Ensaio	Abreviatura	Fármaco	Reação	Degradação (%)
23-11-2021	NPX 1	Naproxeno	Fotólise	25,87
25-01-2022	NPX 2	Naproxeno		79,59
22-03-2022	DLF 1	Diclofenaco		49,90
04-05-2022 / 05-05-2022	DLF 2	Diclofenaco		87,46
10-05-2022	CBZ 1	Carbamazepina		1,19
24-05-2022	CBZ 2	Carbamazepina	Fotocatálise Heterogénea	42,60
07-06-2022	IBP 1	Ibuprofeno	Fotólise	29,12
26-07-2022	IBP 2	Ibuprofeno	Fotocatálise Heterogénea	59,07
02-08-2022	IBP 3	Ibuprofeno		51,71
03-08-2022	IBP 4	Ibuprofeno		86,28

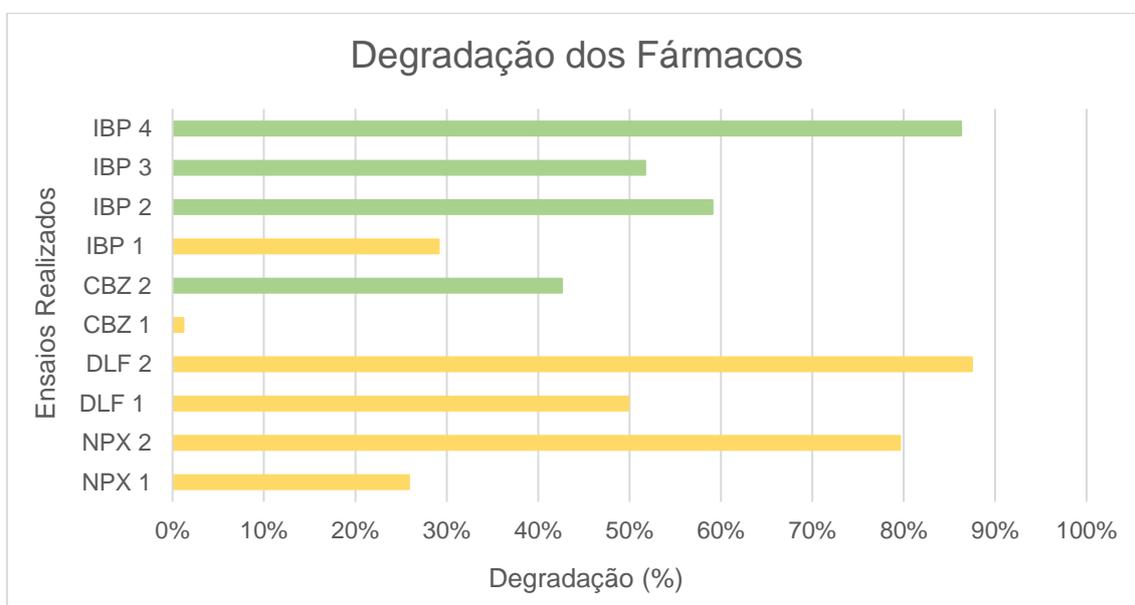


Figura 73 - Comparação da degradação dos fármacos nos ensaios realizados no âmbito da dissertação. A amarelo os ensaios de fotólise e a verde os ensaios de fotocatalise heterogénea.

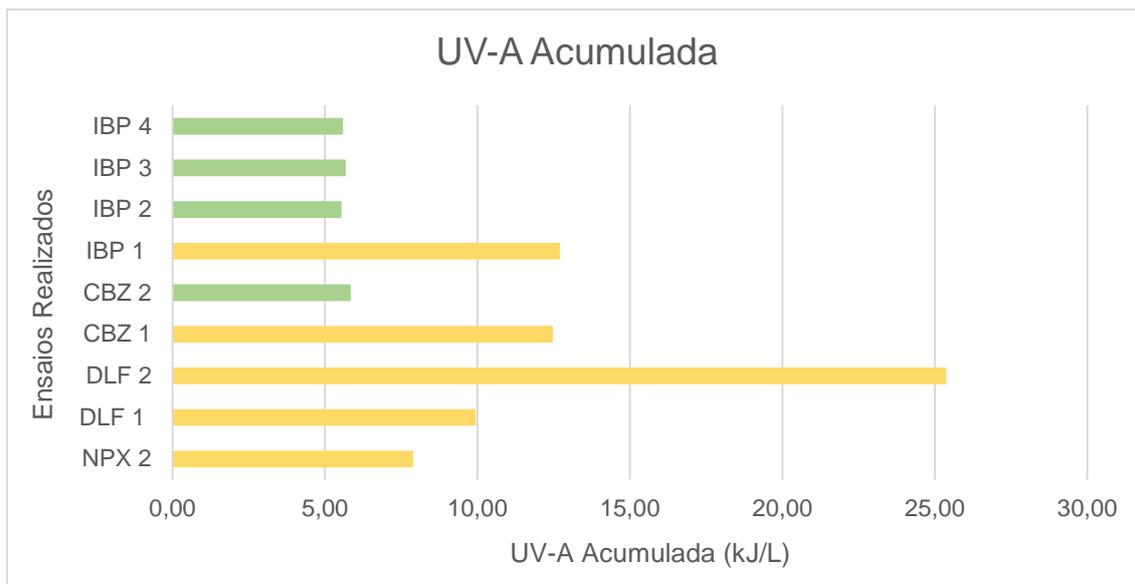


Figura 74 - Comparação da energia UV-A acumulada nos ensaios realizados no âmbito da dissertação. A amarelo os ensaios de fotólise e a verde os ensaios de fotocatalise heterogênea.

Vários estudos à escala laboratorial com recurso a radiação artificial comprovaram o comportamento fotodegradável do diclofenaco (Bernabeu *et al.*, 2011; He *et al.*, 2015; Kanakaraju *et al.*, 2015; Iovino *et al.*, 2016), naproxeno (Kanakaraju *et al.*, 2015) e ibuprofeno (Jallouli *et al.*, 2018), tendo sido verificada degradação praticamente total dos compostos através de reações de fotólise. Não obstante, o recurso ao dióxido de titânio como catalisador, mostrou-se eficiente.

Apesar de não terem sido atingidas percentagens de degradação tão elevadas, os resultados obtidos nos ensaios realizados convergem com os previstos na literatura, uma vez que, através dos reatores de controlo, foi possível apurar o comportamento fotodegradável destes fármacos, tendo sido atingidas taxas de degradação superiores a 70%. Excetua-se a esta tendência o ensaio DLF 1 onde as condições de ensaio, nomeadamente a energia UV-A disponível, eram menos satisfatórias tendo-se, por esse motivo, otimizado a eficiência de conversão do diclofenaco através do prolongamento do mesmo.

A degradação do ibuprofeno é evidenciada pelos resultados do HPLC-DAD, onde são visíveis picos representativos da formação de novos compostos. Verificou-se que a conversão se mostra mais eficaz em concentrações superiores do catalisador.

É ainda de notar que caso houvesse mineralização total do composto e, conseqüentemente, a sua remoção, as análises referentes ao COT deveriam dar 0. Visto que tal não ocorreu, não se garante a remoção total dos fármacos, mas sim a sua degradação e formação de novos compostos, tendo como base as tendências

decrecentes do teor de carbono orgânico total, as alterações existentes nos parâmetros medidos *in situ* e os cromatogramas elaborados com recurso ao HPLC-DAD.

Apesar de Ibáñez (2004) mencionar a possível insuficiência (pela necessidade de tratamentos posteriores) da fotólise na remoção de contaminantes, o fotorreator em estudo possibilitou valores de degradação favoráveis, que permitem estabelecer um conjunto de oportunidades de desenvolvimento para futuros estudos nesta área.

Apesar de se terem verificado conversões pouco significativas em reações de fotólise, indo de acordo com Bernabeu *et al.* (2011), onde a remoção da carbamazepina foi nula, foi possível averiguar que a utilização de dióxido de titânio como catalisador aumenta de forma substancial a sua degradação, tal como descrito por Sousa *et al.* (2012). No entanto, os mesmos autores descrevem a remoção total do fármaco como resultado do ensaio, divergindo de forma importante dos resultados obtidos nesta dissertação. Tal facto poderá ser consequente das diferenças existentes no próprio reator, uma vez que Sousa *et al.* (2012) recorreu a um protótipo CPC de menores dimensões e com menor capacidade (20L *versus* 135L). Por outro lado, He *et al.* (2015) obtiveram uma remoção de 76% da carbamazepina na reação de fotocatalise com dióxido de titânio, utilizando um fotorreator instalado numa câmara climática equipada com lâmpadas de alta intensidade.

No que diz respeito ao fotorreator, o mesmo mostrou-se eficiente na degradação de fármacos, correspondendo ao esperado num reator com coletor do tipo CPC (Fendrich *et al.*, 2018). No entanto, as suas características não permitiram atingir o caudal previsto que possibilitasse o fluxo turbulento, reconhecido como ideal para este tipo de aplicações.

8. Considerações Finais

O principal objetivo desta dissertação é avaliar a eficiência do fotorreator construído no âmbito dos projetos EERES4WATER e SFERA-III. Pretendeu-se responder à necessidade de estudos que promovam o desenvolvimento de tecnologias eficientes na remoção de contaminantes emergentes e frequentemente detetados nos ecossistemas aquáticos.

Foram estudados 4 dos fármacos detetados em ribeiras do Alentejo: naproxeno, diclofenaco, carbamazepina e ibuprofeno, selecionados pelo possível impacte que podem ter na saúde pública e nos ecossistemas envolventes. Neste sentido, foram realizados vários ensaios de fotólise e fotocátalise com dióxido de titânio em diferentes concentrações e determinada a sua degradação.

Desta forma, o reator em estudo mostrou-se eficiente, nomeadamente nas reações de fotólise, tendo permitindo degradação superior a 80% no caso do diclofenaco. Sem prejuízo do anterior, verificou-se que as reações de fotocátalise têm maior eficiência comparativamente às reações de fotólise. No entanto, de modo geral, a taxa de degradação dos fármacos em estudo é menor, no fotorreator, do que no reator de controlo iluminado. Estes resultados podem ser explicados devido à deficiente mistura do TiO_2 com a solução de fármaco no fotorreator.

É de notar que o facto de o reator possuir capacidade de utilização de radiação direta e difusa, tornou possível a degradação dos fármacos em estudo, mesmo nos dias em que as condições meteorológicas não eram favoráveis ao ensaio.

No decorrer dos trabalhos, surgiram adversidades que impossibilitaram a realização de algumas atividades previstas e ambicionadas, nomeadamente, a impossibilidade de execução de todos os ensaios pretendidos com carbamazepina, por a mesma nunca ter chegado do fornecedor; e a avaria do equipamento (LC-MS) que permitiria identificar os compostos de degradação de cada fármaco.

Desta forma, destacam-se algumas perspetivas de trabalhos futuros, tais como:

- Novos ensaios que avaliem a eficiência do reator na degradação da carbamazepina em reações de fotocátalise com o dióxido de titânio em diferentes concentrações;
- Determinar que compostos foram formados nas reações ocorridas;

- Avaliar se estão reunidas as condições de segurança necessárias para a rejeição das águas tratadas no reator no meio ambiente, através da realização de ensaios ecotoxicológicos;
- Otimização do fotorreator – o circuito hidráulico poderá ser simplificado;
- Otimização do sistema de bombagem de água, uma vez que não foi possível atingir caudais suficientemente elevados que permitissem criar fluxos turbulentos e, conseqüentemente, condições ideais à reação de fotocatalise heterogénea.

9. Referências Bibliográficas

Agência para a Energia, (2018). *Uso Eficiente de Energia nos Serviços de Águas*. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos. <https://www.ersar.pt/pt/site-comunicacao/site-noticias/documents/gt24-eficiencia-energetica.pdf>

Ahuja, S. (2005). Overview: Handbook of Pharmaceutical Analysis by HPLC Em Ahuja, S. & Dong, M.W., *Separation Science and Technology* (1-17). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0149-6395\(05\)80045-5](https://doi.org/10.1016/S0149-6395(05)80045-5).

Babuponnusami A & Muthukumar K, (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.

Bernabeu A., Vercher R.F., Santos-Juanes L., Simón P.J., Lardín C., Martínez M.A., Vicente J.A., González R., Llosá C., Arques A., & Amat, A.M. (2011). Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161(1), 235-240. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.025>.

Blanco Galvez, J, Fernandez-Ibanez, P & Malato, S. (2007). Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview. *Journal of Solar Energy Engineering*. (129)1 DOI:10.1115/1.2390948.

Câmara Municipal de Évora (2021, janeiro 04). Águas Residuais. <https://www.cm-evora.pt/municipe/areas-de-acao/aguas/aguas-residuais/>

Cavaco A., Canhoto P., Collares-Pereira M., Horta P. (2020). *DNI ALENTEJO – AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE MÉDIA ANUAL DE IRRADIAÇÃO DIRECTA NORMAL NO ALENTEJO [Conferência Virtual]*. XVII Congresso Ibérico y XIII Congresso Iberoamericano de Energía Solar.

Cazzaniga N, Varga Z, Nicol E. & Bouchonnet S. (2020). UV-visible photodegradation of naproxen in water – Structural elucidation of photoproducts and potential toxicity. *European Journal of Mass Spectrometry*, 26(6),400-408. DOI:10.1177/1469066720973412

Cruz, L. (1997). Principais técnicas de tratamentos de águas residuais. *Millenium*, 7. Instituto Politécnico de Viseu. <http://hdl.handle.net/10400.19/724>

Decreto-Lei nº 152/97 do Ministério do Ambiente (1997). Diário da República n.º 139/1997, Série I-A de 1997-06-19, páginas 2959 – 2967. <https://data.dre.pt/eli/dec-lei/152/1997/06/19/p/dre/pt/html>

Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A., (2021). *Relatório sustentabilidade 2021*. <https://www.epal.pt/EPAL/menu/epal/publica%C3%A7%C3%B5es/relat%C3%B3rio-de-sustentabilidade>

Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A., (2021). *ETAR de Évora*. [Folheto] https://issuu.com/epal.lisboa/docs/folheto_etar_evora_2021

Elsalamony, R., (2016). Advances in Photo-catalytic Materials for Environmental Applications. Research & Reviews: *Journal of Material Sciences*. DOI:10.4172/2321-6212.1000145.

Etacheri, V., Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S.C., (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.

Fendrich, M, Quaranta, A, Orlandi, M, Bettonte, M & Miotello, A. (2018). Solar Concentration for Wastewaters Remediation: A Review of Materials and Technologies. *Applied Sciences*. 9 (1). DOI:10.3390/app9010118.

Fontenla J., White O, Fox P, Avrett E & Kurucz R (1999). Calculation of Solar Irradiances. I. Synthesis of the Solar Spectrum. *The Astrophysical Journal*, 518 (1). <https://doi.org/10.1086/307258>

Google Earth, (2017). <https://earth.google.com/web/>.

Governo da República Portuguesa (2021, novembro 19). *Portugal «está muito acima da média mundial» na área do saneamento*. [Comunicação em seminário] Saneamento – Atividade Geradora de Recursos, Vila Real. Disponível em <https://www.portugal.gov.pt/pt/gc22/comunicacao/noticia?i=portugal-esta-muito-acima-da-media-mundial-na-area-do-saneamento>

Gutierrez-Mata, A., Velazquez-Martínez, S., Alvarez-Gallegos, A, Ahmadi, M, Perez, J A, Ghanbari, F & Silva Martínez, S. (2017). Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. *International Journal of Photoenergy*. 2017. 1-27. DOI:10.1155/2017/8528063.

He, Y., Sutton, N.B., Rijnaarts, H.H.H., Langenhoff, A.A.M. (2015). Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated

solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 132–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.015>

Horta, P (2015) Process Heat Collectors: State of the Art and available medium temperature collectors Technical Report A.1.3. Solar Process Heat for Production and Advanced Applications. <https://task49.iea-shc.org/publications>

Iakunin M, Salgado R & Potes M. (2018). *Breeze effects at a large artificial lake: summer case study*. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 22: 5191-5210. <https://doi.org/10.5194/hess-22-5191-2018>

Ibáñez, P. F. (2004). *PROPIEDADES COLOIDALES DE PARTÍCULAS DE TiO₂: APLICACIÓN AL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO SOLAR DE AGUAS*. [Tese Doutoral, Universidad de Granada]. Plataforma Solar de Almería. https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Pilar_Fernandez.pdf

Ibáñez, R. G., Bittner, M., Toušová, Z., Campos-Mañas, M.C., Agüera, A., Casas López, J.L., Sánchez Pérez, J.A. & Hilscherová, K. (2017). Does micropollutant removal by solar photo-Fenton reduce ecotoxicity in municipal wastewater? A comprehensive study at pilot scale open reactors. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(8), 2114-2122. <https://doi.org/10.1002/jctb.5212>

Instituto Português do Mar e da Atmosfera (2022). *Área educativa - CLIMA DE PORTUGAL CONTINENTAL*. <https://www.ipma.pt/pt/educativa/tempo.clima/>

Iovino, P., Chianese, S., Canzano, S., Prisciandaro, M., & Musmarra, D. (2017). Photodegradation of diclofenac in wastewaters. *Desalination and Water Treatment*, 61, 293-297.

ISO 8245 (1999). Water quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC). Suíça: International Organization for Standardization.

Jallouli, N., Pastrana-Martínez, L M., Ribeiro, A. R., Moreira, N. F.F., Faria, J. L., Hentati, O., Silva, A M.T. & Ksibi M. (2018). Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*, 334, 976-984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>.

Kanakaraju, D., Motti, C., Glass, B & Oelgemöller, M., (2015). TiO₂ photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. *Chemosphere*, 139, 579-588. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.070.

Li S., Wang Z., Zhang X., Zhao J., Hu Z., Wang Z. & Xie X. (2019). Preparation of magnetic nanosphere/nanorod/nanosheet-like Fe₃O₄/Bi₂S₃/BiOBr with enhanced (0 0 1) and (1 1 0) facets to photodegrade diclofenac and ibuprofen under visible LED light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 378.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122169>

Malato, S. (1999). SOLAR PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF PENTACHLOROPHENOL DISSOLVED IN WATER [Tese Doutoral, Universidad de Almería]. Plataforma Solar de Almería.

https://www.psa.es/en/areas/tsa/docs/Tesis_Sixto_Malato.pdf

Maniakova, G., Salmerón, I., Polo-López, M. I., Oller, I., Rizzo, L., & Malato, S. (2021). Simultaneous removal of contaminants of emerging concern and pathogens from urban wastewater by homogeneous solar driven advanced oxidation processes. *The Science of the total environment*, 766, 144320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144320>

Méndez-Arriaga, F., M. Ignacio Maldonado, Jaime Gimenez, Santi Esplugas, Sixto Malato (2009). Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. *Catalysis Today*, 144, 112–116. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.028

Mestre, A & Carvalho, A. (2019). Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, and Sulfamethoxazole by Semiconductor and Carbon Materials: A Review. *Molecules*. 24(20) DOI:10.3390/molecules24203702.

Miranda-García N., Ignacio Maldonado M., Coronado J.M., Sixto Malato, (2010). Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant, *Catalysis Today*, 151(1–2), 107-113, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.044>

Mirzaei, A, Chen, Z, Haghghat, F & Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes-A review. *Chemosphere*. 174. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.019

Mohapatra D.P., Brar S.K., Daghrir R., Tyagi R.D., Picard P., Surampalli R.Y. & Drogui P. (2014). Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO₂ and ZnO. *Science of The Total Environment*, 485–486, 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.089>.

Monte, H. M. d., Santos, M. T. L. d., Barreiros, A. M., & Albuquerque, A. (2016). *CURSOS TÉCNICOS TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS OPERAÇÕES E PROCESSOS DE TRATAMENTO FÍSICO E QUÍMICO*. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas

e Resíduos; Instituto Superior de Engenharia de Lisboa; Universidade da Beira Interior.
ISBN: 978-989-8360-32-8

Ornaf, R.M. & Dong, M.W. (2005). Key Concepts of HPLC in Pharmaceutical Analysis, Em Ahuja, S. & Dong, M.W., *Separation Science and Technology* (19-45). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0149-6395\(05\)80046-7](https://doi.org/10.1016/S0149-6395(05)80046-7).

Osório T., Horta, P., Marchã, J. & Collares-Pereira, M. (2019). One-Sun CPC-type solar collectors with evacuated tubular receivers. *Renewable Energy*, 134, 247-257. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.017>.

Palma P., Fialho S., Lima A., Novais, MH, Costa MJ, Montemurro N, Pérez S & de Alda ML (2020). Pharmaceuticals in a Mediterranean Basin: The influence of temporal and hydrological patterns in environmental risk assessment. *The Science of the Total Environment*. 709 (136205). <https://europepmc.org/article/med/31905561>

Pereira, A. M., Silva, L. J., Lino, C. M., Meisel, L. M., & Pena, A. (2016). Assessing environmental risk of pharmaceuticals in Portugal: An approach for the selection of the Portuguese monitoring stations in line with Directive 2013/39/EU. *Chemosphere*, 144, 2507–2515. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.100>

Pereira, D.A.S. (2015). *Implementação e Validação de um Método Analítico para Determinação de Carbono Orgânico Total* [Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa]. Repositório Universidade Nova. <http://hdl.handle.net/10362/19709>

Plataforma Solar de Almería, CIEMAT: Solar Photocatalysis. <https://www.psa.es/es/areas/tsa/documentos/otros.php>.

Rabl, A. (1985). *Active Solar Collectors and Their Applications*. Oxford University Press

RELACRE, (2000). *Guia RELACRE 13 – Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química*, s.l.: RELACRE

Rizzo, L. (2009). Water and Wastewater Treatment by Heterogeneous Photocatalysis: A Review. Em Castello, G., *Handbook of Photocatalysts: Preparation, Structure and Applications* Capítulo: 7. Nova Science Publishers. https://www.researchgate.net/publication/257571889_Water_and_Wastewater_Treatment_by_Heterogeneous_Photocatalysis_A_Review

Robert, D & Malato, S., (2002). Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification. *The Science of the total environment*. 291. 85-97. DOI:10.1016/S0048-9697(01)01094-4.

Rodríguez M, S Malato, Pulgarin C, Contreras S, Curcó D, Giménez J & Esplugas S (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, 79(4), 360-368. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.02.024>.

Romeiro, A. I. C. (2018). *FOTOCATÁLISE COM ÓXIDOS METÁLICOS SEMICONDUCTORES NA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS E PESTICIDAS EM ÁGUA*. [Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra]. Repositório Científico da UC. <https://eg.uc.pt/handle/10316/87461>

Santos-Juanes L., García Sánchez J.L., Casas López J.L., Oller I., S. Malato, Sánchez Pérez, J.A. (2011). Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3–4), 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.013>.

Saggiaro, E. M. (2014). *Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos*. [Tese Doutoral, Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública]. <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/36066>

Shimadzu, 2017. Total Organic Carbon Analyzer TOC-LCPH/CPN. User's Manual. 418 pp.

Soriano Molina, P.; García Sánchez, J.L.; Alfano, Orlando Mario; Conte, Leandro Oscar; Malato, S.; et al.; Mechanistic modeling of solar photo-Fenton process with Fe³⁺-EDDS at neutral pH; Elsevier Science; *Applied Catalysis B: Environmental*; 233; 10-2018; 234-242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.005>

Soriano-Molina P., García Sánchez J.L., Malato S., Plaza-Bolaños P., Agüera A., Sánchez Pérez J.A. (2019). On the design and operation of solar photo-Fenton open reactors for the removal of contaminants of emerging concern from WWTP effluents at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.117801

Sousa, M.A., Gonçalves, C., Vilar, V.J.P., Boaventura, R.A.R., Alpendurada, M.F. (2012). Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 301–309. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.060>

Sousa, I. E. S. (2015). *Métodos de eliminação de fármacos e seus metabolitos ao nível das Estações de Tratamento de Águas Residuais* [Dissertação de Mestrado,

Universidade Fernando Pessoa]. Repositório Institucional.
<http://hdl.handle.net/10284/5146>

Survey of energy resources, (2007). World Energy Council, <http://worldenergy.org>, 2007.

Tixier, C., Singer H.P., Oellers S & Müller S.R., (2003). Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 37(6), 1061–1068
<https://doi.org/10.1021/es025834r>

Turbay, E. Y. (2013). *Efficient Operation of photo-Fenton Process for the Treatment of Emerging Contaminants in Water Solutions*. [Tese Doutoral, Universitat Politècnica de Catalunya]. <http://hdl.handle.net/2117/95256>

Wang, F., Wu, Y., Wang, Y., Li, J., Jin, X., Zhang, Q., Li, R., Yan, S., Liu, H., Feng, Y., Liu, G. & Lva, W. (2018). Construction of novel Z-scheme nitrogen-doped carbon dots/{0 0 1} TiO₂ nanosheet photocatalysts for broad-spectrum-driven diclofenac degradation: Mechanism insight, products and effects of natural water matrices. *Chemical Engineering Journal*, 356, 857–868. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.092>

Wang J & Tang J, (2021). Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Preparation, characterization and modification, *Chemosphere*, 276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130177>.

Yazdanbakhsh, A., Nemati, R., Massoudinejad, M., Jafari, M. & Dashtdar, M. (2019). Solar photodegradation of carbamazepine from aqueous solutions using a compound parabolic concentrator equipped with a sun tracking system. *Open Chemistry*, 17(1), 477- 484. <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0060>

10. Anexos

ANEXO I – Exemplo do cálculo da concentração de diclofenaco ao longo do tempo

Tabela 29 - Área do diclofenaco em função do tempo (1º dia). Fotorreator.

Tempo (h)	Área
0	441,95
0,5	375
1	316,65
2	194
3	171,3
4	154,4
5	144,7
6	139,6

O cálculo da concentração de diclofenaco foi determinado pela reta de calibração:

$$[\text{Diclofenaco}] = \frac{\text{Área} - 2,8197}{125,0910}$$

Tabela 30 - Concentração de diclofenaco em função do tempo (min).

Tempo (h)	Concentração (ppm)
0,0	10,05
0,5	8,54
1,0	7,19
2,0	4,33
3,0	3,88
4,0	3,47
5,0	3,27
6,0	3,16

Cálculo da conversão (%) através da expressão: $x (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$.

ANEXO II – Curva de Calibração – HPLC-DAD

Curva de calibração

Foram preparadas soluções de diclofenaco com diferentes concentrações. Posteriormente, as soluções foram analisadas por HPLC-DAD.

A figura seguinte mostra a reta de calibração obtida por regressão linear.

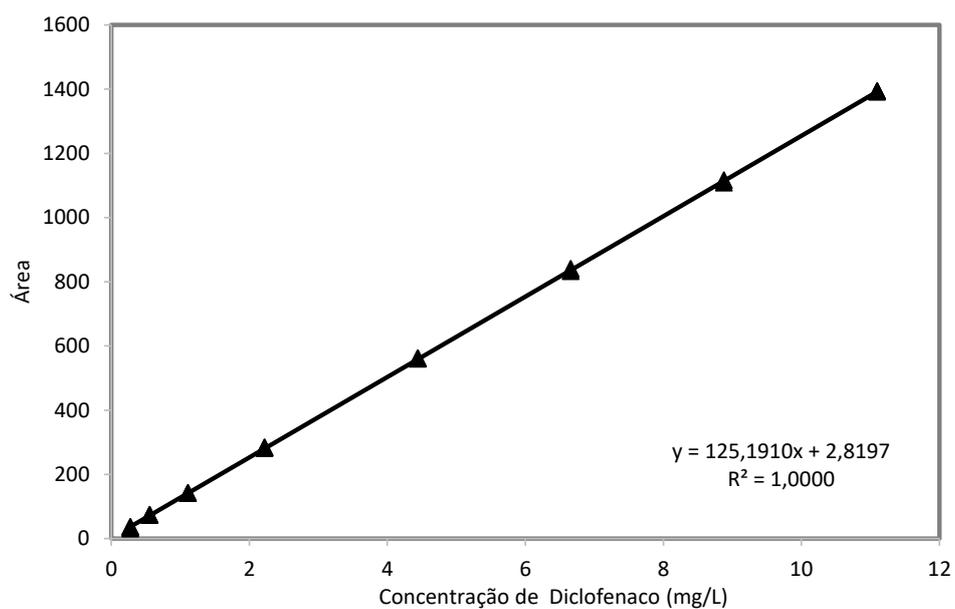


Figura 75 - Reta de calibração obtida por regressão linear.

ANEXO II – Área do naproxeno em função do tempo nos ensaios realizados.

Tabela 31 - Área do naproxeno em função do tempo no ensaio do dia 23 de novembro de 2021.

Naproxeno – 23-11-2021					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Área	Tempo (minutos)	Área	Tempo (minutos)	Área
t=0	2501,38	t=0	2501,38	t=0	2501,38
t=5	2387,2	t=5		t=5	
t=15		t=15		t=15	2497,5
t=30	2325,3	t=30		t=30	2495,2
t=60	2165,1	t=60		t=60	
t=120	2128,1	t=120		t=120	2491,4
t=180	2025,2	t=180	2499	t=180	2464
t=240	1905,4	t=240	2502	t=240	2435,1
t=300	1854,3	t=300	2503	t=300	2425,4

Tabela 32 - Área do naproxeno em função do tempo no ensaio do dia 25 de janeiro de 2022.

Naproxeno – 25-01-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Área	Tempo (minutos)	Área	Tempo (minutos)	Área
t=0	2382,23	t=0	2382,23	t=0	2382,23
t=5	2345,7	t=5		t=5	2415
t=15	2199	t=15		t=15	
t=30	1855	t=30		t=30	2364,2
t=60	1321,4	t=60	2395,4	t=60	2356,1
t=120	862,1	t=120	2360,2	t=120	2251,7
t=180	486,2	t=180	2413,1	t=180	2233,2

ANEXO III – Área e concentração do diclofenaco em função do tempo nos ensaios realizados.

Tabela 33 - Área do diclofenaco em função do tempo no ensaio do dia 22 de fevereiro de 2022 (fotólise).

Diclofenaco – 22-02-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Área	Tempo (minutos)	Área	Tempo (minutos)	Área
t=0	335,3	t=0	335,3	t=0	335,3
t=30	342,8	t=30		t=30	
t=60	309,6	t=60		t=60	
t=120	231,5	t=120	335,1	t=120	312,1
t=180	206,2	t=180	336	t=180	311,5
t=240	180,7	t=240		t=240	310,2
t=300	179,1	t=300	332,6	t=300	309,6

Tabela 34 - Concentração do diclofenaco em função do tempo no ensaio dos dias 4 e 5 de maio de 2022 (fotólise).

Diclofenaco – 04 e 05-05-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Concentração (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração (ppm)
t=0	10,05	t=0	10,80	t=0	10,13
t=30	8,54	t=30		t=30	10,09
t=60	7,19	t=60		t=60	9,98
t=120	4,33	t=120	7,17	t=120	9,84
t=180	3,88	t=180		t=180	9,53
t=240	3,47	t=240	10,58	t=240	9,48
t=300	3,27	t=300	10,68	t=300	9,42
t=360	3,16	t=360	10,62	t=360	9,36
t=0'	3,18	t=0'	10,83	t=0'	9,35
t=30'	2,84	t=30'		t=30'	9,10
t=60'	2,74	t=60'	10,82	t=60'	8,75
t=120'	2,23	t=120'	10,62	t=120'	8,42
t=180'	1,41	t=180'	10,60	t=180'	8,34
t=240'	1,26	t=240'		t=240'	8,28
t=360'	1,18	t=360'	10,62	t=360'	7,94

ANEXO IV – Concentração da carbamazepina em função do tempo nos ensaios realizados.

Tabela 35 - Concentração da carbamazepina em função do tempo no ensaio do dia 10 de maio de 2022 (fotólise).

Carbamazepina – 10-05-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Concentração (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração (ppm)
t=0	10,36	t=0	10,35	t=0	10,35
t=60	10,22	t=60		t=60	
t=120	10,26	t=120		t=120	
t=180	10,23	t=180	10,05	t=180	10,13
t=240	10,34	t=240	10,23	t=240	10,18
t=300	10,23	t=300	10,05	t=300	10,15

Tabela 36 - Concentração da carbamazepina em função do tempo no ensaio do dia 24 de maio de 2022 (fotocatálise heterogénea com 200 mg/L de dióxido de titânio).

Carbamazepina – 24-05-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Concentração (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração (ppm)
t=0	9,71	t=0	9,32	t=0	9,19
t=10	9,27	t=10		t=10	7,82
t=20	9,05	t=20		t=20	6,99
t=30	8,39	t=30		t=30	6,16
t=40	7,64	t=40		t=40	5,61
t=60	7,36	t=60	9,3	t=60	4,91
t=90	7,16	t=90		t=90	3,93
t=120	6,09	t=120	9,35	t=120	3,19
t=150	5,92	t=150		t=150	2,59
t=180	5,58	t=180	9,3	t=180	1,93

ANEXO V – Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo nos ensaios realizados.

Tabela 37 - Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo no ensaio do dia 7 de junho de 2022 (fotólise).

Ibuprofeno – 07-06-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)
t=0	0	t=0	0	t=0	0
t=30	0,43	t=30		t=30	0,74
t=60	2,81	t=60	1,08	t=60	1,58
t=120	3,11	t=120		t=120	2,70
t=180	3,50	t=180	0,05	t=180	3,56
t=240	3,94	t=240		t=240	4,06
t=300	4,38	t=300	0,26	t=300	4,86

Tabela 38 – Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo no ensaio do dia 26 de julho de 2022 (fotocatálise heterogénea com 10 mg/L de dióxido de titânio).

Ibuprofeno – 26-07-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)
t=0	0	t=0	0	t=0	0
t=10	0,87	t=10		t=10	0,83
t=20	1,76	t=20		t=20	1,37
t=40	3,12	t=40		t=40	2,32
t=60	4,29	t=60	0,06	t=60	3,11
t=90	5,57	t=90	0,42	t=90	4,25
t=120	7,04	t=120	0,39	t=120	5,16

Tabela 39 – Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo no ensaio do dia 2 de agosto de 2022 (fotocatálise heterogénea com 25 mg/L de dióxido de titânio).

Ibuprofeno – 02-08-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)
t=0	0	t=0	0	t=0	0
t=10	0,78	t=10		t=10	
t=20	1,26	t=20		t=20	0,49
t=40	2,48	t=40		t=40	1,60
t=60	3,37	t=60	0,08	t=60	2,69
t=90	5,01	t=90		t=90	4,54
t=120	6,18	t=120		t=120	7,05

Tabela 40 – Concentração removida do ibuprofeno em função do tempo no ensaio do dia 3 de agosto de 2022 (fotocatálise heterogénea com 50 mg/L de dióxido de titânio).

Ibuprofeno – 03-08-2022					
Reator		Controlo Escuro		Controlo Iluminado	
Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)	Tempo (minutos)	Concentração Removida (ppm)
t=0	0	t=0	0	t=0	0
t=10	1,39	t=10		t=10	4,59
t=20	3,06	t=20		t=20	7,14
t=40	5,93	t=40		t=40	9,29
t=60	7,58	t=60	0,89	t=60	10,20
t=90	9,32	t=90	1,43	t=90	11,14
t=120	10,22	t=120	0,05	t=120	11,37

