



UNIVERSIDADE DO ALGARVE

O TRATAMENTO CONVENCIONAL  
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NA REMOÇÃO  
DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Claudia Mirela Corniciuc

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Sob a orientação de:

Prof. Doutora Margarida Ribau Teixeira

Eng. Vânia Serrão Sousa

2015

UNIVERSIDADE DO ALGARVE  
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

O TRATAMENTO CONVENCIONAL  
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NA REMOÇÃO  
DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Autor:

Claudia Mirela Corniciuc

Sob a orientação de:

Prof. Doutora Margarida Ribau Teixeira

Eng. Vânia Serrão Sousa

Faro, 2015

# O TRATAMENTO CONVENCIONAL COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NA REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

## Declaração de autoria de trabalho

Declaro ser a autora deste trabalho, que é original e inédito.

Autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída.

---

Claudia Corniciuc

## Copyright

A Universidade do Algarve tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicitar este trabalho através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, de o divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

# AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho, desejo agradecer a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão desta etapa.

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Margarida Ribau Teixeira e Engenheira Vânia Serrão Sousa, pelo acompanhamento contínuo e a disponibilidade total ao longo do desenvolvimento deste trabalho e a imprescindível transmissão de conhecimentos.

A todos aqueles que de uma maneira ou outra me motivaram e incentivaram neste trabalho: namorado, amigos, colegas e família.

Por último, um especial agradecimento aos meus pais – a quem tudo devo – por todo o apoio, incentivo, compreensão, paciência e amizade nestes últimos cinco anos, tendo plena consciência que sem eles nada disto seria possível.

# RESUMO

A produção, utilização e aplicação de nanomateriais em diversas áreas e produtos tem vindo a aumentar na última década devido às suas propriedades únicas. Nanopartículas como as de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) têm sido amplamente aplicadas em pigmentos, corantes alimentares e cosméticos, tais como protetores solares. Uma vez que estes produtos são muito utilizados, as nanopartículas podem ser libertadas no ambiente aquático durante a produção, uso ou como resíduos, aumentando o risco de contaminação das águas superficiais utilizadas no abastecimento humano ou para fins recreativos. Assim, este trabalho teve como objetivo estudar a remoção das nanopartículas de águas superficiais através do tratamento convencional coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S), existente em praticamente todas as estações de tratamento de água (ETAs).

A metodologia do trabalho incluiu ensaios experimentais de C/F/S à escala laboratorial, usando quatro águas sintéticas, com diferentes tipos e concentrações de matéria orgânica natural (NOM) e diferentes valores de SUVA (absorvância específica UV), que permite classificá-las como hidrofílicas ou hidrofóbicas, e uma água natural (Algarve, Portugal). Foi efetuada a caracterização das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para todas as águas estudadas.

Os resultados obtidos indicaram que a C/F/S consegue remover as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , mas a eficiência do tratamento é influenciada pela presença e o tipo de NOM. Nas águas hidrofílicas a remoção máxima de nanopartículas obtida foi de 60% e deveu-se principalmente à sedimentação natural destas, dado que apresentavam uma elevada capacidade de agregação e sedimentação na presença da NOM hidrofílica. Nas águas hidrofóbicas, a remoção foi superior a 99,9% e ocorreu devido à coagulação, que pode ter atuado através de neutralização de cargas ou *sweep coagulation*. Na água natural testada, classificada como hidrofílica, foi obtida uma remoção máxima de 91,3%, através dos mesmos mecanismos. A remoção superior na água natural poderá estar relacionada com a alcalinidade, parâmetro que não foi monitorizado neste trabalho.

**Palavras-chave:** Coagulação/Floculação; remoção; nanopartículas metálicas; dióxido de titânio; matéria orgânica natural.

# ABSTRACT

Nanomaterials production, use and application in several areas have increased lately due to their unique properties. Nanoparticles as titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) have been widely used in pigments, food colorants and cosmetics, such as sunscreen. Since these products are largely consumed, nanoparticles can be released into aquatic environments during production, use and disposal, increasing the risk of surface water contamination, used for human consumption or recreation. Therefore, this work aimed to study  $\text{TiO}_2$  nanoparticles removal from surface water through the conventional water treatment processes coagulation/flocculation/sedimentation (C/F/S) that exists in almost every water treatment plant (WTP).

The work methodology included experimental lab-scale C/F/S treatments, using four synthetic waters of different types and concentrations of natural organic matter (NOM) and different values of SUVA (specific UV absorbance), which classifies them as hydrophilic or hydrophobic, and one natural surface water (Algarve, Portugal).  $\text{TiO}_2$  nanoparticles characterization experiments were performed for all the studied types of water.

The results have shown that C/F/S treatment can remove  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, but the treatment's efficiency is influenced by the presence and type of NOM. For the hydrophilic water, the maximum removal obtained was 60% and it was mainly due to their natural sedimentation, since  $\text{TiO}_2$  nanoparticles had a high aggregation and sedimentation ability in the presence of hydrophilic NOM. For the hydrophobic water, removal was superior to 99,9% and it occurred due to coagulation, which may have acted through charge neutralization or sweep floc mechanism. For the tested natural water, classified as hydrophilic and with a high pH, there was achieved a maximum  $\text{TiO}_2$  removal of 91,3%, through the same mechanisms. The higher removal achieved for the natural water may be related to the water alkalinity, which wasn't monitored in this study.

**Key-words:** Coagulation/Flocculation; removal; metallic nanoparticles; titanium dioxide; natural organic matter.

# SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A1	Água sintética 1
A2	Água sintética 2
A3	Água sintética 3
A4	Água sintética 4
AHA	Ácidos Húmicos Aldrich
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
ANat	Água natural
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BET	<i>Brunauer, Emmett and Teller (BET) Theory</i>
C/F	Coagulação/Floculação
C/F/S	Coagulação/Floculação/Sedimentação
CQO	Carência Química de Oxigênio
DL	Decreto-Lei
DOC	Carbono Orgânico Dissolvido ( <i>Dissolved Organic Carbon</i> )
DBP	Subprodutos da desinfecção ( <i>Disinfection by-products</i> )
ETA	Estação de Tratamento de Água
HCl	Ácido clorídrico
LDQ	Limite de Quantificação
NaOH	Hidróxido de sódio
NOM	Matéria Orgânica Natural ( <i>Natural Organic Matter</i> )
PaCl	Cloreto de polialumínio

RO	Osmose Inversa ( <i>Reverse Osmose</i> )
SA	Ácido salicílico
SDI	Índice de densidade de sedimentos ( <i>Silt Density Index</i> )
SUVA	Absorvância específica UV ( <i>Specific UV Absorption</i> )
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
TOC	Carbono Orgânico Total ( <i>Total Organic Carbon</i> )
UF	Ultrafiltração
USEPA	<i>United States Environmental protection Agency</i>
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO .....	1
1.2 OBJETIVOS .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 TRATAMENTO DE ÁGUA .....	4
2.1.1 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO.....	6
2.1.2 MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (NOM).....	13
2.2 NANOPARTÍCULAS .....	14
2.2.1 TRANSPORTE E INTRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NA ÁGUA.....	16
2.2.2 EXPOSIÇÃO, RISCOS E TOXICIDADE DAS NANOPARTÍCULAS	17
2.2.3 REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DA ÁGUA .....	20
3. METODOLOGIA .....	28
3.1 PREPARAÇÃO DAS ÁGUAS SINTÉTICAS .....	28
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ .....	30
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÁGUA DESIONIZADA.....	30
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÁGUAS SINTÉTICAS E NATURAL .....	31

3.2.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	32
3.2.4	MÉTODOS DE ANÁLISE .....	34
3.3	ENSAIOS DE C/F/S .....	36
3.3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	36
3.3.2	MÉTODOS DE ANÁLISE .....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SINTÉTICAS E ÁGUA NATURAL .	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TIO <sub>2</sub> .....	42
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÁGUA DESIONIZADA.....	42
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÁGUAS SINTÉTICAS E NATURAL .....	46
4.2.3	REMOÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TIO <sub>2</sub> .....	55
4.3	ENSAIOS DE C/F/S .....	56
4.3.1	ÁGUAS HIDROFÍLICAS.....	56
4.3.2	ÁGUAS HIDROFÓBICAS .....	61
4.3.3	ÁGUA NATURAL .....	65
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
	ANEXOS	

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Esquema de tratamento convencional para águas superficiais, adaptado de [4] .....	4
Figura 2-2: Esquema de tratamento convencional para águas subterrâneas, adaptado de [4] .....	4
Figura 2-3: Esquema de tratamento das Águas do Algarve [5].....	5
Figura 2-4: Modelo da dupla camada e potenciais associados numa partícula coloidal [4] .....	6
Figura 2-5: Diagrama de coagulação de alumínio, adaptado de [6].....	8
Figura 2-6: Exemplo de resultados de C/F/S de amostras filtradas, para absorvância UV <sub>254nm</sub> vs dose de coagulante [6] .....	11
Figura 2-7: Curvas de coagulação típicas para a turvação vs dose de coagulante, (a) adaptado de [15] e (b) adaptado de [16] .....	12
Figura 2-8: Transporte e introdução das nanopartículas na coluna de água, adaptado de [36] .....	16
Figura 2-9: Potenciais vias de exposição do Homem às nanopartículas [37] .....	17
Figura 2-10: Destinos possíveis das nanopartículas nos ambientes aquáticos, adaptado de [36] .....	20
Figura 3-1: Unidade de Jar-test utilizada nos ensaios de C/F/S .....	36
Figura 4-1: Variação do zeta potencial (ZP), da turvação e do diâmetro hidrodinâmico (HD) das suspensões de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) em função do pH, em água desionizada. As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados. ....	42

Figura 4-2: Curva de sedimentação (a) e taxas de sedimentação (b) da suspensão de 50 mg/L de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> em água desionizada a pH ~5,5.....	44
Figura 4-3: Variação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) em função do tempo, em água desionizada a pH ~5,5 .....	44
Figura 4-4: Espectro UV/Vis da suspensão de 50 mg/L de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> em água desionizada .....	45
Figura 4-5: Curvas de sedimentação (a) e taxas de sedimentação (b) das suspensões de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) nas águas A1 e A3 .....	47
Figura 4-6: Diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) em função do tempo, nas águas A1 e A3 .....	48
Figura 4-7: Curvas de sedimentação (a) e taxas de sedimentação (b) das suspensões de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) nas águas A2 e A4.....	50
Figura 4-8: Diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) em função do tempo, nas águas A2 e A4 .....	50
Figura 4-9: Relação entre o zeta potencial (ZP) e diâmetro hidrodinâmico (HD) para as nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) .....	53
Figura 4-10: Curvas de sedimentação (a) e taxas de sedimentação (b) das suspensões de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) na água natural.....	53
Figura 4-11: Diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) em função do tempo, na água natural.....	54
Figura 4-12: Retas de calibração para a absorvância UV <sub>337nm</sub> das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	55
Figura 4-13: Concentração de TiO <sub>2</sub> (a) e respetiva percentagem de remoção (b) estimadas para as águas hidrofílicas A1 e A3, após C/F/S. Barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados.....	56

Figura 4-14: Observação da sedimentação das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> nos ensaios de C/F/S.....	57
Figura 4-15: Resultados de C/F/S para (a) concentração residual e remoção de DOC, (b) absorvância residual UV <sub>254nm</sub> e respetiva remoção e (c) turvação residual e respetiva remoção, nas águas hidrofílicas A1 e A3 tratadas. As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados.....	59
Figura 4-16: Variação de (a) pH e da (b) condutividade nos ensaios de C/F/S, em função da dose de coagulante, para as águas A1 e A3 tratadas.....	60
Figura 4-17: Concentração de TiO <sub>2</sub> (a) e respetiva percentagem de remoção (b) estimadas para as águas hidrofílicas A2 e A4, após C/F/S. Barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados.....	61
Figura 4-18: Resultados de C/F/S para (a) concentração residual e remoção de DOC, (b) absorvância residual UV <sub>254nm</sub> e respetiva remoção e (c) turvação residual e respetiva remoção, nas águas hidrofóbicas A2 e A4 tratadas. As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados.....	63
Figura 4-19: Variação de (a) pH e da (b) condutividade nos ensaios de C/F/S, em função da dose de coagulante, para as águas A2 e A4 tratadas.....	64
Figura 4-20: Concentração de TiO <sub>2</sub> (a) e respetiva percentagem de remoção (b) estimadas para a água natural, após C/F/S. Barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados.....	65
Figura 4-21: Resultados de C/F/S para (a) concentração residual e remoção de DOC, (b) absorvância residual UV <sub>254nm</sub> e respetiva remoção e (c) turvação residual e respetiva remoção, na água natural tratada. As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados.....	67
Figura 4-22: Observação da formação de flocos brancos na água natural, durante os ensaios de C/F/S.....	68

# ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2-1: Síntese dos principais resultados da revisão bibliográfica.....	26
Quadro 3-1: Características das águas sintéticas.....	28
Quadro 3-2: Concentrações de coagulante testadas para cada tipo de água estudado ...	37
Quadro 3-3: Condições de operação típicas para o processo C/F/S.....	37
Quadro 4-1: Características das águas sintéticas e naturais.....	40
Quadro 4-2: Resultados de zeta potencial, diâmetro hidrodinâmico e turvação das suspensões de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) nas águas sintéticas hidrofílicas A1 e A3.....	46
Quadro 4-3: Resultados de zeta potencial, diâmetro hidrodinâmico e turvação das suspensões de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) nas águas sintéticas hidrofóbicas A2 e A4.....	49
Quadro 4-4: Resultados para o zeta potencial, diâmetro hidrodinâmico e turvação das suspensões de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (50 mg/L) na água natural.....	52
Quadro 4-5: Equações das retas de calibração UV <sub>337nm</sub> para as águas sintéticas e natural.....	55
Quadro 4-6: Síntese dos resultados dos ensaios de C/F/S.....	69

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO

O acesso a água potável é essencial para a manutenção da saúde humana, como tal a melhoria do tratamento e da distribuição de água pode originar benefícios para a saúde [1]. Assim, devem ser feitos esforços no sentido de garantir o acesso a água segura, isto é, água controlada e de boa qualidade [2], para toda a população. Em Portugal, o Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, ou seja, estipula os requisitos que a água tratada nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) deve apresentar à saída destas. Assim, o objetivo do tratamento das águas naturais é o abastecimento da população com água potável, que seja química e microbiologicamente segura para a população. Para além da qualidade referida é importante que a água não apresente turvação, cor, odor ou sabor [3].

Embora a maioria da água utilizada para consumo humano seja de origem superficial, as características desta variam consoante a localização da fonte, o clima ou as atividades desenvolvidas nas redondezas. Como tal, ao longo do tempo têm vindo a ser desenvolvidos vários processos de tratamento de águas adaptados aos vários tipos de águas naturais utilizadas e aos contaminantes presentes nestas, de modo a garantir a remoção eficiente destes. Na maioria das linhas de tratamento existentes nas ETAs, a sequência coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) representa a etapa que remove grande parte da matéria orgânica e alguns dos contaminantes existentes na água a tratar. Este tratamento consiste em promover a agregação dos contaminantes de forma a obter flocos suficientemente grandes para estes serem removidos posteriormente através da sedimentação e/ou filtração [4].

O tratamento C/F/S é um dos tratamentos mais utilizados nas ETAs por ser economicamente viável e devido à sua eficiência. No entanto, os avanços tecnológicos têm originado uma série de novos poluentes, denominados poluentes emergentes, e é importante determinar se este tratamento convencional é eficiente na remoção destes contaminantes ou se existe a necessidade de introduzir novos processos nas ETAs, de modo a assegurar a distribuição de água segura.

Dentro dos poluentes emergentes encontram-se os nanomateriais, que têm vindo a ser aplicados, na última década, num vasto e crescente número de produtos de consumo. Este crescimento exponencial deve-se às propriedades únicas dos nanomateriais, tais como, elétricas, mecânicas, óticas e magnéticas, que os destacam de outros compostos. Em nanotecnologia, as nanopartículas são partículas cujo tamanho é inferior a 100 nm, numa ou mais dimensões, o que faz com que estas apresentem uma elevada relação área superficial/volume [5]. As nanopartículas são caracterizadas também por uma elevada reatividade química, que deriva da disponibilidade de contato superficial para reagirem com outros compostos [5].

Algumas das nanopartículas mais aplicadas consistem em elementos metálicos e com o aumento da sua utilização nas mais diversas áreas, surge o risco de contaminação das águas superficiais [5]. Alguns destes metais, como o cobre, magnésio, sódio, potássio, ferro ou cálcio, embora sejam necessários ao bom funcionamento dos sistemas biológicos, em quantidades pequenas, a exposição a doses mais elevadas pode ser tóxica e causar efeitos graves na saúde humana [5]. As nanopartículas derivadas destes metais poderão efeitos prejudiciais amplificados na saúde, uma vez que, devido ao seu tamanho, são compostos difíceis de monitorizar e controlar. A ingestão de água não devidamente tratada constitui um meio de transporte destas nanopartículas para o organismo, aumentando o risco de toxicidade para a saúde humana [5]. Assim sendo, a remoção destes compostos das águas que servem para abastecimento é um tema emergente e necessário, que requer uma investigação aprofundada e cuidada.

Este trabalho procura então responder às seguintes questões, relacionadas com a eficiência da remoção das nanopartículas metálicas nas águas superficiais que abastecem as estações de tratamento de água, através de tratamentos convencionais:

*Os tratamentos de água atuais são suficientes para remover as nanopartículas metálicas?*

*Se não, como podem estes tratamentos ser melhorados?*

## 1.2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar a eficiência do tratamento convencional coagulação/floculação/sedimentação, na remoção de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) de águas superficiais. Para atingir este objetivo global, são também objetivos deste trabalho:

- Caracterizar as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em águas sintéticas e água natural;
- Avaliar o efeito da matéria orgânica natural (NOM) na remoção das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Deste modo, pretende-se contribuir para a diminuição/eliminação do risco de contaminação das águas para abastecimento, prevenindo a exposição da população ao potencial perigo que as nanopartículas apresentam para a saúde humana.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TRATAMENTO DE ÁGUA

O tratamento da água tem como objetivo a melhoria da qualidade desta para abastecimento e deve-se a razões de carácter higiénico, estético e económico [4]. Assim pretende-se obter água química e microbiologicamente segura para consumo humano que seja esteticamente aceitável, ou seja, sem cor, turvação, odor ou sabor [3]. As águas de abastecimento podem ter origem subterrânea ou superficial, o que lhes confere características e/ou qualidade diferentes antes do tratamento.

Ao longo do tempo, têm vindo a ser desenvolvidos e otimizados vários processos de tratamento de água, em resposta ao crescimento e variedade de contaminantes que têm surgido. O tratamento convencional é normalmente composto pela sequência coagulação/floculação/sedimentação/filtração/desinfeção [6]. Dependendo da origem da água – superficial ou subterrânea – pode ser necessário efetuar um pré-tratamento da água a tratar, como se pode observar nas figuras 2-1 e 2-2, que ilustram esquemas de tratamento para águas superficiais e subterrâneas, respetivamente [4].

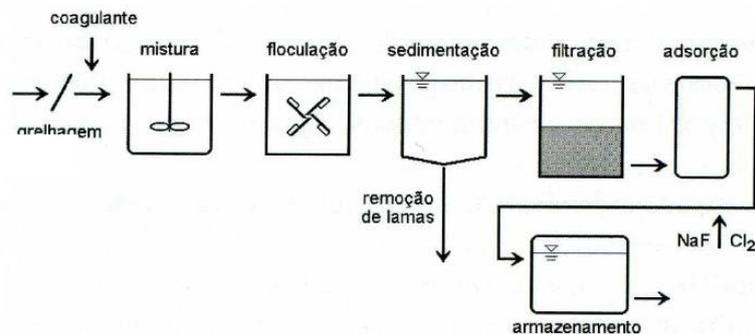


Figura 2-1: Esquema de tratamento convencional para águas superficiais, adaptado de [4]

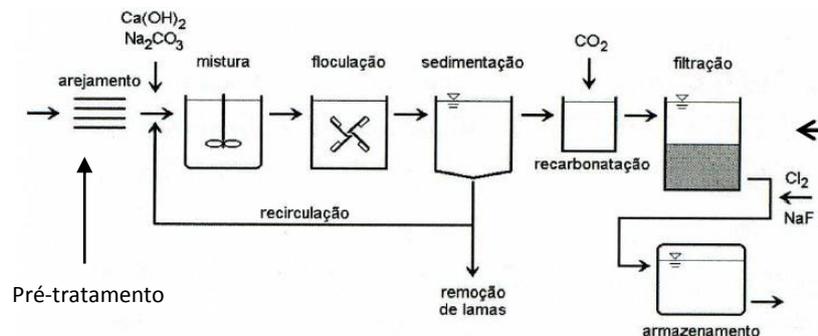


Figura 2-2: Esquema de tratamento convencional para águas subterrâneas, adaptado de [4]

Um outro exemplo de tratamento convencional é o esquema utilizado pelas *Águas do Algarve, SA*, que está ilustrado na figura 2-3 [7]. Esta linha de tratamento apresenta uma etapa de pré-tratamento, que neste caso é a ozonização.

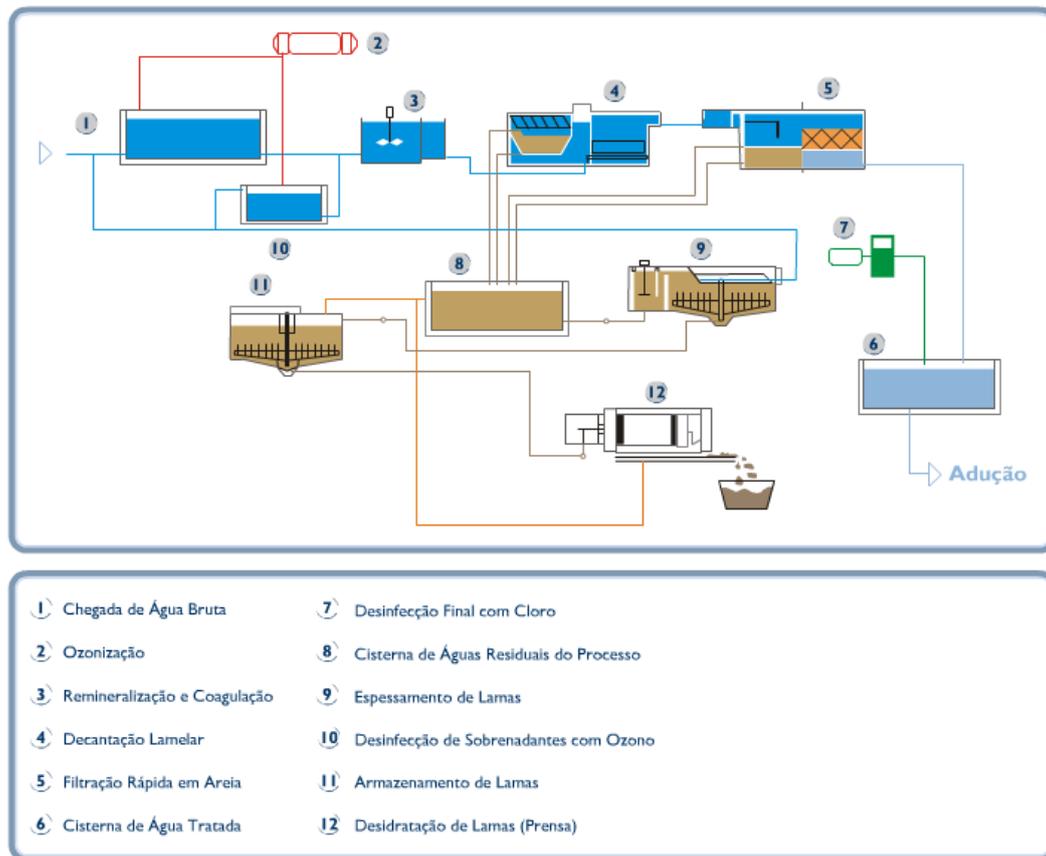


Figura 2-3: Esquema de tratamento das Águas do Algarve [5]

Em função dos contaminantes que se pretendem remover, da qualidade da água final e dos custos, existem outros tipos de tratamento de água, como por exemplo a filtração por membranas, adsorção em carvão ativado ou flotação, no entanto estes não são considerados tratamentos convencionais.

### 2.1.1 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO

A coagulação é o processo unitário – assenta em princípios químicos ou biológicos – cuja função é a desestabilização das partículas coloidais, de modo a promover a sua aglomeração. A floculação é a operação unitária – assenta em princípios físicos – que visa a aglutinação das partículas em suspensão e a formação de flocos facilmente sedimentáveis [4].

Embora na literatura estejam presentes os termos coagulante e floculante, é importante referir que, por vezes, o coagulante desempenha as funções do floculante e vice-versa e, quando utilizados os dois, desempenham as funções acima referidas [6].

Tanto a coagulação como a floculação surgem devido à irregularidade das dimensões das várias partículas em suspensão nas águas a tratar, que causam diferentes velocidades de sedimentação destas e, conseqüentemente diminuem a eficiência da sedimentação. Sabe-se que [4]:

- Partículas cujo diâmetro é maior que 1  $\mu\text{m}$  sedimentam rapidamente;
- Partículas cujo diâmetro é menor que 1  $\mu\text{m}$  sedimentam lentamente.

As partículas com diâmetro compreendido entre 0,01 e 1  $\mu\text{m}$ , designadas também por partículas coloidais, apresentam, normalmente, uma carga negativa e de grandeza variável. Assim, irá ocorrer uma atração dos catiões presentes em solução e estes irão formar uma camada fixa à superfície das partículas, originando também a formação de uma segunda camada, a camada difusa, que é menos consistente [4]. A formação destas camadas e a carga elétrica associada provocam a estabilidade das partículas em solução, uma vez que as forças de repulsão aumentam entre estas (figura 2-4).

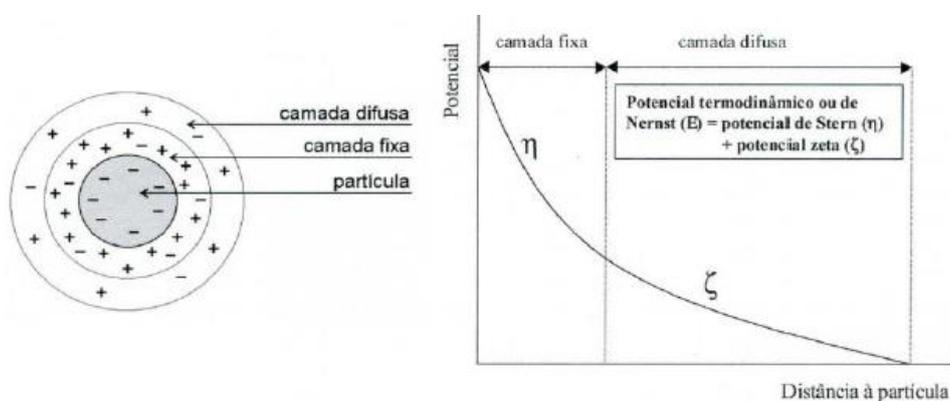


Figura 2-4: Modelo da dupla camada e potenciais associados numa partícula coloidal [4]

Existem vários mecanismos de coagulação, consoante o coagulante que se utiliza para desestabilizar as partículas [4]:

- Compressão da dupla camada, que ocorre com a adição de sais (iões polivalentes) e que se traduz no aumento da força iónica, sendo possível reduzir as forças de repulsão entre as partículas e promover então a aglomeração destas;
- Adsorção e neutralização da carga, que resulta da utilização de coagulantes metálicos clássicos. Consiste na produção de um conjunto de iões aquametalicos, que irão ser adsorvidos pelas partículas e neutralizar a carga destas, promovendo a sua aglomeração;
- Aprisionamento das partículas num precipitado (*sweep floc/coagulation*), que consiste na adição de determinados coagulantes em quantidades excessivas, de modo a originar precipitados que, ao depositar, irão aprisionar os coloides;
- Adsorção e formação de pontes entre as partículas, que ocorre quando são utilizados polímeros orgânicos (polieletrólitos) aniônicos ou não iónicos que, dadas as suas características, irão aderir aos coloides e formar pontes entre si, facilitando assim a formação de flocos maiores.

Estes mecanismos dependem dos coagulantes utilizados que, por sua vez, dependem do objetivo que se pretende atingir, isto é, do tipo de contaminante que se pretende remover da água a tratar. Existem então dois tipos de coagulantes [4]:

1. Sais metálicos, como por exemplo: sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, aluminato de sódio, sulfato férrico, sulfato ferroso, cloreto férrico ou sulfato cúprico;
2. Polielérolitos, tais como: poliacrilamida, poliacrilamida hidrolisada ou plivinilamina.

O coagulante WAC-AB (Elf Atochem), utilizado neste trabalho, é um coagulante pré-polymerizado de alumínio (polihidroxicolorossulfato de alumínio), com uma concentração de 850 mg/L de  $Al_2O_3$ . Este coagulante atua maioritariamente através dos mecanismos de neutralização de cargas e *sweep coagulation*, dependendo do pH das águas e da dose de coagulante aplicada [8], uma vez que ocorre uma eliminação do

processo de polimerização quando o coagulante é adicionado à água e os polímeros pré-formados são catiões altamente carregados [9][10]. Os coagulantes pré-polimerizados apresentam uma maior eficiência, devido ao facto de atuarem numa gama larga de pH, terem uma baixa sensibilidade a temperatura da água e baixas concentrações residuais de iões de metais e por serem necessárias doses reduzidas de coagulante [10].

Na figura 2-5 é apresentado um diagrama de coagulação do alumínio na forma de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , que permite delimitar as regiões de atuação dos mecanismos de coagulação em função das condições de concentração de coagulante – pH [6]. Observando a figura 2-5 verifica-se que o mecanismo *sweep coagulation* ótimo requiere um pH mínimo de aproximadamente 7 e uma dose mínima de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  de cerca de 24 mg/L [6]. Dada a estequiometria, 1 mg de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  equivale a 0,1716 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , logo para ocorrer *sweep coagulation*, a dose de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deve ser igual ou superior a 4,12 mg/L, nas condições de pH referidas (cálculos apresentados no anexo A).

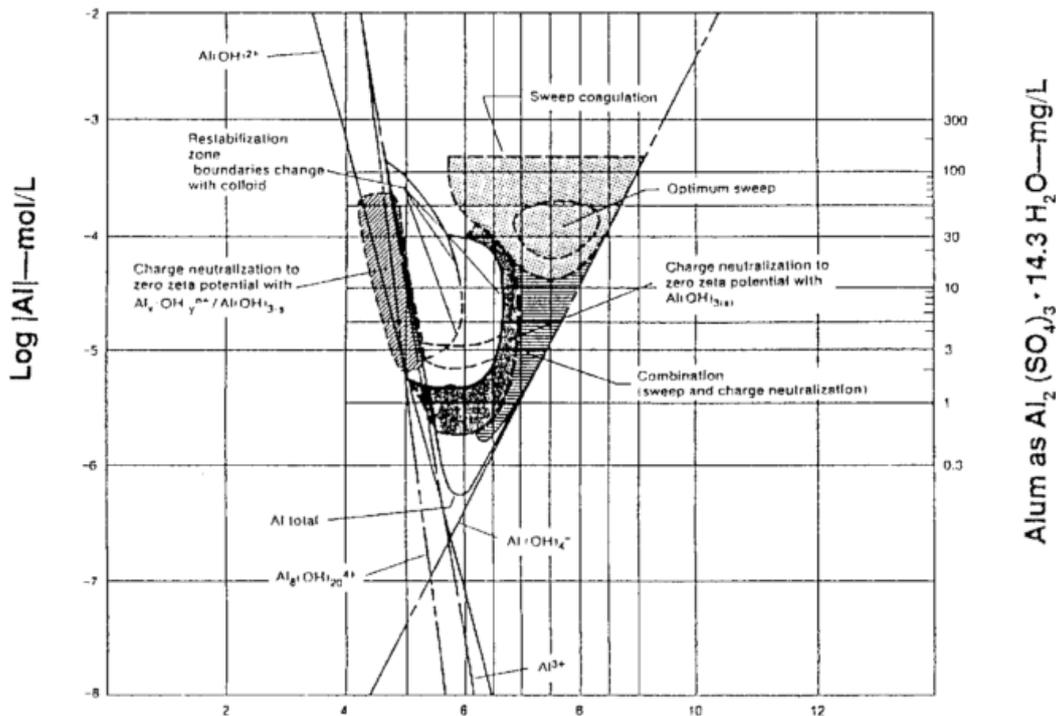


Figura 2-5: Diagrama de coagulação de alumínio, adaptado de [6]

Ao adicionar coagulantes de sais metálicos à água a tratar, são formadas várias espécies de hidrólise, algumas das quais estão carregadas positivamente, dependendo principalmente do pH da água. Estas espécies positivas vão ligar-se às partículas carregadas negativamente e reduzir ou neutralizar a carga destas. Assim, a neutralização

de cargas resulta na redução ou eliminação da repulsão elétrica entre as partículas. No entanto, é necessário ter em conta que se a dose de coagulante adicionada for superior à dose necessária, as partículas podem ficar carregadas positivamente e estabilizar novamente, o que afeta a eficiência de remoção das partículas [11] [8]. Por outro lado, podem formar-se precipitados de hidróxidos ou carbonatos de metais, dependendo da dose de coagulante e das características da água. As partículas podem ser enredadas nos precipitados, que são os flocos resultantes da coagulação, e conseqüentemente removidas através de sedimentação e filtração da água.

A eficiência da coagulação depende, em grande parte, da mistura uniforme do coagulante com a água. Trata-se então de um processo de mistura rápida, que se deve traduzir num contato eficiente entre o coagulante e todas as partículas coloidais, de modo a desestabilizá-las. O grau de mistura é avaliado pelo gradiente de mistura,  $G$  ( $s^{-1}$ ) e existem dois tipos de mistura que promovem a dispersão uniforme do coagulante: mistura hidráulica ou estática e mistura mecânica ou rápida, sendo esta última a mais utilizada nas estações de tratamento de água, devido ao facto de as perdas de carga serem, por norma, inferiores às perdas de carga obtidas na mistura hidráulica [4].

A função da floculação, como referido, é promover a colisão das partículas e formação de flocos suficientemente grandes para sedimentarem de maneira eficiente. A floculação ocorre através de uma mistura lenta mas intensa, de modo a permitir o contato entre as partículas sem que estas sedimentem, mas sem desagregar os flocos já formados.

Existem dois mecanismos de formação de flocos [12]:

- Floculação pericinética, também designada por microfloculação, uma vez que é aplicada às partículas com diâmetro inferior a  $1 - 2 \mu m$  e consiste na colisão destas devido à sua movimentação aleatória;
- Floculação ortocinética ou macrofloculação, aplicada a partículas com diâmetro superior a  $1 - 2 \mu m$  e que consiste na colisão destas devido à turbulência gerada na água pelas forças mecânicas exteriores, isto é, equipamentos de floculação.

Um composto adjuvante é um composto auxiliar cujo objetivo é melhorar o desempenho das operações de tratamento. Os floculantes são considerados adjuvantes da coagulação ou até da filtração, sendo que a sua função é contribuir para o bom desempenho destas

operações. A escolha do floculante pode ser feita com base na velocidade de reação, isto é, se se pretende uma floculação mais rápida, ou com base na qualidade do floco que se pretende obter.

Os floculantes classificam-se em função da sua natureza, origem ou carga elétrica [4]:

- Natureza: minerais ou orgânicos;
- Origem: sintéticos ou naturais;
- Carga elétrica: aniônicos, catiónicos ou não iónicos.

Consoante os parâmetros de operação e, principalmente, o gradiente de velocidade utilizados na floculação, existem dois tipos de sistemas [4]:

1. Floculadores mecânicos, onde o gradiente de velocidade provém da introdução de energia mecânica;
2. Floculadores hidráulicos, onde o gradiente de velocidade é originado através de energia hidráulica.

O processo de coagulação-floculação está associado à sedimentação – também designada por clarificação gravítica ou decantação – que consiste na remoção de partículas mais densas do que a água, por gravidade. A operação ocorre em sedimentadores – tanques retangulares ou circulares – divididos em quatro zonas principais: entrada, sedimentação, saída e acumulação de lamas [4].

Os produtos da sedimentação são a lama, com uma elevada concentração de sólidos depositados e o clarificado, que representa a água tratada [12].

Após a sedimentação, numa linha de tratamento convencional, a água tratada segue para filtração – operação unitária que consiste na remoção de partículas através da passagem da água através de um meio poroso, que irá retê-las [12]. É uma operação de afinação da água previamente tratada, podendo ser por vezes utilizada como operação de remoção primária da turvação [4]. Os principais objetivos da filtração são então a redução do teor de sólidos suspensos na água, de forma a reduzir a turvação, a redução do número de microrganismos e, recorrendo a determinados meios filtrantes, a remoção de cor, odor ou sabor da água [12].

A sequência C/F/S é um dos tratamentos mais utilizados nas ETAs por ter um custo mais reduzido em relação a outros tratamentos e por apresentar bons resultados na remoção de matéria orgânica natural e turvação, que são dois parâmetros relevantes para a qualidade da água tratada. A turvação tem um limite máximo na água tratada de 4 NTU, segundo o DL n.º 306/2007, de 27 de Agosto [13]. A NOM é um composto que influencia a qualidade da água devido à sua contribuição para a cor, sabor e odor desta e para a formação de subprodutos da desinfecção (DBP). Estes produtos formam-se durante o processo de desinfecção e devido às reações químicas que ocorrem entre o cloro e alguns compostos orgânicos que constituem a NOM [14]. Nas figuras que se seguem, 2-6 e 2-7, apresentam-se exemplos de curvas típicas para a remoção da NOM e da turvação, respetivamente, em função da dose de coagulante aplicada.

Na figura 2-6 é apresentado um exemplo da remoção de NOM, através de medições da absorvância no comprimento de onda de 254 nm, característico desta, em função da dose de coagulante. É possível verificar que à medida que a concentração de coagulante aplicada se aproxima da dose ótima, ocorre uma diminuição significativa na concentração de NOM e, para doses de coagulante superiores à dose ótima, a concentração de NOM residual volta a aumentar.

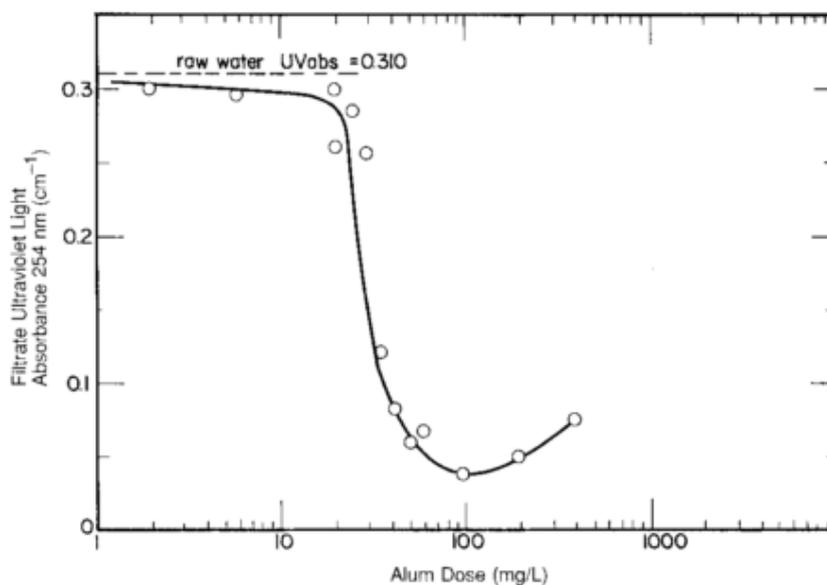
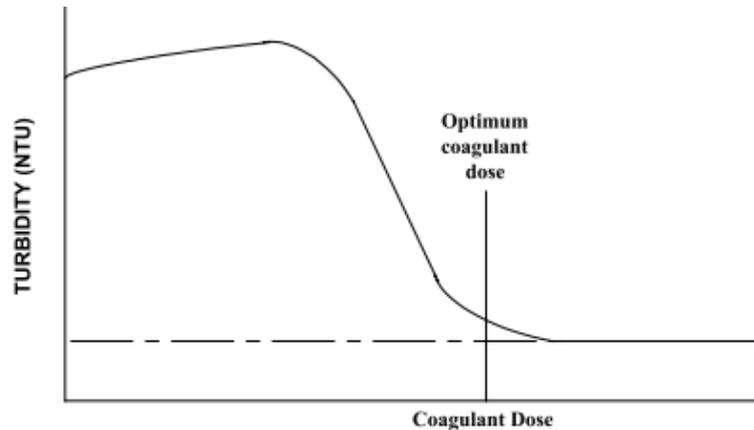


Figura 2-6: Exemplo de resultados de C/F/S de amostras filtrada para absorvância  $UV_{254nm}$  vs dose de coagulante [6]

No caso da turvação, figura 2-6, ao atingir a dose ótima de coagulante, esta vai apresentar um valor reduzido e, para doses de coagulante superiores à dose ótima, pode-se continuar a verificar valores de turvação semelhantes ou ligeiramente mais baixos (figura 2-7 (a)) ou pode ocorrer um aumento da turvação, como é possível verificar na figura 2-7 (b).

(a)



(b)

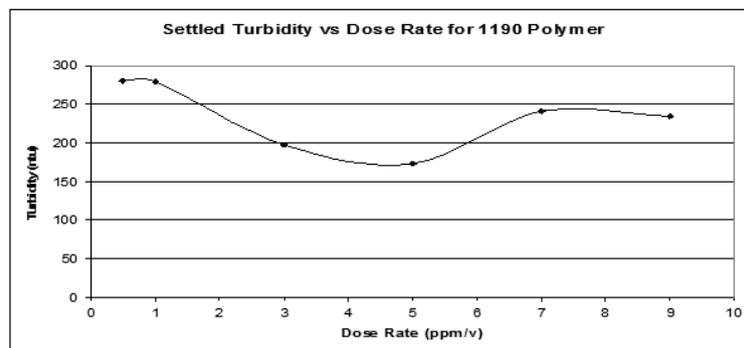


Figura 2-7: Curvas de coagulação típicas para a turvação vs dose de coagulante, (a) adaptado de [15] e (b) adaptado de [16]

O aumento que se verifica nas figuras 2-6 e 2-7 (b), na absorvância  $UV_{254nm}$  e na turvação, e que ocorre para doses de coagulante superiores à dose ótima, deve-se à adição excessiva deste, que fornece cargas positivas e contribui para que os colóides voltem a estar estáveis na água, agora carregados positivamente. Deste modo, a floculação e consequente sedimentação são reduzidas.

### 2.1.2 MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (NOM)

A matéria orgânica natural (NOM) é uma matriz complexa de constituintes orgânicos presentes em todas as águas, sobretudo as superficiais. A principal fonte de NOM é a degradação da vegetação nas bacias hidrográficas e a decomposição de organismos aquáticos, como por exemplo as algas [11].

A matéria orgânica natural apresenta uma composição química variada, o que leva à distinção de duas frações de NOM, com comportamentos diferentes: a fração hidrofóbica e a fração hidrofílica. A fração hidrofóbica da matéria orgânica é constituída principalmente por compostos aromáticos, estruturas fenólicas e ligações duplas conjugadas, enquanto que a fração hidrofílica contém uma maior proporção de componentes alifáticos e compostos azotados, como carboidratos, proteínas ou aminoácidos [17].

Os ácidos hidrofóbicos, designados também por ácidos húmicos, representam a maior parte da matéria orgânica aquática e equivalem a mais de metade do carbono orgânico dissolvido (DOC) [18].

No que diz respeito à remoção da NOM através do tratamento convencional C/F/S, a fração hidrofóbica apresenta maior facilidade em ser removida do que a fração hidrofílica [19]. Para quantificar a matéria orgânica na água utilizam-se as concentrações de TOC (carbono orgânico total, mg C/L) ou DOC (mg C/L) e a absorvância aos 254 nm, sendo este o comprimento de onda de absorvância máxima para a NOM [14].

Já foi verificado também que a matéria orgânica natural adsorve à superfície das nanopartículas [20][21][22] e sendo que parte da NOM está carregada negativamente [18], a formação destes complexos resulta numa possível alteração da carga das nanopartículas, tornando-as negativas, o que pode modificar o transporte e o destino destas nos ambientes aquáticos [23].

## 2.2 NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas já existem no ambiente antes de a nanotecnologia surgir, uma vez que as maiores fontes de nanopartículas naturais são geradas como subprodutos da combustão de carvão, petróleo e os seus derivados ou lenha, aerossóis da fitoquímica atmosférica ou da atividade vulcânica [24].

As nanopartículas sintetizadas são materiais produzidos pelo Homem, com tamanho inferior a 100 nm, em uma ou mais dimensões, o que lhes confere características que as distinguem de outros compostos [25] tais como elevada resistência, elevada condutividade elétrica e térmica e principalmente, propriedades eletrónicas únicas [26]. O elevado rácio entre a área superficial e o volume das nanopartículas levam ao aumento da reatividade química das nanopartículas [26]. A reatividade é aumentada também devido aos efeitos quânticos [26]. Todas estas características fazem com que as nanopartículas sejam materiais extremamente vantajosos para utilizar em determinados produtos e alvo de estudos para tirar partido das suas propriedades [27].

Atualmente existe uma grande variedade de produtos prontos a ser utilizados – tais como produtos de higiene pessoal, de limpeza, vestuário ou recipientes, entre outros – que contêm nanopartículas sintetizadas [28]. Alguns exemplos de nanopartículas mais utilizadas são óxido de ferro, dióxido de titânio, prata, flurenos e nanotubos de carbono [29][30]. A utilização destes produtos liberta nanopartículas nas águas residuais produzidas, que as transportam posteriormente para águas superficiais [31][32]. A introdução e acumulação destas no meio aquático durante os processos de produção/utilização dos produtos e eliminação dos resíduos produzidos podem causar perigos para os organismos aquáticos [33] e poderão estar presentes nas águas captadas para abastecimento da população [32]. Estima-se que as concentrações de nanopartículas nas águas naturais estejam compreendidas entre os ng/L e µg/L [31][34], no entanto o aumento da produção e utilização de nanopartículas irá provocar um crescimento acentuado destas concentrações [27].

Os metais e os óxidos de metais sob forma de nanopartículas apresentam grande interesse devido às suas propriedades que as tornam altamente reativas e permitem a sua utilização nas mais diversas áreas [26]. As aplicações mais comuns das nanopartículas metálicas e de óxidos de metais são catalisadores (na indústria automóvel), produtos antibacterianos,

remediação de solos poluídos, criação de têxteis funcionais (que repelem manchas, por exemplo), pigmentação de produtos – como por exemplo tintas, tinteiros, papel, fotografias – protetores solares e outros produtos cosméticos e higiênicos [26]. Dos metais, as nanopartículas de prata são as mais utilizadas e, dos óxidos de metais, destacam-se o dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de zircônio ou o óxido de estanho [26]. Para além da sua aplicação nos produtos utilizados no dia-a-dia, que já foram referidos, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são utilizados também para fins industriais, como pigmento branco devido ao seu brilho, e adicionado a tintas, cimentos ou telhas, entre outros, devido à sua capacidade oxidativa. Também são utilizadas como revestimentos anti-embaciamento ou para janelas de auto-limpeza, por terem um carácter hidrofílico [24][35].

## 2.2.1 TRANSPORTE E INTRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NA ÁGUA

À semelhança do que acontece com outros poluentes, a libertação de nanopartículas para o ambiente, seja propositada ou não, poderá seguir várias vias, como a figura 2-8 ilustra. No entanto, todas estas vias de transporte têm o destino final comum, sendo este a interface água/sedimento. Observando a figura, é possível verificar que independentemente da via de transporte, a um determinado ponto, as nanopartículas acabam por entrar nas ETAs, sendo então necessário removê-las e prevenir a exposição da população ao potencial perigo que estas apresentam para a saúde humana.

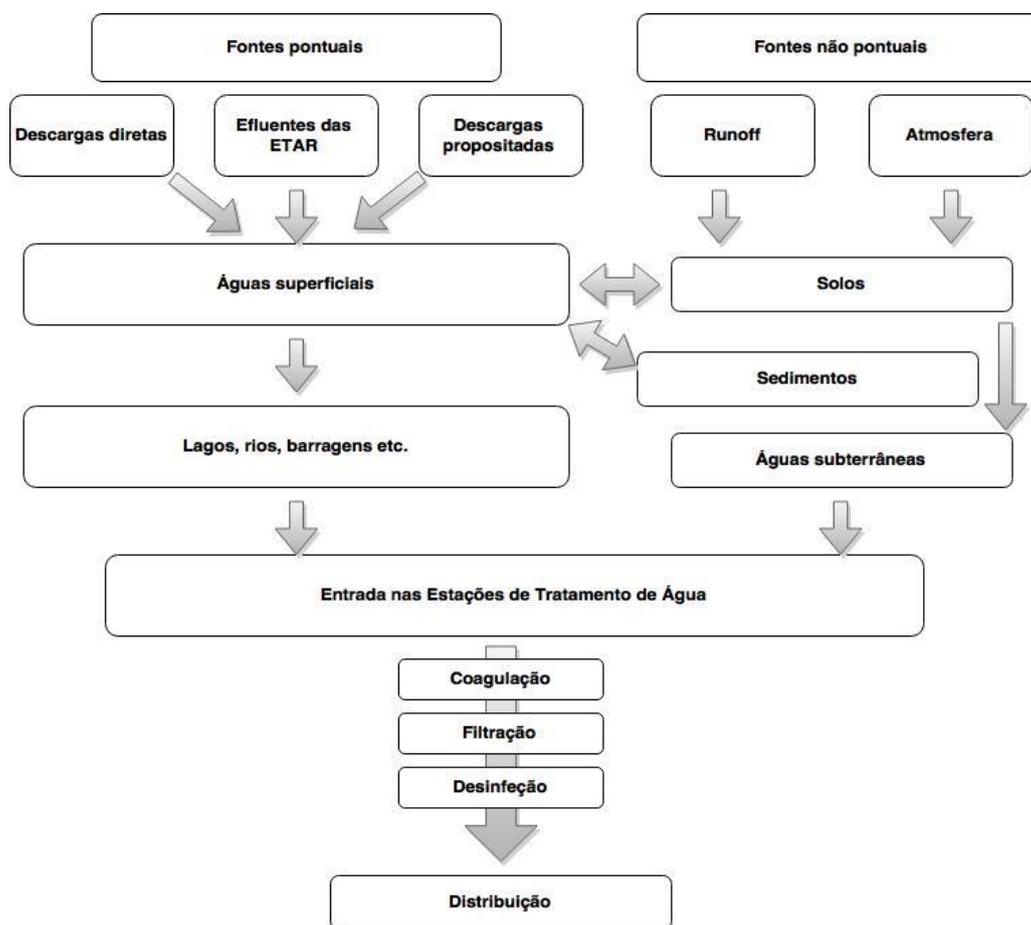


Figura 2-8: Transporte e introdução das nanopartículas na coluna de água, adaptado de [36]

O transporte e o destino das nanopartículas, a água ou o sedimento, pode ser influenciado por várias propriedades físico-químicas destas, como por exemplo o tamanho, a capacidade de agregação e/ou sedimentação [36]. Por sua vez, estas propriedades estão condicionadas pelas características dos meios aquáticos nos quais as nanopartículas se encontram.

## 2.2.2 EXPOSIÇÃO, RISCOS E TOXICIDADE DAS NANOPARTÍCULAS

Como já foi visto, a exposição do Homem e de outros organismos às nanopartículas pode ocorrer através de várias vias e ao longo de todo o ciclo de vida das nanopartículas, o que amplifica os riscos destas [26]. A figura 2-9 ilustra os vários cenários de exposição conhecidos, no entanto é importante referir que, dada a falta de conhecimento acerca das nanopartículas, poderão existir outros meios de exposição [37].

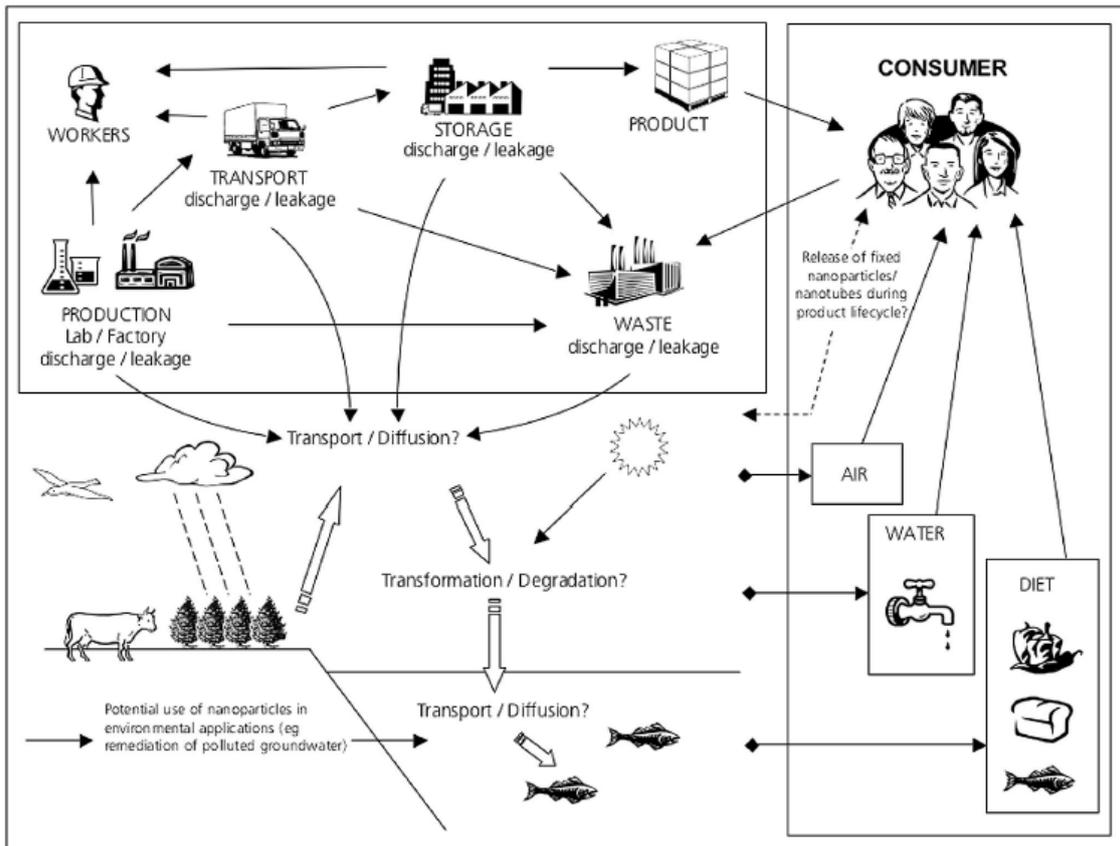


Figura 2-9: Potenciais vias de exposição do Homem às nanopartículas [37]

Analisando a figura 2-9, é possível observar o percurso das nanopartículas desde a produção e utilização destas até ao consumidor, passando pela introdução destas no meio aquático até à ingestão de água pelos humanos. Embora a água seja tratada, por vezes os tratamentos convencionais não são capazes de remover a totalidade de nanopartículas [32], tornando assim a ingestão de água uma via de exposição às nanopartículas e aos riscos que estas apresentam para a saúde humana.

Como já foi referido, é sabido que as nanopartículas, tanto as metálicas como as de outra natureza apresentam riscos para a saúde humana e para o ambiente. No entanto, os poucos

estudos acerca da toxicologia e epidemiologia das nanopartículas são bastante incompletos no que diz respeito à identificação destes riscos e todos eles destacam a falta de conhecimento acerca de quais são exatamente os riscos e como lidar com eles, o que dificulta a implementação de sistemas de gestão de risco por parte dos fabricantes [26]. Alguns riscos já identificados das nanopartículas de óxidos de metais sobre a saúde humana são inflamações, citotoxicidade ou perda das membranas celulares (*Brunner et al, 2006; Jeng and Swanson, 2006; Tran et al, 2000 in [38]*).

As principais causas da toxicidade das nanopartículas, até agora destacadas, e que derivam do contacto destas com células vivas, devem-se a [39]:

- Toxicidade química dos materiais a partir dos quais as nanopartículas foram produzidas, sendo que pode ocorrer uma libertação parcial de iões, devido ao elevado rácio área/volume das nanopartículas;
- Tamanho muito reduzido, sendo que as nanopartículas podem ficar coladas à membrana das células e posteriormente entrar nestas e destruir as suas funções, mesmo quando as nanopartículas se encontram quimicamente inertes;
- Forma das nanopartículas, que também permite a entrada nas membranas celulares.

No estudo de *Baun et al* [40], os autores elaboraram uma breve análise de alguns dos estudos realizados acerca da ecotoxicidade das nanopartículas sintetizadas para os organismos aquáticos invertebrados. Uma das fraquezas que os autores apontam é o facto de haver pouca variedade tanto nos tipos de nanopartículas estudadas – que são na sua grande maioria flurenos e nanotubos de carbono e dióxido de titânio – como nas espécies estudadas, sendo a *Daphnia magna* o organismo que se destaca – devido à sua significância ecológica e o papel de organismo chave que assume em vários testes regulamentares [40]. Os estudos analisados por *Baun et al* [40] mostraram que existe toxicidade aguda a partir de concentrações na gama baixa dos mg/L e sinais de toxicidade crónica e mudanças de comportamento para concentrações na gama alta dos µg/L. Também se verificou que as nanopartículas interferem com outros contaminantes que possam existir na água e podem alterar a toxicidade de determinados químicos para a *Daphnia magna* [40].

Como tal, dado o crescimento exponencial da utilização da nanotecnologia, é importante que os efeitos desta na saúde humana e os impactes no ambiente sejam alvo de investigação [37], de modo a permitir a implementação de sistemas de gestão de risco que promovam a segurança humana e do ambiente. Alguns autores [40] recomendaram que os estudos acerca dos efeitos das nanopartículas sobre os invertebrados sejam aprofundados de modo a melhorar o conhecimento acerca da nano-ecotoxicologia a curto e longo prazo, estudando também a bioacumulação, a biodisponibilidade e o comportamento das nanopartículas sintetizadas no ambiente. Enquanto não houver conhecimento detalhado acerca do comportamento das nanopartículas (metálicas e não só), deve-se recorrer a uma abordagem preventiva no que diz respeito à utilização destas e, entretanto, devem-se realizar estudos e determinar os efeitos das nanopartículas na saúde humana e do ambiente [41].

### 2.2.3 REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DA ÁGUA

Uma vez introduzidas no meio aquático, o destino das nanopartículas pode ser influenciado por vários processos, alguns dos quais estão ilustrados na figura 2-10. Assim, as nanopartículas podem sofrer dissolução, deposição, aglomeração, revestimento por outras substâncias, como por exemplo a NOM ou ainda reagirem com outros compostos, entre outros processos [36].

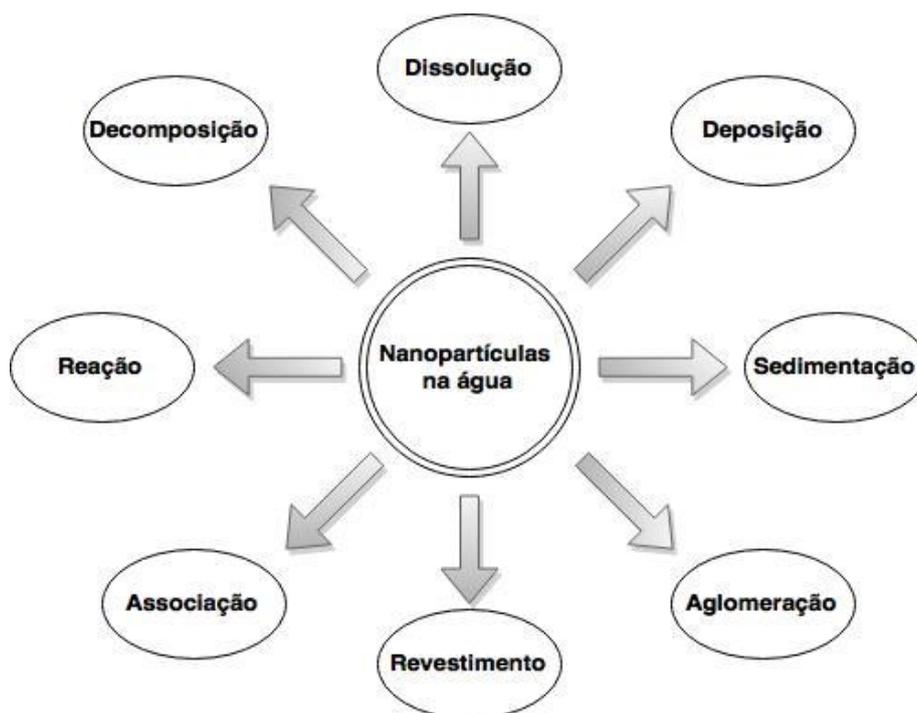


Figura 2-10: Destinos possíveis das nanopartículas nos ambientes aquáticos, adaptado de [36]

Embora a possibilidade das nanopartículas entrarem nas águas superficiais e, conseqüentemente, em fontes de abastecimento de água seja elevada e o comportamento destas possa variar em função dos processos que ocorrem no meio aquático, a remoção de nanopartículas metálicas de águas naturais é um tema ainda pouco estudado [27]. Os tratamentos convencionais são tratamentos eficientes na remoção de vários contaminantes e de NOM, no entanto não estão otimizados para uma remoção eficaz de remoção das nanopartículas [32].

O transporte e destino de nanopartículas depende, em grande parte, da capacidade de dissolução ou da agregação destas em aglomerados maiores – que favorecem a sedimentação destas. Assim, a eficiência da remoção de nanopartículas durante o tratamento da água depende de vários fatores: o tamanho das nanopartículas, o tamanho

dos aglomerados formados e ainda a interação destes com a matéria orgânica natural presente na água [32]. A remoção de nanopartículas através dos tratamentos de água existentes ainda não foi bem esclarecida. Algumas nanopartículas metálicas, como  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ , presentes em água ultrapura e da torneira já alcançaram percentagens de remoção superiores a 60%, recorrendo à coagulação-floculação com alumínio. Ao utilizar nanopartículas de flureno de carbono em águas sintéticas, relacionou-se a remoção de nanopartículas com a concentração de matéria orgânica natural [32].

Em estudos anteriores, os principais objetivos foram avaliar a capacidade de agregação das nanopartículas [25][42], analisar várias sequências de tratamento de forma a otimizar a remoção destas [43], determinar a concentração das nanopartículas e dos iões libertados não removidos pelo tratamento – *breakthrough* [32] e determinar os efeitos das nanopartículas e das propriedades da água no processo de remoção [32].

*Chalew et al* [32] estudaram a remoção de nanopartículas através do tratamento convencional C/F/S, de forma a determinar os efeitos das nanopartículas e das propriedades da água no processo de remoção através de filtração por membranas e ainda investigar a concentração das nanopartículas e dos iões libertados não removidos pelo tratamento – *breakthrough* (quadro 2-1). Neste estudo foram utilizados cinco tipos de água e as nanopartículas estudadas foram prata (Ag), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), em concentrações de 10 mg/L. Foram utilizados *jar-tests* para simular a C/F/S e foram avaliados os parâmetros turvação, TOC, e absorção UV e a remoção de nanopartículas foi determinada através da medição do teor total de metal (através de ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Nos resultados do ensaio os autores concluíram que a dose de coagulante aplicada removeu a NOM como esperado e, no que diz respeito às nanopartículas metálicas, obtiveram concentrações não removidas de Ag de cerca de 20%,  $\text{TiO}_2$  inferiores a 10% e  $\text{ZnO}$  superiores a 60%. Quanto ao tipo de água utilizado, não se verificaram diferenças estatisticamente significativas entre os *breakthrough* de cada tipo de nanopartículas utilizadas. Embora as concentrações testadas tenham sido superiores às concentrações esperadas no ambiente, os autores supõem que a diferença de concentrações não irá alterar significativamente a eficiência da remoção das nanopartículas [32].

Outros autores, como *Baalousha et al* [25] e *Baalousha* [42] estudaram a interação entre a NOM e nanopartículas de óxido de ferro, em função da variação da concentração da

NOM e das nanopartículas e das condições de pH (quadro 2-1), uma vez que estes parâmetros físico-químicos são importantes para perceber a interação destas com as águas naturais.

*Baalousha et al* [25] usaram no seu estudo concentrações de 200 mg/L de ferro, às quais adicionaram concentrações entre 0 e 25 mg/L de ácidos húmicos, a pH entre 2 e 6 (quadro 2-1). Os autores caracterizaram as nanopartículas por FIFFF (*flow field-flow fractionation*) – técnica utilizada para obter informação acerca do tamanho das partículas. Nas análises DLS (*Dynamic Light Scattering*) e TEM (*Transmission Electron Microscopy*), as nanopartículas de óxido de ferro foram misturadas com ácidos húmicos, de modo a obter concentrações finais de 100 mg/L de ferro e 5 mg/L de ácidos húmicos. Ao analisar as fases dissolvida e particulada, os autores verificaram que cerca de 35% do ferro total encontrava-se na fase dissolvida a pH 2, diminuindo para aproximadamente 10% a pH 3 e quase nulo a pH superiores. A diminuição da concentração de ferro dissolvido deveu-se, principalmente, à hidrólise e formação de nanopartículas de tamanho inferior. As análises microscópicas indicaram que a maior parte das nanopartículas não estavam agregadas a pH 2 e o tamanho das partículas rondavam os 6 – 7 nm. Outras análises realizadas pelos autores confirmaram que as nanopartículas de óxido de ferro, a pH 2, encontravam-se, maioritariamente, isoladas e independentes e estabilizadas, provavelmente devido à carga superficial. A variação da concentração dos ácidos húmicos permitiu verificar a formação de uma camada destes compostos na superfície das nanopartículas [25].

*Baalousha* [42] estudou a interação de matéria orgânica natural e de nanopartículas de óxido de ferro, em função da variação das concentrações de nanopartículas e ácidos húmicos e dos valores de pH (entre 2 e 12) (quadro 2-1). Para elevadas concentrações de nanopartículas (> 50 mg/L) verificaram o aumento da agregação das partículas para todos os valores de pH testados, exceto para pH 2, tendo sido mais significativa para pH entre 6 e 11, provavelmente devido à maior probabilidade de colisão entre estas. No intervalo de pH de 6 – 10, a carga superficial das nanopartículas de ferro diminuiu significativamente e reduziu as forças repulsivas, permitindo a formação de agregados maiores. A sedimentação dos agregados foi visível para concentrações elevadas de nanopartículas, a velocidades diferentes devido à polidispersividade dos agregados. Na ausência de ácidos húmicos, as nanopartículas estavam carregadas positivamente abaixo

de pH 7,8 (ponto de carga nula – PZC – ou ponto isoelétrico – IEP – das nanopartículas de óxido de ferro) e negativamente acima deste. As moléculas de ácidos húmicos neutralizaram a carga positiva das nanopartículas a pHs baixos e aumentaram a carga negativa a pHs elevados [42].

*Zhang et al* [38] estudaram a dispersão e a estabilidade das nanopartículas comerciais de óxidos de metais e a eficiência da remoção destas através de C/F/S com sulfato de alumínio (quadro 2-1). Foram utilizados seis tipos de nanopartículas comerciais: TiO<sub>2</sub> (dois tamanhos diferentes), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, NiO e sílica, com concentração de 10 mg/L, em água nano-pura e água da torneira, aplicando doses de coagulante entre 20 e 60 mg/L. Os resultados mostraram que para a menor dose de coagulante (20 mg/L) a remoção das nanopartículas foi entre 20% e 80%. As eficiências obtidas no tratamento da água da torneira foram menores do que na água nano-pura, uma vez que, a presença de NOM influenciou a remoção das nanopartículas, pelo facto de consumir parte do coagulante utilizado (reage com os iões de alumínio) [38]. O aumento da dose de coagulante aplicada não aumentou significativamente a eficiência da remoção das nanopartículas. O estudo concluiu que o tratamento convencional de coagulação/floculação não remove mais de 80% das nanopartículas presentes na água, sendo que uma posterior filtração através de membranas poderá aumentar a eficiência do tratamento e garantir uma água com melhor qualidade [38].

Outros estudos, desta vez com a água residual de um parque industrial estudaram a remoção de nanopartículas através de vários tratamentos, entre os quais a C/F/S e observaram que a taxa de coagulação destas poderia ser significativamente aumentada através do aumento da temperatura da solução acima dos 65°C, formando agregados maiores e mais compactos [43]. No estudo de *Chang et al* [43] (quadro 2-1), os autores utilizaram o coagulante PACl (cloreto de polímeros de alumínio) e realizaram ensaios de C/F/S (mantendo o pH 7), como pré-tratamento para a ultrafiltração (UF) e osmose inversa (RO). Obtiveram uma redução do SDI (índice de densidade de sedimentos, parâmetro que regula a colmatação dos filtros) de 64,7 para 26,3 – 27,7 para as várias concentrações de coagulante utilizadas. A diminuição do SDI obtida não influenciou significativamente a colmatação da membrana UF. Quando aplicaram o tratamento térmico, que manteve a mistura a uma determinada temperatura durante 24h, obteve-se uma redução do SDI de 64,7 para 8,5. Esta redução permitiu aumentar a frequência da

limpeza da membrana UF para mais de 100 horas e, sendo que o efluente da UF apresentava um SDI de 1,7, o mesmo aconteceu para a frequência da limpeza da membrana RO [43].

Ainda para o mesmo caso de estudo, *Chang et al* [44] estudaram a remoção de nanopartículas de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) e silicatos através de C/F/S com cloreto de polímeros de alumínio (PACl). Nos ensaios *jar-tests* utilizaram o coagulante com 11% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disponível e deixaram as amostras sedimentarem durante 24 horas. Os autores utilizaram vários métodos de análise e, após filtrar as amostras, detetaram dois grupos de nanopartículas, com tamanhos médios de 90 e 2 nm, que não eram eficientemente removidos pela linha de tratamento existente no parque industrial (nível secundário com tratamento biológico). Para a dose de 2,08 mg/L de PACl, verificaram que todas as partículas com tamanho entre 1 e 5 nm foram coaguladas, mas aumentar a dose de coagulante não melhorou a eficiência do processo (quadro 2-1) [44].

Nos trabalhos até aqui apresentados, os autores estudaram a remoção de diferentes tipos de nanopartículas, em vários tipos de água e condições de NOM e pH variadas, recorrendo também a diversos tipos de coagulantes, o que fez com que os autores obtivessem resultados de remoção variados. Em seguimento destes resultados, os autores verificaram que as interações entre o coagulante, a NOM e as nanopartículas influenciam a remoção destas últimas através do processo C/F/S, isto porque, os coagulantes utilizados no tratamento podem produzir espécies carregadas positivamente capazes de neutralizar a superfície negativa das nanopartículas (*Westerhoff et al, 2008 in [32]*), formando agregados maiores, uma vez que as forças de repulsão são eliminadas [45]. Assim, a dose do coagulante é um parâmetro chave para o tratamento, sendo que normalmente são as características da água que a determinam (*O'Melia et al, 1999; Shin et al, 2008 in [32]*). No estudo de *Chalew et al [32]*, foi a concentração de NOM que determinou a dose de coagulante a utilizar e, embora a remoção desta e da turvação tenha sido eficiente, a dose utilizada não removeu eficientemente as nanopartículas existentes na água, uma vez que foram detetadas concentrações de metais nas amostras tratadas, que podem ser nanopartículas, iões libertados pelas nanopartículas ou nanopartículas dissolvidas. Independentemente da natureza, as concentrações de metais detetadas nas amostras tratadas constituem uma preocupação para a saúde humana e para o tratamento da água [32]. Verificou-se também que podem ocorrer alterações na solubilidade, estabilidade e

capacidade de agregação das nanopartículas em resposta às alterações do pH e da concentração de NOM. A agregação e a estabilidade das nanopartículas terá efeitos significativos no transporte e destino destas no ambiente [25]. Já foi mostrado que concentrações muito baixas de NOM podem formar agregados de nanopartículas de óxidos de ferro e concentrações demasiado elevadas estabilizam-nas [42]. Assim, a adsorção de ácidos húmicos tanto pode estabilizar as nanopartículas como induzir a agregação destas, dependendo da formação de camadas superficiais e da sua espessura, neutralização da carga ou intensificação desta [42].

De modo a sintetizar a revisão bibliográfica até aqui apresentada, o quadro que se segue (quadro 2-1) apresenta os principais resultados dos estudos já referidos e a metodologia abordada.

Quadro 2-1: Síntese dos principais resultados da revisão bibliográfica

Objetivo	Nanopartículas estudadas	Concentrações utilizadas	Metodologia	Resultados obtidos	Observações	Referência
Estudar a influência do pH e da NOM no comportamento das nanopartículas.	FeO	1) 200 mg/L de FeO e 0 – 25 mg/L de ácidos húmicos; 2) 100 mg/L de FeO e 5 mg/L de ácidos húmicos.	Análises FIFFF para as concentrações 1). Análises DLS e TEM para as concentrações 2).	A pH 2, as nanopartículas de FeO encontravam-se, maioritariamente, isoladas e independentes, estabilizadas devido à carga superficial. Verificou-se a formação de uma camada de ácidos húmicos na superfície das nanopartículas com a variação da concentração de ácidos húmicos.	Foram realizados ensaios para condições de pH entre 2 e 6 e para diferentes concentrações de ácidos húmicos.	[25]
Estudar a remoção das nanopartículas.	Ag, TiO <sub>2</sub> , ZnO	10 mg/L (nanopartículas)	Coagulação/floculação à base de alumínio	Remoção entre 40% (ZnO) e 90% (TiO <sub>2</sub> ). Concentrações finais obtidas: 0 – 305 µg/L de Ag, 0 – 465 µg/L de Ti e 344 – 3200 µg/L de Zn.	Foram utilizados cinco tipos de água (subterrânea, superficial, sintética – com e sem NOM) e um efluente terciário de águas residuais. Não foram obtidas diferenças estatisticamente significativas no que diz respeito ao tipo de água.	[32]
Estudar a estabilidade de nanopartículas metálicas comerciais na água.	TiO <sub>2</sub> , ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, sílica	10 mg/L (nanopartículas)	Coagulação/floculação à base de alumínio	Remoção entre 20% e 80%. O aumento da dose de coagulante não melhorou a eficiência do tratamento.	Foram utilizadas água da torneira e água nano-pura e doses diferentes de coagulante.	[38]
Estudar a interação de NOM com nanopartículas de FeO, em	FeO	> 50 mg/L (nanopartículas)	Análises FIFFF e DLS.	Verificou-se o aumento da agregação das partículas para todos os pHs, exceto para pH 2. Agregação mais significativa para pH entre 6 e 11. As moléculas de ácidos húmicos neutralizam a carga positiva das	Foram realizados ensaios para condições de pH entre 2 e 12.	[42]

função da variação das concentrações de nanopartículas e ácidos húmicos e das condições de pH.				nanopartículas a pHs baixos e aumentam a carga negativa a pHs elevados.		
Remoção de nanopartículas de águas residuais.	CaF <sub>2</sub> e silicatos	-	Coagulação/floculação à base de alumínio.  Tratamento térmico.	Após a coagulação/floculação, obteve-se uma redução do SDI de 64,7 para 26,3 – 27,7 para as várias concentrações de coagulante utilizadas. Para o tratamento térmico obteve-se uma redução do SDI de 64,7 para 8,5.	O tratamento térmico consistiu em manter a mistura a uma determinada temperatura (> 65°C) durante 24h. Tanto a coagulação/floculação normal como a que recorreu ao tratamento térmico serviram de pré-tratamento para o processo de ultrafiltração por membranas.	[43]
Remoção de nanopartículas e redução de CQO de águas residuais.	CaF <sub>2</sub> e silicatos	-	Coagulação/floculação à base de alumínio.	Para a dose de 2,08 mg/L de PACl, verificou-se que todas as partículas com tamanho entre 1 e 5 nm foram coaguladas, mas aumentar a dose de coagulante não melhorou a eficiência do processo.  O contato prolongado entre o coagulante e as nanopartículas permitiu formar agregados maiores, até 10 µm, facilitando a remoção de CQO da água residual.	O diâmetro das nanopartículas contidas na água estudada variava entre 2 e 90 nm.  Os testes laboratoriais mostraram que cerca de 58% da carência química de oxigénio (CQO) estava relacionada com as nanopartículas de Si existentes nas amostras e, como tal, a redução de CQO dependia da remoção das nanopartículas.	[44]

### 3. METODOLOGIA

O trabalho experimental foi dividido em duas fases.

1. Caracterização das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em diferentes tipos de água (desionizada, sintéticas e naturais);
2. Ensaio C/F/S em águas sintéticas e naturais.

Para ambas as fases do trabalho foi necessário preparar as águas sintéticas.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS ÁGUAS SINTÉTICAS

Nos ensaios experimentais efetuados utilizaram-se quatro águas sintéticas (modelo), com diferentes tipos e concentrações de matéria orgânica natural, que foram preparadas tendo por base valores de carbono orgânico dissolvido (DOC) e SUVA (absorvância específica a  $\text{UV}_{254\text{nm}}$ ) pré-estabelecidos [46] e que estão apresentadas no quadro 3-1. O parâmetro SUVA é obtido através da razão entre a absorvância ao  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  e o valor de DOC, sendo expressa em  $\text{L/m.mgC}$  [46].

Quadro 3-1: Características das águas sintéticas

ÁGUA	CLASSIFICAÇÃO	SUVA ( $\text{L/m.mgC}$ ) <sup>a</sup>	DOC ( $\text{mgC/L}$ ) <sup>b</sup>
A1	Hidrofílica	< 3	~ 2 – 3
A2	Hidrofóbica	> 4	~ 2 – 3
A3	Hidrofílica	< 3	~ 6
A4	Hidrofóbica	> 4	~ 6

a - Segundo a classificação de SUVA de *Edzwald and Van Benschoten* [46]

b - Segundo classificação de *USEPA* [47]

A classificação das águas como hidrofóbica/hidrofílica baseia-se no valor de SUVA da água e segue as diretrizes apresentadas por *Edzwald and Van Benschoten*. [46]. No que diz respeito às concentrações de DOC referidas, as águas A1 e A2 são classificadas como águas moderadas (~ 2 – 3  $\text{mgC/L}$ ) e as águas A3 e A4 como moderadas-elevadas (~ 6  $\text{mgC/L}$ ), segundo a *USEPA* [47]. As águas sintéticas foram preparadas com matriz inorgânica constante e utilizando água desionizada.

A matriz inorgânica foi preparada através da adição de sais, cloreto de potássio (KCl, grau analítico, VWR International, 74,55 g/mol) e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>, grau analítico, Fluka, 111,99 g/mol), adquiridos comercialmente. O valor estabelecido para a força iônica das águas foi de 4 mM (1 mM de KCl e 3 mM de CaCl<sub>2</sub>), o que corresponde a uma água moderadamente dura, segundo a classificação da AWWA em [6].

A matéria orgânica foi simulada através de soluções modelo de NOM, nomeadamente, de ácido salicílico (SA – grau analítico certificado, VWR International, 132,12 g/mol) e de ácidos húmicos Aldrich (AHA), tal como descrito por *Ribau et al* [48], representando assim NOM de diferente natureza:

- NOM hidrofílica e de baixo peso molecular, através da adição de SA;
- NOM hidrofóbica e de elevado peso molecular, através da adição de AHA.

Os AHA foram previamente purificados de acordo com o método proposto pelos autores em [49], que consiste na preparação de uma solução-mãe (1 g/L) de AHA, sendo que estes devem ser dissolvidos em água desionizada a pH 8, que foi controlado através da adição de NaOH (1 M). De seguida, a solução foi purificada por precipitação com HCl de modo a remover possíveis vestígios de ferro e diminuir o teor de cinzas, seguindo-se um processo de diálise (membrana de 50 kDa) para garantir o peso molecular dos AHA superior a 50 kDa.

Para a realização dos ensaios *Jar-test* e caracterização das nanopartículas, foram preparados volumes de 10 L de cada água, pelo menos 24 horas antes do início destes, de modo a que os parâmetros das águas estabilizassem.

O pH das águas não foi ajustado ao longo do trabalho experimental, como tal foram verificadas variações na preparação dos diferentes tipos de água.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>

### 3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÁGUA DESIONIZADA

As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) foram adquiridas comercialmente (Sigma-Aldrich) e apresentam-se como uma mistura de rutilo e anatase, sendo o tamanho das partículas inferior a 100 nm (*Brunauer, Emmett and Teller (BET) Theory*) e o grau de pureza de 99,5% (informação do fornecedor).

Para a caracterização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em água desionizada foram preparadas soluções de água desionizada com diferentes concentrações de nanopartículas e de seguida foram colocadas em banho de ultra-sons num sonicador (USC500TH, VWR International), com vários tempos de duração. Na medição dos parâmetros apresentados nos capítulos seguintes (3.2.3 e 3.2.4), para as concentrações menores os resultados obtidos apresentaram pouca reprodutibilidade. Quando comparados com os resultados apresentados por *Sahu et al* [50], os resultados obtidos para a concentração de 50 mg/L de TiO<sub>2</sub>, com 20 minutos de ultra-sons foram semelhantes aos dos autores. Assim, efetuou-se a caracterização das nanopartículas em água desionizada seguindo o procedimento experimental apresentado em 3.2.3 e com os métodos de análise apresentados em 3.2.4, para a concentração de 50 mg/L de TiO<sub>2</sub>, com um tempo de sonicação de 20 minutos.

Uma vez que o pH influencia a carga superficial e a aglomeração das nanopartículas, que são dois parâmetros importantes para compreender o comportamento destas na água, e tendo-se verificado uma elevada instabilidade das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> entre pH 5 e 5,5 (pH aproximado da água desionizada utilizada), optou-se por variar o pH – adicionando ácido clorídrico (HCl 0,01 M) e hidróxido de sódio (NaOH 0,01 M) e medir o zeta potencial, o diâmetro hidrodinâmico e a turvação das soluções em estudo em função deste.

### 3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÁGUAS SINTÉTICAS E NATURAL

Para cada uma das águas sintéticas em estudo, foi preparado um volume de 1L de água com as características desejadas.

De seguida, foi medido o DOC e a absorvância a 254 nm, de modo a calcular o valor do SUVA e verificar se os parâmetros se encontravam de acordo com o desejado. A preparação das águas foi repetida até obter os valores necessários.

Os métodos utilizados para a medição do DOC e da absorvância a  $UV_{254nm}$ , bem como o cálculo do SUVA serão abordados em detalhe nos pontos seguintes, nomeadamente na apresentação dos métodos de análise dos ensaios de C/F/S (capítulo 3.3.2).

Para cada tipo de água sintética e para as águas naturais, foram efetuados três replicados de soluções com 50 mg/L de  $TiO_2$ . Estas soluções foram mantidas no sonicador durante 20 minutos, após o qual procedeu-se à caracterização destas, segundo o procedimento experimental apresentado no ponto 3.2.3 e com os métodos de análise apresentados em 3.2.4. A medição dos parâmetros em estudo foi feita ao pH das águas produzidas e da água natural, sem induzir qualquer variação deste.

### 3.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### ZETA POTENCIAL E DIÂMETRO HIDRODINÂMICO

O zeta potencial e o diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas são duas propriedades importantes para analisar e compreender o comportamento das nanopartículas em soluções aquosas [50], sendo influenciadas pelas características do meio no qual estas se encontram. Como tal, os dois parâmetros foram medidos para as nanopartículas tanto em água desionizada, como nas águas sintéticas e naturais testadas. Na água desionizada, efetuaram-se medições para diferentes pHs, de modo a observar o comportamento das nanopartículas em função da variação deste. Nas águas sintéticas e naturais, as medições foram efetuadas ao pH das águas.

#### TAXA DE SEDIMENTAÇÃO

Para calcular a taxa de sedimentação das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, foram preparadas soluções com a concentração de 50 mg/L de TiO<sub>2</sub> nos diferentes tipos de águas em estudo e foi medida a turvação destas durante 24 horas, com intervalos variados. Da representação destes dados em função do tempo resultam a curva de sedimentação da amostra e a taxa de sedimentação desta. A curva de sedimentação resulta da normalização da turvação das nanopartículas  $C/C_0$ , onde  $C$  é a turvação a um determinado tempo  $t$  e  $C_0$  é a turvação inicial, ao tempo 0. A taxa de sedimentação é  $\delta(C/C_0)/\delta t$  [51][52]. Para todas as águas em estudo foram calculadas uma taxa de sedimentação rápida, para as primeiras duas horas, tendo-se verificado uma diminuição acelerada da turvação neste tempo, e uma taxa de sedimentação lenta, para as restantes 22 horas. Não foram efetuadas alterações ao pH das águas estudadas.

#### TAXA DE AGREGAÇÃO

Para medir a agregação das nanopartículas recorreu-se ao Zetasizer Nanoseries e efetuaram-se medições do diâmetro hidrodinâmico de soluções com a mesma concentração de TiO<sub>2</sub> utilizada nos restantes parâmetros, durante aproximadamente 12

horas. O intervalo entre as medições foi de aproximadamente 150 segundos. O pH das águas testadas não foi alterado.

## RETAS DE CALIBRAÇÃO UV

Para determinar a concentração das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na água tratada, elaboraram-se retas de calibração para cada tipo de água estudado, com base em medições da absorvância  $\text{UV}_{337\text{nm}}$  (absorvância registrada aos 337 nm, comprimento de onda ao qual as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  têm o pico de absorvância).

As retas de calibração com base na absorvância das nanopartículas foram obtidas a partir das concentrações de 0,4 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 8 mg/L e 10 mg/L de  $\text{TiO}_2$ , para cada uma das águas em estudo (águas sintéticas e água natural), sendo que as soluções foram colocadas em banho de ultra-sons durante 20 minutos antes da medição. Para cada concentração foram efetuados três replicados.

Uma vez que as retas de calibração são do tipo  $y = ax + b$ , onde  $y$  é a absorvância da amostra e  $x$  é a concentração de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estimada, em mg/L, considerou-se que o limite de quantificação (LDQ), isto é, a absorvância mínima detetável, seria dado por  $b$ , para cada tipo de água em estudo.

### 3.2.4 MÉTODOS DE ANÁLISE

#### TAMANHO, ZETA-POTENCIAL E CONDUTIVIDADE

O diâmetro hidrodinâmico e a carga das nanopartículas, isto é, o zeta potencial, foram determinados por *Dynamic Light Scattering* (DLS) e por *Electrophoretic Light Scattering* (ELS), respetivamente, utilizando um equipamento ZetaSizer Nano Size ZS90, Malvern Inc. O processo DLS o movimento browniano – movimento gerado pelas colisões entre as partículas – e relaciona-o com o tamanho das partículas. As medições são realizadas iluminando as amostras com um feixe *laser* e analisando a intensidade das flutuações na dispersão da luz. Um aspeto importante da conjugação do movimento browniano com o DLS é que as partículas pequenas movem-se mais rápido do que as partículas maiores. Assim, a relação entre o tamanho e a velocidade das nanopartículas é definida pela equação de Stokes. O constante movimento das nanopartículas faz parecer que a intensidade da dispersão da luz num determinado ponto sofre flutuações/variações. O sistema do Zetasizer Nanoseries mede a taxa da intensidade das variações e utiliza-a para calcular o tamanho das nanopartículas (informação do fabricante).

Nas medições do zeta potencial, o Zetasizer Nano mede a mobilidade eletroforética, que é posteriormente convertida para o valor do zeta potencial. A medição consiste na passagem de uma corrente através de uma célula que possui dois elétrodos. Assim, as partículas movem-se em direção ao eletrodo de carga oposta, sendo que o Zetasizer mede a velocidade destas e expressa-a em unidades de mobilidade. No mesmo processo, é medida também a condutividade das amostras (informação do fabricante).

#### pH E TURVAÇÃO

Foi também medido o pH das soluções testadas, utilizando o método standard *4500-H\* pH value* [53] a 25°C, com um medidor de pH Crison, modelo Basic 20+, que é calibrado semanalmente, utilizando três padrões Crison (pH 4, 7,02 e 9,26 a 20°C). A gama de medição do equipamento situa-se entre -2 e 16 para pH e -20°C e 150°C para a temperatura, com uma precisão  $\leq 0,01$  e  $\leq 0,02^\circ\text{C}$ , respetivamente.

A turvação das amostras foi medida utilizando o método standard *2310 Turbidity* [53], num turbidímetro HACH, modelo 2100N, com lâmpada de filamento de tungsténio e que

tem uma gama de medição compreendida entre 0 e 4000 NTU. A precisão do equipamento é de  $\pm 2\%$  em leituras compreendidas entre 0 e 1000 NTU. O turbidímetro é calibrado trimestralmente, recorrendo a padrões de 20, 200, 1000 e 4000 NTU, obtidos a partir de diluições (com água desionizada de turvação inferior a 0,5 NTU) de uma solução de Formazina (4000 NTU).

#### ABSORVÂNCIA UV/VIS

Para todas as amostras em estudo foram realizados varrimentos UV/Vis, utilizando um espectrofotômetro Beckman, modelo DU640B, UV/Vis, que mede a absorvância das amostras entre os comprimentos de onda de 190 e 1100 nm, com uma precisão fotométrica de  $\pm 0,2$  nm. As medições foram efetuadas entre os 190 e 800 nm, tendo sido medidos três replicados por amostra.

### 3.3 ENSAIOS DE C/F/S

#### 3.3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo dos ensaios C/F/S realizados foi a análise da remoção das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtida com as várias doses de coagulante testadas e a determinação da dose ótima de coagulante, isto é, a dose que atinge a maior remoção de nanopartículas e de turvação e matéria orgânica natural. Como tal, realizaram-se ensaios de C/F/S para os quatro tipos de água sintética estudados e para as águas naturais, num equipamento de *Jar-test* Selecta, modelo Flocumatic (figura 3-1), com quatro copos de vidro de 1 L, cada um com um agitador mecânico com velocidade variável (entre 2 e 200 rpm) e com 800 mL de água a tratar. Este equipamento simula à escala laboratorial o tratamento C/F/S à escala real, permitindo otimizar a dose de coagulante aplicada, a velocidade das pás e o tempo de operação das várias etapas. A agitação provocada pela ação rotativa das pás associadas aos agitadores mecânicos promove o contacto do coagulante/floculante com a matéria orgânica que se pretende remover e permite a formação de flocos que, na última etapa, irão sedimentar [54].



Figura 3-1: Unidade de Jar-test utilizada nos ensaios de C/F/S

A concentração de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  testada foi de 10 mg/L. Embora seja uma concentração superior às já estimadas para as águas naturais, que estão compreendidas entre os ng/L e  $\mu\text{g/L}$  [31][34], optou-se por este valor para permitir uma melhor perceção dos resultados obtidos nos vários ensaios. Para cada copo *Jar-test* foram pesadas as nanopartículas correspondentes à concentração de 10 mg/L para um balão de 50 mL com a água em estudo, que foram sonicadas durante 20 minutos. De seguida, adicionaram-se ao restante volume da água a tratar nos copos de vidro, perfazendo os 800 mL.

O coagulante utilizado foi um coagulante pré-polimerizado de alumínio (polihidroxicolorossulfato de alumínio), designado comercialmente por WAC AB (Elf Atochem) e com a concentração de 850 mg/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para todas as águas foi realizado o branco, isto é, um copo com a água a tratar, sem coagulante. As concentrações de coagulante experimentadas variaram consoante o tipo e a concentração de NOM em cada uma das águas estudadas, de acordo com o quadro 3-2:

*Quadro 3-2: Concentrações de coagulante testadas para cada tipo de água estudado*

ÁGUA	CONCENTRAÇÕES DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> EXPERIMENTADAS (mg/L)
<b>A1</b>	0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5
<b>A2</b>	0; 0,5; 2,5; 3,0; 3,5; 4; 5,0
<b>A3</b>	0; 0,5; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4; 5
<b>A4</b>	0; 2,0; 3,5; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 10
<b>Água Natural</b>	0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0

Após a adição do coagulante, iniciou-se a operação de coagulação – mistura rápida, durante um curto período de tempo – seguindo-se a floculação – mistura lenta, durante um período de tempo mais longo. Por fim, as amostras repousaram, de modo a permitir a sedimentação dos flocos formados. O quadro 3-3 apresenta as condições de operação típicas para o processo C/F/S utilizadas durante os ensaios realizados, condições estas que foram definidas com base nas condições típicas para este processo no tratamento de água para consumo humano [6] e foram utilizadas em [55][56].

*Quadro 3-3: Condições de operação típicas para o processo C/F/S*

Operação	Tempo de Operação (min)	Velocidade das pás (rpm)	Gradiente de Velocidade G (1/s)
<b>Coagulação</b>	2	200	743
<b>Floculação</b>	20	20	24
<b>Sedimentação</b>	30	-	-

Concluídos os ensaios, foram retiradas amostras (a uma altura de aproximadamente 5 cm do fundo dos copos) e foram realizadas análises à qualidade da água, que permitem determinar a dose ótima de coagulante para a remoção das nanopartículas e para a remoção da turvação e da matéria orgânica natural para cada uma das águas estudadas.

### 3.3.2 MÉTODOS DE ANÁLISE

#### pH, TURVAÇÃO E CONDUTIVIDADE

As medições de pH e turvação foram efetuadas de acordo com o descrito anteriormente (no ponto 3.2.4).

A condutividade das amostras foi medida utilizando o método standard 2510 Conductivity [53], a 25°C, num condutivímetro Crison, modelo GLP32, com uma gama de medição entre 0,01  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 199,9  $\text{mS}/\text{cm}$ . A precisão do equipamento é  $\leq 0,5\%$ . O aparelho é calibrado mensalmente, utilizando dois padrões de condutividade Crison, de 147  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a 25°C.

#### DOC, UV<sub>254NM</sub> E SUVA

O DOC (carbono orgânico dissolvido) e a absorvância ao UV<sub>254nm</sub> foram determinados com base nos métodos *standard* 5310 Total Organic Carbon e 5910 UV-Absorbing Organix Constituents [53], respetivamente. Para tal, as amostras foram filtradas através de filtros *acrodisk*, de 0,45  $\mu\text{m}$  (Aquatron, CA 30 mm), previamente lavados com 60 mL de água desionizada, para diminuir possíveis contribuições de carbono e, para as medições do DOC, as amostras filtradas foram acidificadas com HCl, de modo a converter o carbono inorgânico em CO<sub>2</sub>, que é posteriormente removido por volatização através de arejamento com gás sintético.

As medições de DOC foram efetuadas num analisador de carbono com combustão a alta temperatura Shimadzu, modelo TOC-5000A, com gama de medição compreendida entre os 50 ppb e 4000 ppm, com precisão de 1%. O processo de medição consiste na injeção da amostra para o forno do equipamento, onde o carbono orgânico é convertido em CO<sub>2</sub> e, uma vez obtida a concentração da amostra, esta é comparada com a reta de calibração do equipamento. A calibração deste é efetuada a cada dois meses com soluções-padrão de ftalato ácido de potássio (1000 mgC/L) de 1, 2, 5 e 10 ppm, mas verificada diariamente com a medição de uma solução padrão de 2 ppm.

Para a determinação e quantificação da NOM na água, um dos indicadores mais utilizados é a medição da absorvância no comprimento de onda de 254 nm [57]. A absorvância ao

UV<sub>254nm</sub> foi determinada recorrendo a um espectrofotómetro Beckman, modelo DU640B, UV/Vis, que abrange o comprimento de onda entre 190 e 1100 nm, como referido anteriormente, e com uma precisão fotométrica de  $\pm 0,2$  nm.

As medições foram efetuadas com base no método 5910B [53], seguindo o princípio de que os constituintes UV-absorventes da amostra irão absorver luz UV proporcionalmente à sua concentração. As amostras foram filtradas através dos filtros utilizados também na medição do DOC.

Foram também efetuados varrimentos UV/Vis, de modo a analisar a remoção das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, que absorvem a um comprimento de onda diferente de 254 nm.

O parâmetro SUVA – *Specific Ultraviolet Absorption*, ou seja, a absorvância específica aos 254 nm, é um indicador do conteúdo húmico da água em análise e é calculado seguindo a equação [46]:

$$\text{SUVA (L/m.mg)} = 100 \text{ (cm/m)} [\text{UV}_{254}(\text{cm}^{-1})/\text{DOC mg/L}]$$

O valor do SUVA permite classificar as águas consoante o tipo de matéria orgânica natural que as constitui, como hidrofóbicas ou hidrofílicas. Este tópico será abordado com mais pormenor na caracterização das águas sintéticas produzidas (ponto 4.1).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SINTÉTICAS E ÁGUA NATURAL

Como referido anteriormente, tanto para a caracterização das nanopartículas como para os ensaios experimentais C/F/S utilizaram-se quatro águas sintéticas, de modo a simular diferentes tipos e concentrações de matéria orgânica natural. As características das águas preparadas e utilizadas estão apresentadas no quadro 4-1, sob forma de intervalos de valores, sendo que foram verificadas pequenas alterações nos vários lotes preparados para os ensaios. No mesmo quadro apresentam-se também as características da água natural (ANat) recolhida para o estudo, fornecida pelas *Águas do Algarve, SA* e proveniente da albufeira de Odelouca.

Quadro 4-1: Características das águas sintéticas e naturais

Água	DOC (mgC/L)	UV <sub>254</sub> (1/cm)	SUVA L/(m.mgC)	Turvação (NTU)	pH (25°C)	Condutividade (µS/cm)
A1	[2,384; 2,579]	[0,031; 0,033]	[1,280; 1,301]	[1,13; 1,14]	4,66	[375; 376]
A2	[2,519; 2,723]	[0,169; 0,252]	[6,710; 9,254]	[4,71; 4,90]	[6,30; 6,31]	[378; 380]
A3	[6,032; 6,147]	[0,034; 0,042]	[0,564; 0,683]	[1,25; 1,44]	[4,24; 4,26]	[384; 386]
A4	[5,920; 5,960]	[0,467; 0,511]	[7,889; 8,574]	[8,87; 9,17]	6,79	[387; 388]
ANat	1,665	0,034	2,042	2,12	[7,58; 7,70]	163,3

Verifica-se então que as águas respeitam as características enunciadas anteriormente (quadro 3-1). As águas A1 e A3 são águas hidrofílicas, com valores de SUVA inferiores a 3, sendo tipicamente compostas por matéria orgânica hidrofílica, menos aromática e com peso molecular inferior [19], enquanto que as águas A2 e A4 são hidrofóbicas, com valores de SUVA superiores a 4, sendo compostas principalmente por matéria orgânica hidrofóbica, aromática e de peso molecular superior [19]. A água natural apresenta um valor de SUVA inferior a 3, pelo que será classificada como água hidrofílica. Quanto à concentração de DOC e segundo a classificação da USEPA [47], as águas A1, A2 e ANat apresentam concentrações moderadas e as águas A3 e A4 apresentam concentrações moderadas-elevadas.

No que diz respeito à turvação, as águas A1 e A3 apresentam valores reduzidos, inferiores a 2 NTU, e as águas A2 e A4 apresentam valores superiores, o que se deve à utilização de uma maior quantidade de ácidos húmicos na sua preparação, que conferem uma cor castanha às águas. A água natural apresenta uma turvação reduzida, mas superior às águas hidrofílicas (A1 e A3).

As águas A1 e A3 apresentam valores de pH baixos (4,7 e 4,3, respetivamente), o que lhes confere um grau mais ácido, enquanto que as águas A2 e A4 apresentam valores ligeiramente superiores (6,3 e 6,8, respetivamente), o que lhes confere um carácter menos ácido, quase neutro. A diferença significativa nos valores de pH dos dois tipos de água em estudo deve-se à composição química destas, uma vez que nas águas hidrofílicas a redução do pH está relacionada com a utilização de ácido salicílico e nas águas hidrofóbicas com a utilização de ácidos húmicos (cuja preparação inclui a adição de NaOH, como descrito anteriormente), que provoca a subida do pH destas. A água natural apresenta o pH mais alto, de aproximadamente 7,6.

No que diz respeito à condutividade, as quatro águas sintéticas apresentam valores semelhantes, sem variações significativas, compreendidos entre os 375 e 388  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , resultantes da adição dos sais de KCl e  $\text{CaCl}_2$  conforme descrito em 3.1, enquanto que a água natural apresenta um valor mais reduzido, de cerca de 163  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Geralmente, os coagulantes são mais eficientes na remoção da fração hidrofóbica e menos na fração hidrofílica da matéria orgânica [19]. Como tal, espera-se que as águas A1 e A3 sejam mais difíceis de tratar pelo processo C/F/S dado o seu carácter hidrofílico e que maiores percentagens de remoção de DOC sejam atingidas nas águas A2 e A4, sendo estas de carácter hidrofóbico. Em [58], os autores apresentam algumas orientações no que diz respeito à identificação do tipo de água, com base nos valores de SUVA e as respetivas percentagens de remoção de DOC esperadas, em função do tipo de água e do tipo de coagulante utilizado. Assim, tendo em conta que o coagulante utilizado é à base de alumínio, para as águas A1 e A3, sendo estas de carácter hidrofílico e SUVA inferior a 2, espera-se uma remoção de DOC inferior a 25%. Para as águas hidrofóbicas, A2 e A4, que apresentam valores de SUVA superiores a 4, espera-se uma remoção de DOC superior a 50% [58].

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>

### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÁGUA DESIONIZADA

Nas figuras 4-1 a 4-4 apresentam-se os resultados da caracterização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em água desionizada, para uma concentração de 50 mg/L e conforme o procedimento experimental apresentado em 3.2.3 e com os métodos de análise expostos em 3.2.4. Os resultados dos ensaios são apresentados no Anexo A.

Observando a figura 4-1, verifica-se que o ponto isoelétrico das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> – pH onde as nanopartículas apresentam carga elétrica nula (PZC), ou seja, há equilíbrio entre as cargas positivas e as cargas negativas – situa-se a volta do pH 5,5. Este resultado está de acordo com os valores obtidos em estudos anteriores [50][59], onde o PZC estava compreendido entre pH 5 e pH 6. As ligeiras diferenças entre os vários valores podem ser justificadas pelo tamanho das nanopartículas utilizadas nos vários estudos ou pelo grau de pureza das mesmas [59]. Abaixo do ponto isoelétrico, isto é, a valores de pH inferiores a 5,5, as nanopartículas estão carregadas positivamente, enquanto que a valores de pH superiores a 5,5 encontram-se carregadas negativamente.

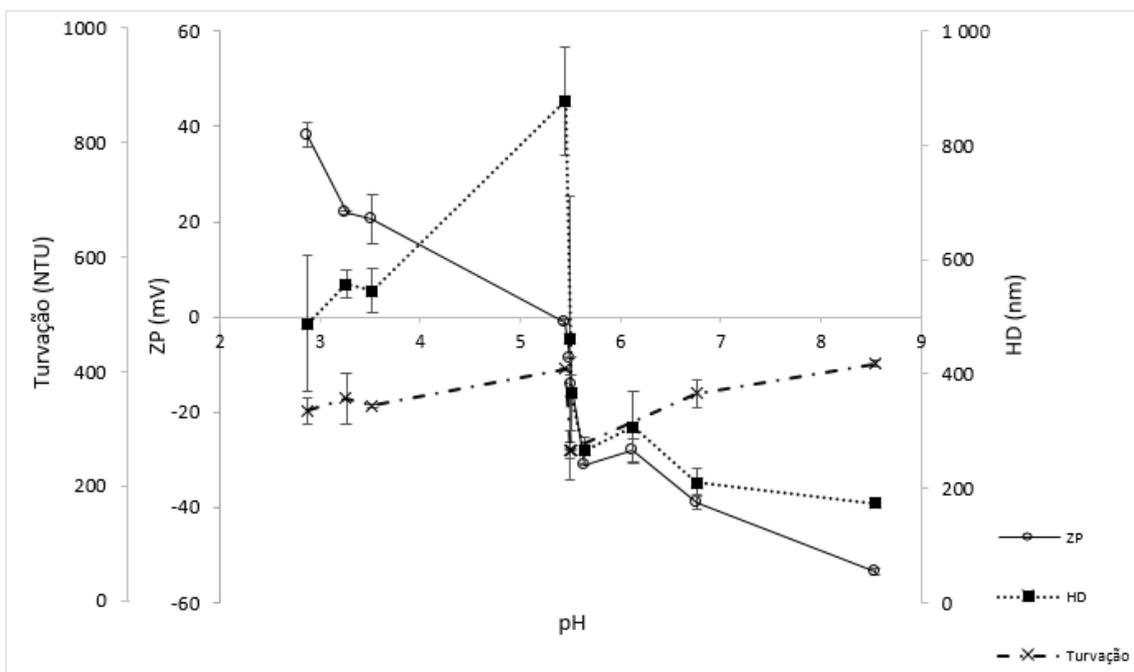


Figura 4-1: Variação do zeta potencial (ZP), da turvação e do diâmetro hidrodinâmico (HD) das suspensões de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (50 mg/L) em função do pH, em água desionizada. As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados.

A pH ~5,5 as nanopartículas encontram-se altamente instáveis e, dada a sua carga neutra/nula, existe tendência de aglomeração e formação de agregados de tamanho maior, o que pode ser verificado na figura 4-1. Assim, a este pH o diâmetro hidrodinâmico é máximo, de aproximadamente  $875,2 \pm 95,4$  nm. Para pHs inferiores e superiores ao ponto isoelétrico, o diâmetro hidrodinâmico dos agregados de nanopartículas atinge valores inferiores, uma vez que as nanopartículas estão mais estáveis (figura 4-1).

Uma vez que a turvação da água desionizada é muito reduzida, a turvação registada para as suspensões com a concentração de 50 mg/L de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> é uma medida da dispersão destas na água. Assim, este parâmetro está relacionado com outros dois, o diâmetro hidrodinâmico e a sedimentação das nanopartículas. Na figura 4-1 é possível observar as alterações verificadas na turvação em função do pH, sendo que no ponto isoelétrico (pH ~5,5), onde as nanopartículas apresentam o maior diâmetro hidrodinâmico, a turvação apresenta o menor valor, uma vez que estas sedimentam mais depressa. Para os restantes pHs testados, a turvação apresenta valores superiores, uma vez que o tamanho dos agregados é inferior e a sedimentação destes é mais lenta.

Na figura 4-2 estão apresentadas a curva de sedimentação  $C/C_0$  e as respetivas taxas de sedimentação rápida e lenta, para a concentração de 50 mg/L de TiO<sub>2</sub> testada, em água desionizada a pH ~5,5, ao longo de 24 horas. A curva de sedimentação resulta da normalização da turvação das nanopartículas  $C/C_0$ , onde  $C$  é a turvação a um determinado tempo  $t$  e  $C_0$  é a turvação inicial, ao tempo 0. A taxa de sedimentação é calculada através de  $\delta(C/C_0)/\delta t$  e expressa em  $h^{-1}$  [51][52]. É possível observar na figura 4-2 (a) que houve uma sedimentação rápida nas primeiras duas horas, seguindo-se uma sedimentação mais lenta no restante intervalo considerado. Deste modo, foram calculadas duas taxas de sedimentação, uma rápida, para as primeiras duas horas com o valor de aproximadamente  $0,1188 h^{-1}$ , e uma lenta, para as restantes 22 horas, com o valor de cerca de  $0,0098 h^{-1}$  (figura 4-2 b). Ao fim das 24 horas consideradas para o ensaio, a turvação foi reduzida de 348 NTU para 36,4 NTU. Mais uma vez, o facto de o pH da água desionizada estar próximo do ponto isoelétrico das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> permitiu uma redução significativa da turvação da suspensão, uma vez que as nanopartículas encontravam-se instáveis e foi possível formar agregados maiores, que sedimentaram. Os resultados do ensaio de sedimentação são apresentados no anexo B, quadro 2.

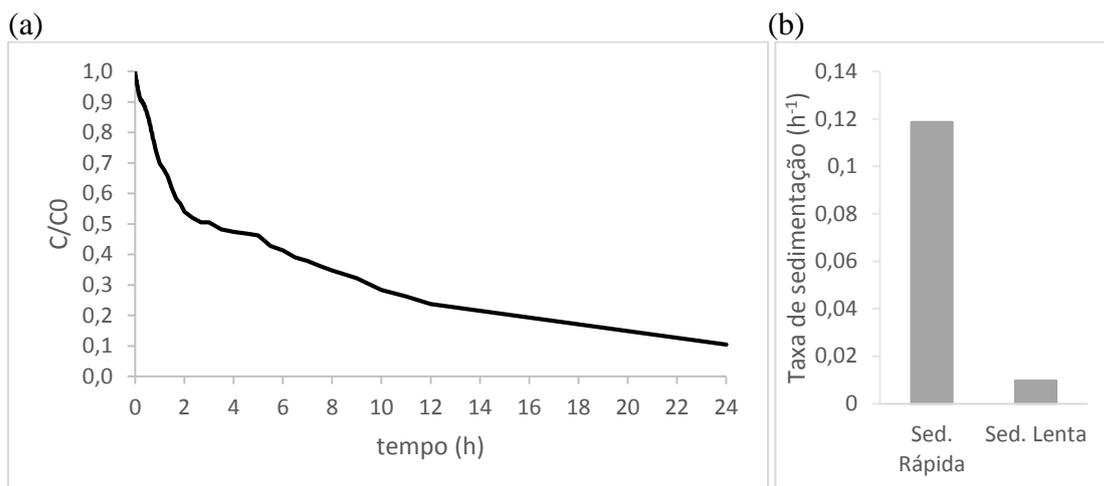


Figura 4-2: Curva de sedimentação (a) e taxas de sedimentação (b) da suspensão de 50 mg/L de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em água desionizada a  $\text{pH} \sim 5,5$

No que diz respeito à agregação das nanopartículas, a figura 4-3 apresenta as variações do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtidas durante aproximadamente 12 horas. Analisando a figura 4-3, verifica-se então um aumento no tamanho dos agregados de nanopartículas nas primeiras 2 horas, mantendo-se constante até à última hora, onde ocorre um ligeiro decréscimo nos valores, possivelmente devido à sedimentação dos agregados maiores. O diâmetro hidrodinâmico médio dos agregados é de  $1204 \pm 231,3$  nm. A agregação das nanopartículas verificada deve-se ao facto de a água desionizada ter um  $\text{pH}$  próximo do ponto isoelétrico destas, o que provoca a instabilidade e conseqüente agregação das nanopartículas. Os resultados do ensaio de agregação são apresentados no anexo B, quadro 3.

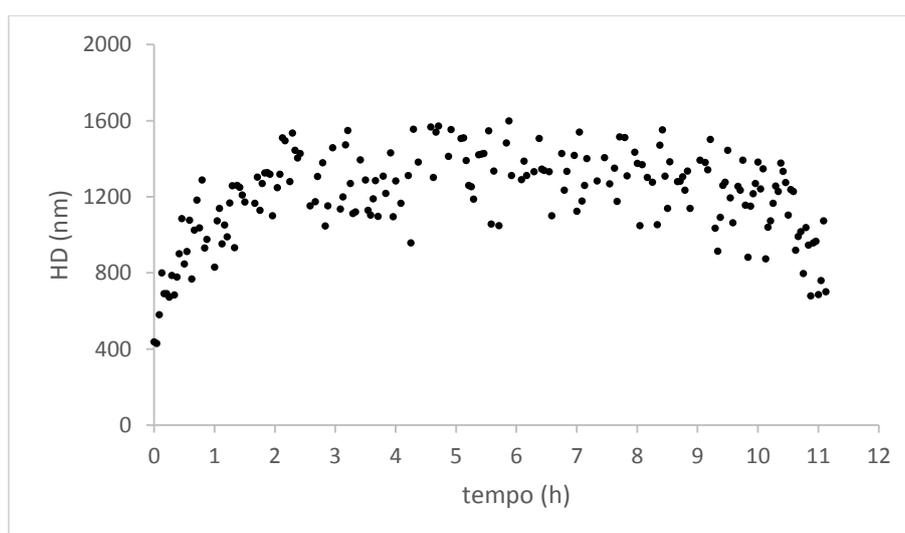


Figura 4-3: Variação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (50 mg/L) em função do tempo, em água desionizada a  $\text{pH} \sim 5,5$

No que diz respeito à espectrofotometria, na figura 4-4 apresenta-se o espectro UV/Vis da concentração de  $\text{TiO}_2$  testada (50 mg/L), verificando-se que o pico de absorvância máxima situa-se nos 337 nm, que está de acordo com a bibliografia, uma vez que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  absorvem luz abaixo dos 400 nm, proporcionalmente à concentração testada [60]. A determinação do pico de absorvância das nanopartículas é importante para posteriormente, nos ensaios de coagulação/floculação, determinar a remoção destas através da absorvância das várias amostras.

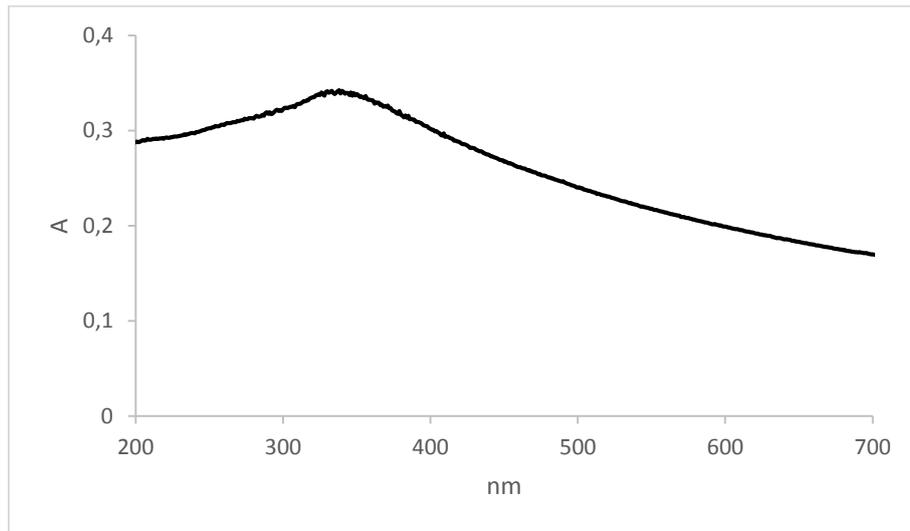


Figura 4-4: Espectro UV/Vis da suspensão de 50 mg/L de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em água desionizada

#### 4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÁGUAS SINTÉTICAS E NATURAL

As águas A1 e A3 são águas hidrofílicas, cujos parâmetros absorvância  $UV_{254nm}$ , pH, condutividade e turvação apresentam valores semelhantes. As diferenças entre as duas águas consistem na concentração de DOC, uma vez que a água A1 apresenta um valor inferior à água A3, e no valor do SUVA, para o qual água A1 apresenta um valor ligeiramente superior à água A3 (quadro 4-1). No quadro 4-2 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização das nanopartículas de  $TiO_2$ , com uma concentração de 50 mg/L, nas águas A1 e A3, para os parâmetros zeta potencial (ZP), diâmetro hidrodinâmico (HD) e turvação.

Quadro 4-2: Resultados de zeta potencial, diâmetro hidrodinâmico e turvação das suspensões de nanopartículas de  $TiO_2$  (50 mg/L) nas águas sintéticas hidrofílicas A1 e A3

	pH	Zeta potencial (mV)		Diâmetro hidrodinâmico (nm)		Turvação (NTU)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
<b>A1</b>	4,7	-19,2	1,765	400,8	110,831	375,6	39,937
<b>A3</b>	4,2	-19,2	1,234	416,6	110,485	391,0	21,794

Analisando os resultados, é possível verificar que as nanopartículas têm características semelhantes nas duas águas, estando carregadas negativamente a um pH 4,2 – 4,7, com um ZP de aproximadamente -19,2 mV. Na caracterização das nanopartículas em água desionizada (na secção 4.2.1) determinou-se o ponto isoelétrico aproximadamente no pH 5,5 e verificou-se que estavam carregadas positivamente abaixo deste valor (figura 4-1). Assim sendo, seria de esperar que nas águas A1 e A3 o valor do ZP das nanopartículas fosse positivo. No entanto, já foi verificado por vários autores que as nanopartículas de  $TiO_2$  têm uma forte afinidade com os ácidos húmicos [20][21][22], especialmente a valores de pH baixos [61], já que as nanopartículas de  $TiO_2$  encontram-se carregadas positivamente e a NOM apresenta carga negativa [17]. Estudos anteriores constataram também que alguns componentes orgânicos, tais como os ácidos carboxílicos adsorvem à superfície das nanopartículas de  $TiO_2$  [62], alterando a carga destas de positiva para negativa, o que irá afetar o seu comportamento no meio aquático [23][63][64]. Uma vez que a carga das nanopartículas é aproximadamente igual nas duas águas, o tamanho dos

agregados de nanopartículas formados também é semelhante, apresentando valores de  $400,8 \pm 110,8$  nm e  $416,6 \pm 110,5$  nm para a água A1 e A3, respectivamente (quadro 4-2).

Ainda no quadro 4-2 apresentam-se os resultados obtidos para a medição da turvação das amostras de águas analisadas com a concentração de 50 mg/L de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Comparando estes valores com os valores apresentados no quadro 4-1, verifica-se que a turvação aqui obtida deve-se à adição das nanopartículas às águas. Assim, a turvação é um bom parâmetro para a monitorização das nanopartículas, como já foi referido por outros autores [52].

A sedimentação promove a remoção das nanopartículas da coluna de água e reduz a mobilidade destas. Na figura 4-5 estão apresentadas as curvas de sedimentação das águas A1 e A3, para concentrações de 50 mg/L de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , ao longo de 24 horas e as respetivas taxas de sedimentação obtidas. Os resultados do ensaio de sedimentação são apresentados no anexo C (quadro 4).

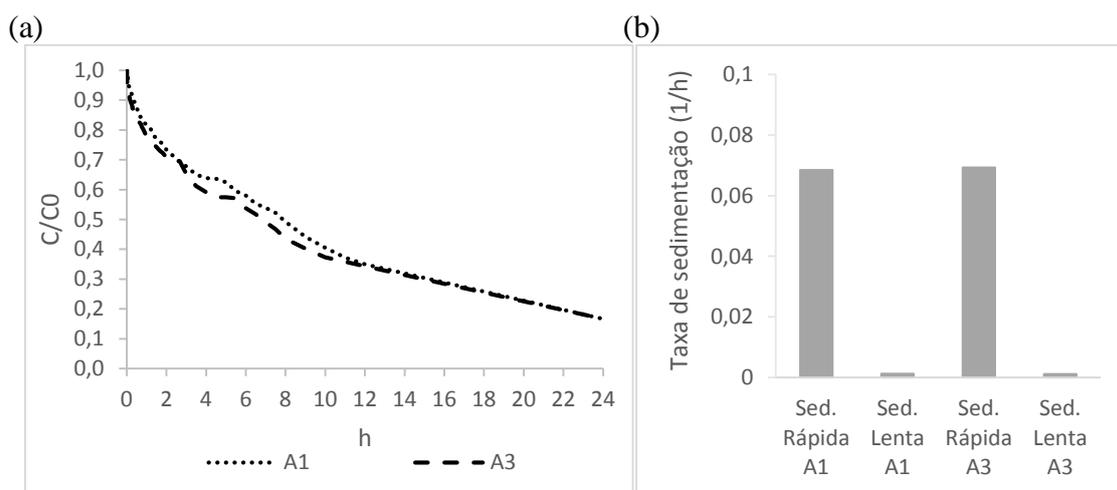


Figura 4-5: Curvas de sedimentação (a) e taxas de sedimentação (b) das suspensões de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (50 mg/L) nas águas A1 e A3

À semelhança da caracterização das nanopartículas em água desionizada, foram calculadas uma taxa de sedimentação rápida, nas primeiras duas horas, e uma de sedimentação lenta, nas restantes 22 horas, para cada uma das águas. Assim, para a água A1 a taxa de sedimentação rápida foi de  $0,0685 \text{ h}^{-1}$  e a taxa de sedimentação lenta de  $0,0013 \text{ h}^{-1}$  e para a água A3 taxas de  $0,0693 \text{ h}^{-1}$  e  $0,0012 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente (figura 4-5 b). Mais uma vez, devido ao facto de o tamanho dos agregados ser semelhante, o comportamento das nanopartículas nas duas águas foi aproximadamente igual e, uma vez

que os agregados formados apresentam um tamanho considerável, foi possível obter uma redução da turvação de 360 NTU para 60,1 NTU na água A1 e de 338 NTU para 56,3 NTU, na água A3. As taxas de sedimentação das duas águas hidrofílicas são inferiores à da água desionizada devido ao tamanho dos agregados ser superior no caso desta última.

Na figura 4-6 estão apresentados os resultados do diâmetro hidrodinâmico dos agregados formados ao longo de aproximadamente 12 horas, nas águas A1 e A3, de modo a determinar a agregação das nanopartículas nestas águas. Os resultados dos ensaios de agregação são apresentados no anexo C (quadro 5).

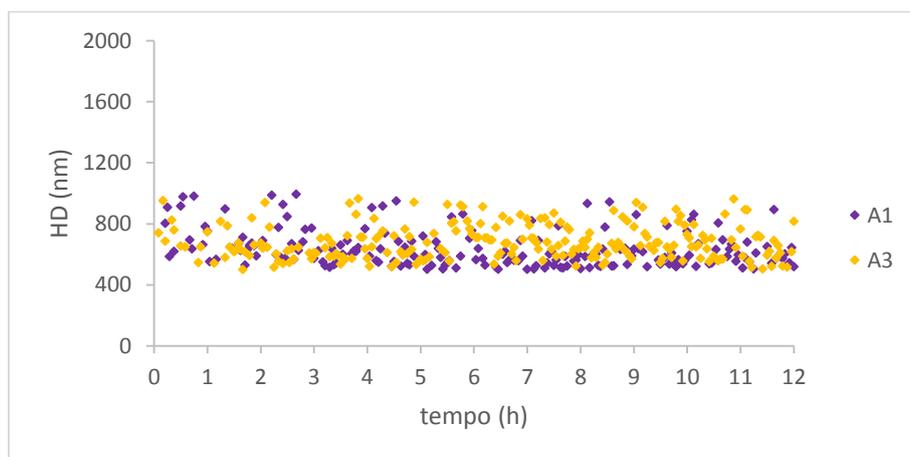


Figura 4-6: Diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (50 mg/L) em função do tempo, nas águas A1 e A3

Observando a figura 4-6, verifica-se que não houve alterações no tamanho dos agregados formados ao longo das 12 horas do ensaio, estando sempre compreendidos entre 500 nm e 900 nm, possivelmente devido ao facto de as nanopartículas estarem estáveis nas duas águas hidrofílicas.

Com base na caracterização até aqui apresentada, pode-se verificar que a diferença na concentração de DOC, que é superior na água A3 em relação à A1 (quadro 4-1), das duas águas hidrofílicas não influencia a carga e a agregação das nanopartículas, e consequentemente a sedimentação destas.

As águas A2 e A4 são águas hidrofóbicas, cujos parâmetros SUVA, pH e condutividade são semelhantes, sendo que as diferenças entre as duas águas verificam-se na concentração de DOC, que é superior na água A4 em relação à água A2, e na absorvância  $\text{UV}_{254\text{nm}}$ , sendo esta superior na água A4, mas da mesma grandeza que na água A2 (quadro

4-1). No quadro 4-3 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, com uma concentração de 50 mg/L, nas águas A2 e A4, para os parâmetros zeta potencial (ZP), diâmetro hidrodinâmico (HD) e turvação.

*Quadro 4-3: Resultados de zeta potencial, diâmetro hidrodinâmico e turvação das suspensões de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (50 mg/L) nas águas sintéticas hidrofóbicas A2 e A4*

	pH	Zeta potencial (mV)		Diâmetro hidrodinâmico (nm)		Turvação (NTU)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
<b>A2</b>	6,2	-23,5	0,195	218,1	17,988	417,0	17,901
<b>A4</b>	6,6	-23,1	0,333	231,3	40,759	401,9	39,745

Analisando os resultados, é possível verificar que as nanopartículas têm um comportamento semelhante nas duas águas, estando carregadas negativamente a um pH de 6,2 para a A2 e 6,6 para a A4 e apresentando um zeta potencial de aproximadamente -23 mV nas duas águas, o que está de acordo com a caracterização das nanopartículas na água desionizada (figura 4-1). Quanto ao tamanho dos agregados, este é semelhante nas duas águas, apresentando valores de  $218,1 \pm 17,99$  nm e  $231,3 \pm 40,76$  nm para as águas A2 e A4, respectivamente (quadro 4-3).

Em comparação com as águas hidrofílicas (A1 e A3), as nanopartículas nas águas hidrofóbicas (A2 e A4) apresentam uma carga mais negativa, o que as torna mais estáveis, aumentando as forças repulsivas entre elas, levando assim à diminuição da agregação. Tal verifica-se na diferença dos tamanhos dos agregados formados nos dois tipos de água, uma vez que nas águas hidrofílicas o valor ronda os 400 nm e nas hidrofóbicas situa-se à volta dos 200 nm.

No que diz respeito à sedimentação, à semelhança das outras águas estudadas, também para as águas hidrofóbicas foram calculadas a taxa de sedimentação rápida, nas primeiras 2 horas, e de sedimentação lenta, nas restantes 22 horas. Assim, para a A2, as taxas de sedimentação rápida e lenta foram de  $0,0361 \text{ h}^{-1}$  e  $0,0004 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente e para a A4 foram  $0,0347 \text{ h}^{-1}$  e  $0,0004 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente (figura 4-7). Verificou-se uma redução da turvação de 440 NTU para 273 NTU na A2 e de 427 NTU para 288 NTU na A4. Os resultados do ensaio de sedimentação são apresentados no anexo C (quadro 5).

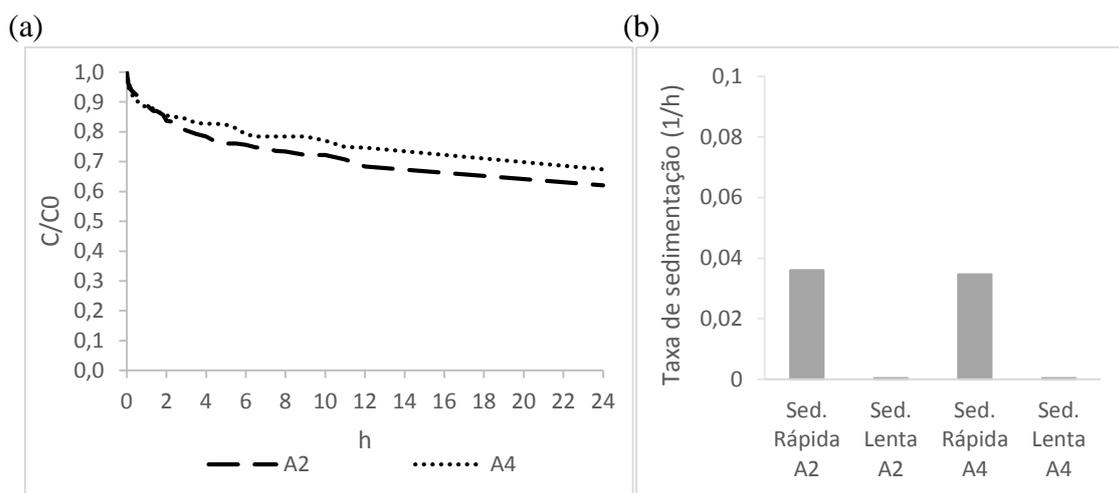


Figura 4-7: Curvas de sedimentação (a) e taxas de sedimentação (b) das suspensões de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (50 mg/L) nas águas A2 e A4

O facto de o tamanho dos agregados de nanopartículas formados nas águas hidrofóbicas A2 e A4 (quadro 4-3) ser inferior aos agregados formados nas águas hidrofílicas A1 e A3 (quadro 4-2) justifica a sedimentação mais lenta que ocorreu nas águas hidrofóbicas e, consequentemente, as taxas de sedimentação inferiores obtidas. As taxas de sedimentação das duas águas hidrofóbicas são inferiores à da água desionizada devido ao tamanho dos agregados ser superior no caso da água desionizada.

Na figura 4-8 estão apresentados os resultados do diâmetro hidrodinâmico dos agregados formados ao longo de aproximadamente 12 horas (anexo C, quadro 6), nas águas A2 e A4, de modo a determinar a agregação das nanopartículas nestas águas.

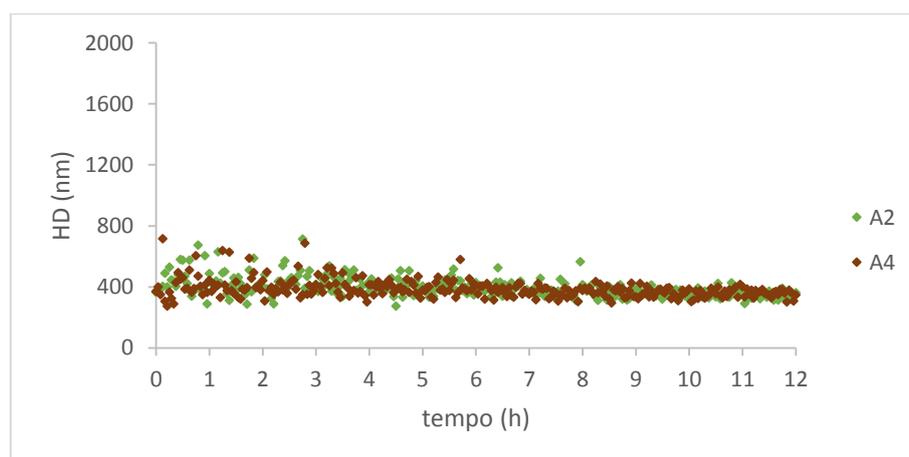


Figura 4-8: Diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (50 mg/L) em função do tempo, nas águas A2 e A4

Observando a figura 4-8, verifica-se que o comportamento das nanopartículas é semelhante nas duas águas, tendo ocorrido uma diminuição da dispersão dos valores do diâmetro hidrodinâmico ao longo das 12 horas de ensaio. Tal deve-se ao facto de a NOM presente na água potenciar a carga negativa das nanopartículas e promover a estabilização destas em vez da agregação [52][65].

Considerando os resultados referentes às águas hidrofóbicas até aqui apresentados, pode-se verificar que a diferença na concentração de DOC e na absorvância  $UV_{254nm}$  (quadro 4-1) das duas águas não influencia a carga e a agregação das nanopartículas, e consequentemente a sedimentação destas, uma vez que o seu comportamento é semelhante nas duas águas.

Na análise do comportamento das nanopartículas em cada tipo de água estudado, hidrofílico e hidrofóbico, foi possível verificar que, para águas com absorvância  $UV_{254nm}$ , SUVA, pH, turvação e condutividade semelhantes mas diferente concentração de DOC, este último parâmetro não influencia o estado de agregação e sedimentação das nanopartículas.

Ao comparar águas com concentração de DOC semelhante mas diferente tipo de NOM, isto é, A1 com A2 e A3 com A4, as principais diferenças entre estas residem nos valores de SUVA e  $UV_{254nm}$ , devido ao diferente tipo de NOM, e no pH. No que diz respeito às características das nanopartículas nas águas, estas apresentaram carga mais negativa e diâmetro hidrodinâmico inferior nas águas A2 e A4 do que em A1 e A3, respetivamente. Por sua vez, a agregação e a sedimentação das nanopartículas foram superiores nas águas A1 e A3 relativamente às águas A2 e A4, devido ao maior tamanho dos agregados de nanopartículas. Apesar de a variação do pH do meio poder alterar a carga superficial das nanopartículas e consequentemente, o seu comportamento [66], neste caso o pH das águas não influenciou a carga das nanopartículas, dado que estas encontravam-se carregadas negativamente tanto abaixo como acima do ponto isoelétrico (pH ~5,5). Assim, as diferenças no estado de agregação das nanopartículas devem-se à natureza da NOM presente na água e verifica-se que as nanopartículas estão mais estáveis na presença de NOM hidrofóbica, nas águas A2 e A4, do que na presença de NOM hidrofílica, nas águas A1 e A3. Tal está relacionado com a capacidade que a NOM tem de poder revestir as nanopartículas e estabiliza-las através de interações estereoquímicas e electroestáticas

[63][66][67]. Com base na caracterização das nanopartículas até aqui apresentada e considerando a natureza da NOM presente nas águas sintéticas, verificou-se o seguinte:

- A pH reduzido (inferior ao ponto isoelétrico das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ), as nanopartículas apresentavam carga positiva, pelo que a adsorção da NOM hidrofílica carregada negativamente alterou a carga destas para negativa e promoveu a agregação e consequente sedimentação destas;
- A pH elevado (superior ao ponto isoelétrico das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ) as nanopartículas apresentavam carga negativa, pelo que a adsorção da NOM hidrofóbica carregada negativamente aumentou a carga negativa destas e contribuiu para a sua estabilização, diminuindo assim a capacidade de agregação e consequente sedimentação das nanopartículas.

Tendo em conta o valor SUVA (quadro 4-1), a água natural testada é uma água hidrofílica e apresenta uma concentração de DOC inferior às restantes águas estudadas, absorvância  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  semelhante às águas A1 e A3, turvação reduzida mas ligeiramente superior à A1 e A3 e pH superior a todas as águas sintéticas (quadro 4-1). No quadro 4-4 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , com uma concentração de 50 mg/L, na água natural (ANat), para os parâmetros zeta potencial (ZP), diâmetro hidrodinâmico (HD) e turvação.

*Quadro 4-4: Resultados para o zeta potencial, diâmetro hidrodinâmico e turvação das suspensões de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (50 mg/L) na água natural*

	pH	Zeta potencial (mV)		Diâmetro hidrodinâmico (nm)		Turvação (NTU)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
<b>ANat</b>	7,7	-20,6	0,906	367,0	101,656	295,7	16,149

Analisando os resultados, é possível verificar que as nanopartículas encontram-se carregadas negativamente, com um zeta potencial de  $-20,6 \pm 0,906$  mV, a pH 7,7. O diâmetro hidrodinâmico dos agregados de nanopartículas apresentam um valor de  $367,0 \pm 101,66$  nm. Comparando o valor destes dois parâmetros na água natural com os valores das águas hidrofílicas (quadro 4-2) e hidrofóbicas (quadro 4-3), verifica-se que tanto o ZP como o HD da ANat apresentam valores intermédios. Assim, é possível observar a relação entre a carga das nanopartículas e o estado de agregação destas, isto é, quanto

maior for a carga, negativa ou positiva, mais estáveis estarão as nanopartículas (figura 4-9), devido ao aumento das forças repulsivas, que leva à diminuição da agregação entre estas.

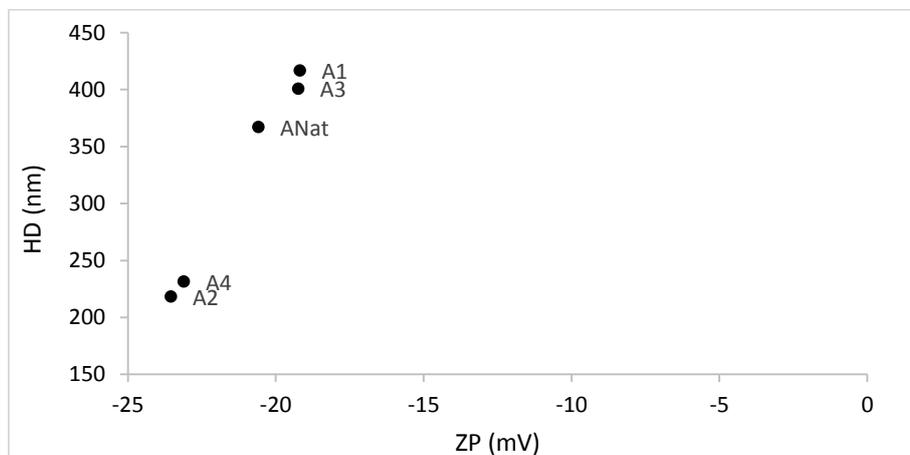


Figura 4-9: Relação entre o zeta potencial (ZP) e diâmetro hidrodinâmico (HD) para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (50 mg/L)

Na figura 4-10 apresentam-se a curva de sedimentação da água natural, para a concentração de 50 mg/L de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , ao longo de 24 horas e as respectivas taxas de sedimentação (rápida e lenta) obtidas. À semelhança das outras águas estudadas, a taxa de sedimentação rápida foi calculada com base nos valores registados nas primeiras 2 horas, tendo-se obtido o valor de  $0,0934 \text{ h}^{-1}$  e para a taxa de sedimentação lenta, nas restantes 22 horas, obteve-se o valor  $0,0008 \text{ h}^{-1}$ . A redução da turvação ocorreu de 291 NTU para 77,1 NTU. Os resultados do ensaio de sedimentação são apresentados no anexo C (quadro 4).

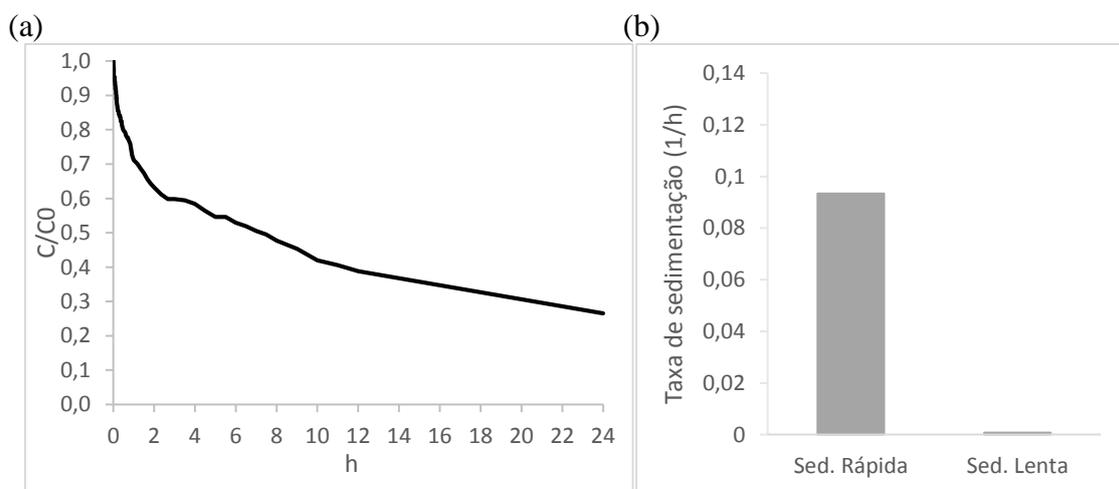


Figura 4-10: Curvas de sedimentação (a) e taxas de sedimentação (b) das suspensões de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (50 mg/L) na água natural

As taxas de sedimentação das nanopartículas registadas para a água natural, tanto a de sedimentação rápida como a de sedimentação lenta, foram superiores às das águas sintéticas estudadas, o que está relacionado com o diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas (figura 4-11). Como se pode observar na figura 4-11, o diâmetro hidrodinâmico dos agregados formados variou entre aproximadamente 600 e 1300 nm, verificando-se uma ligeira tendência de diminuição ao longo das 12 horas do ensaio, possivelmente devido à sedimentação dos agregados maiores. Os resultados do ensaio de sedimentação são apresentados no anexo C (quadro 5).

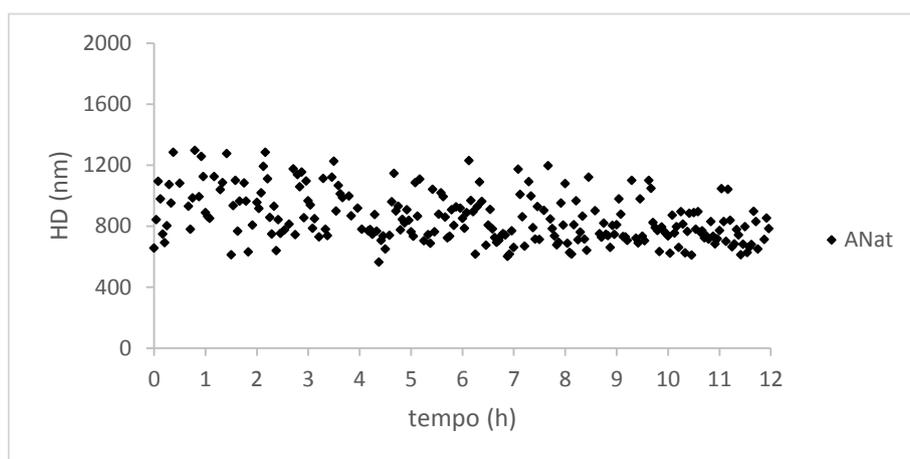


Figura 4-11: Diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (50 mg/L) em função do tempo, na água natural

Os resultados da agregação das nanopartículas nas diversas águas testadas indicam que a matéria orgânica natural composta por uma elevada fração húmica presente nas águas A2 e A4 pode ter originado a estabilização das nanopartículas e promovido a diminuição da agregação destas em comparação com a agregação verificada nas águas A1, A3 e ANat, onde os agregados formados foram superiores e podem ter sido promovidos pela presença da matéria orgânica natural hidrofílica na água.

#### 4.2.3 REMOÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>

As retas relativas à linearidade entre a concentração de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e a absorvância UV ao comprimento de onda de 337 nm, apresentadas na figura 4-12 e no quadro 4-5, serão utilizadas para estimar a concentração de TiO<sub>2</sub> e a respetiva remoção através de C/F/S nas águas em estudo. Os resultados que deram origem às retas são apresentados no anexo D, quadro 6.

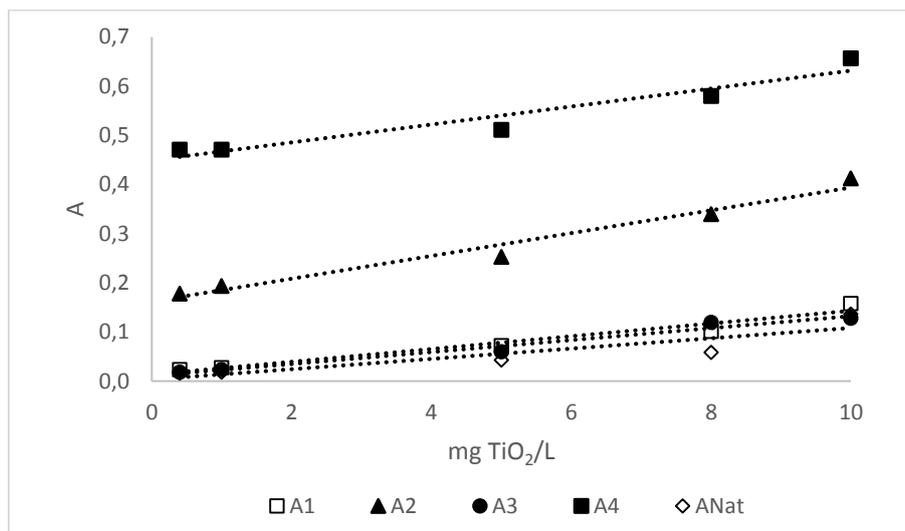


Figura 4-12: Retas de calibração para a absorvância UV<sub>337nm</sub> das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

No quadro 4-5 é também apresentado o limite de quantificação (LDQ) para cada tipo de água, obtido conforme explicado em 3.2.3.

Quadro 4-5: Equações das retas de calibração UV<sub>337nm</sub> para as águas sintéticas e natural

ÁGUA	EQUAÇÃO DA RETA DE CALIBRAÇÃO	r <sup>2</sup>	LDQ (absorvância)
<b>A1</b>	$y = 0,013x + 0,013$	0,9581	0,013
<b>A2</b>	$y = 0,0232x + 0,1617$	0,9707	0,1617
<b>A3</b>	$y = 0,0122x + 0,0103$	0,9732	0,0103
<b>A4</b>	$y = 0,0182x + 0,4489$	0,9256	0,4489
<b>ANat</b>	$y = 0,0104x + 0,0035$	0,8024	0,0035

## 4.3 ENSAIOS DE C/F/S

### 4.3.1 ÁGUAS HIDROFÍLICAS

Na figura 4-13 apresentam-se as concentrações de  $\text{TiO}_2$  na água tratada e as respectivas percentagens de remoção após a coagulação/floculação/sedimentação para as águas sintéticas hidrofílicas estudadas, a partir de uma concentração inicial de 10 mg/L de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Os resultados que deram origem à figura são apresentados no anexo D, quadro 7.

Observando a figura 4-13, verifica-se que houve remoção das nanopartículas das águas A1 e A3, embora não muito elevada. Na água A1 atingiu-se uma remoção máxima de 60% para a dose de coagulante de 0,5 mg/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tendo-se verificado uma concentração residual de  $\text{TiO}_2$  de aproximadamente 4 mg/L. Para as restantes doses de coagulante aplicadas a remoção foi sempre inferior, tendo-se obtido uma remoção de 27,7% no ensaio que foi efetuado sem adicionar coagulante. Na água A3, a remoção mais elevada foi atingida com a adição de 1,5 mg/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tendo-se atingido 46,7% de remoção (concentração residual de 5,33 mg/L de  $\text{TiO}_2$ ), seguindo-se uma remoção de 41,8% no ensaio sem coagulante, isto é, remoção obtida através da sedimentação natural das nanopartículas.

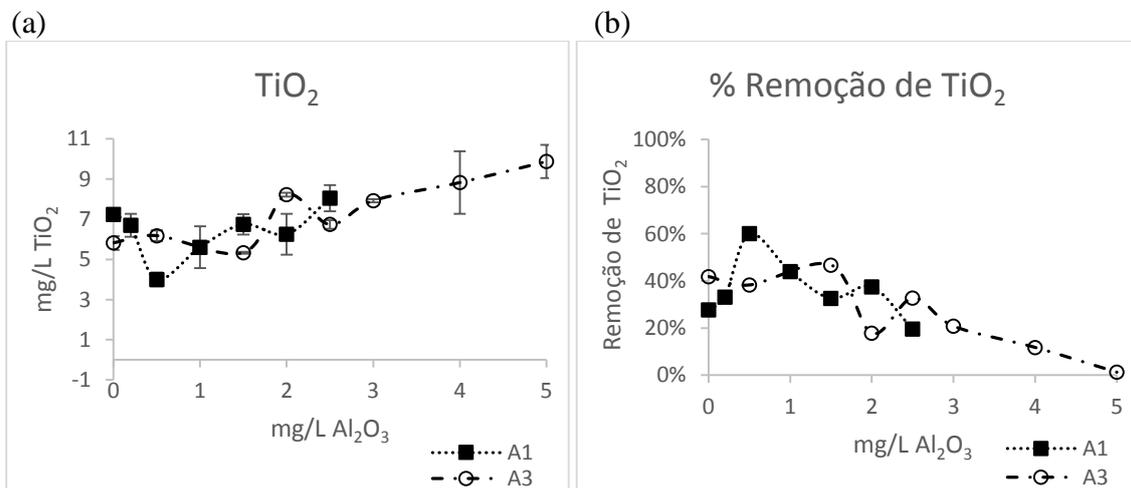


Figura 4-13: Concentração de  $\text{TiO}_2$  (a) e respetiva percentagem de remoção (b) estimadas para as águas hidrofílicas A1 e A3, após C/F/S. Barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados

No caso da água A1, verifica-se que, com a adição do coagulante, ocorre um aumento na remoção das nanopartículas para as primeiras duas doses de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionadas, após as quais a remoção decresce, apresentando algumas oscilações. Esta diminuição na remoção

pode dever-se à adição de uma concentração excessiva de coagulante, que fornece demasiadas cargas positivas e diminui assim a eficiência da C/F/S. Na água A3, para a primeira dose de coagulante adicionada, 0,5 mg/L, verifica-se um ligeiro decréscimo na remoção das nanopartículas, que é inexplicável uma vez que seria de esperar que:

- A remoção se mantivesse igual, por não haver adição suficiente de cargas positivas que neutralizassem a carga negativa das nanopartículas;
- A remoção aumentasse, por ocorrer neutralização de cargas das nanopartículas.

Nos ensaios com estas águas não foi possível observar a formação de flocos. No entanto, foi verificada a sedimentação natural de uma parte da concentração de nanopartículas adicionada (figura 4-14), o que confirma a caracterização das nanopartículas apresentada em 4.2.2, onde se verificou que, na presença de NOM hidrofílica, as nanopartículas apresentavam uma elevada taxa de agregação e sedimentação. Considerando ainda a proximidade entre os resultados da remoção obtida nos ensaios sem e com adição de coagulante, pode-se concluir que a sedimentação natural das nanopartículas deverá ter sido a principal responsável pela remoção destas.

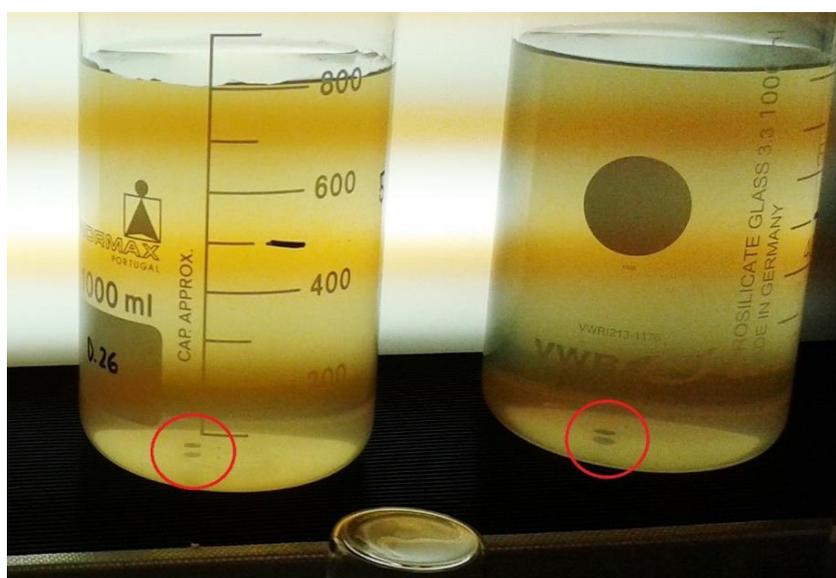


Figura 4-14: Observação da sedimentação das nanopartículas de  $TiO_2$  nos ensaios de C/F/S

Caso tenha ocorrido coagulação para algumas doses de coagulante adicionadas, dado o pH reduzido das águas A1 e A3, o mecanismo predominante terá sido a neutralização de cargas. Este mecanismo ocorre principalmente a pH entre 4 e 5,5 [66] e exige uma dose

inferior de coagulante, quando comparado com o mecanismo *sweep flocc*, que ocorre perto do pH neutro ( $\sim 7$ ) e que é menos sensível às alterações na qualidade da água [10].

Na figura 4-15 são apresentados os resultados da remoção de NOM e turvação nas águas hidrofílicas. Os resultados que deram origem à figura são apresentados no anexo E, quadros 8 e 10.

Observando a figura 4-15 (a), verifica-se que a remoção de DOC, tanto na água A1 como na água A3, manteve-se abaixo dos 15% para todas as doses de coagulante testadas nos ensaios, o que vem de encontro aos valores referidos para as águas hidrofílicas por *Edzwald and Tobiasson* [58], uma vez que a matéria orgânica natural presente nestas águas apresenta uma fração húmica muito reduzida e o coagulante é pouco eficiente na remoção desta.

No que diz respeito à remoção da matéria orgânica através das medições de  $UV_{254nm}$ , os valores máximos atingidos rondam os 80% e 60% para as águas A1 e A3, respetivamente, como se pode observar na figura 4-15 (b), o que indica que foi removida a fração de NOM que apresentava maior aromaticidade.

Quanto à turvação das amostras, figura 4-15 (c), as percentagens de remoção foram bastante reduzidas, na ordem dos 20% para a água A1 e 30% para a água A3. Foi referido na caracterização das nanopartículas (em 4.2.2) que a turvação é um bom parâmetro para monitorização destas. Aqui verifica-se o mesmo, a reduzida remoção de nanopartículas refletiu-se numa também reduzida remoção da turvação.

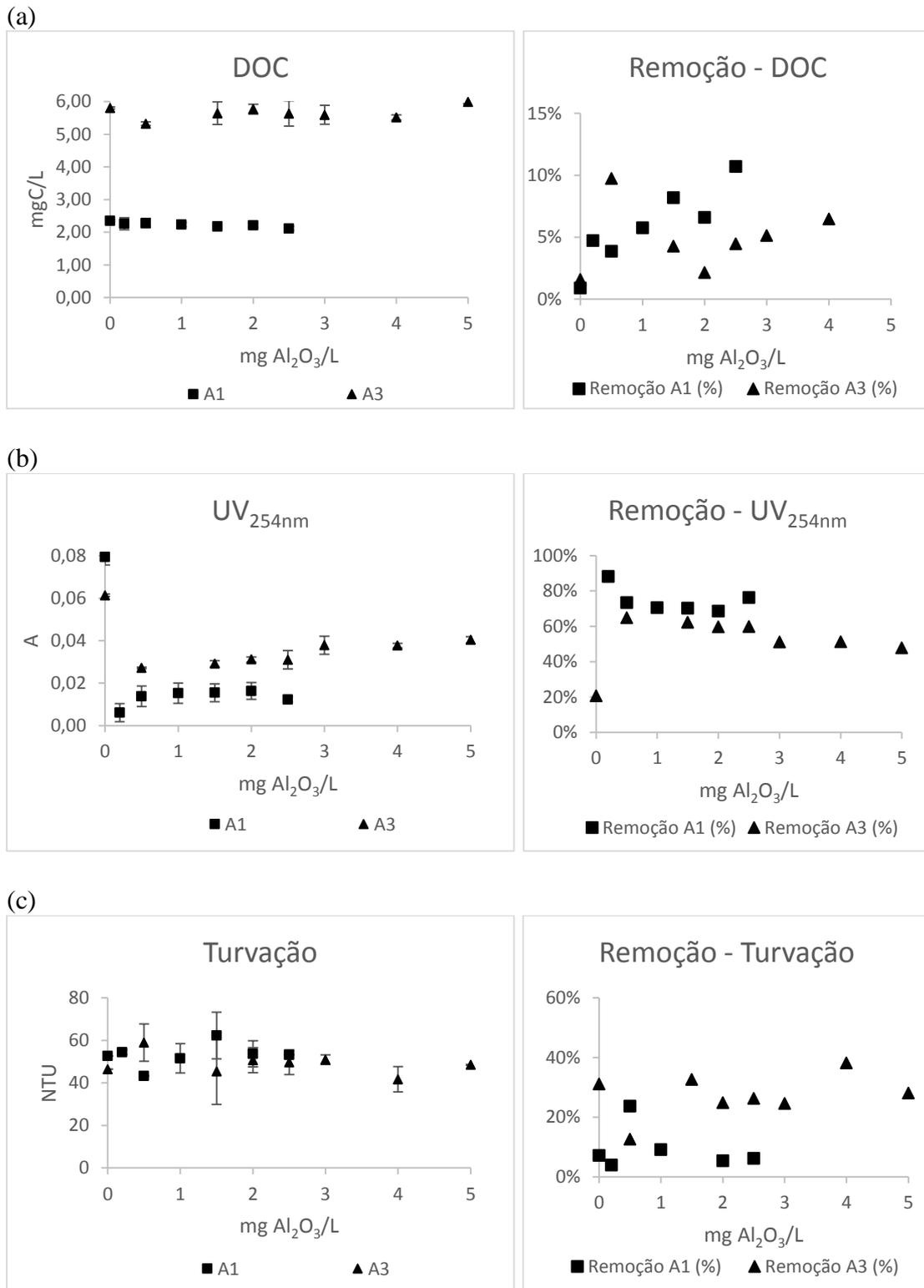


Figura 4-15: Resultados de C/F/S para (a) concentração residual e remoção de DOC, (b) absorvância residual UV<sub>254nm</sub> e respectiva remoção e (c) turvação residual e respectiva remoção, nas águas hidrofílicas A1 e A3 tratadas. As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados

Em relação ao pH e à condutividade das amostras após os ensaios também se registaram algumas alterações (figura 4-16). Nas águas A1 e A3 verificou-se um ligeiro aumento do pH, provavelmente devido à adição do coagulante, que tem um pH superior ao das águas. A condutividade apresentou, para estas águas, uma ligeira tendência de aumento com o aumento da dose de coagulante aplicada. Este aumento também foi registado por outros autores [56] e poderá estar relacionado com a presença de iões de alumínio na água tratada.

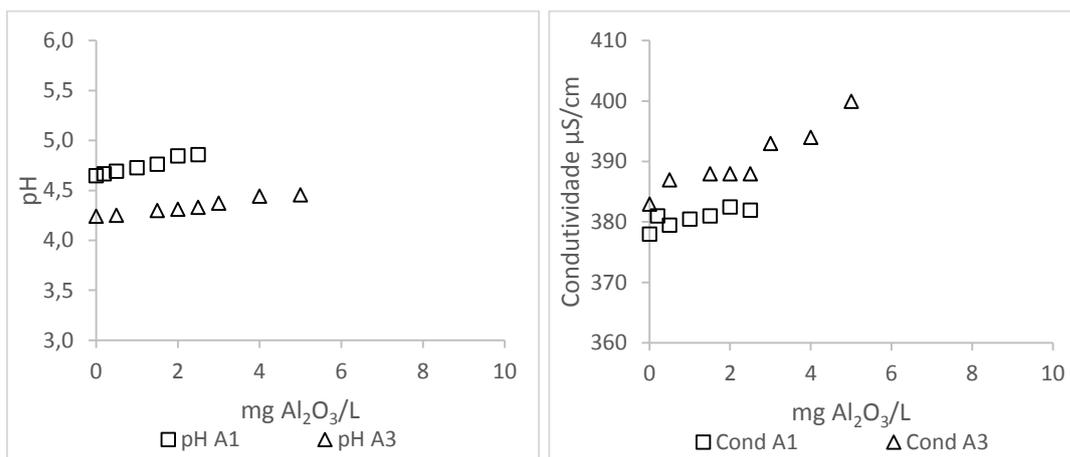


Figura 4-16: Variação de (a) pH e da (b) condutividade nos ensaios de C/F/S, em função da dose de coagulante, para as águas A1 e A3 tratadas

Considerando a fraca remoção de NOM e a semelhança dos resultados da remoção de nanopartículas entre os ensaios sem e com coagulante, nas águas hidrofílicas, a coagulação/floculação não terá contribuído significativamente para a remoção de TiO<sub>2</sub>, mas sim a sedimentação natural destas, uma vez que na sua caracterização (em 4.2.2) foi verificado que na presença de NOM hidrofílica, as nanopartículas apresentaram uma elevada capacidade de agregação e, conseqüentemente, de sedimentação.

### 4.3.2 ÁGUAS HIDROFÓBICAS

Na figura 4-17 apresentam-se as concentrações de  $\text{TiO}_2$  na água tratada e as respectivas percentagens de remoção após a coagulação/floculação/sedimentação para as águas sintéticas hidrofóbicas estudadas, a partir de uma concentração inicial de 10 mg/L de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Os resultados que deram origem à figura são apresentados no anexo D, quadro 7.

A remoção obtida para estas águas foi superior à remoção obtida nas águas hidrofílicas, sendo que para várias doses de coagulante testadas, em ambas as águas, a concentração residual na água tratada situou-se abaixo do limite de quantificação, o que corresponde à uma remoção superior a 99,9% de nanopartículas.

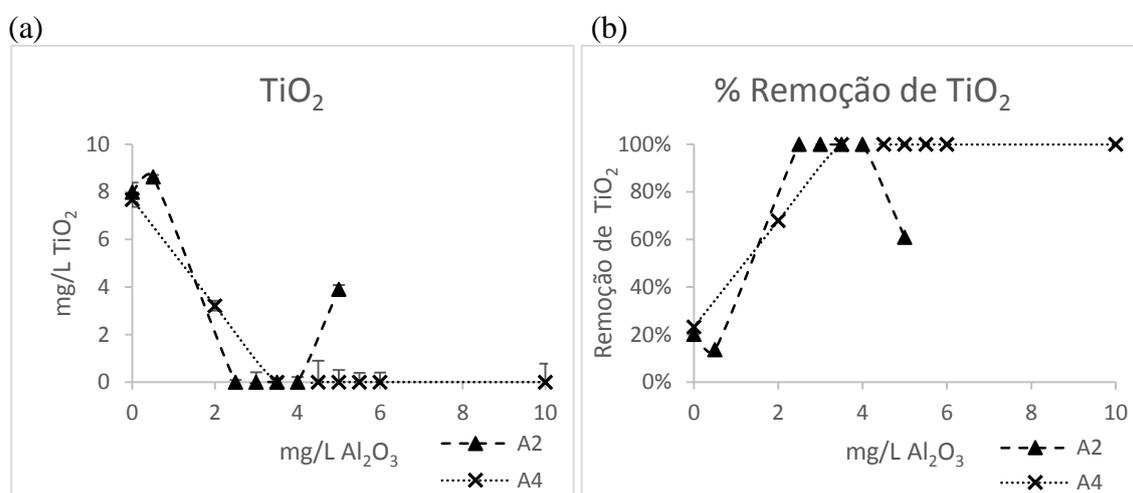


Figura 4-17: Concentração de  $\text{TiO}_2$  (a) e respetiva percentagem de remoção (b) estimadas para as águas hidrofílicas A2 e A4, após C/F/S. Barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados

As doses ótimas de coagulante foram de 2,5 mg/L e 3,5 mg/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para a água A2 e A4, respetivamente, por serem as doses mais baixas que atingiram a remoção superior a 99,9% (figura 4-17). Dado que a dose ótima de coagulante é superior na água A4 relativamente à A2, verifica-se que, ainda que se trate de NOM da mesma natureza, a sua concentração influencia a remoção das nanopartículas (concentração de DOC da água A4 é superior à da água A2 (quadro 4-1)). É possível observar também que, no caso da água A2, para uma dose demasiado elevada de coagulante (5 mg/L), a remoção diminui, o que se deve ao facto de haver excesso de cargas positivas, fornecidas pela adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nos ensaios de C/F/S das águas hidrofóbicas sem adição de coagulante, a remoção foi inferior à remoção obtida nos mesmos ensaios com as águas hidrofílicas, tendo-se

atingido apenas 13,7% e 23,2% de remoção nas águas A2 e A4, respetivamente (figura 4-17). Estes valores coincidem com a caracterização das nanopartículas apresentada na secção 4.2.2, onde se verificou que, na presença da NOM hidrofóbica, o tamanho dos agregados formados é inferior e conseqüentemente, também a sedimentação natural é mais reduzida em relação às águas A1 e A3. Como tal, a elevada remoção das nanopartículas nas águas A2 e A4 deve-se principalmente à adição do coagulante.

Quanto ao mecanismo de coagulação predominante nos ensaios com as águas hidrofóbicas A2 e A4, este poderá ter sido tanto a neutralização de cargas como o *sweep coagulation*, uma vez que o pH das águas (6,31 – 6,79) é superior e encontra-se no intervalo em que este último atua (pH 6 – 8) mas a dose ótima de coagulante foi inferior à dose mínima necessária para que ocorra o processo ótimo de *sweep coagulation*, estabelecida na secção 2.1.1 como aproximadamente 4,12 mg/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No que diz respeito à remoção de NOM e turvação, na figura 4-18 são apresentados os resultados dos ensaios de C/F/S para a remoção de DOC, UV<sub>254nm</sub> e turvação, nas águas hidrofóbicas A2 e A4. É possível verificar que nestas águas as remoções obtidas atingiram percentagens muito mais elevadas do que nas águas hidrofílicas (A1 e A3). Assim, a remoção do DOC (figura 4-18 (a)) atingiu valores de aproximadamente 90% para as duas águas, o que está de acordo com as diretrizes de *Edzwald and Tobiason* [58]. A remoção de NOM através das medições de UV<sub>254nm</sub>, figura 4-18 (b), também obteve valores elevados, superiores a 90% tanto para a água A2 como para a água A4. Por fim, também a turvação das duas águas, figura 4-18 (c), foi reduzida em mais de 90% com várias concentrações de coagulante utilizadas.

No entanto, observando a figura 4-18, é possível verificar que as remoções máximas de NOM e turvação não foram atingidas com a dose ótima de coagulante na remoção de TiO<sub>2</sub>, mas sim com concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superiores. Se se considerassem as doses ótimas de coagulante para a remoção de NOM e turvação, estas seriam de 3 mg/L e 5 mg/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a água A2 e A4, respetivamente.

Estes resultados comprovam a maior eficiência do coagulante utilizado no tratamento de águas hidrofóbicas referida por vários autores [46][58], devido à maior fração húmica que constitui a NOM removida. Ao contrário do que se verificou nos ensaios com as águas hidrofílicas, para as águas A2 e A4 foi possível observar a formação de flocos durante o

tratamento, que variaram no tamanho e na velocidade de sedimentação consoante a dose de coagulante aplicada.

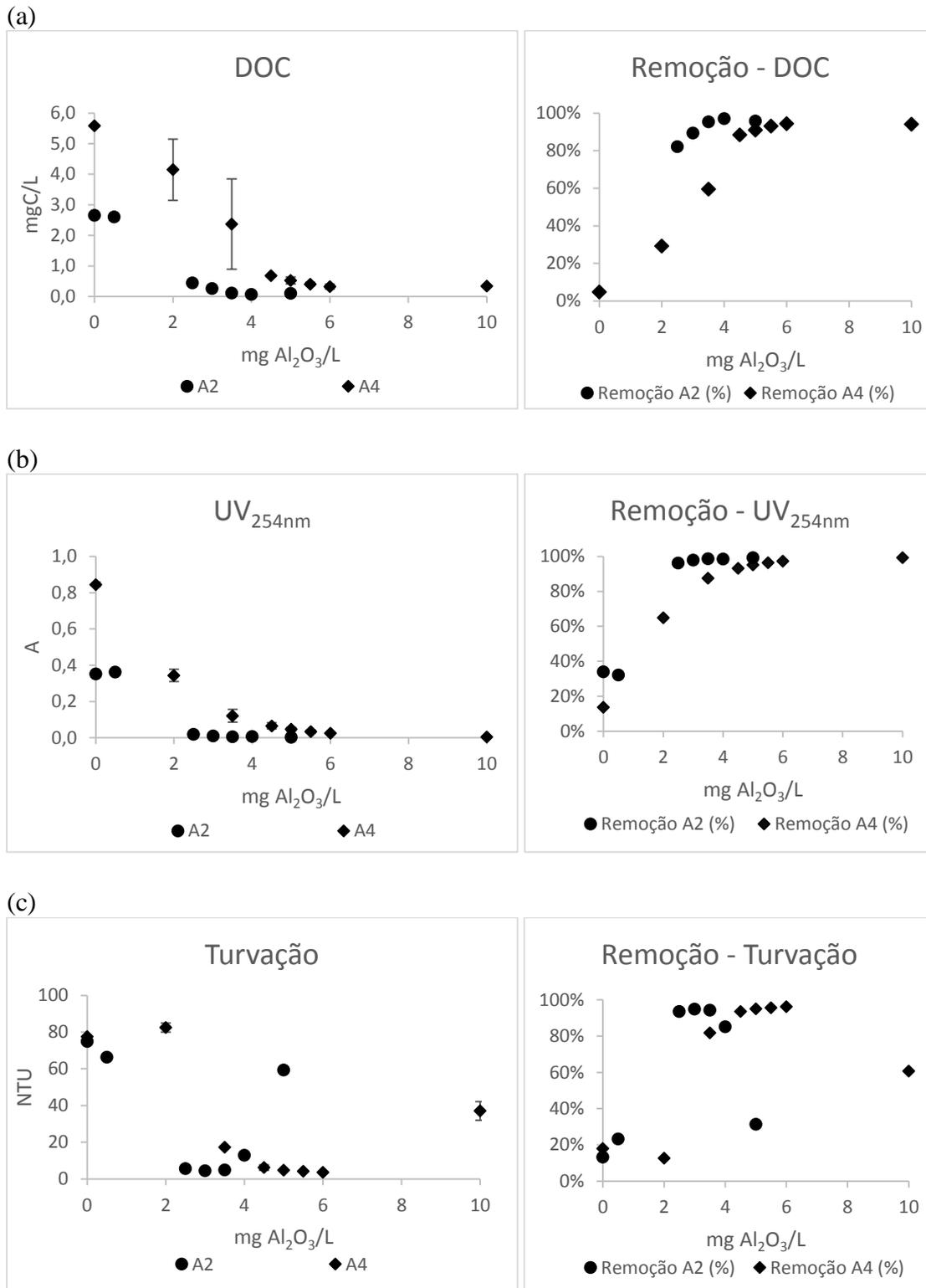


Figura 4-18: Resultados de C/F/S para (a) concentração residual e remoção de DOC, (b) absorvância residual UV<sub>254nm</sub> e respetiva remoção e (c) turvação residual e respetiva remoção, nas águas hidrofóbicas A2 e A4 tratadas.

As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados

Em relação ao pH e à condutividade da água tratada também se registaram algumas alterações (figura 4-19). Nas águas hidrofóbicas A2 e A4, o pH diminuiu com o aumento da dose de coagulante aplicada. A diminuição do pH é explicada por *Jiang and Graham* [10] devido às reações de hidrólise que ocorrem entre o coagulante e a água, que produzem substâncias do tipo hidróxido por combinação de cargas multivalentes com iões OH<sup>-</sup>. Segundo os mesmos autores [10], a utilização de coagulantes não pré-polymerizados provoca uma diminuição mais elevada no pH da água, portanto a pré-polymerização é uma vantagem de coagulantes como o WAC-AB, uma vez contribui para o atraso da hidrólise [55] e evita que o pH da água diminua demasiado e que esta se torne corrosiva.

A condutividade apresentou, à semelhança das águas hidrofílicas, uma ligeira tendência de aumento com o aumento da dose de coagulante aplicada, que poderá estar relacionado com a presença de iões de alumínio na água.

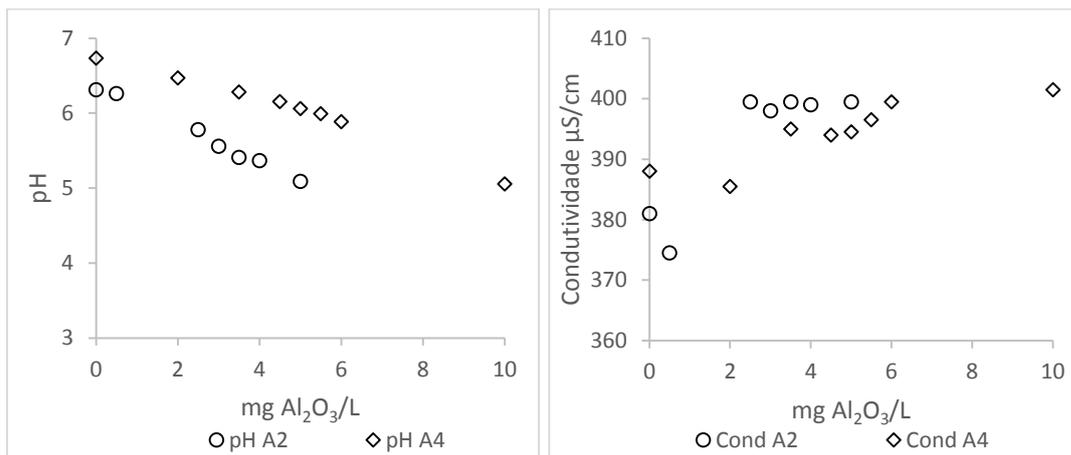


Figura 4-19: Variação de (a) pH e da (b) condutividade nos ensaios de C/F/S, em função da dose de coagulante, para as águas A2 e A4 tratadas

Considerando que foi observada a formação de flocos durante os ensaios de C/F/S e que os resultados da remoção de NOM e de nanopartículas nas águas hidrofóbicas foram elevados, a coagulação/floculação terá sido a principal responsável pela remoção de TiO<sub>2</sub>. Tendo em conta o pH elevado e a dose ótima de coagulante bastante reduzida nestas águas, o mecanismo de coagulação poderá ter sido tanto a neutralização de cargas como a *sweep coagulation*.

### 4.3.3 ÁGUA NATURAL

Na figura 4-20 apresentam-se as concentrações residuais de  $\text{TiO}_2$  na água tratada e as respectivas percentagens de remoção, obtidas nos ensaios de C/F/S. Analisando a figura, é possível que a remoção máxima foi de 91,3%, para a dose de coagulante de 2,5 mg/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados que deram origem à figura são apresentados no anexo D, quadro 7.

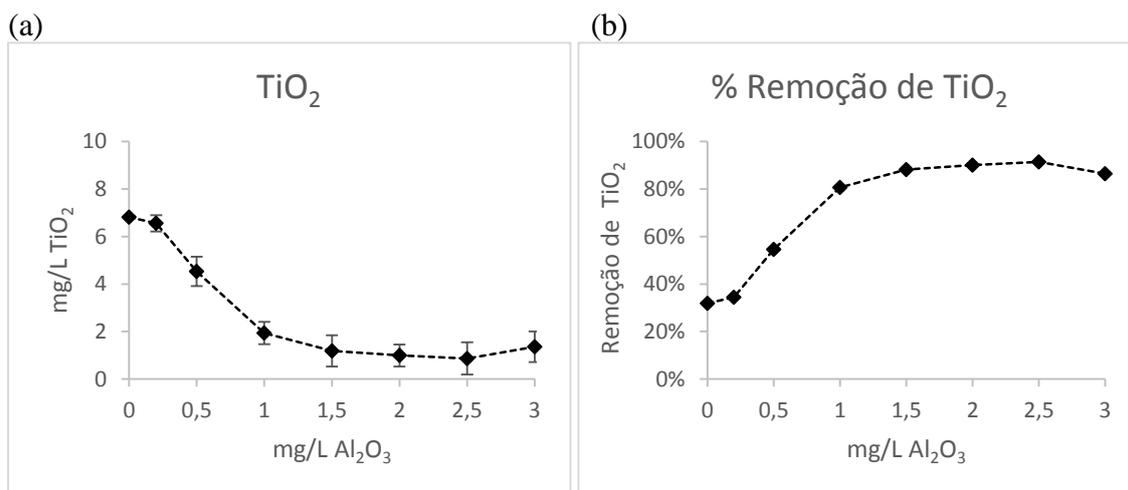


Figura 4-20: Concentração de  $\text{TiO}_2$  (a) e respetiva percentagem de remoção (b) estimadas para a água natural, após C/F/S. Barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados

No que diz respeito ao mecanismo de coagulação predominante, à semelhança das águas hidrofóbicas, este poderá ter sido tanto a neutralização de cargas como o processo *sweep coagulation*, devido ao pH da água natural (~7,6) e à dose ótima de coagulante (inferior a concentração de 4,12 mg/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a partir da qual pode ocorrer o processo ótimo de *sweep coagulation*).

Na caracterização das nanopartículas em água natural, em 4.2.2, estas apresentaram uma elevada capacidade de agregação e de sedimentação natural, o que poderá ter contribuído para os resultados de remoção obtidos, já que nos ensaios de C/F/S sem adição de coagulante foi alcançada uma remoção de 31,9%, tendo-se verificado uma concentração residual de cerca de 6,81 mg/L de  $\text{TiO}_2$ .

Na figura 4-21 são apresentados os resultados referentes à remoção da NOM e da turvação na água natural.

No que diz respeito à remoção de DOC, figura 4-21 (a), a percentagem mais alta foi de 36,7% para a dose de coagulante de 3 mg/L, tendo-se verificado um aumento gradual da remoção com o aumento da dose de coagulante.

Quanto à remoção de matéria orgânica natural nas medições de  $UV_{254nm}$ , figura 4-21 (b), verificam-se algumas oscilações nos resultados obtidos, embora as diferenças não sejam elevadas. A remoção mais alta verificou-se para a dose de coagulante de 0,5 mg/L (26,9%), enquanto que para a dose de 3 mg/L de coagulante, a remoção verificada foi de 21,2%. Para as concentrações de coagulante muito reduzidas (incluindo os ensaios sem coagulante), tanto na medição do DOC como de  $UV_{254nm}$ , não foi registada qualquer remoção.

No que diz respeito à remoção da turvação, os resultados obtidos foram elevados, atingindo uma remoção de 95,4% para a dose de 3 mg/L de  $Al_2O_3$  (figura 4-21 (c)). À semelhança das águas A2 e A4, a remoção máxima de NOM e turvação foram alcançadas com a adição de uma dose de coagulante superior à dose ótima para a remoção de  $TiO_2$ . Assim, para a remoção de NOM e turvação a dose ótima de coagulante nesta água seria de 3 mg/L de  $Al_2O_3$ .

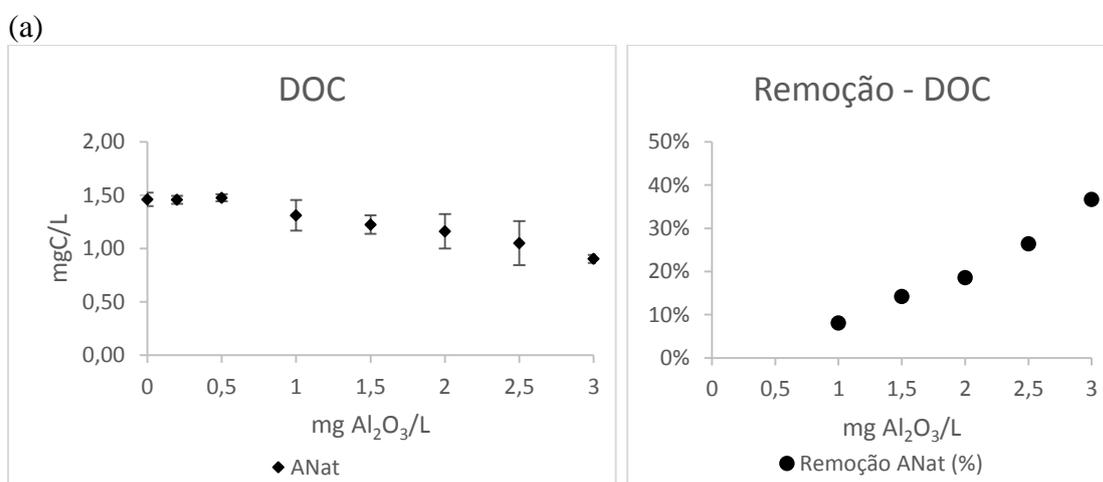
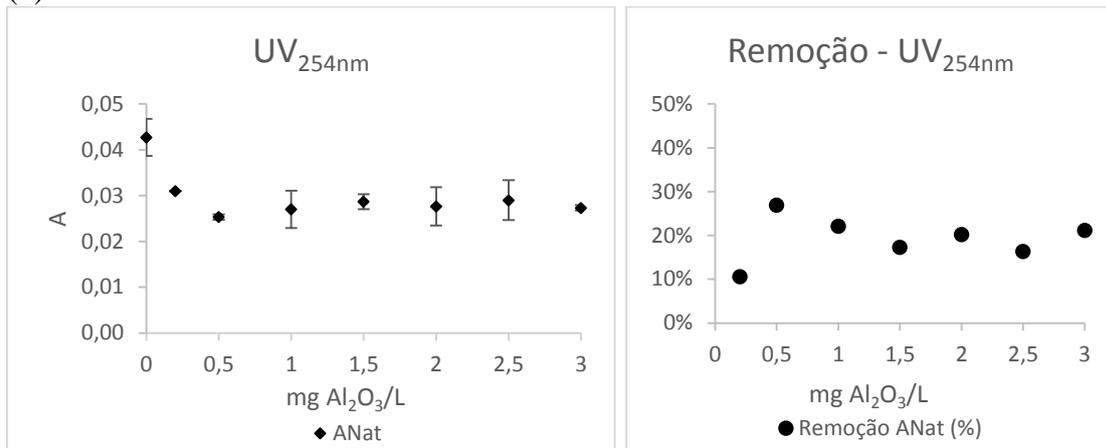


Figura 4-21: Resultados de C/F/S para (a) concentração residual e remoção de DOC, (b) absorvância residual  $UV_{254nm}$  e respetiva remoção e (c) turvação residual e respetiva remoção, na água natural tratada. As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados

(b)



(c)

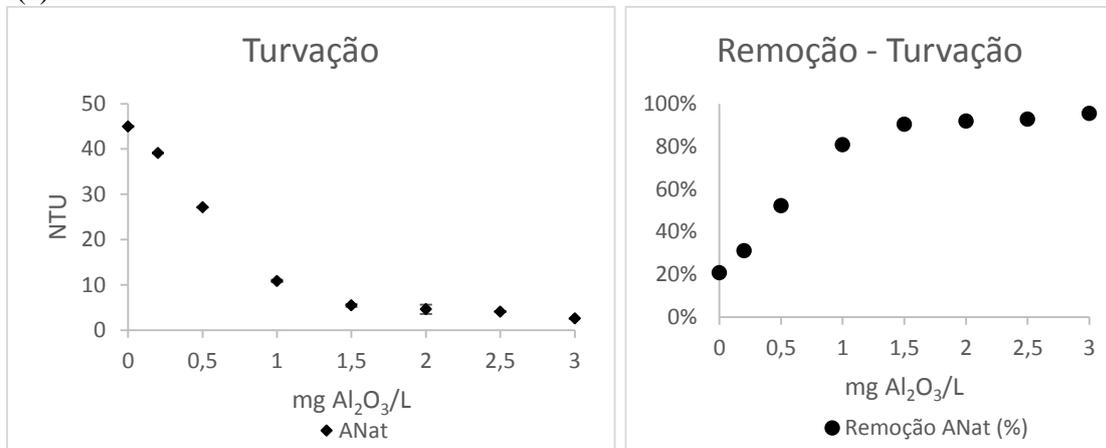


Figura 4-21: Resultados de C/F/S para (a) concentração residual e remoção de DOC, (b) absorvância residual UV<sub>254nm</sub> e respetiva remoção e (c) turvação residual e respetiva remoção, na água natural tratada. As barras de erro representam o desvio padrão dos vários replicados

A nível de pH, as alterações verificadas na água natural foram semelhantes às das águas A2 e A4, isto é, foi observada uma redução do pH com o aumento da dose de coagulante, tendo variado entre 7,7 (água natural com nanopartículas de TiO<sub>2</sub>) e 7,4 (para a dose de 3 mg/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A condutividade seguiu a tendência verificada nas águas sintéticas, tendo sido registado um ligeiro aumento desta com a adição do coagulante.

Ao contrário das águas sintéticas hidrofílicas, durante os ensaios C/F/S com a água natural foi possível observar a formação de flocos que, uma vez que a turvação inicial da água natural era bastante reduzida, apresentavam cor branca, o que indica que tinham na sua constituição as nanopartículas, como pode ser verificado na figura 4-22.

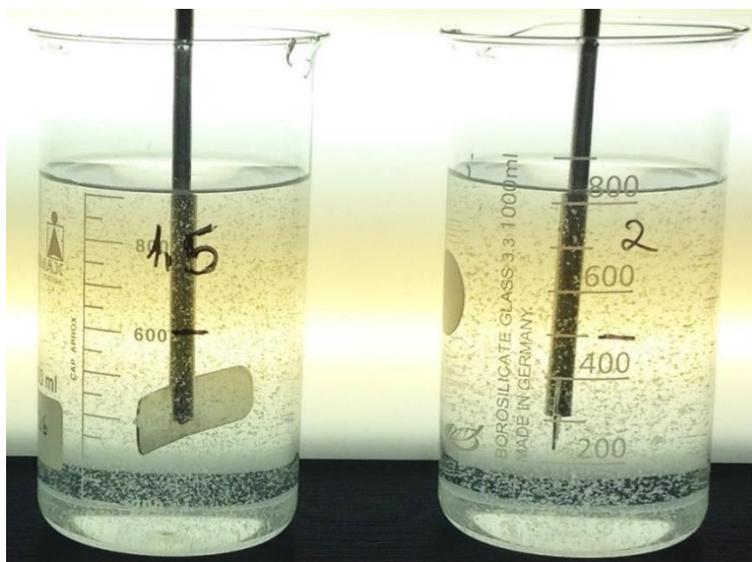


Figura 4-22: Observação da formação de flocos brancos na água natural, durante os ensaios de C/F/S

Embora a água natural seja uma água hidrofílica, considerando o valor SUVA (quadro 4-1), nos ensaios de C/F/S foram atingidos resultados de remoção de nanopartículas superiores às águas hidrofílicas A1 e A3. Comparando a água sintética hidrofílica A1 com a água natural (ANat), verifica-se que tanto a remoção de DOC como de  $\text{TiO}_2$  foram superiores na água natural. No que diz respeito às características destas águas, as principais diferenças residem no pH destas e na condutividade, sendo que o pH da água ANat é superior e a condutividade é inferior relativamente à água A1. Já foi visto que o pH não deverá ter influenciado significativamente a eficiência da remoção das nanopartículas, devido ao facto de estas estarem carregadas negativamente tanto acima como abaixo do ponto isoelétrico (na secção 4.2.2). A condutividade mede a capacidade da água de passar uma corrente elétrica e é afetada pela presença de sólidos inorgânicos dissolvidos, tais como cloretos, nitratos, sulfatos, fosfatos, sódio, magnésio, cálcio, ferro ou alumínio, entre outros iões. Um parâmetro que não foi monitorizado mas que poderá ter influenciado a eficiência do tratamento foi a alcalinidade. Esta está relacionada com o pH e os sais presentes na água, uma vez que mede a capacidade desta de neutralizar ácidos com base no seu teor de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos. Estes reagem com os iões

H<sup>+</sup> e diminuem a acidez da água, formando novos compostos. A alcalinidade é expressa em mg/L de CaCO<sub>3</sub> e influencia a reação dos coagulantes com a água.

A remoção de TOC é geralmente mais difícil em águas com alcalinidade elevada e baixos níveis de TOC [47]. A USEPA [47] estabelece uma relação entre a concentração de TOC e a alcalinidade no que diz respeito à remoção de TOC necessária. Assim, quanto maior for a concentração de TOC, para a mesma alcalinidade, maior será a remoção exigida. Por outro lado, quanto maior for a alcalinidade, para a mesma concentração de TOC, menor será a remoção exigida [47]. Portanto a concentração de TOC torna-se mais difícil de remover à medida que a alcalinidade aumenta e o TOC diminui. Como as duas águas, A1 e ANat, apresentaram um baixo teor de DOC (quadro 4-1) mas a sua remoção foi superior na água ANat, provavelmente a água A1 apresenta maior alcalinidade do que a ANat, o que influenciou a eficiência do tratamento de C/F/S. Como tal, é importante avaliar a influência da alcalinidade na eficiência da C/F/S na remoção de nanopartículas.

A moderada remoção de NOM e a elevada remoção de nanopartículas na água natural, juntamente com a observação da formação dos flocos brancos durante o ensaio de C/F/S indicam que a coagulação/floculação foi responsável pela remoção das nanopartículas, através dos mecanismos de neutralização de cargas ou *sweep coagulation*.

Com base nos resultados até aqui apresentados, o quadro 4-6 resume as doses ótimas de coagulante consideradas tanto para a remoção de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como de NOM e turvação.

Quadro 4-6: Síntese dos resultados dos ensaios de C/F/S

Água	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>		NOM e Turvação			
	Dose ótima de coagulante (mg/L)	Remoção (%) de TiO <sub>2</sub>	Dose ótima de coagulante (mg/L)	Remoção (%)		
				DOC	UV <sub>254nm</sub>	Turvação
A1	0,5	60,0	0,5	3,9	73,4	23,7
A2	2,5	> 99,9	3,0	89,4	98,0	94,9
A3	1,5	46,7	1,5	4,3	62,3	32,7
A4	3,5	> 99,9	5,0	91,0	95,2	95,1
ANat	2,5	91,3	3,0	36,7	21,2	95,4

Analisando o quadro 4-6, é possível verificar que, no que diz respeito às águas sintéticas, a remoção das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi superior nas águas hidrofóbicas relativamente às hidrofílicas. Portanto, a natureza da NOM presente na água influencia a eficiência da remoção das nanopartículas através de C/F/S. Verifica-se também que, para o mesmo tipo de NOM, a sua concentração também influencia o tratamento, sendo que maior concentração de NOM exige uma dose de coagulante superior. A água natural (classificada como hidrofílica) atingiu uma remoção superior a 90%, próxima dos resultados obtidos nas águas hidrofóbicas, o que poderá estar relacionado com a alcalinidade desta. Como já foi referido em capítulos anteriores, a turvação nas águas estudadas deveu-se principalmente à adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Observando os resultados expostos no quadro 4-6 verifica-se que a elevada remoção de nanopartículas nas águas hidrofóbicas e na água natural corresponde à também elevada remoção de turvação nestas águas.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Considerando o objetivo global deste trabalho – avaliar a eficiência do tratamento convencional de coagulação/floculação na remoção de nanopartículas metálicas, neste caso nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  – os resultados obtidos indicam que o tratamento estudado consegue remover as nanopartículas, estando no entanto condicionado pelas características da água a tratar, nomeadamente a presença e o tipo de matéria orgânica natural e o pH das águas.

Assim, na caracterização das nanopartículas nas várias águas em estudo foi possível concluir que a matéria orgânica natural presente na água influencia o comportamento das nanopartículas, o que se refletiu nos resultados da remoção destas. Por sua vez, o pH pode influenciar a carga das nanopartículas e também o mecanismo de coagulação que irá predominar nos ensaios de C/F/S. No entanto, neste trabalho o pH não influenciou o estado de agregação das nanopartículas, uma vez que estas apresentaram carga negativa tanto acima como abaixo do ponto isoelétrico e no que diz respeito aos mecanismos de coagulação, embora o pH tenha sido elevado nas águas hidrofóbicas e na água natural, a dose ótima de coagulante nestas águas não foi suficiente para que ocorresse o processo ótimo de *sweep coagulation*.

Para as águas sintéticas hidrofílicas, A1 e A3, que apresentaram pH reduzido e matéria orgânica principalmente hidrofílica e com um baixo teor de ácidos húmicos, verificou-se uma estabilização das nanopartículas devido à possível adsorção da matéria orgânica à sua superfície, que alterou a carga destas de negativa para positiva. Consequentemente formaram-se agregados de tamanho elevado, o que levou à sedimentação das nanopartículas. Nos ensaios de C/F/S a remoção máxima destas foi de 60,0% e 46,7% para as águas A1 e A3, respetivamente. A remoção de 60,0% foi conseguida com a adição de 0,5 mg/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na A1, enquanto que os 46,7% de remoção na A3 foram atingidos com 1,5 mg/L. Foi alcançada também uma remoção de 27,7% e 41,8% nas águas A1 e A3, respetivamente, nos ensaios C/F/S sem adicionar coagulante, isto é, apenas através da sedimentação natural destas. Considerando ainda que a remoção de NOM foi reduzida em ambas as águas hidrofílicas e os resultados com e sem adição de coagulante foram

semelhantes, a remoção de TiO<sub>2</sub> obtida poderá dever-se principalmente à sedimentação natural destas, que foi observada, e não devido à coagulação.

Para as águas sintéticas hidrofóbicas, A2 e A4, as nanopartículas mostraram estar estáveis na presença da matéria orgânica natural hidrofóbica, com uma elevada concentração de ácidos húmicos, apresentando uma capacidade de agregação e sedimentação reduzida. Já a remoção das nanopartículas nestas águas através de C/F/S foi significativamente superior às águas hidrofílicas, atingindo valores superiores a 99,9% para as duas águas. A remoção de NOM foi igualmente superior à remoção obtida nas águas hidrofílicas, uma vez que a NOM hidrofóbica é facilmente removível através do tratamento C/F/S, com o coagulante estudado. Foi também observada a formação de flocos estáveis durante os ensaios, para várias doses de coagulante testadas, e, dado o pH das águas e a dose ótima de coagulante, o mecanismo de coagulação poderá ter sido a neutralização de cargas ou a *sweep coagulation*.

Na água natural estudada, que foi classificada como uma água hidrofílica tendo em conta o seu valor SUVA, as nanopartículas mostraram estar estáveis na presença da NOM, por possivelmente esta ter adsorvido à sua superfície, o que levou ao aumento da capacidade de agregação e sedimentação destas. No que diz respeito à remoção das nanopartículas na água natural através de C/F/S, os resultados obtidos foram significativamente superiores à remoção nas águas hidrofílicas sintéticas estudadas, tendo-se alcançado uma remoção de 91,3%. A remoção de NOM na água natural foi ligeiramente superior à remoção desta nas águas hidrofílicas e, à semelhança das águas hidrofóbicas, o mecanismo de coagulação poderá ter sido a neutralização de cargas ou a *sweep coagulation*. A água natural apresentou características semelhantes à água sintética A1, sendo as principais diferenças o pH e a condutividade. Uma vez que já foi visto que o pH não terá influenciado significativamente a remoção das nanopartículas, a superior remoção de NOM e de nanopartículas na água natural em relação à água A1 poderá estar relacionada com um parâmetro que não foi monitorizado neste trabalho, a alcalinidade. O carbono orgânico total (TOC) torna-se mais difícil de remover à medida que a alcalinidade aumenta e a concentração de TOC diminui [47]. Portanto, a água A1 poderá ter maior alcalinidade em relação à água natural.

Com este trabalho verificou-se que a natureza da NOM presente na água a tratar irá afetar a remoção das nanopartículas. Foi observado que na presença de NOM hidrofóbica as

nanopartículas estabilizaram e a sua capacidade de agregação e sedimentação diminuiu, ao contrário da NOM hidrofílica, que contribuiu para o aumento da capacidade de agregação e sedimentação das nanopartículas. Deste modo, na presença da NOM hidrofóbica as nanopartículas foram removidas em mais de 99,9% através de C/F/S, enquanto que na presença da NOM hidrofílica verificaram-se duas situações: nas águas A1 e A3, a remoção das nanopartículas reduzida a moderada deveu-se principalmente à sedimentação natural destas, enquanto que na água natural, a remoção deveu-se à coagulação/floculação. Como já foi referido, o fator que poderá ter influenciado a eficiência do tratamento nestas águas pode ter sido a alcalinidade.

Um outro fator importante é a concentração de nanopartículas testada (10 mg/L de  $\text{TiO}_2$ ), que foi superior às concentrações estimadas nos meios aquáticos. Uma vez que uma concentração mais elevada promove a agregação e conseqüente sedimentação das nanopartículas, devido à maior probabilidade de colisão entre elas [42][68], a concentração poderá influenciar a eficiência do tratamento. Sendo que no presente trabalho apenas foi possível efetuar os ensaios com uma concentração de nanopartículas, não se pode concluir se a concentração influencia a remoção ou não.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, concluiu-se que o tratamento convencional coagulação/floculação, seguido da sedimentação, consegue remover nanopartículas metálicas mas a sua eficiência é influenciada pelas características da água a tratar. De forma a completar a avaliação do desempenho do tratamento convencional C/F/S na remoção de nanopartículas metálicas, como recomendações futuras sugerem-se:

- Repetição dos ensaios com as águas sintéticas hidrofílicas, com um intervalo da concentração de coagulante mais alargado, de modo a perceber se doses de coagulante superiores poderão aumentar a eficiência;
- Repetição dos ensaios com as águas hidrofílicas e a água natural, com monitorização da alcalinidade, de modo a averiguar o efeito desta na remoção das nanopartículas;
- Ensaio com diferentes tipos e concentrações de nanopartículas metálicas;

- Caracterização pormenorizada da matéria orgânica presente em cada água a tratar, de modo a obter informação detalhada acerca da composição desta, do peso molecular e da aromaticidade, de modo a permitir a melhor perceção das reações que ocorrem entre esta e as nanopartículas;
- Ensaaios com as águas sintéticas hidrofílicas com pH ajustado (~7), de modo a comparar os resultados com a remoção obtida no presente trabalho;
- Ensaaios com várias águas naturais, de modo a analisar o desempenho do tratamento em vários tipos de águas naturais;
- Utilização de outros métodos de determinação da concentração de metais na água, neste caso de  $\text{TiO}_2$  e Al, como por exemplo a absorção atómica.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WHO - World Health Organization, “WHO guidelines for drinking-water quality.” 2008.
- [2] ERSAR - Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, “Qualidade da água.” [Online]. Available: <http://www.ersar.pt/website/ViewContent.aspx?SubFolderPath=\Root\Contents\Sitio\Imprensa\Servicos\QualidadeAgua&Section=Imprensa&FolderPath=\Root\Contents\Sitio\Imprensa\Servicos&GenericContentId=0>. [Accessed: 06-Dec-2014].
- [3] M. Hammer and M. Hammer Jr, *Water and wastewater technology*. Pearson Presentice Hall, 1986.
- [4] C. Alves, *Tratamento de Águas de Abastecimento*. Publindústria, 2010.
- [5] C. Buzea, I. I. Pacheco, and K. Robbie, “Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity.” *Biointerphases*, vol. 2, no. 4, Dec. 2007.
- [6] American Water Works Association, *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, vol. 331. McGraw-Hill Education, 1999.
- [7] Águas do Algarve S.A., “Perfil esquemático de tratamento.” [Online]. Available: <http://www.aguasdoalgarve.pt/content.php?c=48>. [Accessed: 02-Dec-2014].
- [8] K. E. Dennett, A. Amirtharajah, T. F. Moran, and J. P. Gould, “Coagulation: Its effect on organic matter,” *J. Am. Water Work. Assoc.*, vol. 88, no. 4, pp. 129–142, 1996.
- [9] M. C. Koether, J. E. Deutschman, and G. W. VanLoon, “Low-Cost Polymeric Aluminum Coagulant,” *J. Environ. Eng.*, vol. 123, no. 9, pp. 859–864, 1997.
- [10] J. Q. Jiang and N. J. D. Graham, “Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review,” *Water SA*, vol. 24, no. 3, pp. 237–244, 1998.

- [11] K. K. Au, S. M. Alpert, and D. J. Pernitsky, “Particle and Natural Organic Matter Removal in Drinking Water,” in *Operational Control of Coagulation and Filtration Processes - Manual of Water Supply Practices, M37 (3rd Edition)*, 2011, pp. 1–16.
- [12] Metcalf & Eddy Inc, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. McGraw-Hill, 2003.
- [13] Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, *Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto. Regime da qualidade destinada a consumo humano. .*
- [14] D. M. Owen, G. L. Amy, Z. K. Chowdhury, R. Paode, G. McCoy, and K. Viscosil, “NOM characterization and treatability,” *J. / Am. Water Work. Assoc.*, vol. 87, no. 1, pp. 46–63, 1995.
- [15] Environmental Protection Agency, *Water Treatment Manuals: Coagulation, flocculation & Clarification*. 2002.
- [16] M. Samblebe, “In the Deep End! Bushfires, Floods, Mudslides and Swimming Pools,” in *70th Annual Water Industry Engineers and Operators’ Conference*, 2007, pp. 127–133.
- [17] A. Matilainen, E. T. Gjessing, T. Lahtinen, L. Hed, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, “An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment.,” *Chemosphere*, vol. 83, no. 11, pp. 1431–42, Jun. 2011.
- [18] J. Swietlik, a Dabrowska, U. Raczyk-Stanisławiak, and J. Nawrocki, “Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone.,” *Water Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 547–558, 2004.
- [19] J. K. Edzwald, “Coagulation in drinking water treatment: particles, organic and coagulants,” *Water science Technology*, vol. 27, no. 11. pp. 21 – 35, 1993.

- [20] S. Liu, M. Lim, R. Fabris, C. Chow, K. Chiang, M. Drikas, and R. Amal, "Removal of humic acid using TiO<sub>2</sub> photocatalytic process - Fractionation and molecular weight characterisation studies," *Chemosphere*, vol. 72, no. 2, pp. 263–271, 2008.
- [21] M. Bekbolet, A. S. Suphandag, and C. S. Uyguner, "An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> powders on the decolourisation of humic acids," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 121–128, 2002.
- [22] J. Fu, M. Ji, Y. Zhao, and L. Wang, "Kinetics of aqueous photocatalytic oxidation of fulvic acids in a photocatalysis-ultrafiltration reactor (PUR)," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 50, no. 1, pp. 107–113, 2006.
- [23] K. Yang and B. Xing, "Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water," *Environ. Pollut.*, vol. 157, no. 4, pp. 1095–1100, 2009.
- [24] G. Bystrzejewska-Piotrowska, J. Golimowski, and P. L. Urban, "Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management.," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 9, pp. 2587–95, Sep. 2009.
- [25] M. Baalousha, A. Manciuola, S. Cumberland, K. Kendall, and J. R. Lead, "Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: influence of pH and natural organic matter.," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 27, no. 9, pp. 1875–1882, 2008.
- [26] Edinburgh Napier University. Institute of Occupational Medicine. Technical University of Denmark. European Commission Joint Research Centre. Institute of Nanotechnology, "Engineered Nanoparticles: Review of Health and Environmental Safety," 2009.
- [27] T. Chalew and K. Schwab, "Are nanoparticles a threat to our drinking water? | Johns Hopkins Water Institute." [Online]. Available: <http://water.jhu.edu/magazine/are-nanoparticles-a-threat-to-our-drinking-water/>. [Accessed: 02-Dec-2014].

- [28] L. Reijnders, "Cleaner nanotechnology and hazard reduction of manufactured nanoparticles," *J. Clean. Prod.*, vol. 14, no. 2, pp. 124–133, Jan. 2006.
- [29] B. Nowack and T. D. Bucheli, "Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment.," *Environ. Pollut.*, vol. 150, no. 1, pp. 5–22, Nov. 2007.
- [30] P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha, and T. Hofmann, "Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media.," *Ecotoxicology*, vol. 17, no. 5, pp. 326–43, Jul. 2008.
- [31] N. Mueller and B. Nowack, "Exposure modelling of engineered nanoparticles in the environment.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 12, pp. 4447–4453, 2008.
- [32] T. E. A. Chalew, G. S. Ajmani, H. Huang, and K. J. Schwab, "EHP – Evaluating Nanoparticle Breakthrough during Drinking Water Treatment," *Environ. Heal. Perspect*, vol. 121, no. 10, pp. 1161–1166, 2013.
- [33] C. J. Smith, B. J. Shaw, and R. D. Handy, "Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects.," *Aquat. Toxicol.*, vol. 82, no. 2, pp. 94–109, May 2007.
- [34] F. Gottschalk, T. Sonderer, R. W. Scholz, and B. Nowack, "Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 24, pp. 9216–9222, 2009.
- [35] S. Mann, "Nanotechnology and construction," Nanoforum Report - Institute of Nanotechnology, 2006.
- [36] H. Weinberg, A. Galyean, and M. Leopold, "Evaluating engineered nanoparticles in natural waters," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 30, no. 1, pp. 72–83, 2011.
- [37] A. Dowling, R. Clift, N. Grobert, and D. Hutton, "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties," *R. Soc.*, no. July, 2004.

- [38] Y. Zhang, Y. Chen, P. Westerhoff, K. Hristovski, and J. C. Crittenden, "Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water.," *Water Res.*, vol. 42, no. 8–9, pp. 2204–12, Apr. 2008.
- [39] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, H. E. Gaub, S. Sto, N. Fertig, and W. J. Parak, "Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe / ZnS Nanoparticles," *Nano*, 2005.
- [40] A. Baun, N. B. Hartmann, K. Grieger, and K. O. Kusk, "Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing," *Ecotoxicology*, vol. 17, no. 5, pp. 387–95, Jul. 2008.
- [41] M. N. Moore, "Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment?," *Environ. Int.*, vol. 32, no. 8, pp. 967–76, Dec. 2006.
- [42] M. Baalousha, "Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter.," *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 6, pp. 2093–101, Mar. 2009.
- [43] M. R. Chang, D. J. Lee, and J. Y. Lai, "Coagulation and Filtration of Nanoparticles in Wastewater from Hsinchu Science Based Industrial Park (HSIP)," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 7, pp. 1303–1311, Jun. 2006.
- [44] M. R. Chang, D. J. Lee, and J. Y. Lai, "Nanoparticles in wastewater from a science-based industrial park - coagulation using polyaluminum chloride.," *J. Environ. Manage.*, vol. 85, no. 4, pp. 1009–14, Dec. 2007.
- [45] A. R. Petosa, D. P. Jaisi, I. R. Quevedo, M. Elimelech, and N. Tufenkji, "Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 17, pp. 6532–49, Sep. 2010.
- [46] J. K. Edzwald and J. Van Benschoten, "Aluminium coagulation of natural organic matter," in *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Berlin: Springer-Verlag, 1990, pp. 341–359.

- [47] USEPA - United States Environmental Protection Agency, "Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual," *Enhanc. Coagul. Enhanc.*, no. May, p. EPA 815-R-99-012, 1999.
- [48] M. R. Teixeira, V. Sousa, and M. J. Rosa, "Investigating dissolved air flotation performance with cyanobacterial cells and filaments.," *Water Res.*, vol. 44, no. 11, pp. 3337-44, Jun. 2010.
- [49] S. K. Hong and M. Elimelech, "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 132, no. 2. pp. 159-181, 1997.
- [50] M. Sahu, K. Suttiponparnit, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, and P. Biswas, "Characterization of doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle dispersions," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, pp. 3482-3490, 2011.
- [51] S. Li and W. Sun, "A comparative study on aggregation/sedimentation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in mono- and binary systems of fulvic acids and Fe (III)," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 197. pp. 70-79, 2011.
- [52] V. Serrão Sousa and M. Ribau Teixeira, "Aggregation kinetics and surface charge of CuO nanoparticles: the influence of pH, ionic strength and humic acids," *Environ. Chem.*, 2013.
- [53] L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, and A. D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 1998.
- [54] Z. Satterfield, "Jar Testing - Tech brief," vol. 5, no. 1, pp. 1-4, 2005.
- [55] M. Ribau Teixeira, "Development of Flotation and Nanofiltration Technologies to Remove Cyanobacteria and Cyanotoxins in Drinking Water Treatment," Universidade do Algarve. Dissertação para obtenção do grau de Doutor, 2005.

- [56] V. Serrão Sousa, “Desempenho da Flotação por Ar Dissolvido na Remoção de Cianobactérias de Diferentes Morfologias,” Universidade do Algarve. Dissertação para obtenção do grau de Mestre, 2010.
- [57] J. Weishaar and G. Aiken, “Evaluation of specific ultra-violet absorbance as an indicator of the chemical content of dissolved organic carbon,” *Environ. Chem.*, vol. 41, no. 2, pp. 4702–4708, 2001.
- [58] J. K. Edzwald and J. Tobiasson, “Enhanced coagulation: US requirements and a broader view,” *Water Sci. Technol.*, vol. 40, no. 9, pp. 63–70, Nov. 1999.
- [59] K. Suttioponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, and P. Biswas, “Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 2011.
- [60] R. J. Honda, V. Keene, L. Daniels, and S. L. Walker, “Removal of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles During Primary Water Treatment: Role of Coagulant Type, Dose, and Nanoparticle Concentration,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 127–134, 2014.
- [61] M. Drosos, M. Ren, and F. H. Frimmel, “The effect of NOM to TiO<sub>2</sub>: interactions and photocatalytic behavior,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 165, pp. 328–334, 2015.
- [62] H. Tran, J. Scott, K. Chiang, and R. Amal, “Clarifying the role of silver deposits on titania for the photocatalytic mineralisation of organic compounds,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 183, no. 1–2, pp. 41–52, 2006.
- [63] H. Hyung, J. D. Fortner, J. B. Hughes, and J.-H. Kim, “Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 179–184, 2007.

- [64] S. Ghosh, H. Mashayekhi, B. Pan, P. Bhowmik, and B. Xing, “Colloidal behavior of aluminum oxide nanoparticles as affected by pH and natural organic matter.,” *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12385–12391, 2008.
- [65] M. Erhayem and M. Sohn, “Effect of humic acid source on humic acid adsorption onto titanium dioxide nanoparticles,” *Sci. Total Environ.*, vol. 470–471, pp. 92–98, 2014.
- [66] Z. Ma, X. Yin, X. Ji, J.-Q. Yue, L. Zhang, J.-J. Qin, S. Valiyaveetil, and A. Adin, “Evaluation and removal of emerging nanoparticle contaminants in water treatment: a review,” *Desalin. Water Treat.*, no. June, pp. 1–12, 2015.
- [67] A. J. Pelley and N. Tufenkji, “Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 321, pp. 74–83, 2008.
- [68] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. D. Tilton, and G. V. Lowry, “Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 284–290, 2007.

# ANEXOS

Anexo A: Cálculo da dose mínima de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para o mecanismo *sweep coagulation*

Anexo B: Resultados da caracterização das nanopartículas em água desionizada

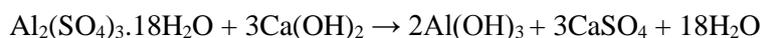
Anexo C: Resultados da caracterização das nanopartículas nas águas sintéticas e natural

Anexo D: Resultados para a remoção das nanopartículas

Anexo E: Resultados para a remoção da matéria orgânica natural e turvação

Anexo A

Com base nas equações:



Tem-se que:

- (a)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \text{ ---- } 2\text{Al}(\text{OH})_3$
- (b)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O} \text{ ---- } 2\text{Al}(\text{OH})_3$
- (c)  $2\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ ---- } \text{Al}_2\text{O}_3$

Considerando:

$$\text{PM}\{ \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O} \} = 594,3392 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}\{ \text{Al}(\text{OH})_3 \} = 78,0036 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}\{ \text{Al}_2\text{O}_3 \} = 101,96 \text{ g/mol}$$

Resulta que:

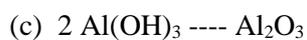


$$1 \text{ mol} * 594,3392 \text{ g/mol} \text{ ---- } 2 \text{ mol} * 78,0036 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ mg} \text{ ---- } x \text{ mg}$$

$$x = 0,2625 \text{ mg Al}(\text{OH})_3$$

Portanto 1 mg de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  equivale a 0,2625 mg  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



$$2 * 78,0036 \text{ g} \text{ ---- } 101,96 \text{ g}$$

$$0,2625 \text{ mg} \text{ ---- } x$$

$$x = 0,1716 \text{ mg Al}_2\text{O}_3$$

Portanto 1 mg de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  (0,2625 mg  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) equivale a 0,1716 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Assim, 24 mg/L de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  equivalem a aproximadamente 4,12 mg/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Anexo B

*Quadro 1: Resultados do diâmetro hidrodinâmico, zeta potencial e turvação em função da variação do pH, em água desionizada*

pH		HD (nm)		ZP (mV)		Turvação (NTU)	
Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
2,88	0,01	488,3	118,8	38,117	2,562	335,67	22,63
3,26	0,02	556,9	24,8	21,942	0,271	357,33	45,25
3,52	0,01	545,0	38,8	20,522	5,235	344,17	3,54
5,45	0,01	878,2	95,4	-1,098	0,502	408,67	0,58
5,49	0,01	462,3	248,3	-8,648	0,018	266,17	14,85
5,50	0,01	365,5	64,1	-14,333	2,239	267,33	0,58
5,64	0,04	266,3	24,2	-31,025	0,082	-	-
6,12	0,01	307,4	62,5	-28,033	2,319	-	-
6,76	0,07	210,2	24,5	-38,878	1,566	365,50	25,22
8,54	0,07	174,2	6,3	-53,422	0,732	417,67	6,13

Quadro 2: Resultados do ensaio de sedimentação em água desionizada

Tempo (s)	Tempo (h)	Turvação (NTU)	Tempo (s)	Tempo (h)	Turvação (NTU)
0	0,000	348	1440	0,400	308
20	0,006	344	1500	0,417	305
40	0,011	344	1620	0,450	303
60	0,017	343	1740	0,483	301
80	0,022	340	1860	0,517	296
100	0,028	340	1980	0,550	294
120	0,033	338	2100	0,583	289
140	0,039	337	2220	0,617	286
160	0,044	338	2340	0,650	280
180	0,050	338	2460	0,683	278
200	0,056	336	2580	0,717	272
220	0,061	335	2700	0,750	269
240	0,067	334	3000	0,833	259
260	0,072	334	3300	0,917	250
280	0,078	334	3600	1,000	243
300	0,083	332	4200	1,167	236
330	0,092	332	4800	1,333	228
360	0,100	331	5400	1,500	214
390	0,108	328	6000	1,667	203
420	0,117	327	6600	1,833	197
450	0,125	326	7200	2,000	188
480	0,133	323	8400	2,333	181
510	0,142	323	9600	2,667	176
540	0,150	323	10800	3,000	176
570	0,158	322	12600	3,500	168
600	0,167	320	14400	4,000	165
660	0,183	319	16200	4,500	163
720	0,200	318	18000	5,000	161
780	0,217	315	19800	5,500	149
840	0,233	315	21600	6,000	144
900	0,250	315	23400	6,500	136
960	0,267	314	25200	7,000	132
1020	0,283	314	27000	7,500	126
1080	0,300	312	28800	8,000	121
1140	0,317	312	32400	9,000	112
1200	0,333	311	36000	10,000	98,8
1260	0,350	311	39600	11,000	91,3
1320	0,367	309	43200	12,000	82,5
1380	0,383	308	86400	24,000	36,4

Quadro 3: Resultados do ensaio de agregação em água desionizada

Time (h)	HD (nm)						
0,000	439	1,750	1130	3,500	1290	5,292	1189
0,042	430,7	1,792	1270	3,583	1105	5,333	-
0,083	580,2	1,833	1326	3,625	1191	5,375	1421
0,125	800,6	1,875	1327	3,667	1285	5,417	1425
0,167	691,4	1,917	1319	3,708	1098	5,458	1429
0,208	692	1,958	1102	3,750	-	5,500	-
0,250	673,4	2,000	-	3,792	1309	5,542	1548
0,292	787,2	2,042	1249	3,833	1218	5,583	1057
0,333	685,6	2,083	1320	3,875	-	5,625	1336
0,375	778,4	2,125	1511	3,917	1432	5,667	-
0,417	901,2	2,167	1495	3,958	1097	5,708	1049
0,458	1086	2,208	-	4,000	1284	5,750	-
0,500	847,3	2,250	1280	4,042	-	5,792	-
0,542	913,1	2,292	1536	4,083	1166	5,833	1484
0,583	1078	2,333	1446	4,125	-	5,875	1599
0,625	768,8	2,375	1405	4,167	-	5,917	1313
0,667	1026	2,417	1428	4,208	1313	5,958	-
0,708	1183	2,458	-	4,250	958,3	6,000	-
0,750	1037	2,500	-	4,292	1556	6,042	-
0,792	1289	2,542	-	4,333	-	6,083	1291
0,833	932,2	2,583	1153	4,375	1384	6,125	1389
0,875	976,2	2,625	-	4,417	-	6,167	1313
0,917	-	2,667	1175	4,458	-	6,208	-
0,958	-	2,708	1308	4,500	-	6,250	-
1,000	831,3	2,750	-	4,542	-	6,292	1332
1,042	1074	2,792	1379	4,583	1567	6,333	-
1,083	1140	2,833	1048	4,625	1303	6,375	1508
1,125	954,2	2,875	1153	4,667	1541	6,417	1347
1,167	1052	2,917	-	4,708	1572	6,458	1340
1,208	990,9	2,958	1459	4,750	-	6,500	-
1,250	1168	3,000	-	4,792	-	6,542	1332
1,292	1259	3,042	-	4,833	-	6,583	1102
1,333	933,7	3,083	1136	4,875	1413	6,625	-
1,375	1260	3,125	1201	4,917	1555	6,667	-
1,417	1250	3,167	1473	4,958	-	6,708	-
1,458	1211	3,208	1549	5,000	-	6,750	1428
1,500	1174	3,250	1271	5,042	-	6,792	1236
1,542	-	3,292	1113	5,083	1507	6,833	1334
1,583	-	3,333	1122	5,125	1511	6,875	-
1,625	-	3,375	-	5,167	1391	6,917	-
1,667	1166	3,417	1395	5,208	1260	6,958	1419
1,708	1305	3,458	-	5,250	1254	7,000	1125

Time (h)	HD (nm)	Time (h)	HD (nm)	Time (h)	HD (nm)
7,042	1541	8,792	1236	10,542	1239
7,083	1178	8,833	1336	10,583	1229
7,125	1261	8,875	1140	10,625	919,4
7,167	1401	8,917		10,667	992,7
7,208		8,958		10,708	1018
7,250		9,000		10,750	796,9
7,292		9,042	1394	10,792	1039
7,333	1284	9,083		10,833	946,2
7,375		9,125	1382	10,875	680,1
7,417		9,167	1343	10,917	958,5
7,458	1407	9,208	1502	10,958	966,2
7,500		9,250		11,000	686,8
7,542	1269	9,292	1036	11,042	760
7,583		9,333	915,6	11,083	1074
7,625	1352	9,375	1092	11,125	701,6
7,667	1177	9,417	1261		
7,708	1516	9,458	1277		
7,750		9,500	1446		
7,792	1513	9,542	1196		
7,833	1311	9,583	1065		
7,875		9,625			
7,917		9,667	1255		
7,958	1436	9,708	1236		
8,000	1376	9,750	1394		
8,042	1049	9,792	1157		
8,083	1370	9,833	883,7		
8,125		9,875	1152		
8,167	1303	9,917	1217		
8,208		9,958	1271		
8,250	1277	10,000	1383		
8,292		10,042	1242		
8,333	1055	10,083	1348		
8,375	1472	10,125	874,7		
8,417	1553	10,167	1041		
8,458	1309	10,208	1075		
8,500	1140	10,250	1166		
8,542	1385	10,292	1258		
8,583		10,333	1228		
8,625		10,375	1378		
8,667	1280	10,417	1335		
8,708	1283	10,458	1276		
8,750	1306	10,500	1104		

## Anexo C

*Quadro 4: Resultados dos ensaios de sedimentação nas águas sintéticas e natural*

Tempo (s)	Tempo (h)	Turv. (NTU) ANat	Turv. (NTU) A1	Turv. (NTU) A2	Turv. (NTU) A3	Turv. (NTU) A4
0	0,000	291	360	440	338	427
20	0,006	286	359	439	338	424
40	0,011	285	358	439	334	422
60	0,017	285	356	439	330	421
80	0,022	282	356	435	321	421
100	0,028	279	356	432	321	421
120	0,033	278	356	429	321	421
140	0,039	278	356	429	322	420
160	0,044	277	356	429	322	420
180	0,050	277	353	430	320	418
200	0,056	275	351	429	318	415
220	0,061	275	350	427	318	414
240	0,067	275	348	426	317	412
260	0,072	274	347	424	316	412
280	0,078	273	346	424	315	410
300	0,083	273	344	424	315	409
330	0,092	271	343	423	313	407
360	0,100	270	342	422	313	406
390	0,108	267	342	421	312	406
420	0,117	267	341	420	310	404
450	0,125	265	340	420	309	404
480	0,133	263	338	420	309	402
510	0,142	262	338	419	307	402
540	0,150	259	338	418	306	401
570	0,158	259	337	418	305	400
600	0,167	257	337	417	304	400
660	0,183	254	336	415	303	399
720	0,200	253	334	415	302	398
780	0,217	250	333	414	301	396
840	0,233	249	332	413	300	395
900	0,250	249	331	413	299	395
960	0,267	246	330	412	298	395
1020	0,283	245	329	412	295	394
1080	0,300	245	328	411	295	393
1140	0,317	244	327	411	292	392
1200	0,333	244	325	410	291	392
1260	0,350	242	324	410	290	392
1320	0,367	240	322	409	290	391
1380	0,383	240	322	409	290	390

<i>Continuação do quadro 4: Resultados dos ensaios de sedimentação nas águas sintéticas e natural</i>						
1440	0,400	240	322	409	290	390
1500	0,417	237	320	408	289	389
1620	0,450	235	318	407	288	388
1740	0,483	233	315	407	286	387
1860	0,517	232	314	406	284	386
1980	0,550	231	312	405	283	385
2100	0,583	230	312	405	281	384
2220	0,617	228	309	404	281	383
2340	0,650	227	306	404	279	382
2460	0,683	226	304	402	278	381
2580	0,717	226	304	401	277	380
2700	0,750	224	303	400	274	380
3000	0,833	221	299	397	271	379
3300	0,917	211	296	394	267	378
3600	1,000	207	295	392	263	378
4200	1,167	204	292	387	259	375
4800	1,333	200	281	383	255	375
5400	1,500	196	278	383	251	372
6000	1,667	191	274	380	247	369
6600	1,833	187	271	377	244	366
7200	2,000	184	264	368	239	365
8400	2,333	178	257	367	239	363
9600	2,667	174	249	359	235	363
10800	3,000	174	244	354	221	360
12600	3,500	173	234	349	207	354
14400	4,000	170	230	345	200	353
16200	4,500	164	229	337	194	353
18000	5,000	159	225	335	194	352
19800	5,500	159	214	335	193	347
21600	6,000	154	209	333	182	338
23400	6,500	151	199	329	175	335
25200	7,000	147	194	328	166	335
27000	7,500	144	188	324	158	335
28800	8,000	139	177	323	147	335
32400	9,000	132	159	318	136	335
36000	10,000	122	146	318	126	329
39600	11,000	118	134	311	121	320
43200	12,000	113	126	301	116	319
86400	24,000	77,1	60,1	273	56,3	288

Quadro 5: Resultados dos ensaios de agregação nas águas sintéticas e natural

Time (h)	Anat	A1	A2	A3	A4
0,000	657,2	-	366,1	-	370,1
0,042	844	-	366,5	-	399,1
0,083	1095	-	384,7	741,1	349
0,125	979,8	-	403,3	-	714,7
0,167	750,5	-	489,7	951,6	305,9
0,208	693,3	803,6	398,4	685	273,3
0,250	803,9	907	529,8	-	365
0,292	1075	584,7	445,8	-	324
0,333	953,8	-	435,2	824,3	288,1
0,375	1287	618,5	403,6	758,9	428,6
0,417	-	-	479,3	-	493,4
0,458	-	-	580	-	450
0,500	1083	917,1	575,2	654,9	460,2
0,542	-	976,7	470,6	-	385
0,583	-	-	422,5	649,1	390,6
0,625	-	-	574,2	-	509,2
0,667	933	695,2	338,7	-	363,5
0,708	781	636,4	378,9	-	389,1
0,750	985,9	980,5	385,5	-	603,5
0,792	1298	-	674,1	-	470,5
0,833	-	-	381,2	546,2	402,8
0,875	995,2	-	388,2	647,4	349,3
0,917	1259	662,9	604,4	-	412,5
0,958	1128	782,5	288,1	-	363,5
1,000	890,2	751,9	487,3	745,8	443,4
1,042	866	551,2	423,2	-	369,5
1,083	853,8	-	415,6	-	418,6
1,125	-	-	439,3	541,5	401,5
1,167	1128	567	630,4	-	412,5
1,208	-	-	424,9	-	329,9
1,250	-	-	491,2	814,8	638,2
1,292	1042	-	498,7	-	412,6
1,333	1088	896,4	356,1	579,6	375,8
1,375	-	-	310,9	786,2	628,3
1,417	1277	-	409,6	649,2	376,1
1,458	-	639,8	458,3	-	356,5
1,500	613,7	-	373,6	615,9	432,2
1,542	936,8	-	462,4	629,1	330,1
1,583	1101	671,4	419,7	674,2	318,7
1,625	770	624,7	400,2	631,8	383,7
1,667	966,6	712,1	345,9	500,6	377,6

Continuação do quadro 5: Resultados dos ensaios de agregação nas águas sintéticas e natural

Time (h)	Anat	A1	A2	A3	A4
1,708	-	528,5	286,1	615	394,3
1,750	1086	629,1	511	-	587,5
1,792	965,4	658,5	367,6	591,1	455,5
1,833	633,2	673,4	587,6	838,6	492,6
1,875	-	657,7	398,8	661,7	394,4
1,917	808,6	590,7	411,4	-	408,1
1,958	-	-	405,3	-	381,2
2,000	957	-	400,9	674,2	440,8
2,042	917	689,2	479	639,2	306,7
2,083	1021	-	386,1	940,1	496,8
2,125	1193	-	385	647,1	373,3
2,167	1287	-	324,4	777,4	396,5
2,208	1112	987,2	288,4	-	351,3
2,250	858,6	-	375	514,1	388,6
2,292	750,8	598,2	434	602,9	368,4
2,333	931,6	775,5	439,9	554,1	430,5
2,375	641,4	578,4	539,1	-	379,7
2,417	843,6	926,2	570	539,8	402,8
2,458	754,8	572,8	393,2	-	357
2,500	-	846,4	442,9	621,2	413,5
2,542	776,8	-	459,8	546,1	433,9
2,583	-	668,5	444,5	635,5	442,9
2,625	815,4	566,1	415,7	569,2	385,2
2,667	-	992,7	471,8	-	535,1
2,708	1178	625,3	508	645,2	327,2
2,750	745,5	-	714,2	-	349,5
2,792	1139	681,1	390	-	685,8
2,833	1061	763	468,7	-	351,6
2,875	1156	-	505,7	-	410,3
2,917	856,8	-	397,8	608,8	353,8
2,958	1097	772,2	371,8	569,9	374,2
3,000	968,1	571,9	415,4	610,3	413,2
3,042	940,6	-	370,8	605,8	481,8
3,083	787,7	624,1	465,1	-	402,1
3,125	851,3	-	394,6	704,7	363,3
3,167	-	549,1	436,8	-	455,9
3,208	730,5	523,8	484,2	642,9	524,9
3,250	-	-	537,3	709,9	407,6
3,292	1115	514,5	372	582,4	522,2
3,333	782,5	638,5	461,3	671,5	487,6
3,375	739,7	530,6	363,5	587,6	422,4

<i>Continuação do quadro 5: Resultados dos ensaios de agregação nas águas sintéticas e natural</i>					
Time (h)	Anat	A1	A2	A3	A4
3,417	-	541,9	395,2	604	366,6
3,458	1123		454,7	593,6	329,8
3,500	1227	661,3	337	534,8	491,4
3,542	900,9	600,4	511,8	584,1	415,4
3,583	1068	-	425,1	567	396,7
3,625	1013	690,2	485,7	720,7	339,5
3,667	987,8	-	456,7	936	368
3,708	-	605,1	510,9	573	376,9
3,750	-	622,2	376,5	-	459,5
3,792	998,4	619,5	378,9	861,3	359,4
3,833	870,5	643,7	451,5	963,4	370,7
3,875	-	-	406,8	714	473,3
3,917	-	-	345	710,4	342,5
3,958	920,2	768,3	417,3	635,7	301
4,000	-	-	369,9	571,9	413
4,042	781	588	452	520,6	413,4
4,083	-	905,2	411,4	647,5	347
4,125	-	-	410,9	835,3	399,8
4,167	770,1	558	409,6	703,6	433,9
4,208	780,4	547,6	371,4	716,4	390,7
4,250	748,3	634,7	403,6	-	354,9
4,292	878	915,3	372,6	752,7	416,4
4,333	769,3	738	405,4	-	401,3
4,375	565,6	-	396,3	611,6	446,8
4,417	708,1	-	458,7	-	412,5
4,458	736,6	520,9	335,7	519,3	362
4,500	652,5	552,7	272,9	720,6	380,8
4,542	-	950,2	452,3	544,7	393,6
4,583	741,5	683,9	505,4	-	396,2
4,625	961	522,4	331,4	616,4	367,4
4,667	1148	600,6	434,2	597,1	380,8
4,708	901	646	412,2	765,1	449,3
4,750	932,4	539,2	506	604,4	362,7
4,792	777,2	530,2	428,9	716	435,1
4,833	846,8	686,7	341,8	631,4	411,4
4,875	824,4	587,3	439,5	942	359,1
4,917	908,8	-	395,8	533,9	468
4,958	840,2	-	362,9	-	326,6
5,000	764,1	-	404,8	568,9	378,9
5,042	735,8	718,5	377,1	557,1	374
5,083	1087	598,1	379	561,9	396,6

<i>Continuação do quadro 5: Resultados dos ensaios de agregação nas águas sintéticas e natural</i>					
Time (h)	Anat	A1	A2	A3	A4
5,125	868,4	502,7	332,7	677	401,6
5,167	1110	-	369,5	583,1	331,9
5,208		526,1	338,8		318,9
5,250	706,1	-	388	735,6	428,7
5,292	-	682,7	387,2	-	463,2
5,333	745,1	636,8	418,6	-	377,4
5,375	689,3	580	421,1	637,5	386,5
5,417	1043	504,1	446,1	-	363,2
5,458	765,3	529,3	402,5	609,7	447
5,500	-	545,2	398,1	927,2	375,2
5,542	879,7	559,2	475,7	555,5	421,1
5,583	1021	845,9	516,8	803,7	442,5
5,625	995,3	-	377,3	814,4	329,7
5,667	861,3	509,4	440,8	752,6	363,1
5,708	725,5	-	438,8	-	578,2
5,750	734,5	587	375,8	921,9	393,1
5,792	909,2	864,7	398	912	387,6
5,833	807,6	-	356,1	-	374,2
5,875	927,4	-	406,3	817,2	454,5
5,917	-	704,1	401,8	767,8	379,5
5,958	920,6	754,4	347,6	732,8	419,1
6,000	853,8	-	429,2	-	409,5
6,042	787	563,9	375,4	708	353,1
6,083	891,3	638,3	389,6	712	406,1
6,125	1231	-	407,8	800,7	402,5
6,167	970,5	571,9	371	912,4	320,4
6,208	896,6	529,6	413,3	706,7	422,2
6,250	617,3	-	394,5	706,2	400,6
6,292	930,5	-	337,4	694,1	374,6
6,333	1091	-	356,8	694	313,7
6,375	962,7	-	430,3	535,8	397,8
6,417	-	515,8	524,1	776,3	364,3
6,458	676,8	502,2	430,1	587,5	378,2
6,500	808,3	-	338,5	609,4	395,8
6,542	910,5	600,7	414,8	849	363,7
6,583	784,5	619,7	357,9	671,3	336,3
6,625	726,2	545	391	672,7	395
6,667	696	563,4	426,2	817,1	343,3
6,708	707,7	575	383,1	601,3	332,2
6,750	738,2	559,8	396,3	644,2	398,5
6,792	752,1	-	404,8	557,3	422,9

<i>Continuação do quadro 5: Resultados dos ensaios de agregação nas águas sintéticas e natural</i>					
Time (h)	Anat	A1	A2	A3	A4
6,833	743,1	558,2	436,4	-	423
6,875	603,9	690,3	353,2	859,4	352,8
6,917	618,8	587,8	370,9	697,5	376
6,958	771,7		382,2		364
7,000	662,4	502	352,3	833,5	350,8
7,042	-	-	360,8	791,3	373
7,083	1175	819,7	386,2	707,5	365,5
7,125	1010	504,5	340,4	703,2	315,2
7,167	864	524,6	371,5	677,3	421,5
7,208	669,8	691,1	455,5	632,9	389,8
7,250	-	-	362,2	834,5	383,9
7,292	1093	-	336,1	559,3	393,9
7,333	999,1	509,9	387,3	838,5	390,2
7,375	792,1	543,3	341,4	679	320,9
7,417	715,9	602,5	378,1	795,3	333,3
7,458	930,9	619	351,7	632,7	372,5
7,500	714	527,2	325,8	869,9	359,3
7,542	-	561,5	371,4	586,6	307,3
7,583	905,8	786,6	449,6	656,4	349,9
7,625	-	513,8	359	809,8	342,4
7,667	1198	509,8	419,2	592,1	390,2
7,708	849	585,9	353,8	686,5	328,3
7,750	784,8	522,7	361,7	778,9	376,1
7,792	737,1	-	352,7	761,4	338,1
7,833	678,5	-	338,3	601	348
7,875	696,6	557,1	310,6	632,2	374,9
7,917	954	562,2	304,1	521,9	302,9
7,958	809,6	597,3	565,6	634,7	390,9
8,000	1080	506	413,2	641	376,8
8,042	688,8	-	402,3	685,6	390,6
8,083	628,6	586	371,7	643,1	378,4
8,125	618,5	933,6	394,2	698	392,8
8,167	811,3	512,3	411,1	740	368,5
8,208	967,1	588	361,6	577,3	352,6
8,250	711,6	593,3	332,1	611	435,1
8,292	763,6	602,1	311,3	579,6	362,1
8,333	867,3	526,6	396,2	646,3	418,9
8,375	716,7	520	381,7	-	370
8,417	643,1	634	366,8	529,4	340,3
8,458	1123	777,5	314,4	545,1	405,5
8,500	-	-	401,8	602,4	321,9

<i>Continuação do quadro 5: Resultados dos ensaios de agregação nas águas sintéticas e natural</i>					
Time (h)	Anat	A1	A2	A3	A4
8,542	-	943,2	356,5	-	295,3
8,583	903,1	523,7	328,7	671,4	379,7
8,625	-	524,7	350	887,7	374,1
8,667	753,1	-	363,2	634,7	401,6
8,708	728,9		414,4	678,1	365,7
8,750	821	632,6	319,1	659,3	389,2
8,792	747,9	-	374,6	845,7	327
8,833	740	639,3	314,2	625,7	332,8
8,875	662,3	533,5	323,5	818,7	373,1
8,917	806,9	-	368,8	590,5	424,5
8,958	748,7	590,1	378,1	570,1	336,3
9,000	811,9	634,3	383,3	779,2	334
9,042	979,8	860,7	341,5	939,1	322,8
9,083	879,6	637,1	371,8	-	421,2
9,125	733,3	-	344,6	656,6	350,2
9,167	730,4	616,5	360,3	907,7	357,8
9,208	709,2	-	398,4	735,9	403,2
9,250	-	518,1	391,3	713,1	335,1
9,292	1102	-	412,6	653,3	371,5
9,333	-	-	344,7	-	332
9,375	722,4	-	340,7	624,4	360,4
9,417	692,2	-	384,5	675,4	376,5
9,458	979,7	561,7	378	677,1	384,2
9,500	736,2	535,5	319,2	545,7	371,8
9,542	706,9	-	340,7	573,2	360,1
9,583	-	579,8	349,9	816	390,6
9,625	1101	788,2	373,3	648	394,9
9,667	1050	535,1	383,2	631	322
9,708	826,2	609,2	355,4	578,9	355,4
9,750	791,6	534,2	381,5	659,6	330,2
9,792	773	517,7	318,2	895,8	308,6
9,833	634,2	564,5	378,3	815,5	336,3
9,875	795,6	545,1	357,1	853,7	378,6
9,917	771,4	538	339,9	557	360,4
9,958	755,2	560,3	333,4	791,6	370,6
10,000	737,3	751,2	344,2	730,9	385,9
10,042	624,5	593,4	349,9	707,5	302,6
10,083	873,3	825,3	359,3	649,5	312,7
10,125	756,1	862,1	374,7	794,7	372,4
10,167	798,4	521,3	393,2	648,4	323,5
10,208	663	668,5	363,7	660,2	376,5

<i>Continuação do quadro 5: Resultados dos ensaios de agregação nas águas sintéticas e natural</i>					
Time (h)	Anat	A1	A2	A3	A4
10,250	897,1	-	331,6	573,4	355,7
10,292	815,8		372,5	722,7	325,6
10,333	626,3	-	355,1	694,2	337,1
10,375	767,8	-	327,7	635,5	347,2
10,417	886,5	537,8	387,6	552,4	390,3
10,458	611,9	542,1	377,6	705,4	375
10,500	889,4	-	333,9	586,6	354,8
10,542	781,8	632,3	421,3	-	399
10,583	897,7	806	322,2	555,3	342,5
10,625	762,5	-	348,4	568,6	328,5
10,667	771,9	695,3	337,9	569,7	371,8
10,708	724,3	-	357,7	864,6	336,5
10,750	734,9	585,2	332	-	380,9
10,792	716,2	634	427,3	-	370,1
10,833	831,5	666,4	384,9	693,7	381,6
10,875	736,3	-	354,2	963,2	399,3
10,917	685,8	554,7	367,1	643,1	332,8
10,958	718,7	596,7	359,3	-	415,1
11,000	773,1	-	358,7	766,3	400,9
11,042	1048	511	291	586,6	334,7
11,083	831,1	576,9	317,4	892,3	387,3
11,125	701,5	678,7	329,4	890,1	352,9
11,167	1044	551,7	325,4	553,7	378
11,208	840,6	-	356,2	514,5	325,6
11,250	665,6	502,9	350,4	-	377
11,292	686	607,6	345,3	715,6	360,8
11,333	779,9	-	322,7	723,4	370,8
11,375	744,4	-	359,1	712,7	382,7

<i>Continuação do quadro 5: Resultados dos ensaios de agregação nas águas sintéticas e natural</i>					
Time (h)	Anat	A1	A2	A3	A4
11,417	613,6	-	363,4	503,2	357
11,458	683,4	-	331,3	-	351,7
11,500	797,3	650,6	372,9	594,9	347,8
11,542	628,9	-	351,8	619,3	328,6
11,583	664,7	542,1	312,9	521,2	363,9
11,625	681,4	893,3	326,8	689,8	369,5
11,667	899,3	573,3	314	572,7	349,4
11,708	831,4	-	339,6	656,8	382,8
11,750	651,7	-	390,2	607,9	382,4
11,792	-	572,9	341,4	522,7	358,5
11,833	-	602	312,9	-	300,8
11,875	715,2	-	350,8	515,5	378,9
11,917	854,8	542,8	317,4	-	361,1
11,958	786,3	643,8	346,2	616,8	307,6
12,000	-	519,5	362,2	815,5	345,9
12,042	725,5	501,7	332,4	-	373,8
12,083	787,7	510,2	328	705,4	324,9
12,125	666,9	607,4	296	-	326,5
12,167	901,5	-	358,3	567,6	414
12,208	676,4	531,2	346,8	936,3	382,1
12,250	-	-	302,4	-	396,3
12,292	-	508	371,4	682,9	314
12,333	822,4	-	321,3	538,8	401,8
12,375	788,1	572,5	327,5	523,2	371,8
12,417	633,8	-	324,7	563,9	315,8
12,458	745,1	-	335,4	899,1	340

Anexo D

Quadro 6: Resultados das medições para as retas de calibração das águas sintéticas e natural

	TiO <sub>2</sub> (mg/L)	UV <sub>337nm</sub>
A1	0,4	0,023
	1	0,027
	5	0,072
	8	0,101
	10	0,158
A2	0,4	0,178
	1,0	0,193
	5,0	0,253
	8,0	0,339
	10,0	0,412
A3	0,4	0,018
	1	0,023
	5	0,060
	8	0,120
	10	0,128
A4	0,4	0,471
	1,0	0,471
	5,0	0,511
	8,0	0,580
	10,0	0,657
ANat	0,4	0,016
	1	0,018
	5	0,043
	8	0,058
	10	0,137

Quadro 7: Resultados da remoção de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> nas águas sintéticas e natural

ÁGUA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/L)	UV <sub>337nm</sub>		Conc. Estimada de TiO <sub>2</sub> (mg/L)		% REMOÇÃO DE TiO <sub>2</sub>
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
A1	0	0,107	0,003	7,23	0,20	27,7
	0,2	0,100	0,008	6,69	0,57	33,1
	0,5	0,065	0,005	4,00	0,34	60,0
	1	0,086	0,015	5,60	1,04	44,0
	1,5	0,127	0,031	6,74	0,51	32,6
	2	0,094	0,015	6,26	1,02	37,4
	2,5	0,118	0,009	8,05	0,65	19,5
A2	0	0,347	0,009	7,99	0,41	20,1
	0,5	0,362	0,002	8,63	0,09	13,7
	2,5	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	3	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	3,5	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	4	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	5	0,252	0,004	3,91	0,17	60,9
A3	0	0,081	0,004	5,82	0,34	41,8
	0,5	0,086	0,003	6,18	0,26	38,2
	1,5	0,075	0,001	5,33	0,05	46,7
	2	0,111	0,001	8,23	0,09	17,7
	2,5	0,094	0,003	6,74	0,22	32,6
	3	0,107	0,001	7,93	0,08	20,7
	4	0,118	0,019	8,83	1,55	11,7
	5	0,131	0,010	9,88	0,83	1,2
A4	0	0,589	0,006	7,68	0,30	23,2
	2	0,569	0,068	3,21	0,21	67,9
	3,5	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	4,5	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	5	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	5,5	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	6	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
	10	< LDQ	-	< LDQ	-	>99,9
ANat	0	0,074	0,001	6,81	0,06	31,9
	0,2	0,072	0,004	6,55	0,34	34,5
	0,5	0,051	0,006	4,54	0,62	54,6
	1	0,024	0,005	1,94	0,47	80,6
	1,5	0,016	0,007	1,19	0,66	88,1
	2	0,014	0,005	0,99	0,46	90,1
	2,5	0,013	0,007	0,87	0,68	91,3
	3	0,018	0,007	1,36	0,64	86,4

## Anexo E

Quadro 8: Resultados C/F/S para A1

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/L)	DOC			UV254			Turvação			pH	Condutividade	SUVA
	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção			
A1+TiO <sub>2</sub>	2,374	0,064	-	0,052	0,000	-	56,77	0,06	-	4,66	379	2,190
0	2,353	0,036	0,9	0,079	0,004	-52,6	52,70	0,0	7,2	4,65	378	3,372
0,2	2,262	0,182	4,7	0,006	0,004	88,1	54,50	1,10	4,0	4,67	381	0,271
0,5	2,283	0,135	3,9	0,014	0,005	73,4	43,30	0,22	23,7	4,69	379,5	0,577
1	2,238	0,062	5,8	0,015	0,005	70,5	51,57	6,90	9,2	4,73	380,5	0,673
1,5	2,180	0,128	8,2	0,016	0,004	70,2	62,30	10,99	9,7	4,76	381	0,677
2	2,218	0,061	6,6	0,016	0,004	68,6	53,68	6,19	5,4	4,85	382,5	0,722
2,5	2,120	0,057	10,7	0,012	0,001	76,3	53,25	0,10	6,2	4,86	382	0,578

Quadro 9: Resultados C/F/S para A2

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/L)	DOC			UV254			Turvação			pH	Condutividade	SUVA
	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção			
A2+TiO <sub>2</sub>	2,498	0,038	-	0,535	0,006	-	86,40	0,10	-	6,22	391	21,407
0	2,661	0,043	-6,5	0,353	0,006	34,0	74,93	0,06	13,3	6,31	381	13,267
0,5	2,604	0,104	-4,3	0,363	0,006	32,2	66,37	6,35	23,2	6,26	374,5	13,926
2,5	0,446	0,043	82,1	0,019	0,002	96,4	5,62	0,12	93,5	5,78	399,5	4,335
3	,0264	0,065	89,4	0,011	0,005	98,0	4,42	0,32	94,9	5,56	398	3,975
3,5	0,117	0,022	95,3	0,007	0,002	98,8	4,94	0,12	94,3	5,41	399,5	5,571
4	0,074	0,019	97,1	0,008	0,004	98,5	12,87	5,29	85,1	5,37	399	10,633
5	0,105	0,109	95,8	0,004	0,001	99,3	59,35	1,26	31,3	5,09	399,50	3,498

Quadro 10: Resultado C/F/S para A3

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/L)	DOC			UV254			Turvação			pH	Condutividade	SUVA
	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção			
A3+TiO <sub>2</sub>	5,900	0,054	-	0,077	0,005	-	67,50	0,10	-	4,25	385	1,311
0	5,807	0,032	1,6	0,061	0,001	20,7	46,7	0,06	31,2	4,24	383	1,056
0,5	5,325	0,059	9,8	0,027	0,000	64,9	58,97	8,82	12,6	4,25	387	0,510
1,5	5,647	0,351	4,3	0,029	0,001	62,3	45,43	15,59	32,7	4,30	389,5	0,516
2	5,773	0,151	2,2	0,031	0,001	59,7	50,68	5,93	24,9	4,31	389	0,540
2,5	5,636	0,388	4,5	0,031	0,004	59,9	49,73	5,84	26,3	4,33	390,5	0,550
3	5,597	0,291	5,1	0,038	0,004	51,1	50,90	2,26	24,6	4,38	393	0,676
54	5,518	0,077	6,5	0,038	0,001	51,3	41,72	5,97	38,2	4,44	394	0,683
5	5,996	0,057	-1,6	0,040	0,002	47,8	48,53	0,19	28,1	4,46	399,5	0,673

Quadro 11: Resultados C/F/S para A4

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/L)	DOC			UV254			Turvação			pH	Condutividade	SUVA
	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção			
A4+TiO <sub>2</sub>	5,865	0,049	-	0,980	0,004	-	94,43	0,12	-	6,75	387	16,714
0	5,585	0,035	4,8	0,846	0,013	13,7	77,53	0,06	17,9	6,73	388	15,141
2	4,149	1,003	29,3	0,344	0,034	64,9	82,43	2,50	12,7	6,47	385,5	8,287
3,5	2,369	1,476	59,6	0,122	0,036	87,6	17,27	0,06	91,7	6,29	395	5,129
4,5	0,682	0,029	88,4	0,066	0,017	93,3	6,13	1,45	93,5	6,15	394	9,653
5	0,528	0,113	91,0	0,047	0,009	95,2	4,66	0,18	95,1	6,06	394,5	8,970
5,5	0,407	0,056	93,1	0,035	0,007	96,5	4,21	0,02	95,5	5,99	396,5	8,525
6	0,329	0,077	94,4	0,026	0,005	97,3	3,55	0,49	96,2	5,89	399,5	7,961
10	0,345	0,33	94,1	0,006	0,001	99,4	37,10	5,11	60,7	5,06	401,5	1,643

Quadro 12: Resultados C/F/S para a água natural

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/L)	DOC			UV254			Turvação			pH	Condutividade	SUVA
	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção	Média	Desvio padrão	%Remoção			
<i>ANat+TiO<sub>2</sub></i>	1,428	0,009	-	0,035	0,001	-	56,77	0,06	-	7,72	179,2	2,428
0	1,460	0,063	-2,2	0,043	0,004	-23,1	44,97	0,12	20,8	7,74	167,4	2,922
0,2	1,457	0,037	-2,0	0,031	0,000	10,6	39,13	0,06	31,1	7,74	164,3	2,128
0,5	1,477	0,033	-3,5	0,025	0,001	26,9	27,13	0,06	52,2	7,72	164,8	1,715
1	1,312	0,144	8,1	0,027	0,004	22,1	10,88	0,28	80,8	7,65	173,0	2,057
1,5	1,225	0,087	14,3	0,029	0,002	17,3	5,47	0,32	90,4	7,61	182,2	2,341
2	1,163	0,162	18,6	0,028	0,004	20,2	4,64	1,02	91,8	7,61	184	2,380
2,5	1,051	0,205	26,4	0,029	0,004	16,3	4,10	0,05	92,8	7,56	185,2	2,759
3	0,904	0,038	36,7	0,027	0,001	21,2	2,58	0,02	95,4	7,53	187	3,025