

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de tecnologia para purificação de água através do uso de nanomateriais

Dissertação de Mestrado

de

José Ricardo Monteiro Barbosa

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Bosch Termotecnologia, LEPABE e LSRE-LCM



Orientador na FEUP: Dr.^a Salomé Soares

Coordenador na Bosch Termotecnologia: Dr.^a Alexandra Gonçalves

Coorientador académico: Prof. Olga Nunes

Coorientador académico: Prof. Fernando Pereira



Departamento de Engenharia Química

setembro de 2019

Agradecimentos

Aqui exponho os meus agradecimentos a todos aqueles que me deram o apoio essencial que me permitiu chegar até onde hoje me encontro. Isto porque detrás das nossas realizações pessoais, além de um considerável esforço próprio, esconde-se normalmente um grande número de contribuições, apoios, sugestões, comentários ou críticas construtivas oriundas de outras pessoas.

As minhas primeiras palavras de agradecimento vão para os meus orientadores, Doutora Salomé Soares, Professora Doutora Olga Nunes, Professor Doutor Fernando Pereira e Doutora Alexandra Gonçalves por me permitirem a realização desta dissertação, pela suas disponibilidades, dedicação e conhecimentos transmitidos.

Agradeço também à Bosch Termotecnologia pela oportunidade de participar no desenvolvimento deste projeto.

Deixo também uma palavra de apreço a alguns membros que constituem o grupo dos laboratórios LSRE-LCM e LEPABE do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Ana Teresa Viana, Nuno Moreira, Raquel Rocha, Liliana Gonçalves e Patrícia Ramalho) que me acompanharam no desenvolvimento deste trabalho, fornecendo-me toda a informação possível sobre diferentes conceitos e técnicas de análise para o trabalho experimental realizado. Para além destes, não posso deixar de destacar a Ana Sofia Santos por toda a dedicação, disponibilidade e conhecimento transmitido, que me proporcionaram um maior conforto na realização desta dissertação.

Também não posso deixar de agradecer àqueles que estiveram sempre presentes não só nesta etapa, mas também durante toda a minha formação pessoal.

Por fim, e não menos importante, agradeço aos meus pais por todos os sacrifícios que fizeram para formarem o filho que sou hoje e por todo o suporte dado durante estes 23 anos.

Esta dissertação de mestrado foi suportada por:

- (i) Laboratório Associado LSRE-LCM - UID/EQU/50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).
- (ii) LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); Projeto “LEPABE-2-ECO-INNOVATION”, com a referência NORTE-01-0145-FEDER-000005, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).



Resumo

Devido à realidade vivida nos países em desenvolvimento, focando na escassez de água própria para consumo, a Bosch Termotecnologia, juntamente com os laboratórios LSRE-LCM e LEPABE do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, propuseram o desenvolvimento da presente dissertação para responder a um objetivo - desenvolver uma tecnologia de purificação de água de forma a torná-la própria para consumo, recorrendo a nanomateriais de carbono. Pretende-se que a tecnologia desenvolvida seja aplicada em pontos de saída de reservas de água, de forma a que os consumidores possam obter água própria para consumo em tempo real.

Para alcançar o objetivo proposto, foram estudados, 8 nanocompósitos de óxidos metálicos suportados em carvão ativado (FeO/CA, FeO/CA-calcinadas, CuFeO/CA, CuFeO/CA-calcinadas, CuFeO/CA@Mel, 5 % AgO/CA, 5 % CuO/CA e 5 % Ag/FeO/CA) e 3 fibras de carbono comerciais diferentes (FC-ACF, FC-SOFT e FC-CAS).

Recorreu-se a várias técnicas de caracterização dos materiais sintetizados e comerciais com o objetivo de conhecer as propriedades texturais e de química superficial para relacionar com a sua capacidade de remoção de metais e bactérias presentes na água.

A capacidade para remover células bacterianas foi avaliada para cada um dos nanocompósitos, usando um sistema contínuo e suspensões de *Escherichia coli* ou *Staphylococcus aureus*. Para o material mais promissor realizaram-se ensaios usando uma suspensão contendo as duas bactérias em simultâneo.

Os ensaios de remoção de metais, foram realizados em reator fechado para identificar o material com melhores capacidade de adsorção de cádmio e chumbo em separado, e depois avaliar a eficiência de remoção em sistema contínuo com os dois metais presentes na água a tratar.

Os resultados obtidos revelaram que as partículas de CuFeO/CA-calcinadas, para os 180 min de operação, com um tempo de residência de 1 min, obtiveram eficiências de remoção de $9,99 \times 10^{-1} \pm 4,71 \times 10^{-4} \%$ e reduções de $5,73 \pm 0,37$ log para os 3 tipos de suspensão testados. Porém, observou-se uma diminuição da capacidade de adsorção dos metais ao longo do tempo (eficiência de remoção de 98 % de chumbo e 56 % de cádmio, aos 180 min de operação), no sistema a funcionar em contínuo.

Um ensaio com maiores tempos de passagem - sistema com 9 h de funcionamento em contínuo - foi realizado, no sentido de verificar se o nanocompósito promissor teria a mesma capacidade de remoção de bactérias. Os resultados mostraram que CuFeO/CA-calcinadas permitiram reduções de 6 log mesmo a operar para o triplo dos tempos de passagem antes testados.

Por fim, realizaram-se análises para avaliar a possibilidade de lixiviação de metais dos nanocompósitos, no sentido de averiguar a estabilidade dos materiais e se estes não colocariam em causa os parâmetros físico-químicos da água para consumo, observando-se que não houve lixiviação.

Estes resultados mostraram que as partículas de CuFeO/AC-calcinadas são um material promissor a ser implementado numa tecnologia para purificação de água, com excelentes capacidades de remover bactérias e metais pesados e a juntar o facto de ser um material económico quando comparado a membranas de filtração.

Palavras Chave (Purificação de água):

Nanocompósitos, remoção bacteriana, remoção de metais pesados.

Abstract

Given the reality of developing countries, focusing on water scarcity for consumption, Bosch Thermotechnology, together with the laboratories LSCRE-LCM and LEPABE from the Faculty of Engineering the University of Porto, proposed the development of this dissertation to meet a goal - to develop a technology for water purification in order to make it suitable for consumption, using cutting-edge nanomaterials. This technology is intended to be applied at the exit of water sources, allowing the consumers to obtain their own water for consumption in real time.

To reach the goal, 8 metal oxide nanocomposites supported on activated carbon (FeO/AC, FeO/AC-calcined, CuFeO/AC, CuFeO/AC-calcined, CuFeO/AC@MeI, 5 % CuO/AC, 5 % AgO/AC and 5 % Ag/FeO/AC) and 3 different commercial carbon fibers (FC-ACF, FC-SOFT and FC-CAS) were studied.

The synthesized materials were characterized to know their properties physico-chemical characteristics, to correlate them with their capacity to remove metals and bacteria from water.

The bacterial removal tests were carried out in a continuous system using suspensions of *Escherichia coli* or *Staphylococcus aureus*. Also, for the most promising material suspension containing both microorganisms was used.

The metal removal tests were performed in a batch reactor to identify the material with the best ability to adsorb cadmium and lead separately. Afterwards, additional experiments were performed to assess the performance of the prepared materials to adsorb the two metals present simultaneously in water in a continuous system.

The obtained results revealed that the CuFeO/CA-calcined particles provided after 180 min of operation, a removal efficiencies of $9,99 \times 10^{-1} \pm 4,71 \times 10^{-4} \%$ and reduction of $5,73 \pm 0,37$ log for the 3 different tested suspensions. However, in the removal of metals, it was observed a reduction of adsorption capacity verified over time (removal efficiency of 98 % of lead and 56 % of cadmium at 180 min of operation) in this continuous system.

A test with more passage times - continuous system operating for 9 h - was performed to verify if the promising nanocomposite would have the same bacteria removal capacity. The results revealed that CuFeO/CA-calcinadas allowed 6 log reduction even to operate for three times the previously tests.

Finally, the possibility of metal leaching of metallic nanoparticles was evaluated to ascertain the stability of the particles and whether these would not put in question the physicochemical parameters of drinking water; no metal leaching was observed.

The observed results revealed that CuFeO/CA-calcined particles is a promising material to be implemented in water purification technology, with excellent skills to remove bacteria and heavy metals, adding to the fact that it is an economical material when compared to a filtration membrane.

Keywords (Water Purification): Nanocomposites, bacterial removal, heavy metal removal.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 1 de julho de 2019

Joé Ricardo Monteiro Barbosa

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	3
1.3	Contributos do Trabalho.....	4
1.4	Organização da Tese	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Tratamento de água por processos físicos:	5
2.2	Tratamento de água por biodegradação	5
2.3	Tratamento de água por decomposição química	6
2.4	Tratamento de água recorrendo à nanotecnologia	6
2.4.1	Adsorção	6
2.4.2	Biotecnologia com nanomateriais	7
2.4.3	Processos catalíticos com nanomateriais	7
2.4.4	Processos com membranas nanoporosas	8
2.4.5	Nanomateriais mais usados no tratamento de água	8
2.4.6	Limitações do uso de nanomateriais no tratamento de água	13
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Síntese de nanocompósitos - nanopartículas metálicas suportados em carvão ativado:	15
3.1.1	Nanopartículas de Fe_2O_3 e carvão ativado (FeO/CA)	15
3.1.2	Nanopartículas de CuFe_2O_4 e carvão ativado (CuFeO/CA)	15
3.1.3	Nanopartículas de prata com Fe_2O_3 e carvão ativado (5 % $\text{Ag}/\text{FeO}/\text{CA}$)	15
3.1.4	Nanopartículas de prata e carvão ativado (5 % AgO/CA)	16
3.1.5	Nanopartículas de cobre e carvão ativado (5 % CuO/CA)	16
3.2	Materiais funcionalizados	16
3.2.1	Nanopartículas de $\text{CuFeO}/\text{CA}@\text{Mel}$	16
3.3	Materiais comerciais	17
3.4	Caracterização dos materiais.....	17

3.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	17
3.4.2	Redução a temperatura programada (TPR)	18
3.4.3	Difração de raios-X (XRD).....	18
3.4.4	Adsorção de azoto a -196 °C	18
3.4.5	Análise elementar	18
3.4.6	Dessorção a temperatura programada (TPD)	18
3.4.7	Análise de ICP	19
3.4.8	Análises de microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	19
3.5	Ensaio de remoção de metais pesados - reator fechado	20
3.6	Ensaio de remoção de bactérias e metais pesados - sistema em contínuo	20
3.6.1	Dimensionamento do reator	21
3.6.2	Condições operatórias	22
3.6.3	Preparação das suspensões bacterianas	22
3.6.4	Enumeração de heterotróficos totais	24
3.7	Ensaio para determinação dos iões lixiviados	25
4	Resultados e Discussão.....	27
4.1	Caracterização dos materiais.....	27
4.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	27
4.1.2	Redução a temperatura programada (TPR).....	28
4.1.3	Difração de raios-X (XRD).....	30
4.1.4	Adsorção de azoto a -196 °C	31
4.1.5	Análise elementar.....	32
4.1.6	Dessorção a temperatura programada (TPD).....	33
4.2	Ensaio de remoção de metais pesados - reator fechado	34
4.3	Ensaio de remoção de bactérias e metais pesados - sistema em contínuo	35
4.3.1	Ensaio de longa duração (9 h)	39
4.3.2	Análise SEM.....	40
4.4	Ensaio para determinação dos metais lixiviados nos ensaios em contínuo	41
5	Conclusões.....	43
6	Avaliação do trabalho realizado	45

6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados	45
6.3	Apreciação Final	45
7	Referências.....	47
Apêndice A - Massa de reagentes e soluções padrão para as análises ICP:		A1
Apêndice B - Testes de esterilização da fibra de carbono com caseína (FC-CAS).....		B1
Apêndice C - Dimensionamento do reator		C1
Apêndice D - Termograma das NPS metálicas precursoras.....		D1
Apêndice E - Resultados dos ensaios de remoção de bactérias (<i>E. coli</i>) para os materiais menos eficientes.		E1
Apêndice F - Resultados obtidos dos ensaios com suspensões mistas de bactérias e metais pesados, usando as partículas CuFeO/CA-calcinadas.		F1
Apêndice G - Resultados dos ensaios de lixiviação de metais.		G1

Índice de figuras

Figura 1. Ilustração da adsorção de um composto orgânico por um nanocompósito de carvão ativado e partículas de óxidos metálicos (adaptado de [44]).	9
Figura 2. Mecanismos de atuação das NPMs no meio celular das bactérias (adaptado de [60])	11
Figura 3. Diagrama esquemático da adsorção de cádmio e chumbo e remoção de <i>E. coli</i> por ação de MnFe ₂ O ₄ -G (adaptado de [46]).	12
Figura 4. Exemplos de fibras de carbono comercializados pela empresa Kuraray. (A) Fibra de carbono em forma de tecido; (B) Fibra de carbono não-tecido.	13
Figura 5. Instalação experimental dos ensaios de remoção de bactérias. A - Frasco com suspensão bacteriana; B - Bomba peristáltica; C - Reator; D - material a testar para o ensaio; E - Frasco para recolha do fluido excedente; F - Frasco para recolha de amostras; G - Frasco para recolha de amostra para análise de partículas lixiviadas. A seta a vermelho indica o sentido do fluxo neste sistema a funcionar em contínuo.	21
Figura 6. Esquema ilustrativo da preparação da suspensão bacteriana de trabalho.	23
Figura 7. Esquema ilustrativo da preparação da suspensão bacteriana mista de trabalho.	24
Figura 8. Termogramas dos diferentes materiais testados: (A) nanocompósitos metálicos sintetizados (B) materiais comerciais.	27
Figura 9. Perfis de TPR dos nanocompósitos sintetizados: (A) por co-precipitação, (B) por impregnação incipiente.	29
Figura 10. Perfis de XRD dos nanocompósitos e respetivas fases identificadas - Gf: grafite; Ag: prata; AgCl: Cloreto de prata; Tn: Tenorite (CuO); Mgn: Magnetite (Fe ₃ O ₄) e Gt: Goetite (FeOH(OH)).	30
Figura 11. Perfis de TPD para as fibras de carbono FC-ACF e FC-SOFT e CA original. (A) Dessorção de CO e (B) Dessorção de CO ₂ .	33
Figura 12. Termogramas dos diferentes materiais testados: (A) nanocompósitos metálicos sintetizados (B) materiais comerciais.	34
Figura 13. Eficiência de remoção bacteriana e da redução log de <i>E. coli</i> , relativo à atividade das partículas (A) Carvão ativado original para um ensaio (N=1), (B) CuFeO/CA-calcinadas; (C) 5 % AgO/CA para N=3; (D) 5 % CuO/CA para ensaios em triplicado (N=3).	36
Figura 14. Eficiência de remoção bacteriana e da redução log de <i>S. aureus</i> , relativo à atividade das partículas (A) CuFeO/CA-calcinadas para N=3; (B) 5 % AgO/CA para N=3; (C) 5 % CuO/CA para ensaios em triplicado (N=3).	37
Figura 15. Eficiência de remoção bacteriana, redução log e eficiência de remoção de chumbo e cádmio para as partículas CuFeO/AC-calcinadas: (A) Ensaio com suspensão mista de <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i> ; (B) Ensaio com mistura de 25 mg·L ⁻¹ de Cd ²⁺ e Pb ²⁺ ; (C) Ensaio com suspensão mista de bactérias e 25 mg·L ⁻¹ de Cd ²⁺ e Pb ²⁺ .	38

Figura 16. Eficiência de remoção bacteriana e da redução log de <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i> , relativo à atividade das partículas CuFeO/CA-calcinadas para N=1.	39
Figura 17. Plaqueamentos de membranas após filtração de 100 mL de suspensão mista tratada durante 9 h e posterior incubação.	40
Figura 18. Meios de cultura de PCA com colônias de <i>E. coli</i> .: (A) Amostra de controlo com <i>E. coli</i> sem contacto com as partículas de Ag e (B) amostra do primeiro tempo de passagem (1 min) de <i>E. coli</i> após contactar com as partículas de Ag; Imagens SEM da amostra do controlo (A') e da suspensão de <i>E. coli</i> após contactar com as partículas de prata (B').	41
Figura B1. Resultados obtidos para os dois métodos de esterilização para a FC-CAS. (A) 24 h de incubação. (B) 48 h de incubação.	B1
Figura D1. Termograma das NPs metálicas precursoras.	D1
Figura E1. Gráficos da eficiência de remoção e redução log para <i>E. coli</i> por ação do material: (A) FeO/CA; (B) FeO/CA-calcinadas; (C) 5% Ag/FeO/CA; (D) CuFeO/CA; (E) CuFeO/CA@Mel; (F) FC-ACF; (G) FC-SOFT; (H) FC-CAS.	E2

Índice de tabelas

Tabela 1. Bactérias típicas de uma água imprópria para consumo, suas patologias e origem, adaptado de [12].	2
Tabela 2. Materiais comerciais testados.	17
Tabela 3. Condições de operação do reator em contínuo para cada tipo de material	22
Tabela 4. Percentagens de carbono e metal das NPMs.	27
Tabela 5. Consumo de H ₂ durante os ensaios de TPR.	29
Tabela 6. Fases identificadas dos nanocompósitos pela análise XRD	30
Tabela 7. Propriedades texturais dos materiais	31
Tabela 8. Análise elementar dos materiais de carbono comerciais e carvões ativados.	32
Tabela A1. Soluções padrões usadas para a detecção de cádmio, chumbo, ferro, cobre e prata, das análises ICP.	A1
Tabela F1. Resultados do ensaio em contínuo com uma suspensão mista de bactérias.	F1
Tabela F2. Resultados obtidos no ensaio em contínuo com uma solução de 25 mg·L ⁻¹ de cádmio e 25 mg·L ⁻¹ de chumbo.....	F2
Tabela F3. Resultados do ensaio em contínuo com uma suspensão de bactérias com 25 mg·L ⁻¹ de cádmio e 25 mg·L ⁻¹ de chumbo.....	F3
Tabela G1. Concentração de lixiviados para cada nanocompósito testado nos ensaios em contínuo	G1

Notação e Glossário

$C_{inicial}$	Densidade bacteriana na amostra de controlo	UFC·mL ⁻¹
C_{final}	Densidade bacteriana das amostras dos ensaios com bactérias	UFC·mL ⁻¹
S_{BET}	Área superficial específica BET (Brunauer, Emmett e Teller)	m ² ·g ⁻¹
S_{MESO}	Área de mesoporos	m ² ·g ⁻¹
V_{MICRO}	Volume de microporos	cm ³ ·g ⁻¹
$V_{P,P/P0=0,95}$	Volume total de poros	cm ³ ·g ⁻¹
$m_{precursor,i}$	Massa do reagente precursor do metal i	g
$MM_{precursor,i}$	Massa molar do reagente precursor do metal i	g·mol ⁻¹
Q	Caudal do sistema a operar em contínuo	mL·min ⁻¹
L_{leito}	Comprimento do leito fixo dos materiais dentro da coluna	cm
$t_{contacto}$	Tempo de contacto dos materiais com a mistura a tratar	min
V_{leito}	Volume do leito fixo dos materiais dentro da coluna	cm ³
$V_{suspensão}$	Volume de suspensão bacteriana tratado durante 180 min de operação em contínuo	mL
$t_{operação}$	Tempo de operação do sistema em contínuo	min
C_{NPs}	Concentração de nanocompósito	mg·L ⁻¹
m_{NPs}	Massa de nanocompósito	mg
C_{metais}	Concentração de metais	mg·L ⁻¹
w_{metais}	Fração mássica de metais	
$t_{residência}$	Tempo de operação do sistema a operar em contínuo	min
τ	Número de passagens no sistema a operar em contínuo	

Lista de Siglas

ETA	Estação de tratamento de água
PIB	Produto Interno Bruto
OMS	Organização Mundial de Saúde
UV	Radiação ultravioleta
CA	Carvão ativado
FeO/CA	Nanocompósito de óxido de ferro suportado em carvão ativado
CuFeO/CA	Nanocompósito de óxido de ferro e cobre suportado em carvão ativado
CuFeO/@Mel	Nanocompósito de óxido de ferro e óxido de cobre suportado em carvão ativado dopado com azoto
5 % AgO/CA	Nanocompósito de 5 % óxido de prata suportado em carvão ativado
5 % CuO/CA	Nanocompósito de 5 % óxido de cobre suportado em carvão ativado
5 % Ag/FeO/CA	Nanocompósito de óxidos de ferro suportado em carvão ativado impregnado com 5 % de óxido de prata
FC	Fibra de carbono
FC-ACF	Fibra de carbono ativado na forma de tecido
FC-SOFT	Fibra de carbono na forma de não-tecido
FC-CAS	Fibra de carbono com caseína
EMAS	Sistema Comunitário da Ecogestão e Auditoria
NPMs	Nanopartículas magnéticas
NTC	Nanotubos de carbono
ROS	Espécies reativas de oxigénio (do inglês <i>Reactive Oxygen Species</i>)
ADN	Ácido desoxirribonucleico
PAN	Poliacrilonitrilo
ICP	Plasma de indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TPR	Redução a temperatura programada (do inglês <i>Temperature programmed reduction</i>)
XRD	Difração de raios-X (do inglês <i>X-ray diffraction</i>)
TPD	Dessorção a temperatura programada (do inglês <i>Temperature programmed desorption</i>)
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
PCA	<i>Plate Count Agar</i>
UFC	Unidades formadoras de colónias

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Já não é novidade a importância que a água representa para qualquer ser vivo; porém, com o decorrer dos tempos verifica-se um consumo incontrolável dos recursos naturais para acompanhar o desenvolvimento tecnológico atual, sendo a água um desses recursos [1].

Apesar da maior parte do planeta Terra ser constituído por água, apenas 3 % corresponde a água doce, e somente 1,7 % está acessível para consumo [2]. Este tipo de água pode ser encontrado em águas subterrâneas, lagos, reservatórios, canais e é proveniente dos fenómenos atmosféricos. A percentagem de água doce acessível tende a diminuir não só apenas pelo uso não sustentável, mas também devido às alterações climáticas que se têm verificado nos últimos anos - aquecimento global [3].

A poluição frenética das águas por parte de ação antropogénica tem agravado esta realidade, pois contribui para a escassez de água própria para consumo e também para alterações drásticas nos ecossistemas da vida animal [4]. Outro fator que contribui para a escassez de água para consumo humano é o crescimento exponencial de população no mundo [5]. Com todos estes acontecimentos a ocorrer em simultâneo torna-se quase incontornável caminhar para um futuro em que a civilização deixe de ter água doce para consumo e terá de recorrer a processos de tratamento dispendiosos para conseguir ter água para consumo a partir de água salgada proveniente dos oceanos.

Atualmente as estações de tratamento de águas (ETAs) ainda conseguem evitar este fenómeno, permitindo o acesso de água própria para consumo aos diferentes consumidores; contudo, nem todos os países têm um bom fundo económico capaz de sustentar uma ETA. Regiões como Médio Oriente, África e Ásia do Sul são constituídas por países subdesenvolvidos caracterizados por baixos Produtos Internos Brutos (PIB) e escassez de água potável, o que culmina com a incapacidade de sustentar tratamentos de purificação de água [6]. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) 1,7 milhões de crianças morrem por ano devido ao uso de água imprópria para consumo, falta de saneamento e poluição das águas [7].

Existem diversos tipos de tratamentos de água - químicos, físicos e biológicos - em que o objetivo final é obter água própria para consumo, porém uns são mais dispendiosos que outros [8]. O objetivo deste trabalho é elencar os materiais mais promissores para a purificação de água para consumo humano recorrendo a uma tecnologia de fácil aplicação e de baixo custo. Um exemplo de uma possível aplicação da tecnologia idealizada será a sua inserção numa torneira de um reservatório de água em países em desenvolvimento para poderem usufruir de água própria para consumo em tempo real.

Muitos dos países considerados de “terceiro mundo”, consomem águas impróprias para consumo, como é o caso de Moçambique, que se trata de um país caracterizado pela escassez de água por si só e muito mais de água potável, tornando-se difícil sustentar toda a população com estas condições [9].

As águas impróprias para consumo normalmente são definidas por terem na sua composição microrganismos propulsores de doenças, muitas vezes devido aos elevados níveis de contaminação fecal oriundos das práticas deficitárias de manutenção e higiene dos sistemas de abastecimento [10].

Porém, não são só microrganismos os principais agentes contaminantes das águas, outros compostos que conferem à água valores de pH extremos, normalmente baixos, são precursores negativos para a saúde das populações. Esses compostos podem provir de matéria orgânica e/ou inorgânica

existente no meio por onde a água circula e é recolhida, tais como metais pesados e compostos que conferem odores e coloração à água [11].

Na tabela 1 (adaptada de [12]) estão listados diversos tipos de microrganismos causadores de doenças infecciosas devido ao consumo de águas impróprias para consumo. Estes microrganismos são oriundos dos dejetos humanos e animais, e a sua quantidade pode variar de acordo com vários fatores: saúde pública e condicionantes da sobrevivência desses mesmos microrganismos [12].

Tabela 1. Bactérias típicas de uma água imprópria para consumo, suas patologias e origem, adaptado de [12].

Bactéria	Patologia	Hospedeiro
<i>Campylobacter jejuni</i>	Diarreia	Animais e Homem
<i>E. coli</i> patogénica	Diarreia	Homem
<i>Salmonella</i>	Febre tifoide	Animais e Homem
<i>S. typhi</i>	Febre paratifoide	
<i>S. paratyphi</i>	Salmoneloses	
Outras espécies		
<i>Shigella</i> spp.	Disenteria bacilar	Homem
<i>Vibrio</i>		Homem
<i>V. cholerae</i>	Cólera	
Outros vibriões		
<i>Yersini enterocolitica</i>	Diarreia e septicemia	Animais e Homem

Relativamente aos metais pesados não é muito fácil elencar concentrações padronizadas visto que estas variam consoante o meio envolvente por onde a água circula. Por exemplo, zonas de minérios implicam águas subterrâneas mais concentradas por metais pesados [12]. Quando se fala de metais pesados está-se a referir aos seguintes elementos: Prata (Ag), Arsénio (As), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Crómio (Cr), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Ferro (Fe), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Zinco (Zn), entre outros [12]. Estes elementos afetam gravemente a saúde humana na medida em que apresentam uma elevada toxicidade, mesmo em pequenas concentrações para os diferentes organismos. As suas toxicidades advêm do facto de não serem degradados, ou seja, acumulam-se no organismo desencadeando diversas doenças, tais como doenças cancerígenas [13].

Neste sentido a Bosch Termotecnologia pretende desenvolver uma tecnologia de purificação de água economicamente sustentável e que solucione a escassez de água própria para consumo nos países mais carenciados através da aplicação de novos materiais baratos e altamente eficientes na remoção de contaminantes, em particular bactérias e metais pesados.

Os laboratórios LSRE-LCM e LEPABE do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto participam no desenvolvimento desta tecnologia com a Bosch Termotecnologia, que propuseram o desenvolvimento de tecnologia para purificação de água através do uso de nanomateriais e materiais de carbono.

O trabalho realizado na presente dissertação tem como base estudos realizados anteriormente para purificação de água através da aplicação de nanomateriais. A continuação deste tema tem como

objetivo melhorar a tecnologia já desenvolvida, usando nanomateriais baseados em carvão ativado que são mais baratos, e estendendo o estudo à remoção metais pesados.

A tecnologia comercializada até agora pela Bosch Termotecnologia para purificação de água recorre à osmose inversa e a uma lâmpada ultravioleta (UV), mas requiere gastos energéticos elevados devido ao uso de uma membrana de polipropileno que exige altas pressões de fluxo e regeneração frequente. Neste sentido, a Bosch pretende substituir essa membrana, presente num cartucho, por um material capaz de ter a mesma eficiência, fácil regeneração e baixo custo.

Os materiais propostos para substituir a membrana referida são nanocompósitos com base em carvão ativado. O carvão ativado é um material amplamente aplicado em tecnologias de tratamento de água devido às suas propriedades texturais e de química superficial, elevada resistência e facilidade de funcionalizar a sua superfície.

Os nanocompósitos sintetizados (FeO/CA, CuFeO/CA, 5 % AgO/CA, 5 % CuO/CA, 5 % Ag/FeO/CA) e fibras de carbono comerciais, bem como alguns materiais funcionalizados com grupos moleculares promissores à remoção de bactérias foram os materiais testados para responderem ao objetivo desta dissertação.

Os ensaios para avaliar a eficiência de remoção de bactérias por ação dos materiais realizaram-se num sistema em funcionamento em contínuo de forma a simular um ambiente real de aplicação da tecnologia que a Bosch Termotecnologia pretende desenvolver. As bactérias de trabalho foram a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, Gram negativa e Gram positiva, respetivamente. A escolha da *E. coli* advém do facto de ser um microrganismo indicador de contaminação fecal, pois para os animais de sangue quente desenvolve-se nos seus tratos intestinais [14]; a *S. aureus* por contrastar com a *E. coli* quanto à estrutura da parede celular (responsável pela diferença da coloração Gram) pois pretende-se descobrir se essa diferença influencia a atividade dos materiais referidos para remoção das bactérias.

Os ensaios de remoção de metais pesados foram realizados em reator fechado e contínuo para se avaliar a capacidade de adsorção dos materiais ao longo do tempo, mantendo a quantidade de materiais a usar e a concentração de metais a testar. Os metais pesados estudados foram o chumbo e o cádmio, por serem dos mais tóxicos, mesmo em diminutas quantidades [12].

1.2 Apresentação da Empresa

A empresa Bosch encontra-se em Portugal desde 1911 e destaca-se pelas suas receitas, nomeadamente 95 % da sua produção é exportada para mercados internacionais. Para além disto, a empresa Bosch tem apostado em atividades de investigação e desenvolvimento de *hardware* e *software* para diferentes áreas de negócio.

Vários grupos constituem a Bosch, tais como, a Bosch Termotecnologia, em Aveiro, a Bosch Car Multimédia Portugal, em Braga, e a Bosch Security Systems - Sistemas de Segurança, em Ovar. Todos estes grupos subentendem o desenvolvimento de soluções de água quente, sensores e multimédia automóvel e sistemas de segurança e comunicação, respetivamente.

A sede da empresa encontra-se em Lisboa e está responsável por algumas questões de logística, atividades de vendas e comunicação para o grupo Bosch [15].

Relativamente ao grupo Bosch Termotecnologia, que sugeriu o tema desta dissertação, iniciou atividade em 1988, com a aquisição da Vulcano Termodomésticos. Este grupo dedica-se ao fornecimento de soluções de água quente através de esquentadores, caldeiras e bombas de calor para todo o mundo.

A inovação de novas tecnologias é característica deste grupo, pois já produziram o primeiro esquentador com funções de conectividade permitindo a manipulação através de uma *app* instalada no *smartphone* [15]. Como prova das atividades de inovação que definem o grupo Bosch Termotecnologia, tem-se o início da produção de painéis solares térmicos em 2007. Para além disto, este grupo já recebeu alguns prémios, relativos aos seus esquentadores cada vez mais inovadores e vanguardistas, demonstrando a sua excelência produtiva. O último registo de alargamento na gama de produtos produzidos foi em 2016, com a produção de aparelhos elétricos para aquecimento de água.

Não menos importante, a Bosch Termotecnologia assume um compromisso com o ambiente e com a sociedade. Encontra-se certificada pela ISO 14001 e pelo registo EMAS (Sistema Comunitário da Ecogestão e Auditoria), mas para além disto demonstra uma preocupação e melhoria contínua no sentido de diminuir as possíveis interferências das suas atividades na sustentabilidade do ambiente e da sociedade, através do cumprimento de normas e padrões de qualidade [16].

1.3 Contributos do Trabalho

O contributo do trabalho realizado nesta dissertação permitiu com que a empresa Bosch Termotecnologia se aproximasse do desenvolvimento de uma tecnologia de purificação de água, recorrendo a nanocompósitos suportados em carvão ativado, sendo estes mais económicos, face aos usados até então. Os nanocompósitos usados foram todos sintetizados e caracterizados por mim, enquanto os materiais comerciais foram caracterizados por mim e pela Isabel Constança Nunes, que também caracterizou alguns dos materiais, uma vez que nós os dois usamos os mesmos materiais comerciais na nossa dissertação para atingir os objetivos propostos.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação divide-se em 5 grandes capítulos: contexto e estado de arte, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e por fim, apreciação do trabalho realizado.

No contexto e estado de arte, enquadra-se a problemática de escassez de água potável nos países subdesenvolvidos com diferentes técnicas de tratamento de água. Aborda-se a revolução que a nanotecnologia tem gerado na aplicação de nanomateriais para tratamento de água. São também referidos diversos nanomateriais com capacidade para remover bactérias e metais pesados.

O capítulo de materiais e métodos elenca todos os procedimentos de síntese de nanocompósitos, bem como as condições das análises de caracterização dos materiais e dos ensaios experimentais realizados.

Nos resultados e discussão são apresentados os resultados obtidos das caracterizações dos materiais, bem como dos ensaios experimentais realizados, com inerentes discussões.

De seguida, encontram-se as conclusões conseguidas com a realização deste trabalho.

Por fim, o capítulo de apreciação do trabalho realizado onde é descrito o grau de cumprimento dos objetivos traçados para este trabalho, os trabalhos paralelos realizados e também uma opinião pessoal sobre a experiência obtida com a realização desta dissertação.

2 Contexto e Estado da Arte

A facilidade de obtenção de água potável não é uniforme em todos os países. Países em desenvolvimento são conhecidos pelas fracas condições de qualidade de vida, nomeadamente a obtenção de água própria para consumo. As alterações climáticas provocadas pela atividade do Homem trazem a agravante de contribuir para a escassez de água no planeta Terra e por consequência a escassez de água potável [17].

Em contrapartida a evolução tecnológica já permite a obtenção de água doce a partir de água salgada e através de estações de tratamento de água transformar em água própria para consumo. Porém, estas tecnologias exigem um suporte económico considerável, que não é acessível a todos os países, tais como os países de “terceiro mundo” [18].

A Bosch Termotecnologia pretende desenvolver uma tecnologia economicamente viável para purificar água através do uso de materiais à base de carbono, nomeadamente nanocompósitos de carvão ativado com nanopartículas metálicas, fibras de carbono e materiais de carbono funcionalizados. Com uma tecnologia deste tipo, países carenciados estarão capacitados de consumir água potável de boa qualidade e colocar de lado técnicas menos elaboradas, tais como, a fervura de água para eliminar alguns e apenas contaminantes biológicos.

No que diz respeito às técnicas de tratamento de água existe uma gama vasta e bastante versátil, porém as mais sofisticadas exigem maiores gastos económicos e de recursos. As diferentes técnicas podem ser classificadas como sendo de separações físicas, biodegradações e decomposições químicas [17].

2.1 Tratamento de água por processos físicos:

As técnicas de tratamento de água de carácter físico são consideradas as de execução mais simples. Baseiam-se na recuperação de poluentes em suspensão nas águas através de técnicas de separação, tais como centrifugações, separações efetuadas por ação da força gravítica, *air-sparging/air-stripping* e incineração [17]. A desvantagem deste tipo de tratamento está relacionada com o cumprimento dos valores padrões de emissão de poluentes nas águas após tratamento. Isto deve-se às baixas taxas de processamento característico que torna difícil respeitar os valores limites legislados para os poluentes a tratar [17].

2.2 Tratamento de água por biodegradação

Os tratamentos de água por biodegradação estão essencialmente relacionados com a decomposição de matéria orgânica presente na água por transformação em matéria inorgânica. São um tipo de tratamento aplicado a águas ainda impróprias para consumo, ou para o tratamento de águas residuais, em que são realizadas reações biológicas através de microrganismos que usam os compostos orgânicos (poluentes) como fonte nutritiva para o seu metabolismo [8]. Contrariamente aos tratamentos por separação física, as técnicas de biodegradação atingem facilmente os valores limite legislados de emissão de poluentes, mas apresentam como desvantagem os elevados custos de investimento em equipamentos e em custos de operação, acrescentado também que são técnicas defetíveis na remoção de metais pesados [17].

2.3 Tratamento de água por decomposição química

Existem diversas técnicas de decomposição química destinadas ao tratamento de água, recorrendo a diferentes agentes de ação - coagulantes, floculantes, inibidores de corrosão - que eliminam diversos compostos que inviabilizam a qualidade da água [17]. Estes tipos de tratamentos também são usados para desinfecção microbiológica, sendo os processos de cloração e ozonização os mais utilizados [19]. Porém, ambos os processos de desinfecção acarretam diversas desvantagens: a libertação de compostos secundários tóxicos, que em contacto com organismos vivos podem causar doenças mutagénicas; a composição e a textura da água pode ser alterada devida à adição dos compostos químicos que realizam o tratamento da água e os elevados gastos de reagentes devido aos característicos longos ciclos de tratamento, que implicam custos de capital e de operação bastante elevados [17].

2.4 Tratamento de água recorrendo à nanotecnologia

Recentemente, a nanotecnologia tem-se mostrado vanguardista em criar materiais com capacidade de tratar águas por diversas metodologias [4]. Os métodos recorrentes no tratamento de águas através da nanotecnologia classificam-se em 5 grupos: adsorção, biotecnologia, processos catalíticos, processos recorrendo a membranas e processos assistidos por campos magnéticos [8].

A intervenção da nanotecnologia na área de tratamento de água tem-se demonstrado revolucionária [4]. Os sistemas para tratamento de água criados pela nanotecnologia apresentam um valor económico bastante inferior aos referidos anteriormente e também exigem poucos gastos energéticos, o que torna esta vertente mais vantajosa para os países em desenvolvimento, onde sistemas de tratamentos de água praticamente não existem [17].

2.4.1 Adsorção

A adsorção define-se como sendo a capacidade de determinados materiais sólidos (adsorventes) atraírem moléculas (adsorvatos), no estado gasoso ou líquido, para as suas superfícies de contacto. O fenómeno de adsorção depende muito das características do adsorvente; áreas superficiais, volume de poros, tipo de poros e química superficial são exemplos de características determinantes no que diz respeito à facilidade de adsorção [20].

A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física está relacionada com forças Van der Waals e forças eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. A adsorção química depende de interações químicas (por exemplo, interações ácido-base) que são específicas de cada material e de cada substância a adsorver [4]. As diferenças entre as duas naturezas de adsorção são a temperatura de operação - a adsorção química exige altas temperaturas - e as cinéticas de adsorção, que por norma, a adsorção física ocorre a maior velocidade do que a química, pois esta última muitas das vezes exige uma energia de ativação [20].

Os processos de adsorção são reconhecidos para o tratamento de água pela sua grande flexibilidade de operação e *design*, com ótimos resultados finais na remoção de contaminantes [21]. Está reportado que técnicas de adsorção são bastante eficazes na remoção de poluentes das águas, desde compostos orgânicos e metais pesados até microrganismos [22]. Para além disto, são processos com baixo consumo energético e baixo custo de operação; a juntar a sua simplicidade e a possibilidade de serem reversíveis por regeneração dos adsorventes [21].

A adsorção com materiais à nano escala - nanoadsorventes - tem sido bastante estudada na remoção de poluentes das águas e a variedade de materiais existentes é grande e bastante multifacetada [19]. São exemplos de nanoadsorventes, os nanotubos de carbono, os zeólitos, os nanoadsorventes poliméricos, as partículas metálicas e as partículas magnéticas [4]. Acrescenta-se ainda outros adsorventes, também reconhecidos como eficientes no tratamento de água, sendo esses, o carvão ativado, o grafeno e óxido de grafeno e sílica [23].

Contudo, existem fatores limitantes que afetam a eficiência da adsorção, tais como o pH da água a tratar e a temperatura [24].

O pH das águas pode variar de acordo com os poluentes que arrastam. O efeito do pH nos fenômenos de adsorção para remoção de metais pesados, resume-se à competição dos metais com os iões H^+ , em ambientes ácidos ou OH^- em ambientes alcalinos. Segundo o Decreto-Lei nº 306/07 de 27 de agosto, o pH de águas para consumo deve situar-se entre 6,5 e 9 [25].

A temperatura do meio envolvente também é determinante para uma eficiente adsorção. Dependendo do tipo de poluentes a tratar, o aumento ou diminuição da temperatura pode ser vantajosa. Por exemplo, para eliminação de fosfatos está reportado que o aumento da temperatura (50 °C) é favorável para a adsorção do fosfato, concluindo que se está perante um processo endotérmico [26]. Porém, para remover mercúrio a adsorção deste metal é eficiente a temperaturas mais baixas (20 °C), indicando que se trata de uma adsorção física exotérmica [27].

2.4.2 Biotecnologia com nanomateriais

Recorrendo a um carvão ativado com microrganismos imobilizados, dando origem a um biofilme, é possível degradar compostos orgânicos, contaminantes minerais e até remover microrganismos de águas residuais [28]. Também está reportado o uso de filtros de solo, também conhecidos por Biotecnologia do Solo que são constituídos por meios de cultura com macro- e microrganismos do solo capazes de degradar compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas águas, combinando processos de sedimentação, filtração e biodegradação num só processo [29].

2.4.3 Processos catalíticos com nanomateriais

Os processos catalíticos no tratamento de águas são recorrentes quando existe uma carga de matéria orgânica ou inorgânica elevada a ser degradada através de reações oxidação-redução [30]. A fotocatalise é um tipo de processo catalítico muito valorizado pela indústria de tratamento de água por ser um processo eficiente para desinfecção microbiológica e eliminação de micropoluentes [31]. A presença de nanopartículas de óxidos de titânio (TiO_2) nos processos fotocatalíticos permite excelentes eficiências de degradação de poluentes e eliminação de agentes patogénicos [32]. Recorrendo a cerca de 4 % da radiação solar - espectro UV (300-400 nm) - a indução da atividade catalítica das partículas de TiO_2 é conseguida, pois os seus eletrões entram num estado de excitação tal, que oxidam as moléculas de H_2O e OH^- , presentes na água, originando radicais livres que são adsorvidos na superfície de contacto das partículas [33]. Os radicais hidroxilo são extremamente reativos, instáveis e com um alto poder oxidante e por esse motivo a degradação de compostos indesejáveis na água é conseguida [34].

2.4.4 Processos com membranas nanoporosas

Os processos de tratamento de água recorrendo a filtrações com membranas têm mostrado grande impacto na indústria devido aos resultados que proporcionam [35]. As membranas funcionam como barreiras aos poluentes existentes na água, mas a retenção destes depende de uma relação entre as dimensões dos poros da membrana e as dimensões das moléculas a reter [36]. Com o desenvolvimento tecnológico a nanotecnologia aliou-se aos processos de filtrações com membranas, vindo a ser demonstrado que membranas com nanomateriais oferecem melhores seletividades e eficientes fluxos [37].

A nanofiltração é bastante eficiente quando se pretende reduzir a dureza, a cor, o odor e remover metais pesados das águas, porque funciona com um mecanismo de membranas com cargas repulsivas que permitem a separação de diversos iões [37]. Uma das vantagens da nanofiltração em comparação com outros tipos de filtração (osmose inversa, ultrafiltração) é que não exige altas pressões e confere uma alta rejeição de compostos orgânicos [19].

Tem-se investigado a eficiência de membranas com nanocompósitos formados com matrizes poliméricas e partículas de óxidos metálicos, que ajudam a aumentar a estabilidade térmica e mecânica, e também conferir propriedades antibacterianas através de partículas com essas características, por exemplo, nanotubos de carbono e nanopartículas de prata [38].

2.4.5 Nanomateriais mais usados no tratamento de água

A nanotecnologia utiliza materiais com uma das suas dimensões inferiores a 100 nm. A redução das dimensões dos materiais conceptuais à escala nanométrica permite o aumento das áreas superficiais e da rigidez superficial que por consequência leva ao melhoramento das propriedades físico-químicas destes materiais, quando comparados aos mesmos, mas nas dimensões convencionais. Propriedades mecânicas, elétricas, catalíticas e magnéticas são aumentadas nestes materiais e por isso têm apresentado grande atração por parte da indústria em diversas áreas de aplicação [39].

- **Carvão ativado**

O carvão ativado (CA) é um material bastante notório pelas eficientes aplicações tecnológicas no tratamento de água. Isto advém da enorme capacidade de funcionar como um adsorvente para remover diversos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água, como também remover sabor e odor da mesma [40].

Este material é conhecido por apresentar elevadas áreas superficiais, poros de natureza micro, meso e macro; e estes poros apresentam uma estrutura interna bem desenvolvida [41].

Funcionalizações ao CA são possíveis, e estas contribuem para um melhoramento das propriedades do material e das capacidades de remoção de contaminantes da água, como por exemplo incorporar prata no CA para remoção de microrganismos [42]. A síntese de compósitos com CA para eficientes tratamentos de água têm mostrado ótimos resultados. Um exemplo disso são os nanocompósitos de carvão ativado com partículas magnéticas de óxidos metálicos, pois para além de serem ótimos candidatos para a remoção de contaminantes orgânicos, inorgânicos e também de microrganismos, apresentam a vantagem de serem facilmente separados da água, após tratamento, com a aplicação de um campo magnético [43].

Na figura 1 apresenta-se um esquema ilustrativo da atuação de um nanocompósito de CA com partículas de óxidos metálicos na remoção de compostos orgânicos [44].

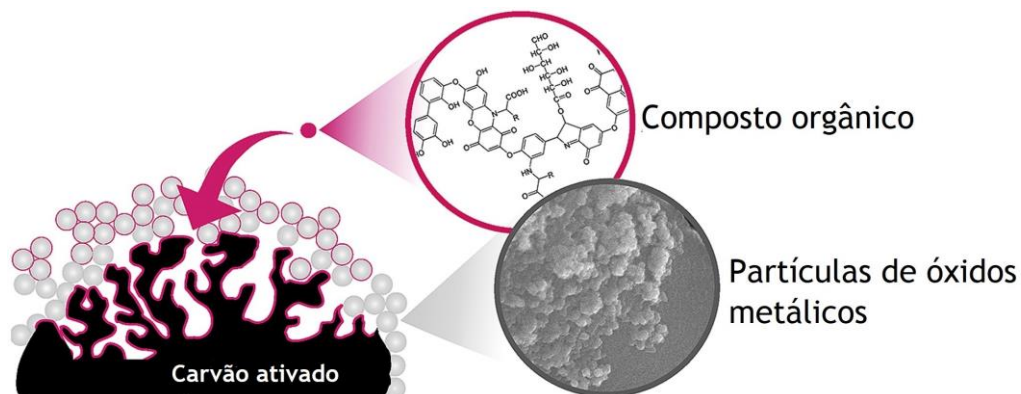


Figura 1. Ilustração da adsorção de um composto orgânico por um nanocompósito de carvão ativado e partículas de óxidos metálicos (adaptado de [44]).

Existem outros materiais bastante reconhecidos pelas suas excelentes capacidades de tratar água, são exemplos os nanotubos de carbono (NTC) e os zeólitos [45, 46]. Ambos são muitas vezes utilizados como suportes físicos para junção de nanopartículas magnéticas, tal como o carvão ativado, porém, no casos do NTC apresentam a desvantagem de serem bastante dispendiosos quando comparados ao carvão ativado [47].

- **Nanopartículas magnéticas**

As nanopartículas magnéticas constituem um tipo de material bastante estudado e testado na remoção de contaminantes da água. Estas nanopartículas são constituídas por óxidos metálicos que apresentam propriedades magnéticas, o que permite a fácil remoção destas partículas, após atuarem no sistema aquoso, aplicando um campo magnético; como produto final obtém-se a água purificada e os contaminantes retidos nas nanopartículas [48]. A eficiência destas partículas advém das suas elevadas áreas superficiais e elevada atividade devida ao efeito quantidade-tamanho [49]. Um exemplo deste tipo de partículas são as de óxidos de ferro, que devido a serem constituídas por átomos de ferro apresentam propriedades magnéticas. Contudo, o ferro apresenta-se na natureza em diferentes estados de oxidação e para cada um deles existem propriedades diferentes que o caracterizam [50]. O esquema (1) mostra os diferentes estados de oxidação desde o mais reduzido até ao mais oxidado [50].



O Fe^0 corresponde ao ferro de zero valência [50]; o FeO é um mineral chamado de *wüstite* [50]; a magnetite (Fe_3O_4) [51]; a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [51]; a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ corresponde à hematita [50] e a goetite ($\text{FeO}(\text{OH})$) [19].

Porém, dos estados de oxidação do ferro referidos anteriormente, os mais preferíveis que constituam as NPMs são a magnetite (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), porque são óxidos metálicos que à nanoescala são superparamagnéticos, isto é, apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético externo, o que facilita a separação e recuperação das NPMs com aplicação de pequenos gradientes de campos magnéticos. [19]

A síntese deste tipo de partículas pode ser feita por diversos métodos: físicos, por exemplo, a redução até à escala nanométrica e posterior dispersão num meio aquoso por rotas coloidais [52]; químicos, onde se destaca a co-precipitação por ser de fácil e rápida execução e economicamente suportável, face a outros métodos [53]; e microbiológicos, em que determinadas bactérias produzem biominerais, sendo alguns destes superparamagnéticos [54].

Dentro dos métodos referidos, a co-precipitação é um dos preferidos para a produção de NPMs, pelos motivos supracitados. Sendo assim, justifica-se a sua abordagem, uma vez que é um método notório quando se pretende produzir nanopartículas de óxidos de ferro [4]. Está reportado que normalmente este método exige dois estados de oxidação do ferro, Fe^{3+} e Fe^{2+} , como reagentes ou pelo menos um deles, quando se pretende formar nanopartículas de óxidos de ferro com outros metais na sua constituição, como é o caso das partículas de óxidos de cobre e ferro [55].

O tamanho e morfologia das partículas é afetada pelo pH da solução de síntese, pela concentração dos precursores, pelo tempo de reação e pela temperatura da solução [56].

A co-precipitação pode ser realizada à temperatura ambiente ou a altas temperaturas, que segundo a literatura, influencia o diâmetro das partículas, mas um requisito é a presença de um agente redutor, normalmente os usados são hidróxido de sódio ou amoníaco. A função destes agentes é estimular a precipitação dos óxidos de ferro [57].

Para haver um maior controlo do tamanho das partículas precipitadas é recorrente adicionar-se suportes físicos, tais como o carvão ativado, zeólitos, nanotubos de carbono, entre outros [58]. Para além disto, o uso de um suporte ainda evita a agregação das partículas devido às forças Van der Waals existentes entre elas, pois as partículas são dispersas pela superfície do suporte interagindo electrostaticamente com este, fazendo com que a área superficial disponível não seja imoderadamente reduzida e assim não haja perda de atividade por parte das partículas [59].

Relativamente à atuação das NPMs na remoção de contaminantes da água, tais como bactérias e metais pesados, está reportado que interações eletrostáticas são o principal mecanismo de atividade das NPMs [51]. A remoção de bactérias por ação das NPMs, ocorre devido a interações eletrostáticas entre a carga negativa envolvente às membranas celulares e a carga positiva da superfície das partículas, causada pelos catiões metálicos que as constituem [60]. Com este tipo de interações as NPMs são atraídas para a superfície membranar das bactérias, envolvendo-as. A acumulação de NPMs na superfície das membranas irá causar hipertrofia e disrupção nas membranas, que por consequência aumenta a permeabilidade das mesmas, isto significa que torna-se possível as NPMs entrarem no sistema interno da célula causando dano na mesma [60].

Os mecanismos de dano bacteriano por ação das NPMs vão desde a produção de *stress* oxidativo (formação de espécies reativas de oxigênio (ROS)) desativação de proteínas, incluindo perturbações nos processos de replicação e expressão de ADN [17]. Todas estas formas de causar dano na bactéria têm repercussões negativas, desde inibições de crescimento até à morte celular. Na figura 2 está representado um esquema ilustrativo de todos os mecanismos de ataque e subsequentes consequências no meio celular das bactérias quando em contacto com as NPMs [60].

A remoção de metais pesados por ação das NPMs dá-se por adsorção, conseguida através de interações eletrostáticas entre os grupos oxigénio dos óxidos metálicos (carga negativa) e os metais pesados (carga positiva) [51].

• Nanopartículas com propriedades antibacterianas

Apesar das NPMs já apresentarem algumas propriedades antibacterianas, existem outros metais e grupos moleculares que quando adicionados à composição do nanocompósito, conferem excelentes eficiências de remoção bacteriana. Prata, cobre, zinco e magnésio são exemplos de metais bactericidas capazes de interagir com alguns constituintes moleculares das membranas celulares que desencadeiam perturbações na cadeia respiratória, desativação de enzimas e eventual morte celular [61]. Na figura 3 encontra-se representada uma ilustração da atuação de um nanocompósito de óxidos de ferro e manganês com um suporte de grafeno ($\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$), a interagir com metais pesados e bactérias, e os respetivos gráficos de adsorção e densidade ótica [46].

O mecanismo de ataque deste tipo de partículas é o mesmo que das NPMs, primeiro acumulam-se à volta da membrana celular da bactéria, devido às interações eletrostáticas, depois penetram na membrana chegando ao citoplasma da mesma. Quando estão no interior da bactéria desencadeiam diferentes formas de dano e aumentam a permeabilidade da membrana, que por consequência leva à lise celular [62].

A eficiência deste tipo de partículas depende muito do tamanho, da forma, da concentração e das características da superfície. Nanopartículas com diâmetro a rondar os 5 nm, com formas truncadas triangulares e superfícies carregadas positivamente são as que permitem este tipo de material atuar para diferentes tipos de bactérias, entenda-se Gram positivas e Gram negativas [61].

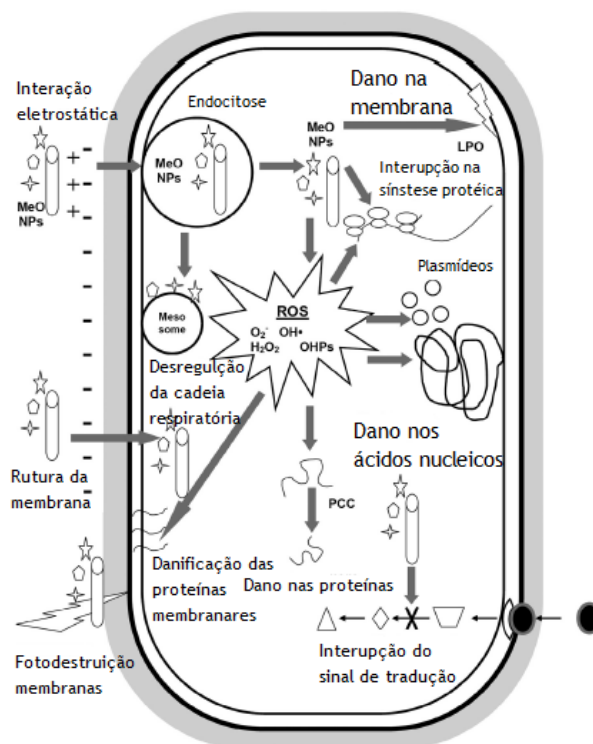


Figura 2. Mecanismos de atuação das NPMs no meio celular das bactérias (adaptado de [60])

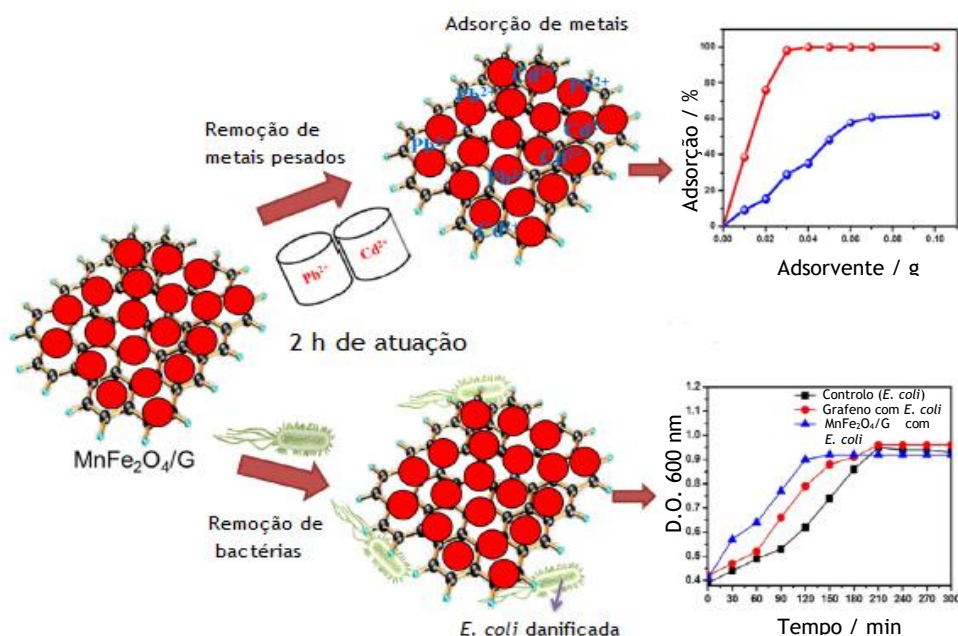


Figura 3. Diagrama esquemático da adsorção de cádmio e chumbo e remoção de *E. coli* por ação de MnFe₂O₄-G (adaptado de [46]).

Para se obter áreas superficiais mais elevadas, os metais bactericidas são impregnados em suportes físicos, tal como o carvão ativado, de forma a aumentar a eficiência de remoção [42]. O método mais recorrente e simples para a síntese de compósitos com propriedades antibacterianas é o de impregnação incipiente seguidos de um tratamento térmico. Este método recorre a soluções de sais precursores dos metais bactericidas e a um sistema de vácuo ou a um sistema que dispersa o suporte físico, adiciona-se lentamente as soluções com os metais de forma a estes ficarem retidos nos poros do suporte [42].

A desvantagem de usar este tipo de partículas no tratamento de águas encontra-se na etapa de separação das partículas da água. Contrariamente às NPMs, que através de um campo magnético é possível essa separação, as partículas com metais bactericidas necessitam de ser filtradas, caso contrário apresentam ecotoxicidade para o ambiente aquático e risco para a saúde quando ingeridas [62].

Grupos azotados na constituição das NPs têm se mostrado eficientes na remoção de bactérias patogénicas em meio aquoso. Estes grupos azotados podem estar ancorados aos compósitos ou dopados ao suporte físico que contém as NPs [63]. A diferença entre ter grupos ancorados e dopados assenta, essencialmente, nas etapas de recuperação e regeneração das NPs após aplicação. Os consecutivos ciclos de reciclagem das NPs com tratamentos térmicos ou agentes de lavagem fazem com que os grupos ancorados comecem a perder aderência ao compósito acabando por saírem. Isto faz com que o material perca eficiência nas próximas vezes que for usado, pois o princípio ativo é menor [64]. Nos materiais dopados é muito menos recorrente o princípio ativo diminuir, pois os grupos azotados constituem a rede estrutural do suporte, onde as ligações químicas que o prendem são bastante mais fortes que as ligações dos grupos ancorados com a superfície do compósito. Abdolmaleki et al. [63] sintetizaram um nanocompósito formado por NPMs e ancorado a estas o triazenil- β -ciclodextrinas - polímero com grupos azotados - para remoção de bactérias e verificaram que esta funcionalização permitiu um aumento da área superficial do compósito e evitou aglomeração das NPMs, porém no 3º ciclo de recuperação verificou-se um decréscimo da eficiência, cerca de 10 %. Liu et al. [64] sintetizaram um nanocompósito

dopado com azoto e verificaram que apresentava propriedades antibacterianas e que os ciclos de recuperação não interferiam tão drasticamente na eficiência das partículas.

- **Fibras de carbono**

As fibras de carbono (FC) são materiais que têm despertado a atenção da indústria de tratamento de águas por serem adsorventes com propriedades peculiares [65]. Maior parte das FC são formadas por fibras de poliacrilonitrilo (PAN), fibras de celulose ou fibras de resina fenólicas, gerando diferentes tipologias de FC [65]. Na figura 4 encontram-se fotografias de dois tipos de FC produzidos pela empresa Kuraray (Japão).

Estes materiais têm fraca resistência a agentes oxidativos, tais como ar quente e fogo, mas contrabalançam com resistência química a diferentes compostos [66]. Contrariamente às outras formas alotrópicas do carbono (grafite, diamante, etc.) as FC apresentam uma estrutura atômica em camadas desordenadas que confere características especiais, tais como aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura (contrário aos metais) e elevada força de resistência, por esses motivos são muito usadas na indústria aeroespacial [66]. No que diz respeito às capacidades de adsorção, as FC apresentam uma alta

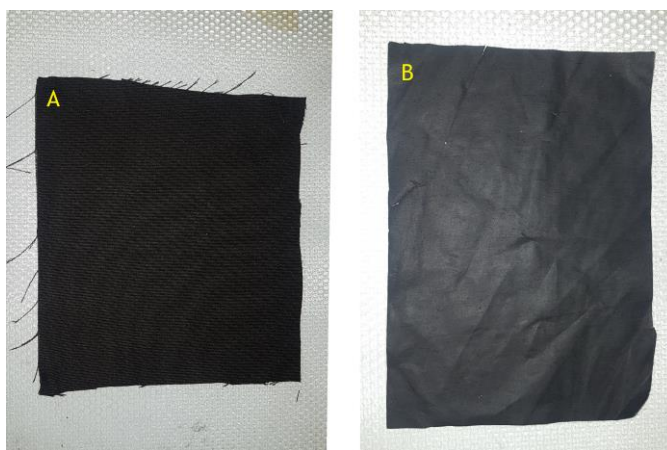


Figura 4. Exemplos de fibras de carbono comercializados pela empresa Kuraray. (A) Fibra de carbono em forma de tecido; (B) Fibra de carbono não-tecido.

velocidade de adsorção para compostos aromáticos presentes na água, melhor que a cinética de adsorção de CA granular [67]. Outra vantagem das FC face ao CA é a sua praticabilidade, isto é, o manuseamento de FC é mais fácil de modelar e consolidar para novas técnicas do que o CA na forma granular ou em pó [67].

2.4.6 Limitações do uso de nanomateriais no tratamento de água

Apesar dos nanomateriais estarem a mostrar-se bastante inovadores para as tecnologias de tratamento de água, nomeadamente na remoção de bactérias e metais pesados, o seu uso ainda acarreta algumas implicações. A comercialização e utilização de nanomateriais para tratamento de água depende bastante do impacto que poderão causar caso entrem em contacto com o meio aquático [19]. Existem normas e legislações em diversos países, como é o caso da União Europeia, que tem um regulamento como a REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*) que restringem o seu uso devido a existir a possibilidade destes materiais causarem impactos negativos na saúde humana e ambiental [68].

Os efeitos negativos dos nanomateriais relatados, quando em contacto com os organismos do meio aquático, são a síndrome de angústia respiratória aguda e mudanças patológicas nas guelras e intestinos [69]. No entanto, o impacto para a saúde humana pode não ser direto com o consumo de água; um dos

problemas está no consumo dos peixes que estiveram em contacto com os nanomateriais e que ao serem consumidos pelo Homem, estes são transferidos para o organismo do mesmo - biorremediação [19]. As repercussões no organismo humano podem ser cardiotoxicidade, citotoxicidade, toxicidade dérmica, genotoxicidade, hepatotoxicidade, imunotoxicidade e nefrotoxicidade [70].

Uns dos fatores determinantes na toxicidade destes materiais são a concentração e o tempo de contacto no meio ambiente, que desencadeiam ecotoxicidade. Por exemplo, no caso das nanopartículas de óxidos metálicos, estes podem servir como agentes oxidativos tóxicos para o meio ambiente e também interferir em biomoléculas e membranas celulares dos seres vivos [60].

Uma forma de contornar o risco de descartar os nanomateriais para o meio ambiente após utilização ou até libertação accidental é implementar tecnologias simples de tratamento de água, tais como sedimentação e filtração com adição de surfactantes catiónicos para promover a aglomeração das nanopartículas e facilitar a sua separação, porém adicionar estes processos implica maiores custos de operação [71].

3 Materiais e Métodos

Nesta secção estão apresentados os materiais usados para alcançar um dos objetivos deste trabalho - a remoção de bactérias patogénicas e metais pesados presentes na água. Para tal, sintetizaram-se alguns materiais, tais como compósitos de nanopartículas metálicas suportados em carvão ativado e utilizaram-se também materiais comerciais - fibras de carbono.

Os métodos de trabalho focaram-se na caracterização dos materiais referidos anteriormente, com objetivo de conhecer as suas propriedades e características; ensaios em reator com funcionamento em contínuo para analisar a eficiência de remoção dos materiais em estudo e ensaios em reator fechado para uma avaliação da capacidade de adsorção de metais pesados.

3.1 Síntese de nanocompósitos - nanopartículas metálicas suportados em carvão ativado:

3.1.1 Nanopartículas de Fe_2O_3 e carvão ativado (FeO/CA)

A produção do nanocompósito FeO/CA seguiu o método de co-precipitação [55]. Para tal, preparou-se 500 mL de uma solução 1,5 M NaOH e 50 mL de uma solução 2 M HCl. De seguida, dissolveu-se na solução de HCl, 40 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e adicionou-se 1 g de carvão ativado da marca NORIT GAC 1240+Ba. #1368. Colocou-se a solução de NaOH em agitação e adicionou-se lentamente à mistura anterior, onde se verificou a formação de um precipitado de cor preta. A mistura final ficou em agitação durante 30 min.

Posteriormente, procedeu-se à lavagem das partículas com água destilada e com auxílio de um ímã para separar as partículas magnéticas do sobrenadante. As lavagens foram feitas até que o pH do sobrenadante fosse neutro. A secagem do nanocompósito foi feita numa estufa a 100 °C durante a noite. Após a secagem, moeram-se as partículas com um almofariz e pilão para após a peneiração obter partículas com dimensões entre 0,1 a 0,3 mm.

3.1.2 Nanopartículas de CuFe_2O_4 e carvão ativado (CuFeO/CA)

Preparou-se 400 mL de uma solução 3 M NaOH e 10 mL de 0,5 M HCl. Colocou-se a solução de NaOH a agitar e a aquecer até à temperatura de 100 °C. Dissolveu-se 40 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 80 mL de água destilada - Solução A - e 20 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na solução de HCl referida anteriormente - Solução B. Aqueceu-se as soluções A e B até 50 °C e depois misturaram-se. Logo após a mistura, adicionou-se 1 g de carvão ativado da marca NORIT GAC 1240+Ba. #1368. Juntou-se a mistura anterior à solução de NaOH aquecida e deixou-se em agitação, à temperatura de 100 °C, durante 2 h. Após agitação, deixou-se arrefecer a mistura até à temperatura ambiente para depois proceder à lavagem das partículas. A lavagem, secagem e moagem destas partículas seguiu o mesmo procedimento que o das partículas de FeO/CA.

3.1.3 Nanopartículas de prata com Fe_2O_3 e carvão ativado (5 % Ag/FeO/CA)

Para avaliar o efeito da prata na remoção de bactérias, usou-se o método de impregnação incipiente para adicionar este metal aos compósitos sintetizados de FeO/CA [42].

Colocou-se 1 g de partículas FeO/CA num kitasato e 0,083 g (ver apêndice A) de nitrato de prata (AgNO_3) para um frasco de vidro. Levou-se a amostra de FeO/CA ao vácuo durante 15 min para promover a dispersão das partículas. Dissolveu-se a massa de AgNO_3 em 1 mL de água e transferiu-se a solução de AgNO_3 , gota-a-gota, para o kitasato com as partículas dispersas, e adicionou-se mais 0,5 mL de água. Depois deixou-se o kitasato com as partículas húmidas no ultrassom durante 90 min. De seguida, colocou-se a amostra na estufa a 100 °C durante a noite e fez-se um tratamento térmico com um caudal de azoto igual a $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, uma rampa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, durante 2 h à temperatura de 200 °C. Este tratamento serviu para remover o precursor nitrato e também para provocar uma melhor aderência de Ag ao CA. Por fim, fez-se a moagem e peneiração das partículas para as obter com dimensões entre os 0,1 e 0,3 mm.

3.1.4 Nanopartículas de prata e carvão ativado (5 % AgO/CA)

Pesou-se 1 g de carvão ativado da marca NORIT GAC 1240+Ba. #1368 e 0,083 g de AgNO_3 . Colocou-se o carvão ativado num kitasato e colocou-se no vácuo para dispersar as partículas. Enquanto isso, dissolveu-se a prata em 1 mL de água. O restante procedimento é semelhante ao da secção 3.1.3.

3.1.5 Nanopartículas de cobre e carvão ativado (5 % CuO/CA)

O procedimento de síntese destas partículas é semelhante ao do ponto 3.1.4 à exceção do precursor usado, que neste caso foi o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e a massa utilizada deste reagente foi de 0,1908 g (ver apêndice A).

3.2 Materiais funcionalizados

A etapa de funcionalização de materiais focou-se na funcionalização do carvão ativado com grupos azotados, uma vez que como já referido na secção 2.4.6., estes tipos de materiais melhoram a eficiência de remoção de bactérias.

Posteriormente, usou-se CA funcionalizado para sintetizar um nanocompósito com constituição idêntica àquele que apresentasse melhores resultados na remoção de bactérias.

O método usado visou dopar o carvão ativado com azoto usando a melamina como precursor de azoto (CA@Mel). Para tal, pesou-se 1 g de carvão ativado da mesma marca que o dos nanocompósitos e 0,39 g de melamina para um *Erlenmeyer*. Adicionou-se 100 mL de etanol (96 % (v/v)) e colocou-se num banho de agitação durante 24 h. Após agitação, filtrou-se a amostra, sem lavagem, e recolheu-se as partículas no papel de filtro para posterior secagem na estufa a 100 °C. Depois procedeu-se ao tratamento térmico a uma temperatura de 600 °C, durante 1 h, com uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e um caudal de azoto igual a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Finalmente, seguiu-se a moagem e peneiração das partículas de forma a que estas apresentassem dimensões entre 0,1 a 0,3 mm.

3.2.1 Nanopartículas de CuFeO/CA@Mel

A síntese deste nanocompósito advém dos resultados obtidos na remoção de bactérias por parte do nanocompósito CuFeO/CA calcinadas - secção 4.3. Assim sendo, o procedimento seguido para produção destas partículas com uma base de CA dopado com azoto é idêntico ao apresentado na secção 3.1.2. Para além disto, ainda se realizou um tratamento térmico a estas partículas a fim de eliminar os

precursores e permitir uma melhor aderência do cobre, pois foi este que se destacou com excelentes propriedades antibacterianas. As condições do tratamento térmico foram as mesmas usadas para a calcinação das partículas sintetizadas por impregnação incipiente (secção 3.1.3).

3.3. Materiais comerciais

Os materiais comerciais testados foram fibras de carbono na forma de tecido e não tecido e uma fibra impregnada com a proteína do leite, a caseína, pois encontra-se reportado na literatura que esta proteína tem propriedades antibacterianas [72].

Tabela 2. Materiais comerciais testados.

Material	Especificação	Empresa
Fibra de carbono-tecido (FC-ACF)	ACF-ELECTRODE	Kuraray
Fibra de carbono- não tecido (FC-SOFT)	SOFT-ELECTRODE	Kuraray
Fibra de carbono com caseína (FC-CAS)	-	*

*A FC-CAS foi um material comprado pela Bosch Termotecnologia.

3.4 Caracterização dos materiais

Todos os materiais foram analisados por diferentes técnicas com o objetivo de conhecer as suas propriedades texturais e químicas, bem como morfologias e características específicas.

As fibras de carbono na forma de tecido e não tecido também foram caracterizadas, pois não se conheciam as suas propriedades. As FCs foram adquiridas, pela empresa Bosch Termotecnologia que não teve acesso a nenhuma documentação sobre as mesmas.

Nesta secção ainda está incluída a técnica de análise usada para determinar a concentração de metais adsorvidos e lixiviados- técnica de plasma indutivamente acoplado (ICP).

3.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas permitiram avaliar as propriedades térmicas dos vários materiais em função da temperatura e também através da variação de massa dos mesmos. Com a informação dada por estas análises foi possível conhecer a gama de temperaturas para as quais os materiais analisados apresentam estabilidade térmica e conhecer a composição química dos mesmos [73].

A TGA foi realizada através do equipamento *Netzsch STA 409 Lux* e a aquisição de dados foi obtida pelo *software Proteus Thermal Analysis*. As análises foram realizadas usando um caudal de azoto com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e um intervalo de temperaturas de 50 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quando se atingiu a temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicou-se um regime isotérmico e manteve-se a corrente de azoto durante 7 min e depois uma corrente de ar durante 13 min, pois pretendia-se conhecer o comportamento dos materiais face a atmosferas diferentes, uma inerte (azoto) e outra oxidante (ar).

3.4.2 Redução a temperatura programada (TPR)

O objetivo desta análise foi determinar o estado de redução dos metais que constituem os materiais (ferro, cobre e prata). Para cada estado de redução está associada uma temperatura devido às reações de redução devido à presença de hidrogénio na corrente de gás. O consumo de hidrogénio associado a cada reação de redução é determinado através de um detetor de condutividade que quantifica a diferença de gás antes e durante a análise [74]. Estas análises foram realizadas no equipamento *AMI-200 (Altamira Instruments)*. Para proceder às análises usou-se 100 mg de amostra a analisar com uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até se atingir $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; recorreu-se a um caudal de $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ com 5 % (v/v) de Hidrogénio diluído em Árgon.

3.4.3 Difração de raios-X (XRD)

Esta análise permitiu identificar os estados de oxidação dos metais e conhecer as fases cristalinas dos metais que constituem os nanocompósitos [50].

Os materiais foram analisados na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, num difractómetro *PANalytical X'Pert PRO* com fonte de radiação Cu Ka ($\lambda=1,54$). A diferença de potencial utilizada foi de 50 kV e com uma intensidade de corrente igual a 40 mA. Os resultados obtidos encontram-se na gama 2θ entre as amplitudes 10° e 90° e com uma velocidade de $0,017^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.4.4 Adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

As análises de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram realizadas para caracterizar materiais quanto às suas áreas superficiais, natureza e quantidade de poros existentes [75]. Através de isotérmicas de equilíbrio avaliou-se a adsorção e dessorção de N_2 por parte dos materiais, o que permitiu determinar os parâmetros supracitados. As isotérmicas foram determinadas no equipamento *Quantachrome NOVA 4200e*. Para realizar estas análises foram necessárias 100 mg de cada material. No equipamento, os materiais foram desgaseificados durante 3 h a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. O tratamento dos dados obtidos recorreu ao método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para determinar as áreas superficiais específicas, numa gama de pressões relativa de 0,05 e 0,3, e ao método-t para conhecer área de mesoporos e volume de microporos. O volume total de poros também foi determinado para uma pressão relativa de 0,95.

3.4.5 Análise elementar

O equipamento usado para estas análises foi o *vário MICRO Elemental Analysis CHNS* que permitiu fazer uma análise quantitativa de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, juntando a quantificação de oxigénio que foi realizada no equipamento *OXY cube analyser*. Pesou-se entre 1,5-2,0 mg de amostra e colocou-se a analisar com uma combustão até aos $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma calibração com os compostos padrão (sulfanilamida e ácido benzóico).

3.4.6 Dessorção a temperatura programada (TPD)

O TPD é um método de análise que é usado na caracterização de materiais quando se pretende determinar a existência de grupos oxigenados na superfície dos materiais. Tal determinação é conseguida pela decomposição térmica desses grupos oxigenados com libertação de CO_2 , CO e por vezes H_2O e H_2 [76]. A identificação do tipo de grupos oxigenados presentes nos materiais foi realizada de acordo com a temperatura a que foram decompostos e do tipo de gás que libertaram. Estas análises foram realizadas no equipamento *AMI-200 (Altamira Instruments)* conectado ao *Dycor Dymaxion Mass Spetrometer*

utilizando 100 mg de cada material. Os materiais foram submetidos a um aquecimento gradual com uma rampa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até aos $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com um caudal de hélio de $25\text{ Ncm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.7 Análise de ICP

A técnica de ICP permite determinar a concentração de metais presente numa solução através da ionização de metais num plasma de argón. Este fenómeno provoca emissão de luz a diferentes comprimentos de onda, isto é, para cada elemento metálico existe uma gama de comprimentos de onda para os quais ele emite luz. Depois através de retas de calibração, também obtidas pelas leituras dos padrões preparados, estipula-se qual o comprimento de onda que melhor se ajusta ao determinado metal [77]. Esta técnica permite analisar diferentes elementos em simultâneo com concentrações entre ordens de grandeza 1 a 10 partes por mil milhões (ppb) [77].

As análises foram feitas no equipamento *iCAP 7005 SERIES* e focaram-se na determinação das concentrações dos iões chumbo (Pb^{2+}) e dos iões cádmio (Cd^{2+}) das amostras provenientes dos ensaios de remoção de metais pesados (secção 3.5). Recorreu-se também a esta técnica para determinar a concentração dos iões ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), dos iões cobre (Cu^{2+}) e dos iões prata (Ag^{+}) oriundas das amostras recolhidas durante os ensaios para remoção de bactérias, com o objetivo de avaliar se havia lixiviação dos metais que constituíam os nanocompósitos testados. O procedimento seguido teve em conta a preparação de soluções padrão que incluíssem uma gama de concentrações válida (ver apêndice A)

Procedeu-se à filtração das amostras através de filtros descartáveis (*OlimPeak*[®]) com $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro de poros para assim garantir que as amostras estavam isentas de nanopartículas.

3.4.8 Análises de microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento ambiental, de alta resolução (*Schottky*), com microanálise por raios-X e Análise de Padrões de Difração de Eletrões Retro difundidos: *Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M*, foi possível realizar as análises de SEM às amostras recolhidas nos ensaios de remoção bacteriana, para verificar a morfologia das bactérias após contactarem com os nanocompósitos de prata.

- **Preparação da amostra para análise:**

Primeiramente preparou-se a amostra para analisar por SEM, começando por recolher a suspensão excedente do ensaio em contínuo com as partículas de 5 % $\text{Ag}/\text{FeO}/\text{CA}$. De seguida, filtrou-se a suspensão utilizando um filtro e uma membrana de porosidade $0,22\text{ }\mu\text{m}$ e diâmetro de 25 mm. Adicionou-se 10 mL de uma solução de glutaraldeído (4 % (v/v)) de forma a imergir toda a membrana, deixando atuar durante 24 h. O glutaraldeído serviu como agente fixador das bactérias, isto é, garantiu a integridade morfológica das células. Posteriormente filtrou-se o glutaraldeído excedente e seguiu-se para as lavagens com etanol a diferentes concentrações. As lavagens foram realizadas com soluções de etanol de 25 %, 50 %, 70 %, 80 %, 90 % e 100 % (v/v), por ordem crescente de concentração e com atuação de 5 min cada uma. Estas lavagens permitiram a desidratação do meio envolvente da membrana que continha as bactérias retidas. Para realizar a análise de SEM no equipamento descrito anteriormente foi necessário revestir a membrana

com filme fino de Au/Pd, através de pulverização catódica, usando o equipamento *SPI Module Sputter Coater*.

3.5 Ensaios de remoção de metais pesados - reator fechado

Os primeiros testes realizados para avaliar a remoção de metais pesados por parte dos materiais em estudo realizaram-se em reator fechado. O objetivo destes ensaios foi avaliar a capacidade de adsorção dos materiais ao longo do tempo para uma mesma concentração de metal pesado e mesma quantidade de partículas.

Para estes ensaios utilizaram-se 20 mg de partículas, soluções de 25 mg·L⁻¹ de nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂) e cloreto de cádmio (CdCl₂) - precursores dos metais em estudo - e para manter uma relação 1:1 usou-se 20 mL de cada solução. A variável estudada foi o tempo de contacto. Para cada amostra, o sobrenadante foi recolhido para posterior determinação da concentração de metais através de análises de ICP.

3.6 Ensaios de remoção de bactérias e metais pesados - sistema em contínuo

No sentido de averiguar a eficiência dos nanocompósitos sintetizados e dos restantes materiais na remoção das bactérias *E. coli* e *S. aureus*, desenvolveu-se um sistema que simulasse as condições desejadas para a tecnologia que a empresa Bosch Termotecnologia pretende desenvolver.

Desta forma, recorreu-se a uma coluna (*Omnifit*) que no seu interior continha as partículas para um determinado leito fixo. Para o escoamento da suspensão bacteriana até à coluna e posterior saída da mesma, usou-se uma bomba peristáltica com a devida tubagem a interligar todo o sistema. A figura 5 mostra o sistema desenvolvido para avaliar a remoção das bactérias, a partir de uma suspensão bacteriana previamente preparada, em funcionamento contínuo.

Antes de iniciar qualquer tipo de ensaio garantiu-se condições de assepsia, pois quaisquer contaminações podiam pôr em causa todos os resultados recolhidos. Estas condições foram conseguidas com a autoclavagem de todo o material que foi necessário usar para os ensaios, bem como a esterilização da coluna e de outros materiais, que não podiam ir à autoclave, com radiação ultravioleta da própria câmara de fluxo laminar, onde os ensaios foram realizados.

A esterilização dos materiais, à exceção da fibra de carbono com proteína, foi feita na estufa a 160 °C durante 2 h.

Em estilo de nota, acrescenta-se que as fibras de carbono com caseína foram testadas nos ensaios de remoção de *E. coli*, mas não foram esterilizadas, pois não foi possível utilizar um método de esterilização eficiente que não danificasse a proteína. No apêndice B encontram-se os diferentes testes realizados para conseguir esterilizar este material e os respetivos resultados.

Durante os ensaios, a recolha de amostras foi feita de 30 em 30 min, começando por recolher a primeira amostra após o primeiro contacto com os materiais ($t_0=1$ min), para um tempo total de 180 min, e em triplicado (N=3) para os 3 melhores materiais na remoção de bactérias.

Para cada amostra, contabilizou-se o número de UFC·mL⁻¹ (Unidades formadoras de colónias por mililitro) através de espalhamentos em meios de cultura de *Plate Count Agar* (PCA) e comparou-se com um controlo da suspensão inicial.

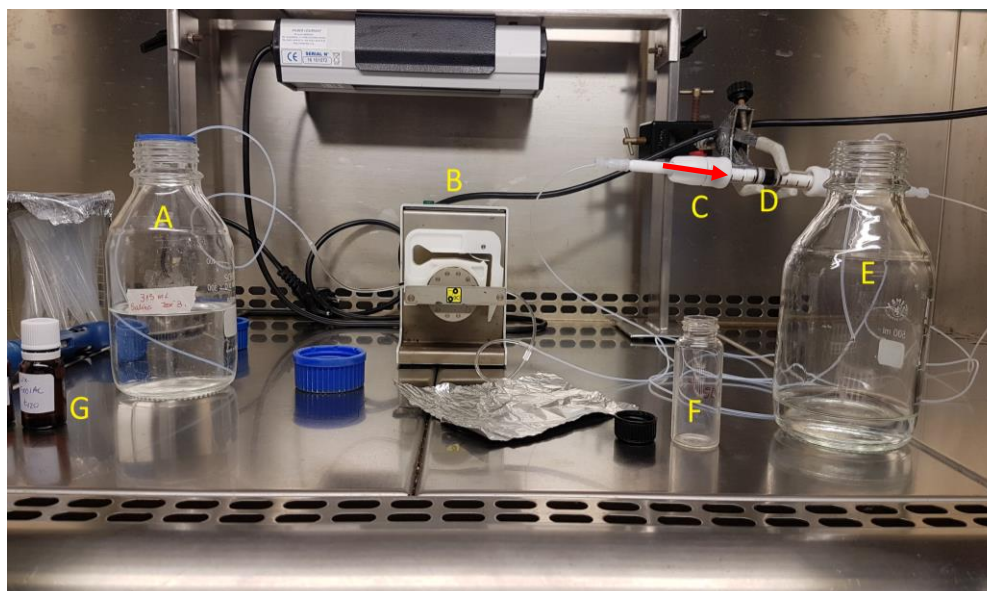


Figura 5. Instalação experimental dos ensaios de remoção de bactérias. A - Frasco com suspensão bacteriana; B - Bomba peristáltica; C - Reator; D - material a testar para o ensaio; E - Frasco para recolha do fluido excedente; F - Frasco para recolha de amostras; G - Frasco para recolha de amostra para análise de partículas lixiviadas. A seta a vermelho indica o sentido do fluxo neste sistema a funcionar em contínuo.

Nos ensaios em contínuo para avaliar a remoção de metais pesados, a amostragem também foi de 30 em 30 min para um tempo final de funcionamento de 180 min. Para estes ensaios, preparou-se 500 mL de uma solução de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ chumbo e $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ cádmio.

De salientar que os ensaios em contínuo na remoção de metais pesados apenas foram realizados para o material que apresentasse os melhores resultados quer na remoção das 2 estirpes bacterianas testadas (em sistema contínuo), quer na remoção de metais (em reator fechado).

Foi também realizado um outro ensaio no sistema contínuo durante 9 h, no sentido de avaliar a estabilidade e durabilidade do melhor material que conseguisse os resultados mais promissores na remoção bacteriana.

3.6.1 Dimensionamento do reator

O dimensionamento do reator tinha como variável a determinar, o caudal de suspensão a usar para garantir um tempo de contacto com as partículas de 1 min e para um leito fixo de 1 cm.

Verificou-se que para o mesmo valor de massa, nem todos os materiais perfaziam um leito de 1 cm, por isso foi necessário fazer ajustes na quantidade a usar de forma a cumprir com os requisitos supracitados.

A determinação do caudal encontra-se no apêndice C, que depois de conhecido realizaram-se testes com as partículas e água destilada, no sentido de determinar a massa a usar para cada tipo de material de forma a reger as condições padronizadas - 1 cm de leito, 1 min de tempo de contacto e um caudal de $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Durante esses testes verificou-se que as partículas de FeO/CA, CuFeO/CA e 5 % Ag/FeO/CA pareciam indicar lixiviação de metais. Para evitar este problema realizaram-se tratamentos térmicos (à

exceção das últimas, que já tinham sido submetidas a um tratamento térmico) com um caudal de azoto de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, à temperatura de 200°C e duração de 2 h. Posteriormente fizeram-se ensaios com as partículas que não foram tratadas termicamente e com as que foram, no sentido de comparar os seus desempenhos. Para além disto, recolheram-se amostras nos tempos 30, 120 e 180 min de operação para avaliar o estado de lixiviação das partículas ao longo do tempo - secção 3.7.

3.6.2 Condições operatórias

Os ensaios preliminares com água destilada permitiram determinar a massa de partículas a usar para obter um leito fixo de 1 cm e um tempo de contacto de 1 min. Na tabela 3 encontram-se as massas necessárias de cada material.

Tabela 3. Condições de operação do reator em contínuo para cada tipo de material

Nanocompósito	Massa (g)	Leito (cm)	Tempo de contacto (min)	Caudal ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Possível lixiviação de partículas
CuFeO/CA	0,700	1	1	0,8	Sim*
FeO/CA	0,700	1	1	0,8	Sim*
5 % AgO/CA	0,450	1	1	0,8	Não
5 % CuO/CA	0,450	1	1	0,8	Não
5 % Ag/FeO/CA	0,700	1	1	0,8	Sim
CuFeO/CA@Mel	0,700	1	1	0,8	Não
FC-ACF	0,309**	1	1	0,8	Não
FC-SOFT	0,360**	1	1	0,8	Não
FC-CAS	0,311**	1	1	0,8	Não

*Verificou-se que estas partículas pareciam lixiviar, por isso fez-se um tratamento térmico a uma certa quantidade destas partículas para depois comparar os resultados da remoção bacteriana e de metais, com e sem tratamento térmico.

**Estes valores foram determinados após saber a quantidade de rodela de fibra necessários para perfazer um leito de 1 cm (20 rodela para FC-ACF e FC-SOFT e 10 rodela para FC-CAS).

3.6.3 Preparação das suspensões bacterianas

As suspensões bacterianas usadas para os ensaios em sistema contínuo apresentavam uma densidade microbiana de $10^6 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$ - valor referenciado como sendo o padrão para ensaios de desinfecção bacteriana [78]. Para atingir esta densidade partiu-se de uma densidade $10^8 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$ que corresponde a uma densidade ótica de 0,10 a um comprimento de onda de 610 nm para a estirpe *Escherichia coli* DSM 1103 e uma densidade ótica de 0,13, com um comprimento de onda de 600 nm para a estirpe *Staphylococcus aureus* DSM 1104.

Todas as suspensões foram preparadas com culturas “frescas”. Para garantir essa condição, antes de se realizar qualquer ensaio, repicaram-se as estirpes bacterianas em meio *Plate Count Agar* (PCA, *VWR Chemicals*®) e incubaram-se 20 h a 30 °C para o crescimento de *E. coli* e 24 h a 37 °C para *S. aureus*.

Para preparar a suspensão $10^8 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$, ressuspendeu-se a biomassa em solução salina (0,85 % NaCl ($\text{m} \cdot \text{V}^{-1}$) estéril. A densidade ótica foi-se ajustando através de medições de D.O. (espectrofotômetro *UNICAM Helios γ*) em amostras da suspensão. Seguiu-se o esquema apresentado na figura 6 que demonstra os procedimentos para conseguir obter 350 mL de suspensão com uma densidade bacteriana de $10^6 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$.

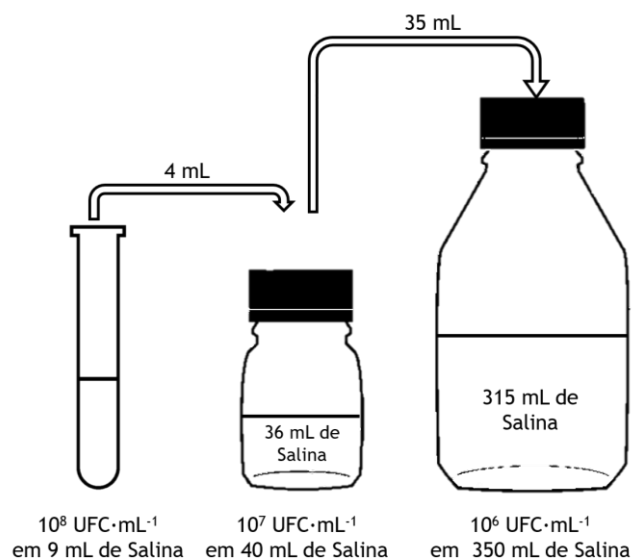


Figura 6. Esquema ilustrativo da preparação da suspensão bacteriana de trabalho.

Na figura 7 está apresentado um esquema ilustrativo que mostra a preparação das suspensões mistas com *E. coli* e *S. aureus*.

A suspensão de trabalho para o ensaio no qual se adicionou os metais pesados, para avaliar a sua remoção no sistema em contínuo juntamente com as duas bactérias, seguiu-se o procedimento descrito na figura 7 acrescentando a dissolução dos metais nos 315 mL de salina para obter concentrações de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cádmio e $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de chumbo.

De salientar que todos os materiais usados para a preparação das suspensões estavam previamente autoclavados de forma a eliminar possíveis contaminações do meio de trabalho envolvente, e toda a execução para esta etapa foi sempre realizada perto da chama para garantir um ambiente de assepsia.

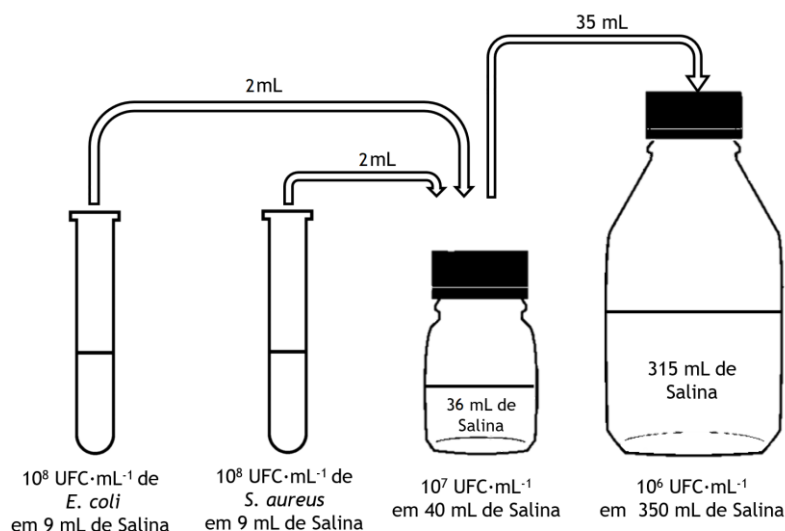


Figura 7. Esquema ilustrativo da preparação da suspensão bacteriana mista de trabalho.

3.6.4 Enumeração de heterotróficos totais

Utilizou-se o método de espalhamento em placa para enumerar as células viáveis. Usou-se o meio PCA porque permite o crescimento de variados microrganismos dada à sua composição nutritiva [79].

Com as diferentes amostras recolhidas nos ensaios em contínuo, realizaram-se diluições seriadas de 1 mL de amostra para 9 mL de salina, partindo da densidade $10^6 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$ até à $10^3 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$. Para cada diluição fez-se espalhamentos de 100 μL de amostra em triplicado, no sentido de ser possível fazer a contagem de UFC e verificar se houve ou não remoção de bactérias por parte dos materiais.

Para o ensaio de 9 h, filtrou-se 100 mL da suspensão tratada para membranas de porosidades 0,22 μm e diâmetros de 25 mm, inoculando-as em placas com meio PCA, no sentido de verificar se a remoção bacteriana foi total.

Para avaliar os carizes qualitativo e quantitativo de remoção foi necessário ter um controlo, que correspondeu a 3 mL retirados da suspensão inicial ($10^6 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$) diluídos em série até a uma densidade de $10^2 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$. Os plaqueamentos do controlo apenas foram feitos para as densidades 10^4 , 10^3 , $10^2 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$, esperando que na densidade $10^3 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$ obtivesse UFC contáveis para fazer a análise quantitativa das amostras - determinar a eficiência de remoção e a redução logarítmica. A determinação da eficiência de remoção e da redução logarítmica foram os dois parâmetros metodológicos usados para avaliar quantitativamente a remoção de bactérias por parte dos materiais em estudo.

A eficiência de remoção fornece a percentagem de bactérias removidas tendo em conta as densidades iniciais - controlo - e as finais - amostras tratadas -, permitindo numa primeira abordagem avaliar a eficiência das partículas. Em termos de cálculo, a eficiência de remoção foi determinada usando a equação 1 [80]:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left(\frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Enquadrando à remoção de bactérias, a $C_{inicial}$ corresponde aos UFC·mL⁻¹ presente no controlo e a C_{final} corresponde aos UFC·mL⁻¹ das amostras recolhidas a um dado instante temporal e tratadas por um determinado material.

Porém, baseando-se apenas na eficiência de remoção, não é possível fazer uma avaliação completa e correta da atividade das partículas face à remoção bacteriana. Enquanto que a eficiência de remoção permite ter uma perceção qualitativa da atividade das partículas, a redução logarítmica é um parâmetro que permite conhecer a perspetiva quantitativa, para além de que todo este trabalho foi desenvolvido tendo em conta um limite de deteção de 10 UFC·mL⁻¹, o que leva a presumir que uma ótima eficiência de remoção (100 %), não implica diretamente uma ótima redução logarítmica.

A determinação da redução logarítmica é recorrente quando se trabalha com suspensões bacterianas e pretende-se avaliar a redução da densidade microbiana devida a um dado fenómeno, que neste caso é a interação com diversos materiais promissores na remoção de bactérias.

A redução logarítmica foi calculada através da equação 2 [81]:

$$\text{Redução logarítmica} = \log(C_{inicial}) - \log(C_{final}) \quad (2)$$

O $\log(C_{inicial})$ corresponde ao logaritmo do valor máximo de UFC·mL⁻¹ presentes no sistema, isto é, $\log(10^6)$ que equivale a 6,0 - controlo. O $\log(C_{final})$ corresponde ao logaritmo das UFC·mL⁻¹ respetivas de cada amostra.

Uma ótima redução logarítmica é aquela que mais se aproxima do valor máximo (6,0), logo para concluir que os materiais testados intervieram eficazmente na remoção bacteriana, teriam de implicar valores de $\log(C_{final})$, nas suas amostras, bastante próximos de zero, para que a diferença entre os dois logaritmos seja o mais próximo possível do máximo.

3.7 Ensaios para determinação dos iões lixiviados

Tendo em conta a aplicação prática desta tecnologia é importante garantir que não há lixiviação dos metais durante os ensaios em contínuo. Assim, realizaram-se análises de ICP a amostras de suspensão tratada, no sentido de confirmar ou não a presença de ferro, cobre e prata, oriundos dos nanocompósitos testados.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises TGA permitiram avaliar a estabilidade térmica dos materiais e determinar a percentagem de metal de cada material.

Na figura 8 estão representados os perfis de TGA e na tabela 4 as percentagens de carbono e metal de todos os materiais.

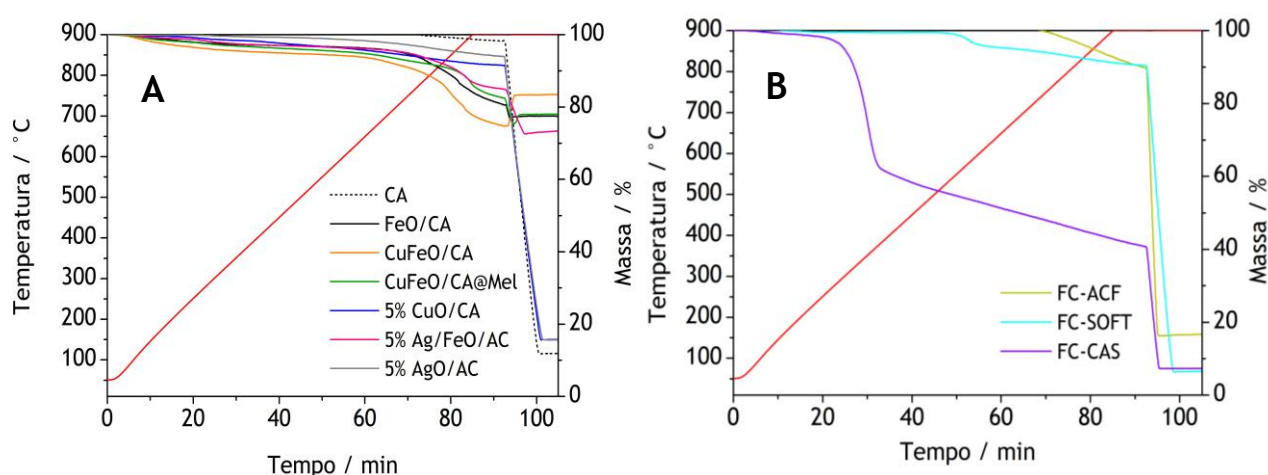


Figura 8. Termogramas dos diferentes materiais testados: (A) nanocompósitos metálicos sintetizados (B) materiais comerciais.

Tabela 4. Percentagens de carbono e metal das NPMs.

Material	Carbono (% w)	Metal (% w)
CA	88	-
FeO	-	97
FeO/CA	31	69
CuFeO	-	96
CuFeO/CA	25	75
CuFeO/CA@Mel	31	69
CuO	-	97
5 % CuO/CA	93	7
AgFeO	-	98
5 % Ag/FeO/CA	37	63
AgO	-	96
5 % AgO/CA	93	7
FC-ACF	84	-
FC-SOFT	94	-
FC-CAS	93	-

Analisando o perfil de temperatura dos nanocompósitos da figura 8 (A), e os dados da tabela 4 verifica-se que quanto maior for a quantidade de carbono, em relação à de metais na constituição das partículas, maior a perda de massa verificada. O carvão ativado (CA) original apresenta uma composição

de 88 % de carbono e as partículas 5 % AgO/CA e 5 % CuO/CA, 93 % de carbono na sua composição. Estas percentagens vão de encontro ao esperado uma vez que se impregnou o CA com 5 % de cada metal. As NPs preparadas por co-precipitação apresentam um teor de metal semelhante.

De salientar que as frações mássicas de carbono do CA original e das partículas 5 % AgO/CA e 5% CuO/CA são discrepantes - devia ser superior no CA original - porque existe a possibilidade do CA apresentar algum teor de compostos voláteis que durante as análises TG foram libertados. Para os nanocompósitos, o tratamento térmico a que foram sujeitos eliminou esses compostos, por isso não influenciaram nas quantificações de carbono e metais.

Ainda na figura 8 (A), denota-se um aumento de massa de aproximadamente 10 % para as partículas de CuFeO/CA, após serem submetidas ao caudal de ar, provavelmente devido a alguma incorporação de oxigénio neste material, e por isso se verificou este aumento de massa, no final da análise.

Para os materiais comerciais, a redução de massa quando expostos à queima em ar, também foi bastante acentuada, sendo possível ver na tabela 4 que estes materiais são maioritariamente constituídos por carbono. De salientar que a curva que define a FC-CAS mostra uma redução de massa de aproximadamente 40 % entre os 70 °C e 400 °C. A razão para esta redução pode estar relacionada com a decomposição/queima de grupos moleculares da caseína, que sendo uma proteína, apresenta muita pouca estabilidade térmica a altas temperaturas.

No apêndice D encontram-se também os termogramas das NPMs FeO, CuO, AgO, CuO e 5 % AgFeO que foram necessários para fazer o tratamento de dados destas análises.

4.1.2 Redução a temperatura programada (TPR)

Os resultados obtidos nos ensaios de TPR dos materiais em estudo, permitiram identificar as temperaturas de redução de cada metal. Na figura 9 estão representados os perfis obtidos. Os picos indicam a que temperaturas houve maior consumo de H₂ por parte dos metais, ou seja, quando ocorre redução dos metais. Na figura 9 (A) estão representados os perfis de TPR dos nanocompósitos FeO/CA, CuFeO/CA e CuFeO/CA@Mel. Para o ferro, os picos que identificam o seu primeiro estado de redução, isto é, a transformação de Fe₂O₃ para Fe₃O₄, ocorrem por volta dos 400 °C [50]. Com a evolução da temperatura, nota-se a formação de outro pico, mas mais alargado, aos 700 °C que corresponde à redução sequencial de Fe₃O₄ para FeO e por fim para Fe⁰ [50]. Relativamente ao cobre, os picos da redução de CuO para Cu⁰ ocorrem entre os 200 e os 400 °C [82]. Visto que as partículas de cobre são também constituídas por ferro, os seus perfis de TPR incluem, aos 400 °C, os picos característicos do ferro. De salientar que a utilização do suporte dopado com azoto nas partículas de CuFeO/CA@Mel não modificou as temperaturas características de redução dos metais.

Na figura 9 (B) encontram-se os perfis das partículas sintetizadas por impregnação incipiente de prata e cobre. Observou-se que a presença de prata nas partículas com óxidos de ferro (5 % Ag/FeO/CA) fez com que a temperaturas da primeira redução do ferro seja inferior à esperada (400 °C), por isso verificou-se um pico entre os 150 °C e 350 °C para o primeiro estado de redução de ferro [83]. As partículas 5 % CuO/CA, apresentam um perfil de TPR semelhante às partículas de CuFeO/CA, variando apenas a amplitude dos picos. Tal fenómeno deve-se à menor quantidade de cobre presente neste tipo de nanopartículas, quando comparada à das partículas de CuFeO/CA - análise TG.

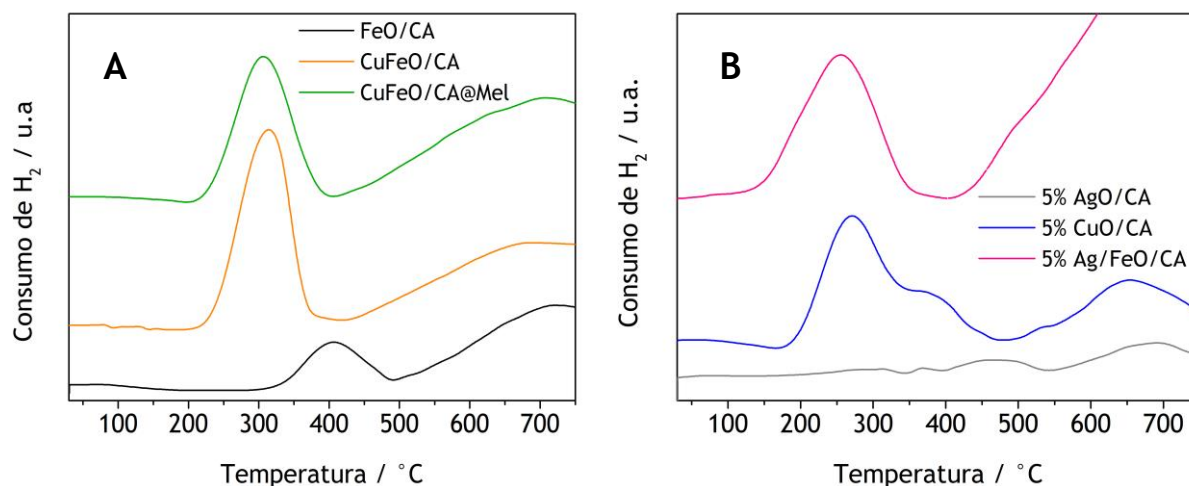


Figura 9. Perfis de TPR dos nanocompósitos sintetizados: (A) por co-precipitação, (B) por impregnação incipiente.

Para as partículas de 5 % AgO/CA denota-se um pico com baixa amplitude aos 500 °C, devido à pequena quantidade de prata presente neste material, relativo redução de Ag^+ para Ag^0 [84].

Na tabela 5 encontram-se as quantidades de H_2 consumido na redução dos metais durante os ensaios de TPR. Estes resultados foram determinados integrando as áreas dos picos do consumo de H_2 em função da temperatura.

Tabela 5. Consumo de H_2 durante os ensaios de TPR.

Nanocompósito	Consumo de H_2 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
FeO/CA	0,205
CuFeO/CA	0,353
CuFeO/CA@Mel	0,352
5 % CuO/CA	0,123
5 % Ag/FeO/CA	0,222
5 % AgO/CA	0,078

Os dados referentes ao consumo de H_2 (tabela 5) para redução dos metais pode ser relacionada com os resultados obtidos das análises TG (secção 4.1.1). Como se pode ver na tabela 5, o material que apresenta maior consumo de H_2 foi o CuFeO/CA ($0,353 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Comparando com os dados do TGA (tabela 4), verifica-se que este apresentou a maior fração mássica de metais (75 %), em relação aos restantes nanocompósitos. Contudo, a relação entre a fração mássica de metais, dadas no TGA, e o consumo de H_2 do TPR, não é estritamente linear. No caso das partículas de 5 % Ag/FeO/CA o consumo de H_2 foi de $0,222 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (o segundo material com maior consumo de H_2), porém quanto à fração mássica de metais (63 %), é inferior às partículas de FeO/CA (69 %). Observando o consumo de H_2 para as partículas 5 % AgO/CA e 5 % CuO/CA - materiais com a mesma fração mássica de metais (7 %) - verifica-se que difere, sendo maior para as 5% CuO/CA ($0,123 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). A razão por detrás destas variações não está apenas na fração mássica de metais que constitui os materiais, mas também no tipo de metais, que apresentam diferentes capacidades de quimissorção de H_2 .

4.1.3 Difração de raios-X (XRD)

Na figura 10 e na tabela 6 encontram-se os resultados das análises de XRD, que permitiram identificar os diferentes estados de oxidação dos elementos metálicos.

As fases identificadas pela análise de XRD estão de acordo com a literatura. A magnetite (Fe_3O_4) pode ser identificada a aproximadamente 36° e 64° , a goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) a 35° , a tenorite (CuO) a $38,5^\circ$, a prata (Ag) a 38° ; 44° ; 64° ; $77,2^\circ$ e $81,5^\circ$ e o cloreto de prata (AgCl) a $46,3^\circ$; $55,0^\circ$ e $57,6^\circ$ [50, 82, 85].

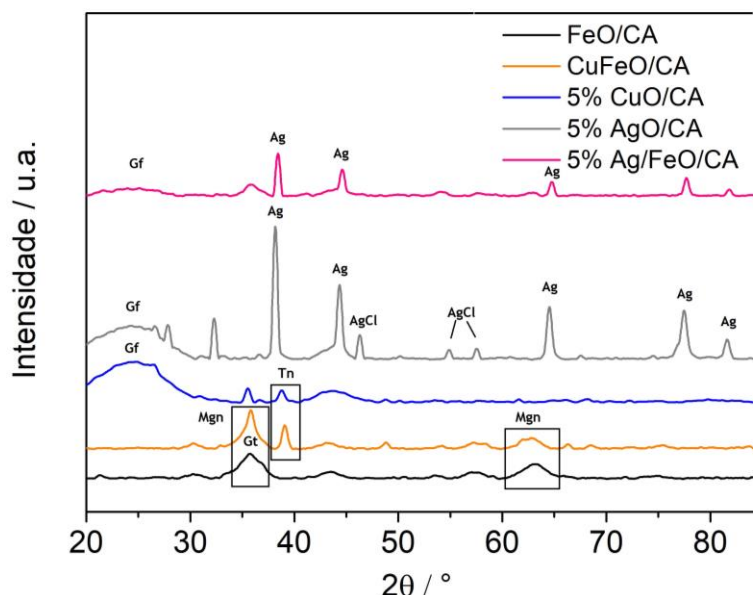


Figura 10. Perfis de XRD dos nanocompósitos e respectivas fases identificadas - Gf: grafite; Ag: prata; AgCl: Cloreto de para; Tn: Tenorite (CuO); Mgn: Magnetite (Fe_3O_4) e Gt: Goetite ($\text{FeOH}(\text{OH})$).

Tabela 6. Fases identificadas dos nanocompósitos pela análise XRD

Nanocompósitos	Fases identificadas
FeO/CA	Fe_3O_4 e $\text{FeO}(\text{OH})$
CuFeO/CA	CuO e Fe_3O_4
5 % CuO/CA	CuO e Grafite
5 % AgO/CA	Ag; AgCl e Grafite
5 % Ag/FeO/CA	Ag; Fe_3O_4 e Grafite

Com os dados obtidos por XRD confirmou-se que os materiais com maiores percentagens de carbono (5 % AgO/CA, 5 % CuO/CA e 5 % Ag/FeO/CA), segundo os resultados do TGA, apresentam carbono na forma de grafite - picos próximos dos 30° . As partículas FeO/CA e CuFeO/CA apresentam algumas fases identificadas iguais, devido à presença do ferro - magnetite aos 36° . De salientar que os dois nanocompósitos de prata apenas diferem na presença de cloreto de prata aos 55° e 57° para as partículas de 5 % AgO/CA.

4.1.4 Adsorção de azoto a -196 °C

As isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C obtidas para cada material permitiram a determinação da área específica BET (S_{BET}), da área de mesoporos (S_{MESO}), o volume total de poros para uma pressão relativa de 0,95 ($V_{\text{P, P/P0}=0,95}$) e o volume de microporos (V_{MICRO}). As propriedades texturais encontram-se na tabela 7.

Tabela 7. Propriedades texturais dos materiais

Material	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ $\pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{MESO}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ $\pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P, P/P0}=0,95}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{MICRO} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CA	934	329	0,473	0,244
FeO/CA	383	242	0,332	0,057
CuFeO/CA	309	227	0,263	0,036
5 % AgO/CA	898	347	0,481	0,224
5 % CuO/CA	822	294	0,478	0,213
5 % Ag/FeO/CA	347	194	0,308	0,063
FeO/CA-calcinadas	419	244	0,359	0,072
CuFeO/CA-calcinadas	338	211	0,260	0,052
CA@Mel	761	261	0,404	0,201
CuFeO/CA@Mel	217	215	0,247	0,030
FC-ACF	1930	73	0,821	0,750
FC-SOFT	1433	215	0,742	0,496
FC-CAS	281	110	0,170	0,070

Os resultados obtidos permitiram verificar que a adição de metais e azoto ao carvão ativado original (CA) diminuem todos os parâmetros texturais avaliados.

Comparando o CA com os nanocompósitos sintetizados por co-precipitação, verifica-se que há uma diminuição significativa da área BET e do volume de poros. Por exemplo, as partículas de CuFeO/CA apresentam uma S_{BET} de $309 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume total de poros de $0,263 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que o carvão original apresenta uma área de $934 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume total de poros de $0,473 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta diminuição pode estar relacionada com a deposição de metais nos poros do carvão ativado, que por consequência leva à diminuição da área superficial específica e do volume total de poros.

No caso das partículas sintetizadas pelo método de impregnação incipiente, denota-se uma pequena diminuição dos parâmetros avaliados. Por exemplo, para as partículas 5 % CuO/CA ocorreu uma diminuição de aproximadamente $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ comparado com o CA original. Esta diferença adveio da pequena quantidade de metal usado para sintetizar este tipo de partículas, pois apenas estão suportados 5 % de metal no carvão ativado.

Relativamente aos nanocompósitos produzidos pelos dois métodos (5 % Ag/FeO/CA), os resultados foram semelhantes aos das partículas produzidas por co-precipitação: diminuição acentuada da área superficial específica e do volume total de poros, mas com maior diminuição da área de mesoporos, pois o ferro ocupou os microporos do carvão e ao realizar a impregnação com a prata, este metal depositou-se nos mesoporos do suporte físico utilizado.

As partículas CuFeO/CA e FeO/CA ambas calcinadas apresentaram um pequeno aumento na S_{BET} e no V_{MICRO} , quando comparadas às mesmas partículas sem tratamento térmico. Por exemplo, as FeO/CA apresentaram uma área superficial de $383 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume de microporos de $0,057 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que as mesmas partículas calcinadas apresentaram uma área de $419 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de microporos de $0,072 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta diferença está relacionada com a eliminação dos precursores de ferro e de cobre, cloretos e nitratos respetivamente, através do tratamento térmico aplicado.

No que diz respeito aos materiais funcionalizados, verificou-se que a dopagem com azoto levou a uma obstrução dos microporos do carvão e por consequente a uma área superficial específica muito mais baixa ($217 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) quando comparada à das partículas de cobre calcinadas suportadas no CA original ($338 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

As fibras de carbono na forma tecido e não tecido apresentam áreas superficiais específicas e volumes totais de poros muito superiores aos das nanocompósitos, devido ao elevado volume de microporos que as define. A fibra de carbono com caseína mostrou ser o material menos poroso, com um volume total de poros igual a $0,170 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e área superficial específica igual a $281 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ também consideravelmente baixa quando comparada aos restantes materiais estudados. Uma possível justificação para estes baixos valores pode estar relacionada com a presença da proteína neste material, pois trata-se de uma macromolécula com dimensões moleculares superiores quando comparada aos metais das nanopartículas.

4.1.5 Análise elementar

Os resultados da análise elementar dos materiais comerciais testados e do carvão dopado com azoto encontram-se na tabela 8.

Tabela 8. Análise elementar dos materiais de carbono comerciais e carvões ativados.

Material	N (% w)	C (% w)	H (% w)	S (% w)	O (% w)	Soma	Outros
FC-ACF	0	87,16	0,96	0,14	5,05	93,31	6,69
FC-SOFT	0	82,88	0,93	0,07	10,48	94,36	5,64
FC-CAS	0,79	53,76	4,22	0,18	33,52	92,47	7,53
CA	0,44	84,24	0,88	0,73	8,63	94,92	5,08
CA@Mel	3,52	74,72	1,33	0,30	7,50	87,36	12,64

Através desta análise foi possível determinar a composição elementar de azoto, carbono, hidrogénio, enxofre e oxigénio, presentes nos materiais mencionados na tabela 8.

Esta análise mostrou que o material com maior quantidade de oxigénio na sua constituição foi a FC-CAS, seguida da FC-SOFT, dos carvões ativados, e em menor quantidade a FC-ACF. De evidenciar que

as FC-CAS contém grupos azotados e hidrogenados em maiores frações mássicas, pois são elementos típicos da constituição das proteínas, confirmando assim a presença da caseína neste material. O carvão dopado com azoto (CA@Mel) apresentou a maior percentagem de azoto, porém uma diminuição da fração mássica de carbono para cerca de 10 %, quando comparado ao carvão original; isto deveu-se ao tipo de funcionalização realizada na síntese deste material.

4.1.6 Dessorção a temperatura programada (TPD)

Com o objetivo de identificar os grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos materiais comerciais, realizaram-se ensaios de TPD. Os resultados destas análises, encontram-se na figura 11 onde estão apresentados os perfis de CO e CO₂ libertados durante o TPD das fibras de carbono e do carvão ativado original.

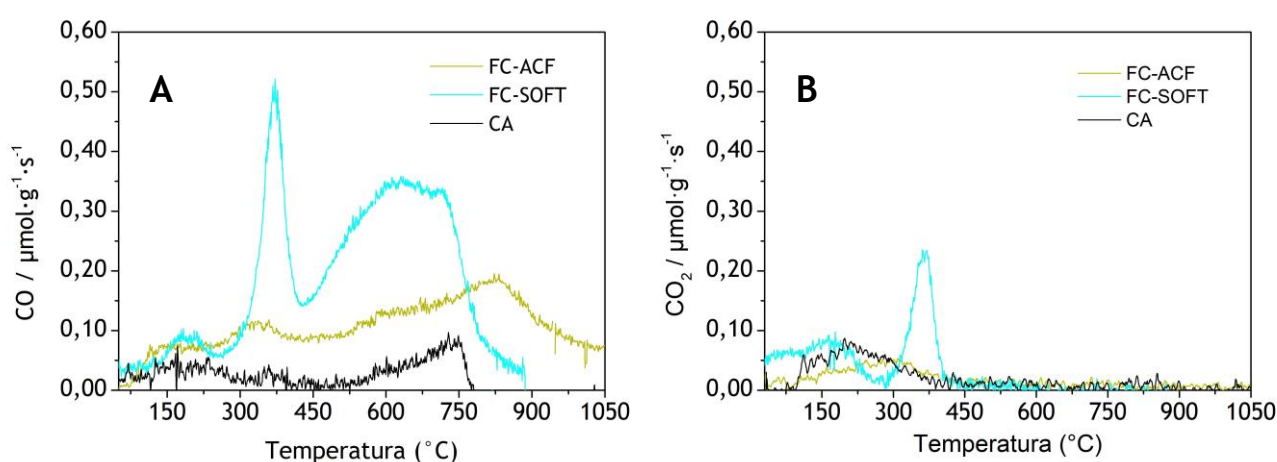


Figura 11. Perfis de TPD para as fibras de carbono FC-ACF e FC-SOFT e CA original. (A) Dessorção de CO e (B) Dessorção de CO₂.

A análise de TPD permite estimar a quantidade de grupos oxigenados na superfície dos materiais de carbono, a partir da temperatura a que o CO e o CO₂ são dessorvidos. A FC-ACF apresenta grupos oxigenados na forma de fenóis, carbonilo-quinonas, uma vez que é libertada uma quantidade de CO entre os 550 °C e os 1050 °C [76]. FC-SOFT apresenta grupos ácidos carboxílicos devido à libertação de CO₂ a baixas temperaturas (entre 150 °C e 450 °C) e anídricos carboxílicos identificados pela dessorção de CO e CO₂ os 450 °C e 650 °C. É possível também concluir que apresenta grupos fenólicos e carbonilo-quinonas, mas em quantidade inferior à libertada pela FC-ACF [76]. O CA original apresenta poucos grupos superficiais ácidos carboxílicos devido à pequena libertação de CO₂ a baixas temperaturas (entre 150 °C e 450 °C) e tal como a FC-ACF apresenta alguns grupos fenólicos e carbonilo-quinonas, mas em quantidades inferiores à libertada pela FC-ACF.

O CA original praticamente não apresenta grupos oxigenados superficiais uma vez que a quantidade de CO e CO₂ libertada é muito baixa.

Para determinar as quantidades dessorvidas de CO e CO₂, integraram-se as áreas delineadas pelas curvas apresentadas da figura 11. A dessorção de CO para a FC-ACF foi de 785 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, para o CA foi de 388 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que para a FC-SOFT foi de 1307 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, já de CO₂ para a FC-ACF foi 144 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, para o CA foi de 225 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ e para FC-SOFT foi de 283 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Comparando estes resultados, com a análise elementar (secção 4.1.5) comprova-se que as FC-SOFT apresentam uma fração mássica de grupos oxigenados superior às FC-ACF, sendo por isso a dessorção de CO e CO₂ superior, em relação às FC-SOFT.

4.2 Ensaios de remoção de metais pesados - reator fechado

A capacidade de adsorção de metais pesados dos materiais comerciais e sintetizados foi avaliada através da realização de ensaios em reator fechado. De salientar que nestes ensaios não se testou os nanocompósitos calcinados, as fibras de carbono (tecido e não tecido) e as partículas suportadas no carvão ativado dopado com azoto, pois estas últimas não se revelaram eficientes na remoção de bactérias e por esse motivo foram excluídas.

Observando a figura 12, que apresenta os gráficos da eficiência de remoção de cádmio e chumbo por adsorção nos diferentes materiais, é notório que a junção de nanopartículas metálicas ao carvão ativado melhora a sua capacidade de remoção de metais. Com o CA aos 120 min de contacto, foi possível remover cerca de 50 % de chumbo e 2 % de cádmio, porém quando se trata dos nanocompósitos, foram atingidos valores superiores de remoção dos metais pesados, confirmando o que está descrito na literatura - nanopartículas de óxidos metálicos removem metais pesados da água através de interações eletrostáticas e forças Van der Waals [51].

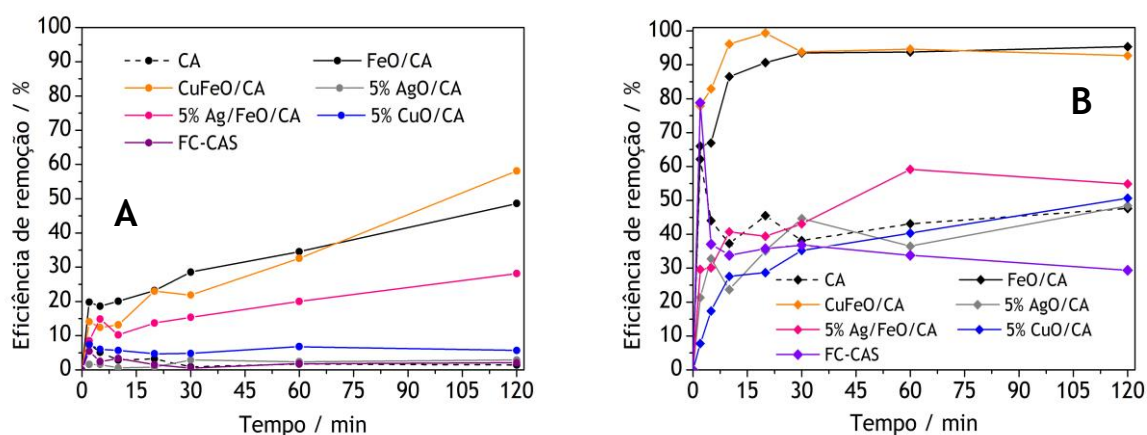


Figura 12. Termogramas dos diferentes materiais testados: (A) nanocompósitos metálicos sintetizados (B) materiais comerciais.

As partículas FeO/CA apresentaram as eficiências de remoção mais elevadas: 95 % de chumbo e 48 % de cádmio, e CuFeO/CA com eficiências de remoção de 92 % de chumbo e 58 % de cádmio, aos 120 min de contacto. Estes resultados são suportados pelos resultados das caracterizações destes materiais, no que diz respeito à fração mássica de metais e áreas superficiais, sendo estes os que apresentam maiores percentagens de metais - proporcionam maior interações eletrostáticas - e áreas superficiais intermédias que proporcionam a adsorção de metais.

Relativamente às partículas 5 % Ag/FeO/CA e 5 % AgO/CA, observou-se uma discrepância nas eficiências de remoção. A partículas de 5 % AgO/CA apresentaram resultados próximos aos do carvão original, porém a presença do ferro nas 5 % Ag/FeO/CA proporcionou melhores eficiência de remoção.

As eficiências de remoção dos metais para partículas 5 % CuO/CA foram idênticas à do carvão original, mas ainda superiores - 50 % de remoção de chumbo e 5 % para cádmio - devido à pequena quantidade de cobre impregnado no carvão.

Relativamente aos materiais comerciais, observou-se que a eficiência de remoção de metais na presença da fibra de carbono com caseína tende a diminuir ao longo do tempo; nos primeiros tempos de contacto (2 min), obteve-se uma remoção de 78 % de chumbo e 5 % cádmio, contudo aos 120 min observou-se uma remoção de 29 % de chumbo e 2 % de cádmio. Sendo a caseína uma proteína que confere a carga eletrostática para adsorver os metais, existe a possibilidade de ter começado a precipitar com a presença do cádmio e chumbo na solução testada. Segundo a literatura é possível precipitar proteínas com metais pesados, principalmente quando o pH do meio é superior ao ponto isoelétrico da proteína, isto é, a proteína fica carregada negativamente e forma sais com os cátions, acabando por precipitar [86]. Como o ponto isoelétrico da caseína é 4,6 [87] e as soluções de cádmio e chumbo usadas nestes ensaios apresentavam um pH 6 e 5, respetivamente, existe a possibilidade de a caseína ter precipitado, levando a que a fibra perdesse o seu princípio ativo ao longo do tempo, refletindo-se em eficiências de remoção de cádmio e chumbo cada vez mais pequenas.

Denota-se ainda que a adsorção de cádmio difere da do chumbo para os tempos de contacto testados, sendo sempre inferior à do chumbo para todos os materiais.

4.3 Ensaios de remoção de bactérias e metais pesados - sistema em contínuo

Realizaram-se ensaios em contínuo para avaliar a capacidade de remoção de *E. coli* e *S. aureus* dos materiais em estudo. Começou-se por realizar ensaios apenas com suspensões de *E. coli*, e de seguida escolheram-se os 3 melhores nanocompósitos na remoção desta bactéria para serem testados na remoção de *S. aureus*. Posteriormente, elegeu-se o melhor material para remover simultaneamente as bactérias e os metais pesados em estudo, no sistema em contínuo.

Na figura 13 apresenta-se a eficiência de remoção bacteriana e redução log para o CA original e para os 3 melhores nanocompósitos, na remoção de *E. coli*. Na figura 14 estão representados os gráficos correspondentes aos resultados das melhores partículas na remoção de *S. aureus* e na figura 15 encontram-se os gráficos dos resultados obtidos para os ensaios com as suspensões e misturas mistas.

A figura 13 (B), (C) e (D) mostra os resultados dos ensaios em triplicado (N=3) para as partículas com maior eficiência na remoção de *E. coli*. De notar que as eficiências de remoção apresentaram desvios padrões na ordem de grandeza 10^{-4} %, por isso não são visíveis. As reduções log apresentam alguns desvios, principalmente para as partículas de 5 % AgO/CA, porém as réplicas das partículas 5% CuO/CA foram bastante semelhantes entre si, por isso apresentam desvios muito pequenos.

Os resultados dos restantes materiais que se mostraram pouco eficientes, encontram-se no apêndice E. De salientar que o nanocompósito sintetizado com o CA dopado com azoto (CuFeO/CA@Mel) faz parte do grupo de materiais pouco eficientes na remoção bacteriana, mostrando que os grupos azotados incorporados no carvão ativado (NQ - quaternários, N5 - pirrólicos, N6 - piridínicos [88]) não tornam o nanocompósito mais eficiente na capacidade de desinfecção.

Para o carvão ativado, gráfico (A), obteve-se reduções inferiores a 6 log para o primeiro tempo e 3 log no último tempo de operação, já para os restantes materiais verificou-se o inverso, comprovando que a junção de nanopartículas metálicas aumenta eficazmente a capacidade de remoção bacteriana.

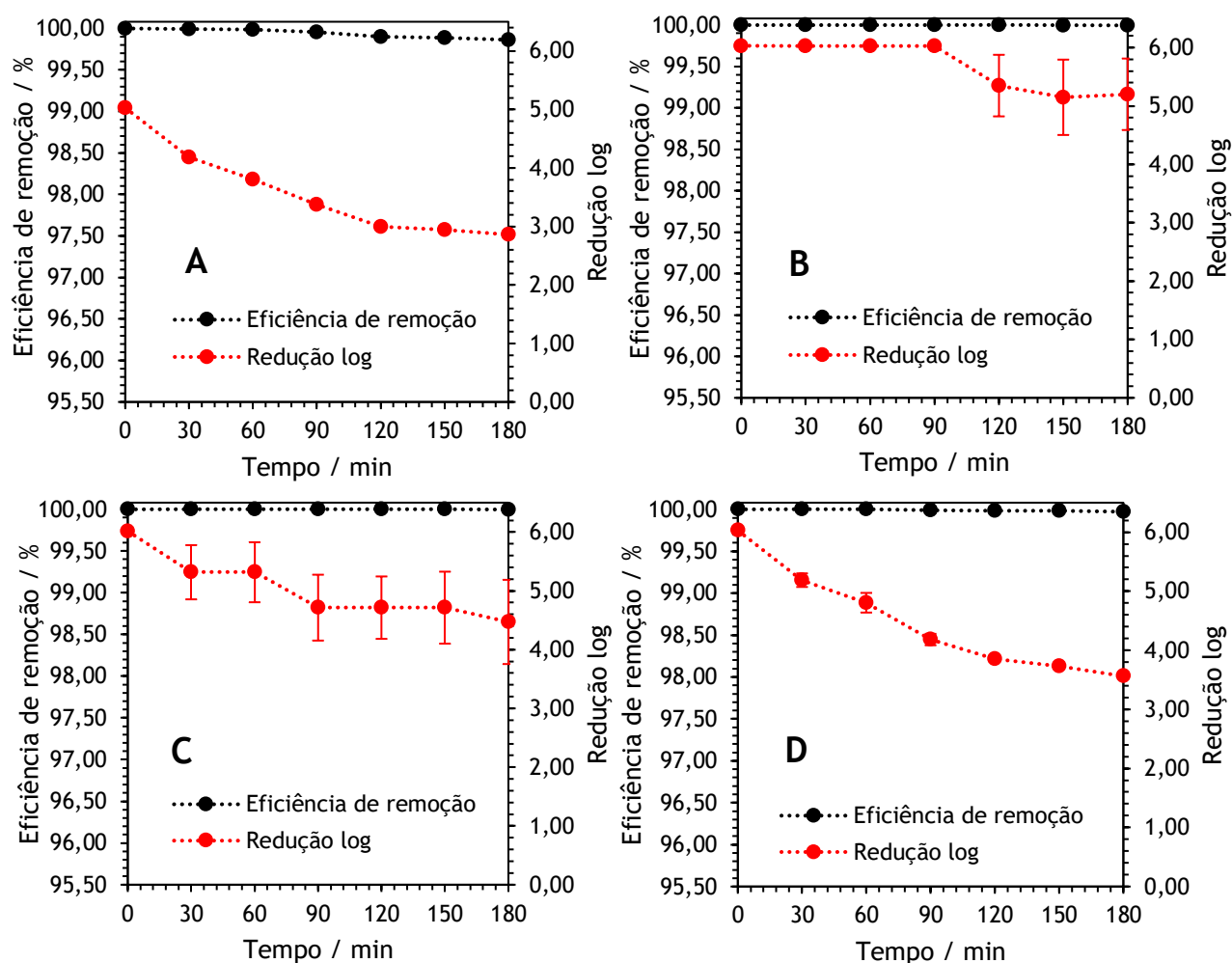


Figura 13. Eficiência de remoção bacteriana e da redução log de *E. coli*, relativo à atividade das partículas (A) Carvão ativado original para um ensaio (N=1), (B) CuFeO/CA-calcinadas; (C) 5 % AgO/CA para N=3; (D) 5 % CuO/CA para ensaios em triplicado (N=3).

Observando a figura 13 (B), (C), (D), conclui-se que os nanocompósitos atingem eficiências de remoção de 100 %, porém as que apresentam melhores resultados nas reduções logarítmicas (redução de 6 log) são as partículas de CuFeO/CA-calcinadas até aos 90 min de operação. A perda de atividade das 3 partículas foi confirmada, principalmente para as partículas de 5 % CuO/CA que para o primeiro tempo de passagem ($t_0=1$ min) obteve-se reduções de $6 \pm 0,00$ log, porém aos 180 min de operação atingiu uma redução de $3,56 \pm 0,03$ log. Apesar da perda de atividade destas partículas ser um fenômeno persistente, quando comparadas às apresentadas no apêndice E, conseguem proporcionar melhores eficiências de remoção e reduções log.

Com estes resultados comprovou-se o que está reportado, isto é, a prata e o cobre podem apresentar propriedades antibacterianas e que na forma de nanopartículas são eficazes na remoção de *E. coli* [61].

A figura 14 mostra as eficiências de remoção e as reduções logarítmicas obtidas em ensaios triplicados (N=3) obtidos na remoção de *S. aureus*, usando as mesmas partículas.

Os resultados apresentados na figura 14, para os ensaios em triplicado de amostras independentes, mostraram-se replicáveis, isto é, que não apresentam desvios consideráveis.

A figura 14(A) e (C), apresenta os resultados dos ensaios de remoção de *S. aureus* na presença de partículas com cobre na sua constituição. Para ambas, obteve-se eficiências de remoção de 100 % e reduções de 6 log durante 180 min de operação, mostrando-se ainda mais eficientes quando comparadas aos ensaios de remoção de *E. coli*. Os resultados para as partículas de 5 % AgO/CA (Figura 14 (B)), mostraram que este material perde atividade de remoção bacteriana ao longo de tempo, tal como na remoção de *E. coli*. Neste caso, inicia com uma redução de 5 log, já com perda de atividade, e termina aos 180 min com uma redução de 4 log.

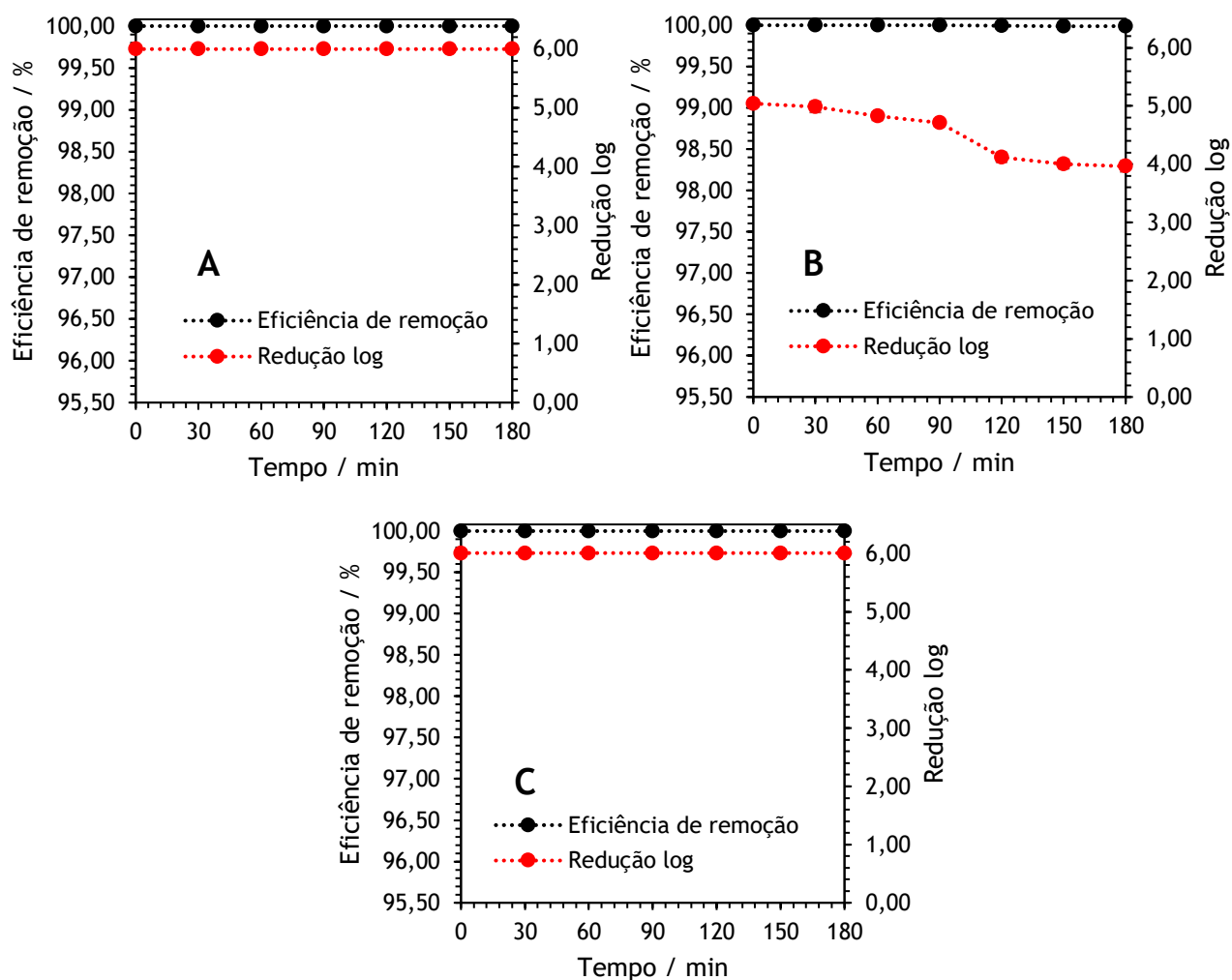


Figura 14. Eficiência de remoção bacteriana e da redução log de *S. aureus*, relativo à atividade das partículas (A) CuFeO/CA-calcinadas para N=3; (B) 5 % AgO/CA para N=3; (C) 5 % CuO/CA para ensaios em triplicado (N=3).

Assim, foi possível concluir que o cobre prevalece sobre a prata no que diz respeito à propriedade bactericida. Por esse motivo, elegeram-se as partículas CuFeO/CA-calcinadas para serem testadas na remoção das duas bactérias em simultâneo, isto é, para desinfetar uma suspensão mista com *E. coli* e *S. aureus*.

Os gráficos da figura 15 são representativos a ensaios N=1, pois o objetivo era avaliar a capacidade de remoção de bactérias e metais, quando juntos numa só mistura.

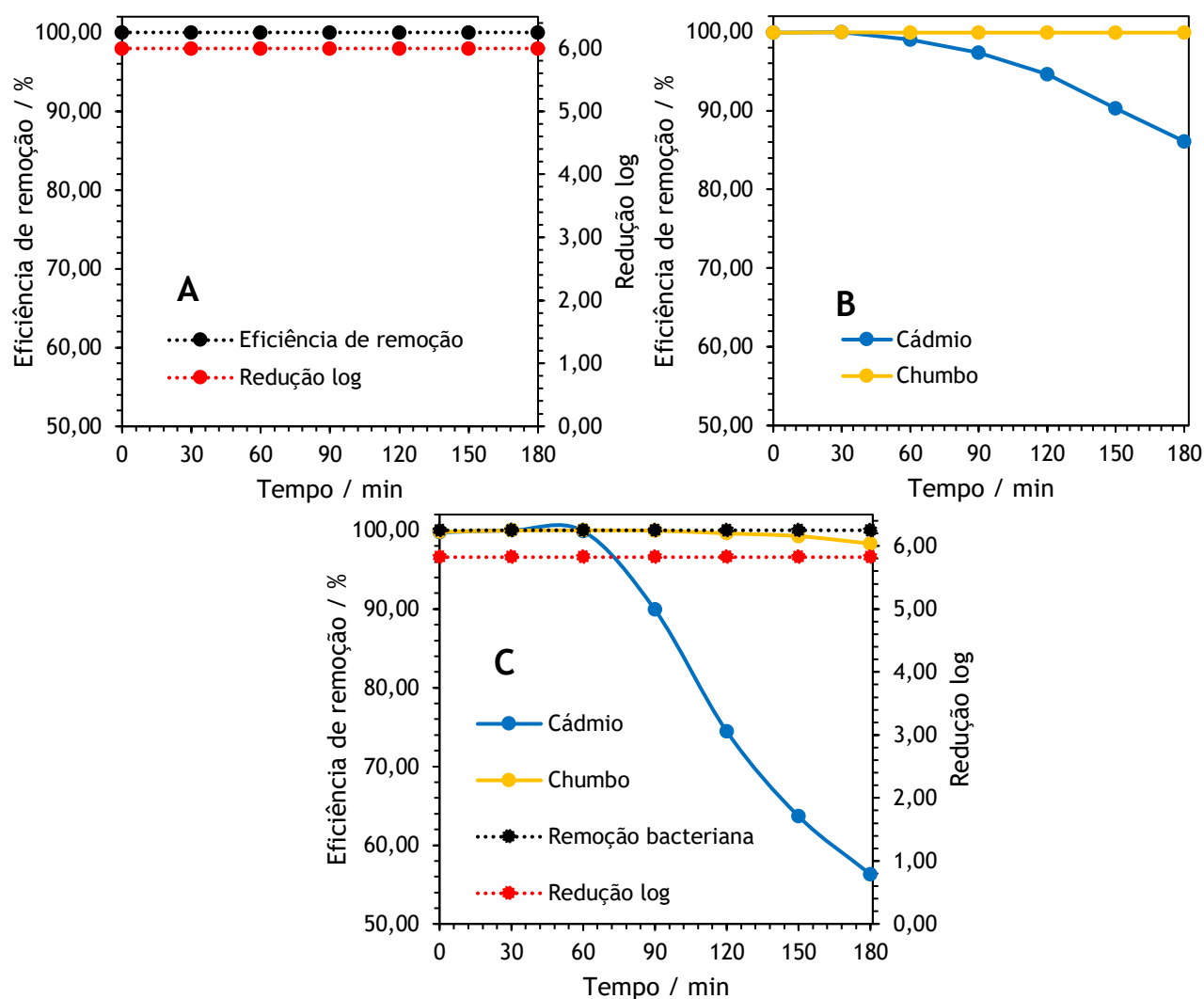


Figura 15. Eficiência de remoção bacteriana, redução log e eficiência de remoção de chumbo e cádmio para as partículas CuFeO/AC-calcinadas: (A) Ensaio com suspensão mista de *E. coli* e *S. aureus*; (B) Ensaio com mistura de 25 mg·L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺; (C) Ensaio com suspensão mista de bactérias e 25 mg·L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺.

Na figura 15 (A) encontram-se os resultados obtidos no ensaio, em que a suspensão com *E. coli* e *S. aureus*. As partículas de CuFeO/CA-calcinadas para estas condições conseguiram eficiências de remoção 100 % e reduções de 6 log, durante os 180 min de operação.

Relativamente à capacidade de remoção de cádmio e chumbo em contínuo e em simultâneo, a figura 15 (B) demonstra que a remoção de cádmio foi diminuindo ao longo do tempo, terminando com uma eficiência de remoção de 86 %, aos 180 min. Para o chumbo, as eficiências de remoção variaram entre 99,91 % e 99,95 % - no apêndice F encontram-se os resultados com maior detalhe.

A junção de metais e bactérias numa só mistura a ser tratada pelas partículas CuFeO/CA-calcinadas, levou a que a amostra de controlo não apresentasse uma densidade bacteriana exata de 10⁶ UFC·mL⁻¹, e por isso a redução logarítmica avaliada foi de 5,82 log (apêndice F). A razão que justifica este fenómeno está na presença dos metais pesados no mesmo meio que as bactérias, que segundo a literatura, por se tratarem de espécies químicas tóxicas para os organismos, pode ter provocado a morte de algumas células [80]. Apesar da densidade bacteriana testada não ser a desejada, esta não se afastou

da idealizada a ser usada para a avaliação da capacidade de desinfecção do material testado. Assim sendo, a figura 15 (C) mostra que as partículas de CuFeO/CA-calcinadas conseguiram eficiências de remoção de 100 % e reduções de 5,82 log (remoção total). Contudo, quanto à remoção de metais, verificou-se que ao longo do tempo a eficiência diminuiu para ambos os metais, porém acentua-se um maior decréscimo na capacidade remoção de cádmio (56 % aos 180 min) do que para o chumbo (98 % aos 180 min).

A perda de eficiência de remoção de cádmio, pode estar relacionada com o aumento da concentração deste metal na forma de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ através da reação com ROS do stress oxidativo das bactérias provocado pelas partículas CuFeO/CA-calcinadas e também por competição de adsorção entre os metais, sendo o chumbo preferencialmente mais adsorvido [80].

A elevada capacidade de purificar a mistura de trabalho com as partículas de CuFeO/CA-calcinadas está relacionada com as propriedades químicas texturais: área específica alta ($338 \pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e fração mássica de metais na sua composição elevada (75 %), que proporcionaram a este material excelentes capacidades de desinfecção bacteriana e de remoção de metais pesados.

De salientar que estes resultados foram obtidos usando um sistema com um reator a funcionar em contínuo durante 180 min e com um tempo de contacto de 1 min, refletindo-se num τ igual a 180 passagens (ver apêndice C).

4.3.1 Ensaios de longa duração (9 h)

Os resultados obtidos que permitiram avaliar a durabilidade e estabilidade do nanocompósito CuFeO/CA-calcinadas na remoção bacteriana durante 9 H de funcionamento em contínuo, encontram-se na figura 16.

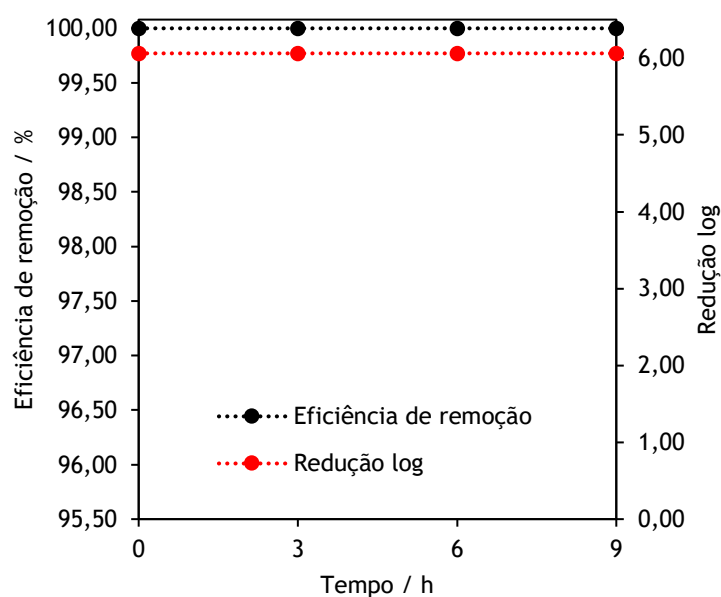


Figura 16. Eficiência de remoção bacteriana e da redução log de *E. coli* e *S. aureus*, relativo à atividade das partículas CuFeO/CA-calcinadas para N=1.

Verificou-se remoção total das duas bactérias presentes na suspensão mista tratada - eficiência de remoção de 100 % e reduções de 6 log - para um maior número de tempos de passagem ($\tau = 540$). Para comprovar e garantir a remoção total de microrganismos, as placas com as membranas inoculadas em meio de PCA mostraram que não houve crescimento de colónias bacterianas (figura 17), podendo assim concluir que os nanocompósitos CuFeO/CA-calcinadas apresentam uma excelente capacidade de remoção bacteriana durante o tempo avaliado (9 h).

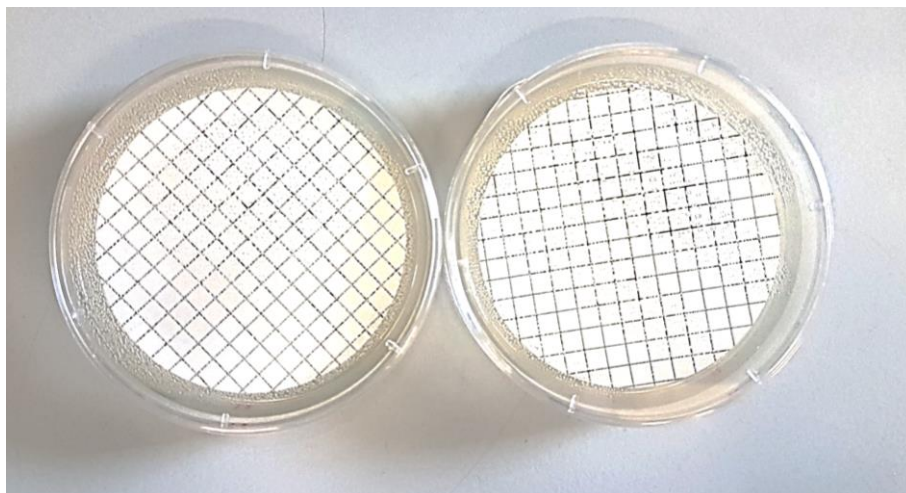


Figura 17. Plaqueamentos de membranas após filtração de 100 mL de suspensão mista tratada durante 9 h e posterior incubação.

4.3.2 Análise SEM

Esta análise foi realizada quando se testaram os nanocompósitos com prata na sua constituição e se verificou que as colónias bacterianas quando cresciam, apresentavam uma estrutura morfológica diferente do expectável. Neste sentido, as análises de SEM permitiram clarificar este fenómeno, que apenas se observou acontecer com as bactérias quando em contacto com prata.

Na figura 18 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de remoção de bactérias - enumeração de colónias dos plaqueamentos - e as correspondentes imagens de SEM, respetivamente. Observando os resultados denota-se que as bactérias quando em contacto com nanopartículas de prata sofrem deformações nas suas membranas celulares que poderá justificar a alteração da morfologia colonial observada após o tratamento, para as células sobreviventes. Eventualmente, estas alterações morfológicas podem ter provocado um retardamento no seu crescimento e também morte celular.

A prata interage quimicamente com alguns grupos moleculares (lipopolissacarídeos e fosfatos) que constituem as membranas celulares que podem estar relacionados com as deformações membranares identificadas [61].

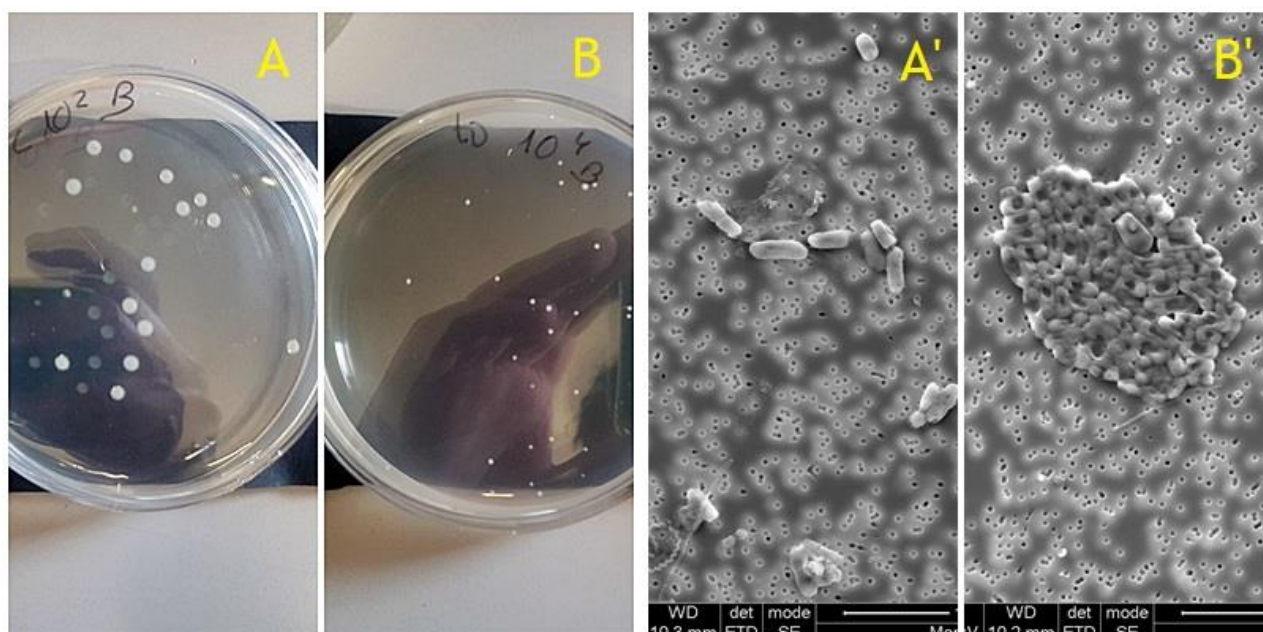


Figura 18. Meios de cultura de PCA com colónias de *E. coli*.: (A) Amostra de controlo com *E. coli* sem contacto com as partículas de Ag e (B) amostra do primeiro tempo de passagem (1 min) de *E. coli* após contactar com as partículas de Ag; Imagens SEM da amostra do controlo (A') e da suspensão de *E. coli* após contactar com as partículas de prata (B').

Assim, mais uma vez se provou que a prata pode apresentar propriedades antibacterianas que segundo o que está reportado, causa diferentes formas de dano nas bactérias [62].

4.4 Ensaios para determinação dos metais lixiviados nos ensaios em contínuo

Os resultados da análise de ICP das amostras recolhidas para identificação de metais eventualmente lixiviados (ferro, cobre e prata) durante os ensaios em contínuo encontram-se no apêndice G.

Os resultados apresentados relacionaram a concentração de metais presente nas quantidades estipuladas para cada material perfazer um leito fixo de 1 cm (no apêndice G encontra-se o algoritmo de cálculo para determinação deste parâmetro), com a concentração de lixiviados. Utilizou-se uma concentração média de lixiviados, porque os valores obtidos foram bastante próximos entre si, com desvios $0,002 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para os tempos 30, 120 e 180 min de contacto.

Comparando a concentração de metais total com a concentração de lixiviados de ferro e cobre, é possível afirmar que não ocorre lixiviação de metais, o que quer dizer, que o uso destes nanocompósitos para o tratamento de água não põe em causa o seu estado físico-químico.

5 Conclusões

O trabalho desenvolvido conseguiu responder ao objetivo pretendido - usar nanomateriais para desinfecção bacteriana e remoção de metais pesados, numa mistura aquosa.

Neste trabalho, 8 nanocompósitos suportados em CA (FeO/CA, FeO/CA-calcinadas, CuFeO/CA, CuFeO/CA-calcinadas, CuFeO/CA@Mel, 5 % AgO/CA, 5 % CuO/CA e 5 % Ag/FeO/CA) e 3 tipos de fibras de carbono comerciais diferentes (FC-ACF, FC-SOFT e FC-CAS), foram testados na remoção de bactérias. Destacaram-se as partículas CuFeO/CA-calcinadas, 5 % AgO/CA e 5 % CuO/CA com excelentes eficiências de remoção (entre 99,7 % e 100 %) e reduções log (entre 4 e 6 log) para *E. coli*, porém com alguma perda de atividade. Na remoção de *S. aureus* as partículas CuFeO/CA-calcinadas e 5 % CuO/CA proporcionaram eficiências de remoção de 100 % e reduções de 6 log, para os 180 min de operação. Já os piores materiais para remoção bacteriana foram as FC-SOFT, as partículas FeO/CA e CuFeO/CA@Mel, que mostraram que a presença de grupos azotados piorou as propriedades bactericidas das partículas de cobre.

Relativamente à remoção de metais em reator fechado, testaram-se os materiais: FeO/CA, CuFeO/CA, 5 % AgO/CA, 5 % CuO/CA, 5 % Ag/FeO/CA e FC-CAS. As partículas FeO/CA e CuFeO/CA apresentaram melhor desempenho na remoção de metais, com eficiências de 95 % de chumbo e 48 % de cádmio, e 92 % de chumbo e 58 % de cádmio, respetivamente. Por este motivo, as partículas CuFeO/CA-calcinadas foram selecionadas para serem testadas com as duas bactérias e os dois metais em simultâneo.

Os ensaios com as suspensões mistas de bactérias, usando CuFeO/CA-calcinadas, exibiram eficiências de remoção de 100 % e reduções de 6 log. Quanto à remoção de cádmio e chumbo em contínuo, notou-se uma perda de atividade por parte das partículas na remoção de chumbo (99,91 % aos 180 min) e para o cádmio (86 % aos 180 min), evidenciando uma competição de adsorção entre os metais.

Quando se avaliou a remoção de bactérias e metais pesados em simultâneo, as partículas conseguiram eficiência de remoção bacteriana de 100 %, reduções de 5,82 log (inferior a 6 log devido à presença de metais na mistura testada que inibiu algumas células) e aos 180 min, eficiências de remoção de chumbo e cádmio de 98 % e 56 %, respetivamente.

No ensaio com maior número de tempos de passagem (9 h) verificou-se remoção bacteriana total (redução de 6 log) confirmada com o plaqueamento de membranas onde não se contabilizou nenhuma colónia bacteriana. Desta forma, confirmou-se a durabilidade e estabilidade do nanocompósito CuFeO/CA-calcinadas quando atuou num sistema em contínuo durante um tempo de funcionamento mais elevado.

De forma a confirmar que não havia lixiviação de metais oriundos dos nanocompósitos, realizaram-se análises de ICP que mostraram que não houve lixiviação de metais para as melhores partículas mencionadas, porém para as partículas com prata confirmou-se lixiviação deste metal.

Tendo em conta as propriedades químicas e texturais dos materiais considerados, comprova-se que as partículas CuFeO/CA-calcinadas reúnem as melhores propriedades para responderem ao objetivo proposto. O facto de apresentarem uma área superficial de $338 \pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e uma fração mássica de metais superior aos restantes materiais (75 %), proporcionou elevadas capacidades de remoção de agentes contaminantes.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo do trabalho visou desenvolver novos materiais para remoção de bactérias e metais pesados numa água imprópria para consumo.

Alguns dos materiais testados foram sintetizados - nanocompósitos de óxidos metálicos suportados em carvão ativado - e outros são comerciais - fibras de carbono de 3 tipos diferentes - para averiguar a capacidade de purificar água com materiais disponíveis no mercado.

Os materiais testados foram caracterizados por diferentes técnicas, ficando a faltar análises de SEM às partículas após contactarem com as bactérias e análises TEM para conhecer a estrutura das partículas, também não foram realizadas.

Testaram-se 8 nanocompósitos de óxidos metálicos suportado em CA e 3 fibras de carbono diferentes. Com os resultados obtidos destes ensaios, elegeu-se o melhor para ser testado com uma mistura que se aproximasse de uma água imprópria para consumo, com metais pesados e bactérias.

Para além disto, analisou-se a possibilidade de lixiviação de metais que poderiam por em causa o estado físico-químico do produto final.

De uma forma geral, os principais objetivos deste trabalho foram cumpridos.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Acrescenta-se que determinados trabalhos foram idealizados, mas que não puderam ser realizados devido ao curto período de tempo inerente ao desenvolvimento desta dissertação e também devido de alguns equipamentos não estarem operacionais. Assim são indicados como trabalhos futuros: análises do *Kit Live/Dead* para identificar se as células bacterianas removidas são viáveis (vivas) ou não viáveis (mortas), que devido a uma avaria do equipamento não foi possível realizar estes ensaios; realizar ensaios em contínuo para maiores tempos de passagem no sentido de avaliar a atividade das partículas para tempos de operação mais elevados (24 h); realizar análises de SEM às partículas após remoção bacteriana para confirmar a retenção de bactérias; realizar um ensaio com uma água real e por fim, aplicar tratamentos (térmicos e/ou químicos) de regeneração/reciclagem das partículas e posterior determinação das eficiências de remoção, no sentido de avaliar a estabilidade do material, pois apresenta grande importância garantir a menor acumulação de resíduos deste tipo de materiais que apresentam ecotoxicidade para o meio ambiente.

6.3 Apreciação Final

A realização de um trabalho deste calibre permitiu conhecer um pouco sobre o mundo da investigação científica e quão importante é para descobrir soluções que melhorem a qualidade de vida da sociedade e impulsionem a evolução em diferentes áreas.

7 Referências

1. Ridoutt, B. and Pfister, S., *A revised approach to water footprinting to make transparent the impacts of consumption and production on global freshwater scarcity*. Global Environmental Change, 2010. **20**(1): p. 113-120.
2. Lal, R., *World Water Resources and Achieving Water Security*. Agronomy Journal, 2015. **107**(4): p. 1526-1532.
3. Barnett, T., Adam, J., Lettenmaier, D., *Potential impacts of a warming climate on water availability in snow-dominated regions*. Nature, 2005. **438**(7066): p. 303-309.
4. Abdullah, N., Shameli K., Abdullah E. and Abdullah L., *Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes*. Composites Part B: Engineering, 2019. **162**: p. 538-568.
5. Khan, M., Alqadami A., Otero, M., Siddiqui, R., Alothaman, Z., Alsohaimi, M., Rafatullah, M. and Hamedelniei, A., *Heteroatom-doped magnetic hydrochar to remove post-transition and transition metals from water: Synthesis, characterization, and adsorption studies*. Chemosphere, 2019. **218**: p. 1089-1099.
6. Elimelech, M. and Montgomery, M., *Water and sanitation in developing countries: including health in the equation*. 2007, Yale University. p. 16-24.
7. OMS. *Dois mil milhões de pessoas usam água contaminada com fezes*. 2017 [Acedido em maio de 2019]; Disponível em: <https://tvi24.iol.pt/internacional/oms/consumo-de-agua-contaminada-com-fezes-causa-500-000-mortes-todos-os-anos>.
8. Ambashita, R.D. and Sillanpaa, M., *Water purification using magnetic assistance: a review*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **180**(1-3): p. 38-49.
9. Queiroz, C. and Gabriel, J., *Moçambique: vende-se água imprópria para consumo e mesmo assim não chega para todos*. 2019; [Acedido em maio de 2019]; Disponível em: <https://tvi24.iol.pt/pesquisa/Mo%C3%A7ambique:+vende-se%20%C3%A1gua%20impr%C3%B3pria%20para%20consumo%20e%20mesmo%20assim%20n%C3%A3o%20chega%20para%20todos>.
10. Hrkal, Z., Gadalia, A. and Rigaudiere, P., *Will the river Irtys survive the year 2030? Impact of long-term unsuitable land use and water management of upper stretch of river catchment*. Environmental Geology. 2006. **50**(5): p. 717-723.
11. Ramakrishnaiah, C., Sadashivaiah, C. and Ranganna G., *Assessment of Water Quality Index for the Groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka State, India*. Journal of Chemistry, 2008. **6**(2): p. 523-530.
12. Tonani, K., *Identificação e quantificação de metais pesados, parasitas e bactérias em esgoto bruto e tratado da Estação de Tratamento de Esgoto de Ribeirão Preto-SP*. 2008, Universidade de São Paulo: Ribeirão Preto. p. 1-179.
13. Rocha, A., *Cádmio, Chumbo, Mercúrio - A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?* 2009, Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação: Porto. p. 1-63.
14. Alves, A., *Doenças alimentares de origem bacteriana*. 2012, Universidade Fernando Pessoa: Porto. p. 1-87.
15. Pessôa, N., *Robert Bosch S.A.* 2019 [Acedido em abril de 2019]; Disponível em: <https://www.bosch.pt/a-nossa-empresa/bosch-em-portugal/>.
16. Oliveira, J., *Cotec. Bosch Termotecnologia, S.A.* 2019 [Acedido em abril de 2019]; Disponível em: <http://www.cotecportugal.pt/pt/quem-somos/associados/bosch-termotecnologia-sa>.
17. Hlongwane, G.N., Sekoai P., Meyyappan, M. and Moothi, K., *Simultaneous removal of pollutants from water using nanoparticles: A shift from single pollutant control to multiple pollutant control*. Science of the Total Environment, 2019. **656**: p. 808-833.
18. Serafini, M., Almeida, A. Junior, A., Santos, J. and Silva, G., *Avaliação de tecnologias de dessalinização de água a partir da análise dos pedidos de patentes*, in Geintec. 2012: São Cristovão. p. 42-51.

19. Gehrke, I., Geiser A., and Somborn-Schulz A., *Innovations in nanotechnology for water treatment*. Nanotechnology Science and Applications, 2015. **8**: p. 1-17.
20. Augustyn, A., Bauer, P., Duignan, B., Eldridge, A., Gregersen, E., Luebering, J., McKenna, A., Petruzzello, M., Rafferty, J., Ray, M., Rogers, K., Tikkanen, A., Wallenfeldt J., Zeidan, A. and Zelazko A., *Adsorption*, in *Encyclopedia Britannica*. 2013 [Acedido em abril de 2019]; Disponível em: <https://www.britannica.com/science/adsorption>
21. Fu, F. and Wang Q., *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
22. Jia, W., Ying F., and Guangming Z., *Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal-organic frameworks: a review of studies from the last decade*. 2018, Chemosphere. p. 627-643.
23. Lofrano, G., Carotenuto, M., Libralato, G., Domingos, R., Markus, A., Gautam, R., Baldantoni, D., Rossi, M., Sharma, S., Chattopadhyaya, M., Giugni, M. and Meric, S., *Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview*. Water Research, 2016. **92**: p. 22-37.
24. Albuquerque A, Monte, M. e Santos. M, *Tratamento de Águas Residuais, em Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa:1-544.
25. *Decreto-lei n.º 306/07*, S. I, Editor. 2007. p. 5747-5765.
26. Luo, X., Wang, X., Bao, S., Liu, X., Zhang, W. and Fang, T., *Adsorption of phosphate in water using one-step synthesized zirconium-loaded reduced graphene oxide*, in *Scientific reports*. 2016.
27. Diagbaya, P., Olu-Owolabi B. and Adebowale K., *Synthesis of covalently bonded graphene oxide-iron magnetic nanoparticles and the kinetics of mercury removal*. RSC Advances, 2015. **5**(4): p. 2536-2542.
28. Simpson, D.R., *Biofilm processes in biologically active carbon water purification*. Water Research, 2008. **42**(12): p. 2839-48.
29. Nemade, P., Kadam A., and Shankar H., *Wastewater renovation using constructed soil filter (CSF): A novel approach*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **170**(2-3): p. 657-665.
30. Li, D. and Qu J., *The progress of catalytic technologies in water purification: a review*. Journal of Environmental Sciences, 2009. **21**(6): p. 713-900.
31. Gaya, U.I. and Abdullah A.H., *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008. **9**(1): p. 1-12.
32. Tsuang, Y.H., Sun, J., Huang, Y., Lu, C., Chang, W. and Wang, C., *Studies of photokilling of bacteria using titanium dioxide nanoparticles*. Artificial Organs, 2008. **32**(2): p. 167-174.
33. Espinoza, L., *Heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide suspensions containing bromide and dissolved organic carbon*. 2010, Institute of Technology of Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Alemanha. p. 1-200.
34. Vidal, A., *Developments in solar photocatalysis for water purification*. Chemosphere, 1998. **36**(12): p. 2593-2606.
35. Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F. and Barcelo, D., *Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment*. Water Research, 2008. **42**(14): p. 3601-3610.
36. Qu, X., Alvarez P.J.J., and Li Q., *Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment*. Water Research, 2013. **47**(12): p. 3931-3946.
37. Sharma, V. and Sharma A., *Nanotechnology: An Emerging Future Trend in Wastewater Treatment with its Innovative Products and Processes*. International Journal of Enhanced Research in Science Technology & Engineering, 2012. **1**(2): p. 1-8.
38. Wegmann, M., Michen B., and Graule T., *Nanostructured surface modification of microporous ceramics for efficient virus filtration*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(8): p. 1603-1612.

39. Zhang, L. and Webster T.J., *Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration*. Nano Today, 2009. 4(1): p. 66-80.
40. Hamdaoui, O. and Naffrechoux E., *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters*. J Hazard Mater, 2007. 147(1-2): p. 381-394.
41. Bhatnagar, A., Hogland W., Marques, M. and Sillanpää M., *An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications*. Chemical Engineering Journal, 2013. 219: p. 499-511.
42. Arakawa F., Shimabuku, Q., Yamaguchi, N., Gomes, R., Camacho, F., Moreti, L., Bueno, M., Santos, T., Silveira, C., Santos, O. e Bergamasco R., *Modificação e caracterização de carvão ativado impregnado com Ag e Cu para utilização no tratamento de água*. 2014: Universidade Estadual de Maringá. p. 1-8.
43. Lompe, K.M., Vo Duy, S., Peldszuz, S., Sauve, S. and Barbeau, B. *Removal of micropollutants by fresh and colonized magnetic powdered activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2018. 360: p. 349-355.
44. Lompe, K.M., Menard D., and Barbeau B., *The influence of iron oxide nanoparticles upon the adsorption of organic matter on magnetic powdered activated carbon*. Water Research, 2017. 123: p. 30-39.
45. Egger, S., Lehmann, R., Height, M., Loessner, M. and Schuppler, M. *Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material*. Applied and Environmental Microbiology, 2009. 75(9): p. 2973-2976.
46. Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, K., Grace, N. and Bhatnagar, A., *Role of nanomaterials in water treatment applications: A review*. Chemical Engineering Journal, 2016. 306: p. 1116-1137.
47. Volder, M., Tawfick, S., Baughman, R. and Hart, J., *Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications*. Science, 2013. 339(6119): p. 535-539.
48. Benschoten, J., Reed, B., Matsumoto, M. and McGarvey, P., *Metal removal by soil washing for an iron oxide coated sandy soil*. Water Environment Research, 1994. 66(2): p. 168-174.
49. El-Sayed, M., *Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes*. Accounts of Chemical Research, 2001. 34(4): p. 257-264.
50. Teixeira, A., Tristão, J., Araújo, M., Oliveira, L., Moura, F., Ardisson, J. e Lago, R., *Iron a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications*. Journal Brazil Chemical Society, 2012. 23(9): p. 1579-1593.
51. Mohammed, L., Gomaa H., Ragab, D. and Zhu, J., *Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review*. Particuology, 2017. 30: p. 1-14.
52. Charles, S., *The Preparation of Magnetuc Fluids*, in *Ferrofluids*. 2002, Springer, Berlin, Heiderberg. p. 3-18.
53. Gupta, A.K. and Gupta M., *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Biomaterials, 2005. 26(18): p. 3995-4021.
54. Timko, M., Matus, M., Anezka, H., Andrzej, S., Maren, M., Hubert, G., Arkadiusz, J., Jozef, K., Michal, R., Marcin, M. and Peter K., *Hyperthermic Effect in Suspension of Magnetosomes Prepared by Various Methods*. IEEE Transactions on Magnetics, 2013. 49(1): p. 250-254.
55. Kalantari, K., Ahmad, M., Shameli, K. and Khandanlou, R., *Size-controlled synthesis of Fe₃O₄ magnetite nanoparticles on the exterior of talc layers*. Research on Chemical Intermediates, 2013. 41(4): p. 2139-2151.
56. Fungaro, D., Yamaura, M., Carvalho, T. e Graciano, J., *Zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite: synthesis and application as an adsorbent for removal of contaminants from aqueous solution*. Zeolites: Synthesis, Chemistry and Applications, 2012: p. 1-34.
57. Faghihian, H., Moayed, M., Firooz, A. and Iravani, M., *Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*. Comptes Rendus Chimie, 2014. 17(2): p. 108-117.

58. Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q. and Zhang, S., *Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters*. Chemical Engineering Journal, 2009. **151**(1-3): p. 19-29.
59. Cumbal, L. and SenGupta A., *Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron(III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect*. Environment Science & Technology, 2005. **39**(17): p. 6508-6515.
60. Raghunath, A. and Perumal E., *Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future*. International Journal of Antimicrobial Agents, 2017. **49**(2): p. 137-152.
61. Zheng, K., Setyawati, M., Leong, D. and Xie, J., *Antimicrobial silver nanomaterials*. Coordination Chemistry Reviews, 2018. **357**: p. 1-17.
62. Park, S., Park, H., Ko, Y., Lee, S., Le, T., Woo, K. and Ko, G., *Disinfection of various bacterial pathogens using novel silver nanoparticle-decorated magnetic hybrid colloids*. Science of the Total Environment, 2017. **609**: p. 289-296.
63. Abdolmaleki, A., Mallakpour, S., Mahmoudian, M. and Sabzalian, M., *A new polyamide adjusted triazinyl- β -cyclodextrin side group embedded magnetic nanoparticles for bacterial capture*. Chemical Engineering Journal, 2017. **309**: p. 321-329.
64. Liu, Y., Li, J., Qiu, X. and Burda, C., *Bactericidal activity of nitrogen-doped metal oxide nanocatalysts and the influence of bacterial extracellular polymeric substances (EPS)*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **190**(1): p. 94-100.
65. Brasquet, C. and Cloirec P., *Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments*. Carbon, 1997. **35**(9): p. 1307-1313.
66. Frank, E., Ingildeev D., and Buchmeiser M.R., *High-performance PAN-based carbon fibers and their performance requirements*. 2017: p. 7-30.
67. Suzuki, M., *Activated carbon fiber: Fundamentals and applications*. Carbon, 1994. **32**(4): p. 577-586.
68. Council, E.P.a. *Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency*. [Acedido em maio de 2019]; Disponível em https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/;ELX_SESSIONID=GctYTQyNMZSqByVl1X23LRQSM0JpVbD2gTFpbLNTKKRlfJLB2ty m!-1120470413?uri=CELEX:32006R1907.
69. EPA, U.S., *Nanomaterial Case Studies: Nanoscale Titanium Dioxide in Water Treatment and in Topical Sunscreen (Final)*, in EPA/600/R-09/057F. 2010, U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
70. Sahu, S.C. and Hayes A.W., *Toxicity of nanomaterials found in human environment*. Toxicology Research and Application, 2017. **1**: p. 1-13.
71. Hyung, H. and Kim J.H., *Dispersion of C(60) in natural water and removal by conventional drinking water treatment processes*. Water Research, 2009. **43**(9): p. 2463-2470.
72. McCann, K, Shiell, B., Michalski, W., Lee, A., Wan, J., Roginski, H. and Coventry, M., *Isolation and characterisation of a novel antibacterial peptide from bovine α S1-casein*. International Dairy Journal, 2006. **16**(4): p. 316-323.
73. *Thermal analysis of polymers, in Fundamentals and Applications*, J. Prime, Editor. 2008, John Wiley. p. 1-698.
74. Hurst, N.W., Gentry, S., Jones, A. and McNicol, B., *Temperature Programmed Reduction*. Catalysis Reviews, 2007. **24**(2): p. 233-309.
75. Liu, Q, Zheng, T., Wang, P., Jiang, J. and Li, N., *Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers*. Chemical Engineering Journal, 2010. **157**(2-3): p. 348-356.
76. Rocha, R., Soares, O., Figueiredo, J. and Pereira, M., *Tuning CNT Properties for Metal-Free Environmental Catalytic Applications*. Journal of Carbon Research, 2016. **2**(3): p. 1-18.

77. Gasin. *Air Products and Chemicals*. 2019 [Acedido em maio de 2019]; Disponível em: <http://www.gasin.com/industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications/product-list/inductively-coupled-plasma-icp-analytical-laboratories.aspx?itemId=8E471387439C4B518218FC44F3748E3D>.
78. Chiao, T.H., Clancy, T., Pinto, A., Xi, C. and Raskin, L., *Differential resistance of drinking water bacterial populations to monochloramine disinfection*. Environmental Science and Technology, 2014. **48**(7): p. 4038-4047.
79. Merk. [Acedido em abril de 2019]; Disponível em: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Plate-Count-Agar-400ml,MDA_CHEM-146363#documentation.
80. Cai, Y., Li, C., Wu, D., Wang, W., Tan, F., Wang, X., Wong, P. and Qiao, X., *Highly active MgO nanoparticles for simultaneous bacterial inactivation and heavy metal removal from aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 2017. **312**: p. 158-166.
81. Gradim, A. e Anjos M., *Controle Microbiológico na indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos*, in *Guia de Microbiologia*. 2015. p. 1-109.
82. Halim, M., Tan, W., Bakar, N. and Bakar, M., *Surface Characteristics and Catalytic Activity of Copper Deposited Porous Silicon Powder*. Materials (Basel), 2014. **7**(12): p. 7737-7751.
83. Rioseco, F., Radovic L., García, X., Gordon, A. and Pecchi, G., *Effect of Ag addition on thermal stability and catalytic properties of LaFeO₃ perovskite*. Journal of the Chilean Chemical Society, 2010. **55**(1): p. 44-49.
84. Chimentão, R, Kirm, I., Medina, F., Rodríguez, X., Cesteros, Y., Salagre, P., Suerias, J. and Fierro, J., *Sensitivity of styrene oxidation reaction to the catalyst structure of silver nanoparticles*. Applied Surface Science, 2005. **252**(3): p. 793-800.
85. Picoli, S., Durán, M., Andrade, P. and Duran, N., *Silver nanoparticles/silver chloride (Ag/AgCl) synthesized from Fusarium oxysporum acting against Klebsiella pneumoniae carbapenemase (KPC) and extended spectrum beta-lactamase (ESBL)*. Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology, 2016. **2**(2): p. 107-110.
86. Pomastowski, P., Sprynskyy M., and Buszewski B., *The study of zinc ions binding to casein*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2014. **120**: p. 21-27.
87. *Milk protein interactions*, in *Encyclopedia of Food Chemistry*, P. Varelis, L. Melton, and F. Shahidi, Editors. 2019, Oliver Walter.
88. Sousa, J., Pereira M, and Figueiredo J., *Catalytic oxidation of NO to NO₂ on N-doped activated carbons*. Catalysis Today 2011. **176**(1): p. 383-387.

Apêndice A - Massa de reagentes e soluções padrão para as análises ICP:

A1. Massas dos reagentes usados na síntese de partículas por impregnação incipiente.

A1.1 Massa de AgNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$m_{\text{precursor}} = 0,050 \frac{MM_{\text{precursor},i}}{MM_i} \quad (\text{A1})$$

O valor 0,050 corresponde a 0,050 mg de metal.

A2. Soluções padrão para as análises de ICP:

As soluções padrão foram preparadas para volumes de 100 mL, partindo de 500 mL de uma solução com todos os metais a analisar (ferro, cobre, prata, chumbo e cádmio)

Tabela A1. Soluções padrões usadas para a detecção de cádmio, chumbo, ferro, cobre e prata, das análises de ICP.

Cádmio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Chumbo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ferro ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cobre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Prata ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
25	25	10	10	5
20	20	8	8	4
10	10	4	4	2
5	5	2	2	1
1	1	0,4	0,4	0,2
0,5	0,5	0,2	0,2	0,0025
0,1	0,1	0,1	0,1	0,0050

As soluções padrão de prata foram preparadas para menores concentrações, porque usou-se baixas quantidades deste metal na síntese dos nanocompósitos.

Apêndice B - Testes de esterilização da fibra de carbono com caseína (FC-CAS)

A fibra de carbono com a caseína apresentou a problemática de não poder ser esterilizada a 160 °C durante 2 h (condições de esterilização dos restantes materiais) devido ao facto de ter uma proteína na sua constituição que impede que estas condições sejam aplicadas, pois se assim fosse a caseína seria desnaturada e o material perderia o seu princípio ativo. Assim sendo, propuseram-se dois testes possíveis para esterilização deste material:

- O primeiro consistiu em aplicar radiação UV durante 30 min e depois colocar dois pedaços do material em meio de cultura PCA. Após incubação durante 24 e 48 h, avaliou-se se havia crescimento ou não de microrganismos; o não crescimento validaria a esterilização da fibra.
- O segundo teste foi colocar alguns pedaços num matraz devidamente vedado e levá-lo à estufa a 70 °C (temperatura máxima de ultrapasteurização do leite) durante 1 h. De seguida, colocou-se 2 pedaços numa placa com meio de cultura PCA e deixou-se na incubadora durante 24 e 48 h, no sentido de averiguar se a esterilização foi eficaz.

Os resultados obtidos, para ambos os testes, encontram-se na figura B1.

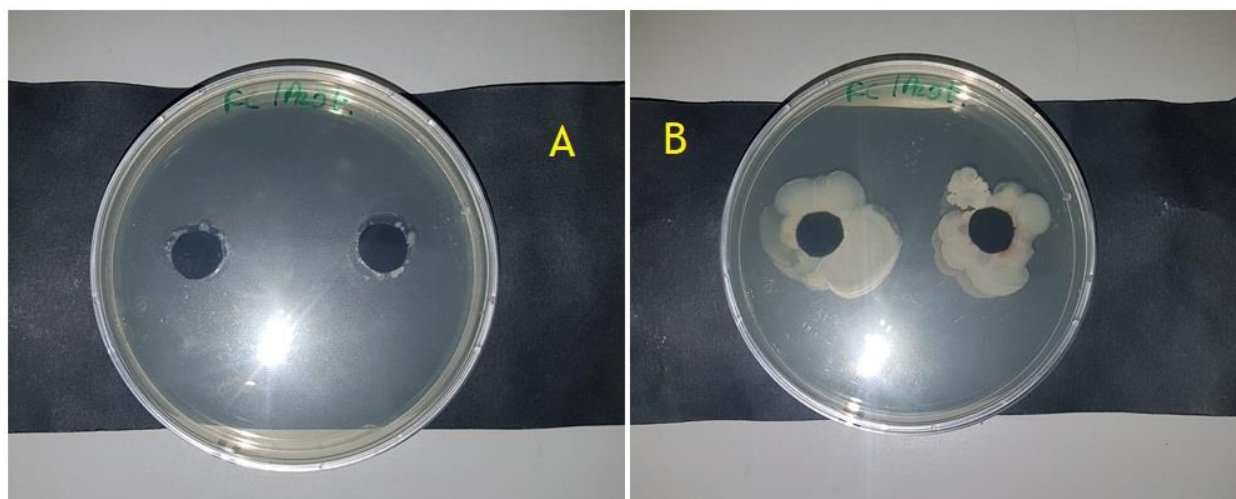


Figura B1. Resultados obtidos para os dois métodos de esterilização para a FC-CAS. (A) 24 h de incubação. (B) 48 h de incubação.

Como se pode observar na figura B1, tanto o primeiro como o segundo método foram ineficazes na esterilização deste material. Porém, dado que este material é comercializado para tratamento de água, realizaram-se os ensaios de remoção de bactérias sem esterilização. Os resultados obtidos encontram-se no apêndice E.

Apêndice C - Dimensionamento do reator

As dimensões da coluna são conhecidas, 1 cm de diâmetro e um parâmetro característico da coluna (*Bed Volume*) igual a 0,7854. O caudal foi definido pela equação C1:

$$Q = \frac{V_{leito}}{t_{contacto}} \quad (C1)$$

Tal como referido na secção 3.6.1 o tempo de contacto corresponde a 1 min e o volume de leito é dado pela equação C2. O valor para L_{leito} também foi fixo e de 1 cm.

$$V_{leito} = 0,7854 L_{leito} \quad (C2)$$

O número de passagens do sistema a operar em contínuo foi determinado através da equação C3.

$$\tau = \frac{t_{contacto}}{t_{residência}} \quad (C3)$$

Apêndice D - Termograma das NPS metálicas precursoras

- Análises TGA

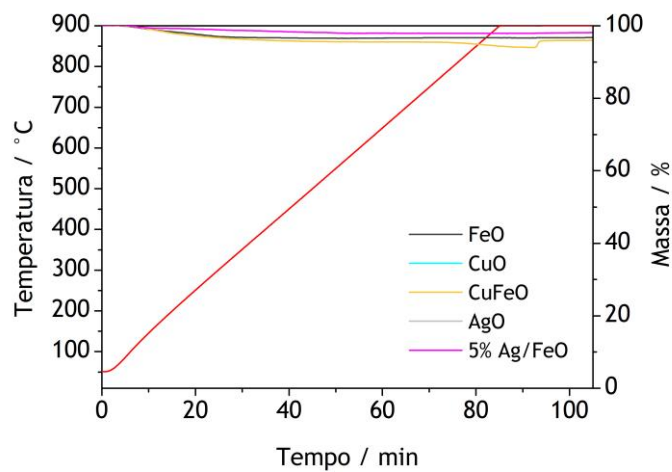
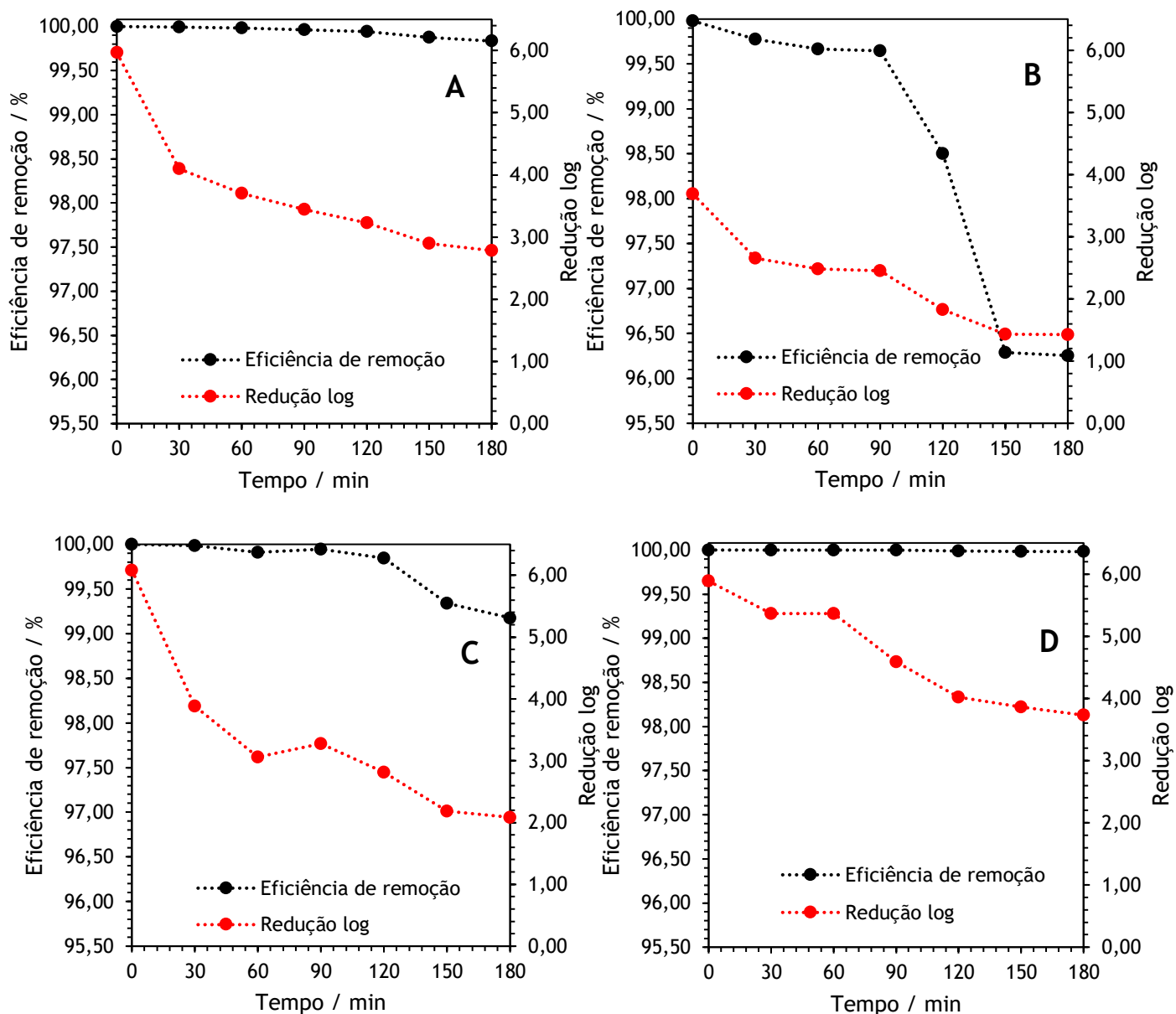


Figura D1. Termograma das NPs metálicas precursoras.

Apêndice E - Resultados dos ensaios de remoção de bactérias (*E. coli*) para os materiais menos eficientes.

Neste apêndice estão apresentados os gráficos relativos à capacidade de desinfecção dos 8 restantes materiais, os quais não obtiveram tão bons resultados na remoção de *E. coli*, como os 3 elegidos a serem testados com a *S. aureus*.



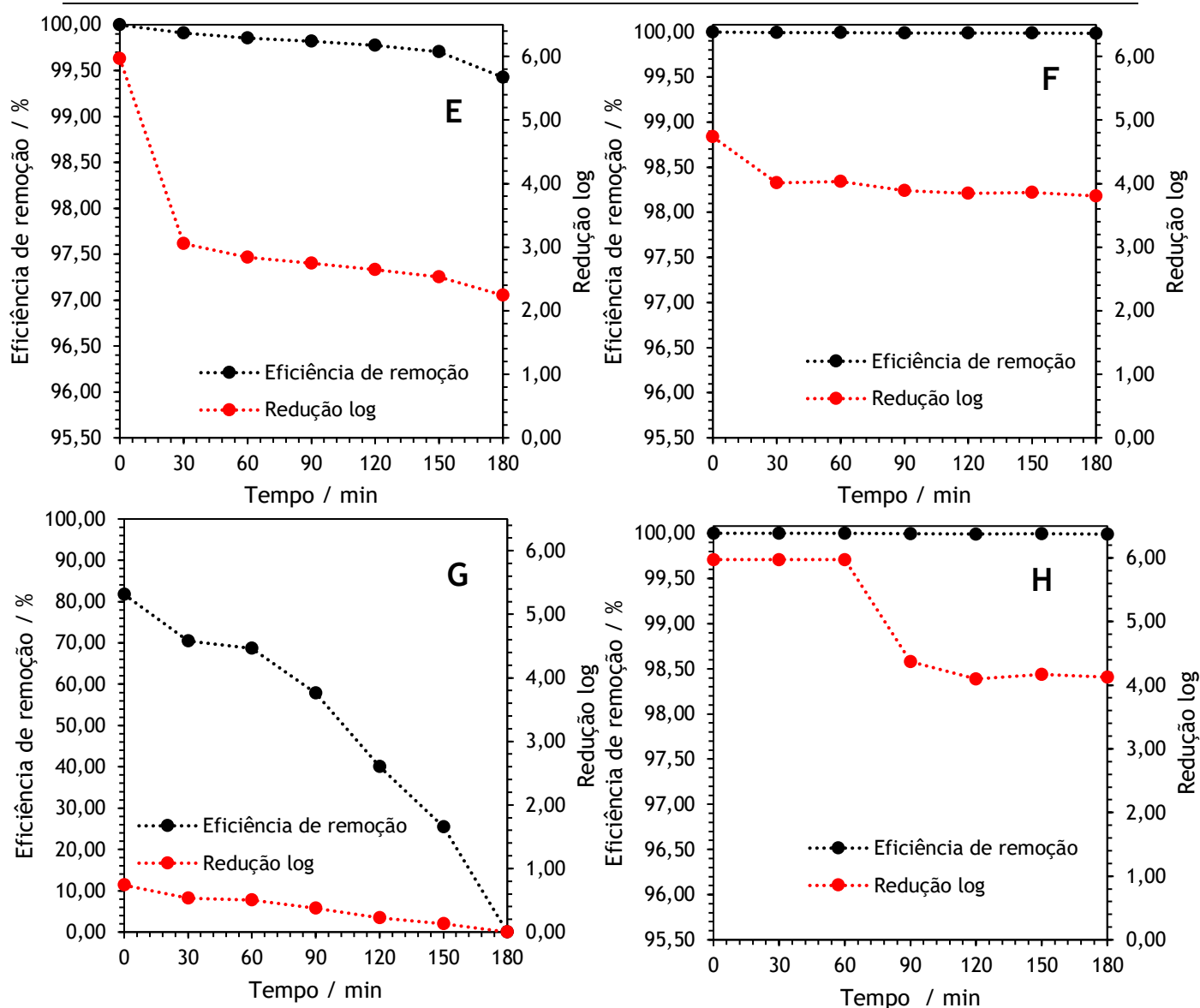


Figura E1. Gráficos da eficiência de remoção e redução log para *E. coli* por ação do material: (A) FeO/CA; (B) FeO/CA-calcinadas; (C) 5 % Ag/FeO/CA; (D) CuFeO/CA; (E) CuFeO/CA@Mel; (F) FC-ACF; (G) FC-SOFT; (H) FC-CAS.

Ressalva-se que os resultados apresentados na figura E1 correspondem a N=1 ensaios, dado o facto de serem materiais com baixa capacidade desinfetante e por isso não apresentam desvios.

Observando os gráficos da figura E1 foi possível concluir que a presença de ferro nos nanocompósitos não confere uma capacidade bactericida eficaz, quando comparado ao cobre e à prata.

Comparando o gráfico da figura E1 (C) com o gráfico da figura 13 (B) conclui-se que o tratamento térmico aplicado às partículas de CuFeO/CA conferiu melhores capacidades de remoção a este material. A justificação para tal, vem do facto que o tratamento térmico permitiu a eliminação dos precursores nitratos e melhor aderência do cobre - metal com o poder bactericida ao carvão ativado.

Relativamente aos materiais comerciais, a fibra de carbono com caseína (gráfico (H)) permitiu eficiências de remoção de 100 % e reduções de 6 log para os 3 primeiros tempos de funcionamento, porém perdeu atividade nos restantes tempos. A possível razão que explica este fenómeno pode estar relacionada com o facto de a caseína poder ser utilizada como fonte de nutrientes para o metabolismo

das bactérias, fazendo com que a material perca o seu princípio ativo. De salientar que os ensaios com a FC-CAS foram realizados sem esterilização deste material e durante a contagens de colónias bacterianas não se verificou quaisquer contaminações. Seguidamente, a FC-ACF (gráfico (F)) aos 180 min de operação permitiu uma redução de 3,80 log e a FC-SOFT (gráfico (G)) uma redução de 0 log, sendo considerado o pior material para a remoção de bactérias.

Apêndice F - Resultados obtidos dos ensaios com suspensões mistas de bactérias e metais pesados, usando as partículas CuFeO/CA-calcinadas.

Tabela F1. Resultados do ensaio em contínuo com uma suspensão mista de bactérias.

Tempo (min)	Bactérias - <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>			
	Controlo (UFC·mL ⁻¹)	Log do controlo	Eficiência de remoção (%)	Redução log
1	9,90x10 ⁵	6,00	100	6,00
30			100	6,00
60			100	6,00
90			100	6,00
120			100	6,00
150			100	6,00
180			100	6,00

Tabela F2. Resultados obtidos no ensaio em contínuo com uma solução de 25 mg·L⁻¹ de cádmio e 25 mg·L⁻¹ de chumbo.

Tempo (min)	Metais pesados					
	Cádmio			Chumbo		
	Controlo (mg·L ⁻¹)	Concentração (mg·L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%) [*]	Controlo (mg·L ⁻¹)	Concentração (mg·L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%) [*]
1	22,54	0,015	99,93	21,76	0,021	99,91
30		0,007	99,97		0,011	99,95
60		0,224	99,00		0,016	99,93
90		0,598	97,35		0,013	99,94
120		1,219	94,59		0,016	99,93
150		2,187	90,30		0,020	99,91
180		3,133	86,10		0,020	99,91

^{*}A eficiência de remoção foi calculada com a concentração de metais normalizada à concentração das amostras controlo de cada metal, pois houve perdas de massa, devido a erros de preparação por parte do operador, ao preparar a solução de 25 mg·L⁻¹ de cádmio e 25 mg·L⁻¹ de chumbo.

Tabela F3. Resultados do ensaio em contínuo com uma suspensão de bactérias com 25 mg·L⁻¹ de cádmio e 25 mg·L⁻¹ de chumbo.

Tempo (min)	Bactérias - <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>				Metais pesados					
					Cádmio			Chumbo		
	Controlo (UFC·mL ⁻¹)	Log do controlo	Eficiência de remoção (%)	Redução log	Controlo (mg·L ⁻¹)	Concentração (mg·L ⁻¹)	Eficiência de remoção* (%)	Controlo (mg·L ⁻¹)	Concentração (mg·L ⁻¹)	Eficiência de remoção* (%)
1	6,65x10 ⁵	5,82	100	5,82	24,03	0,066	99,73	21,39	0,043	99,80
30			100	5,82		0,005	99,98		0,008	99,96
60			100	5,82		0,027	99,89		0,004	99,98
90			100	5,82		2,427	89,90		0,012	99,95
120			100	5,82		6,140	74,45		0,084	99,61
150			100	5,82		8,730	63,67		0,160	99,25
180			100	5,82		10,50	56,30		0,363	98,30

*A eficiência de remoção foi calculada com a concentração de metais normalizada à concentração das amostras controlo de cada metal, pois houve perdas de massa, devido a erros de preparação por parte do operador, ao preparar a solução de 25 mg·L⁻¹ de cádmio e 25 mg·L⁻¹ de chumbo.

Apêndice G - Resultados dos ensaios de lixiviação de metais.

G1. Resultados da lixiviação de metais.

Tabela G1. Concentração de lixiviados para cada nanocompósito testado nos ensaios em contínuo.

Nanocompósito	Massa (g)	Concentração de metais nas NPs ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Metais lixiviados	Concentração de lixiviados ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $\pm$ 0,002 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
FeO/CA	700	3354,17	Ferro	0,18
CuFeO/CA	700	3645,83	Ferro	0,17
			Cobre	0
FeO/CA-calcinadas	700	3354,17	Ferro	0,18
CuFeO/CA-calcinadas	700	3645,83	Ferro	0,17
			Cobre	0
5 % AgO/CA	450	218,75	Prata	*
5 % CuO/CA	450	218,75	Cobre	0
5 % Ag/FeO/CA	700	3062,50	Ferro	0,17
			Prata	*

De salientar que as concentrações lixiviados de prata estão assinalados com um “*” porque durante os ensaios de ICP as concentrações dos padrões utilizadas para análise deste metal, estavam abaixo do limite de detecção do equipamento e por esse motivo não foi possível obter uma reta de calibração para posterior determinação de concentrações. Porém, o equipamento de ICP também fornece os dados em intensidade ($\text{CTS}\cdot\text{s}^{-1}$), e através desses valores, comparou-se a intensidade emitida para o padrão de maior concentração ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, equivalente a $13,95 \text{ CTS}\cdot\text{s}^{-1}$) com as intensidades emitidas das amostras. Os valores obtidos diferiram, em média, $1,5 \text{ CTS}\cdot\text{s}^{-1}$, podendo assim deduzir que houve lixiviação de prata.

G2. Determinação da concentração de metais em cada amostra.

1. Determinar o volume de suspensão tratado pela equação (G1):

$$V_{suspensão} = Q t_{operação} \quad (G1)$$

Q corresponde ao caudal de suspensão a tratar, determinado na equação (C1), com o valor de $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

$t_{operação}$ corresponde ao tempo de operação nos ensaios em contínuo, ou seja, 180 min.

Assim o volume de suspensão tratado, correspondeu a 144 mL.

2. Determinar a concentração de NPs.

A concentração total de NPs utilizada em cada ensaio foi determinada pela equação (G2).

$$C_{NPs} = \frac{m_{NPs}}{V_{suspensão}} 1000 \quad (G2)$$

Com a massa de partículas (m_{NPs}) utilizada, varia para os nanocompósitos, e o $V_{suspensão}$ determinado na equação (G1), obteve-se a concentração de nanocompósito (C_{NPs}) em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Determinar a quantidade de metais em x gramas de NPs, através da equação (G3).

$$C_{metais,j} = w_{metais} C_{NPs} \quad (G3)$$

A concentração de metais presente em x gramas de nanocompósito foi determinada através da fração mássica de metais (w_{metais}), obtidas nas análises TG para cada tipo de partículas, a multiplicar pela concentração total de NPs.