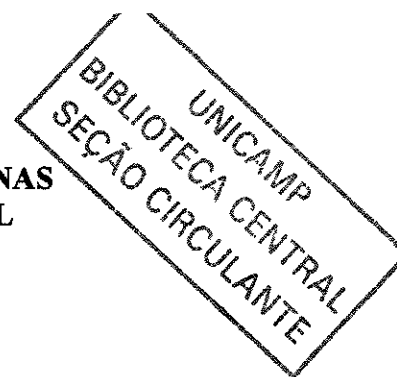


200.206813

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**



**APLICAÇÃO DA FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA NA DESINFECÇÃO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS COM *E.coli***

Márcia Regina Assalin

**Campinas, 2001
SP, Brasil.**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**


**APLICAÇÃO DA FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA NA DESINFECÇÃO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS COM *E.coli***

Márcia Regina Assalin

**Orientador: Roberto Feijó de Figueiredo
Coorientador: José Roberto Guimarães**

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento Meio Ambiente.

**Campinas, SP
2001**

Atesto que esta é a versão definitiva da dissertação/tese.	
	21/11/01
Prof. Dr. Roberto Feijó de Figueiredo	
Matrícula: 45373	

UNIDADE	UU
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	As 71a
V.	
TOMADA	47637
PROB.	837/10.2
PREC.	R\$ 11,00
DATA:	07-02-02
N.º CPD	

CM00163780-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

As71a Assalin, Márcia Regina.
Aplicação da fotólise e fotocatalise heterogênea na
desinfecção de águas contaminadas com *E.coli* / Márcia
Regina Assalin. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientadores: Roberto Feijó de Figueiredo, José Roberto
Guimarães.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

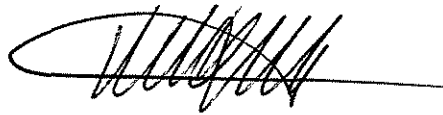
1. Saneamento. 2. Abastecimento de água. 3.
Fotocatalise. 4. Escherichia coli. I. Figueiredo,
Roberto Feijó de. II. Guimarães, José Roberto. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Civil. IV. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

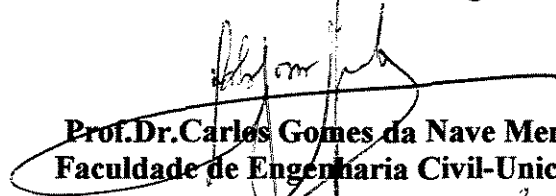
**APLICAÇÃO DA FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA NA DESINFECÇÃO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS COM *E.coli***

Márcia Regina Assalin

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



**Prof. Dr. Roberto Feijó de Figueiredo
Presidente e Orientador / Faculdade de Engenharia Civil-Unicamp**



**Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes
Faculdade de Engenharia Civil-Unicamp**



**Prof. Dr. Denis Miguel Roston
Faculdade de Engenharia Agrícola Unicamp**

Campinas, 30 de janeiro de 2001.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais: João e Maria
Célia e irmã, Mara.

Agradecimentos

Este trabalho é o resultado da ajuda de várias pessoas às quais gostaria de homenagear.

À minha família que sempre me incentivou e apoiou em todos os momentos, em especial: João, Célia e Mara.

Aos meus orientadores, Feijó e José Roberto, que muito me ajudaram na realização deste trabalho.

Ao grupo Prosab – Unicamp, Roberta, Tito, Patrícia, Cecília, Lucimara e Sérgio pela colaboração e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao SAAE, Sistema de Abastecimento de Água e Esgoto, do município de Indaiatuba, em especial à amiga Lucidalva, pela atenção e o fornecimento de água da Estação de Tratamento de Água e Esgoto.

Ao professor Wilson Jardim, pelo fornecimento de reagentes e disponibilização do Laboratório de Química Ambiental, do Instituto de Química da Unicamp.

A todos os amigos que sempre me apoiaram, em particular: Patrícia, Edmar, Lucidalva.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro, imprescindível para realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos	xii
Resumo	xiv
1 Introdução	1
2 Objetivo Geral	3
2.1 Objetivos Específicos	3
3-Revisão Bibliográfica	4
3.1-Processos Oxidativos Avançados - “POAs”	4
3.2-Fotólise	5
3.3-Fotocatálise Heterogênea	12
3.4-Microrganismos Indicadores de Poluição	20
4-Metodologia	23
4.1-Introdução	23
4.2-Equipamentos	24
4.2.1-Sistemas de Desinfecção: Fotolítico e Fotocatalítico	24
4.2.2-Equipamentos Auxiliares à Pesquisa	25
4.3-Águas Utilizadas nos Ensaio de Desinfecção	25
4.3.1-Água Preparada em Laboratório	26
4.3.2-Água Bruta	31
4.4-Parâmetros Biológicos	31
4.4.1-Preparação da Cultura Bacteriana	32

4.4.2-Contagem de Microrganismos: coliformes totais e <i>E.coli</i>	32
4.4.3-Comportamento da <i>E.coli</i> em Águas de Desinfecção	33
4.5-Parâmetros de Monitoramento das Águas a Serem Desinfetadas	35
4.5.1-Determinação do Coeficiente de Extinção à 254 nm	37
4.5.2-Determinação da Cor: Aparente e Verdadeira	37
4.5.3- Determinação da Turbidez	38
4.5.4-Determinação de pH	38
4.6-Parâmetros Auxiliares	38
4.6.1-Medida da Intensidade de Radiação Ultravioleta	39
4.6.2-Determinação dos Tempos de Detenção	40
4.6.3-Determinação da Dose de Radiação Ultravioleta	41
4.7-Operação do Sistema de Desinfecção	42
4.8-Ensaio de Desinfecção	43
4.8.1-Ensaio Preliminares	43
4.8.1.1-Desinfecção Fotolítica Quantitativa	43
4.8.1.2-Determinação da Concentração Inicial de Microrganismos	44
4.8.1.3-Desinfecção Fotocatalítica Quantitativa	44
4.8.2-Comparação da Eficiência de Desinfecção: Fotólise x Fotocatálise Heterogênea	44
4.8.3-Comparação da Eficiência de Desinfecção Fotocatalítica: Água x Água com Cor e Turbidez	45
4.8.4-Comparação da Eficiência de Desinfecção Entre Águas com Diferentes Valores de Cor e Turbidez	45
4.8.5-Desinfecção Fotocatalítica: Água Bruta	46
4.9-Análise dos Resultados	46
5-Resultados e Discussão	48
5.1-Ensaio de Desinfecção	48
5.1.1-Desinfecção Fotolítica Quantitativa	48
5.1.2-Determinação da Concentração Inicial de microrganismos Desinfecção	49

5.1.3 Desinfecção Fotocatalítica Quantitativa	50
5.2-Comparação da Eficiência de Desinfecção entre Fotólise x Fotocatálise Heterogênea	53
5.3-Comparação da Eficiência de Desinfecção: Água x Água com Cor e Turbidez	55
5.4-Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Águas Brutas	59
6-Conclusões	62
7-Sugestões Para Próximos Trabalhos	63
8-Bibliografia	64
9-Abstract	68

Lista de Figuras

3.1 Declínio da potência da lâmpada ultravioleta ao longo da vida útil	6
3.2 Intensidade durante o período de exposição	8
3.3 Equação que representa a dimerização da timina	11
3.4 Esquema representativo da partícula de um semiconductor utilizado em fotocatalise heterogênea	16
4.1 Sistema de desinfecção fotocatalítico	27
4.2 Comportamento da <i>E.coli</i> em água preparada no laboratório	34
4.3 Ensaio de desinfecção com água preparada em laboratório e respectivos parâmetros de monitoramento adotados antes e após a desinfecção	36
4.4 Ensaio de desinfecção com água apresentando cor e turbidez e respectivos parâmetros de monitoramento adotados antes e após a desinfecção	36
4.5 Ensaio de desinfecção com água bruta e respectivos parâmetros de monitoramento adotados antes e após a desinfecção	36
5.1 Desinfecção por fotocatalise heterogênea: eficiência x tempo de detenção	52
5.2 Desinfecção por fotocatalise heterogênea: eficiência x dose de radiação	52
5.3 Eficiência de desinfecção dos processos fotolítico e fotocatalítico em função do tempo de detenção	55
5.4 Número de microrganismos sobreviventes após a desinfecção	58
5.5 Eficiência de desinfecção x tempo de detenção para águas que apresentam valores crescentes de cor e turbidez	58

Lista de Tabelas

4.1 Esquema generalizado do trabalho experimental	23
4.2 Descrição dos equipamentos utilizados	26
4.3 Composição da água preparada em laboratório utilizada nos ensaios de desinfecção. Concentrações para 1 litro de água deionizada	28
4.4 Características físico-químicas da água preparada em laboratório	28
4.5 Volume de solução húmica para 1 litro de água e os valores resultantes de cor pretendida e obtida	29
4.6 Volume de suspensão de argila para 1 litro de água e os valores resultantes de turbidez desejada e obtida	29
4.7 Teste de lixiviação do filtro	30
4.8 Interferência do filtro na diminuição da cor	30
4.9 Variação da intensidade da lâmpada em função da distância para a lâmpada utilizada no reator fotolítico e fotocatalítico	40
4.10 Valores de cor e turbidez apresentados pelas águas	46
5.1 Estudos preliminares da remoção de <i>E.coli</i> , feitos com aplicação de radiação ultravioleta nas amostras de água	48
5.2 Determinação da concentração inicial de microrganismos para desinfecção	50
5.3 Resultados experimentais para desinfecção por fotocatalise heterogênea para <i>E.coli</i>	51
5.4 Resultados experimentais para <i>E.coli</i> : desinfecção por fotólise	54
5.5 Resultados experimentais para <i>E.coli</i> : desinfecção por fotocatalise heterogênea	54
5.6 Características das águas desinfetadas por fotocatalise heterogênea	56

5.7 Características apresentadas pelas águas preparadas e intensidade de radiação aplicadas nos ensaios de desinfecção	57
5.8 Intensidades médias e respectivas doses calculadas para cada água desinfetada	59
5.9 Características das águas naturais desinfetadas	60
5.10 Microrganismos sobreviventes (N)	61

Lista de Abreviaturas e Símbolos

%	porcentagem
<	menor
$\mu\text{Einstein/m}^2$	microeinstein por metro quadrado
λ	comprimento de onda
APHA	American Public Health Association
ATCC	American Type Culture Collection
BC	banda de condução
BV	banda de valência
$^{\circ}\text{C}$	grau celcius
CdS	sulfeto de cádmio
Cel.ml^{-1}	células por mililitro
ETA	Estação de Tratamento de Água
EUA	Estados Unidos da América
Fe_2O_3	trióxido de ferro
Im	intensidade média
mg/L	miligrama por litro
mL	mililitro

mL/s	mililitro por segundo
mW/cm²	miliwatts por centímetro quadrado
mWs/cm²	miliwatts segundo por centímetro quadrado
nm	nanometros
N	número de microrganismos sobreviventes após a desinfecção
N₀	número de microrganismos antes da desinfecção
ND	não detectável
NMP	número mais provável
NMP/100mL	número mais provável por 100 mililitros
POAs	processos oxidativos avançados
SAAE	Sistema de Abastecimento de Água e Esgoto
THM	trihalometanos
TSB	“Trypic Soy Broth”
U.S.EPA	United Station Environmental Protection Agency
uC	unidades de cor
USP	Universidade de São Paulo
uT	unidades de turbidez
UV	ultravioleta
UV-A	ultravioleta A
UV-B	ultravioleta B
UV-C	ultravioleta C
V	volts
ZnO	óxido de Zinco

Resumo

ASSALIN, Marcia Regina, Processo Oxidativo Avançado (POA): Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Águas de Abastecimento. Campinas, FEC, Unicamp, 2001. 70. Dissertação (Mestrado).

O desinfetante mais utilizado no mundo atualmente é o cloro, cuja aplicação apresenta vantagens como alta eficiência e custos baixos. A descoberta de subprodutos cancerígenos como os trihalometanos (THMs) resultantes da reação do cloro com a matéria orgânica presente na água, originou uma série de pesquisas buscando o desenvolvimento de métodos alternativos de desinfecção, que possam substituir o cloro com as mesmas vantagens e não induzam a formação de subprodutos indesejáveis. Dentre os novos processos que vêm sendo desenvolvidos a fotólise e a fotocatalise heterogênea têm se mostrado bastante eficientes. Neste trabalho realizou-se a desinfecção de águas preparadas em laboratório cujas características físico químicas são similares à água natural, contaminadas com concentrações conhecidas da *Escherichia coli*, com o objetivo de comparar a eficiência de desinfecção destes dois processos. Os resultados demonstraram que ambos apresentam alta eficiência de desinfecção, conseguindo desinfetar águas com alto teor de coliformes fecais em condições de cor e turbidez características de águas de abastecimento, constituindo um processo promissor para novas tecnologias de desinfecção de águas.

Palavras Chave Saneamento; *Escherichia.coli*; fotocatalise ; abastecimento de água

1 Introdução

Doenças de veiculação hídrica como a febre tifóide, poliomielite e cólera, foram fatais no final do século XVIII e no início do século XIX. Estes tipos de doenças começaram a ser evitadas quando se deu o desenvolvimento de técnicas de desinfecção nos sistemas de abastecimento. Os patógenos envolvidos incluem uma grande variedade de vírus, bactérias e protozoários.

A partir de então, a desinfecção tornou-se etapa necessária e obrigatória no tratamento de águas de abastecimento, garantindo à população condições de uso para o consumo sem riscos à saúde. A desinfecção também é indispensável no tratamento de águas residuárias principalmente em esgotos domésticos e industriais.

As técnicas de desinfecção foram desenvolvidas inicialmente nos EUA, principalmente nos anos de 1908 e 1909, com a utilização de sais de hipoclorito. Na cidade de São Paulo, a cloração das águas foi introduzida em 1926 por imposição das autoridades da saúde.

O desinfetante mais utilizado atualmente no Brasil e no mundo é o cloro, o qual apresenta vantagens significativas, tais como: alta eficiência, baixo custo e capacidade em manter um residual desinfetante, assegurando a boa qualidade da água até o momento do consumo (*Pires, 1997*). Uma das principais desvantagens do uso do cloro é a formação de subprodutos indesejáveis, tais como os trihalometanos. Este problema foi descoberto e tem sido discutido desde 1970. A formação destes subprodutos indesejáveis, é decorrente da reação do cloro com alguns compostos orgânicos presentes na água e são identificados como potenciais agentes cancerígenos aos seres humanos, até mesmo em concentrações inferiores a 0,1 mg/L (*Lazarova e*

col., 1999).

Diversos países estabeleceram limites de tolerância máxima para os trihalometanos na água. Na Europa, nos EUA e no Brasil o limite é 100 µg/L (*Souza, 1999; Shaw e Regli, 1999*).

Fatos demonstram a elevada importância de pesquisar-se novos processos de desinfecção, como por exemplo, a baixa eficiência de desinfecção frente a esporos, cistos e determinados vírus quando a dosagem de cloro aplicada é a mesma indicada para remoção de coliformes (*Haas, 1999*).

Entre os novos processos estudados para a desinfecção de águas, os chamados “**Processos Oxidativos Avançados**” (POAs), têm recebido grande atenção por serem capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas. Os POAs são definidos como processos de oxidação no qual radicais hidroxila (HO^\bullet) são gerados em quantidade suficiente para atuarem como principais agentes oxidantes. Vários são os fotocatalisadores utilizados (TiO_2 , ZnS , CdS , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 e Fe_2O_3) sendo que o TiO_2 vem atraindo grande atenção como processo alternativo para purificação de água e ar, inclusive no que concerne à desinfecção. *Matsunaga e col., 1985*, estudaram o poder fotocatalítico do dióxido de titânio e concluíram que é suficientemente capaz de promover a oxidação dos componentes celulares de microrganismos, como os da bactéria *E.coli* levando-a à morte, caracterizando assim a atividade bactericida do fotocatalisador.

Este estudo pretende contribuir para a determinação da real capacidade bactericida do sistema TiO_2 -UV (fotocatálise heterogênea), em comparação com o sistema de desinfecção feita apenas com luz ultravioleta (fotólise), determinando se a fotocatalise heterogênea pode ser um sistema de desinfecção alternativo ou mesmo complementar à cloração.

2 Objetivo Geral

Aplicação da fotocatalise heterogênea e fotólise na desinfecção de águas de abastecimento, utilizando a *Escherichia coli* como microrganismo indicador.

2.1 Objetivos Específicos

2.1.1 Otimização dos sistemas de desinfecção (vazão de operação, tempo de detenção, dose de irradiação ultravioleta);

2.1.2 Determinar a capacidade bactericida do sistema fotocatalítico frente à *E.coli*;

2.1.3 Comparar a eficiência de desinfecção obtida pela fotólise e fotocatalise heterogênea;

2.1.4 Verificar a influência de características comuns à água, como cor e turbidez na eficiência de desinfecção; e,

2.1.5 Aplicação do sistema de desinfecção fotocatalítico em águas de abastecimento provenientes de uma Estação de Tratamento de Água.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Processos Oxidativos Avançados - “POAs”

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos como processos de oxidação em que formam-se radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) de elevado poder oxidante. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton.

O ozônio é um oxidante bastante energético, sendo que o radical hidroxila é formado pela decomposição de sua molécula. Na presença da radiação ultravioleta o ozônio também pode formar o radical hidroxila, ou ainda numa mistura de peróxido de hidrogênio e ozônio na presença ou ausência da energia ultravioleta. A aplicação da energia ultravioleta sobre peróxido de hidrogênio e uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais de ferro (“Reagente de Fenton”) sem aplicação da energia ultravioleta constituem processos capazes de formar o radical hidroxila. A eficiência de degradação de todos estes processos foi estudada utilizando-se compostos orgânicos tais como clorofenóis e os resultados obtidos foram muito satisfatórios (Freire *e col.*, 2000).

Um outro POA de extrema importância dentro do contexto de novas tecnologias é a fotocatalise heterogênea. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de

condução. Com o elétron promovido para a banda de condução e a lacuna gerada na banda de valência criam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas que podem ser utilizadas na degradação de compostos orgânicos.

Os POAs são classificados em função das fases presentes no sistema reacional, sendo homogêneos e heterogêneos. Exemplos típicos de sistemas homogêneos são $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Como exemplo dos sistemas heterogêneos temos elétron-fenton, TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{ultravioleta}$.

3.2 Fotólise

A fotólise envolve a interação irreversível da luz com moléculas causando a sua destruição parcial ou total. A luz é caracterizada pela energia do fóton, a qual é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ).

Se a absorção de um fóton por uma molécula causa sua fotólise, então esta energia deve ser superior à energia da ligação que foi quebrada. Este tipo de reação raramente ocorre na região do visível, pois são necessários fótons mais energéticos provenientes da região do ultravioleta do espectro eletromagnético, situados na faixa compreendida entre 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios X e a luz visível. A divisão aceita da radiação ultravioleta, em geral, é: vácuo (40 a 200 nm), UV-C (200 a 280 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-A (315 a 400 nm) (*Sobotka, 1993*).

Esta divisão é feita de acordo com a sensibilidade da pele humana à luz UV. A UV-A causa queimaduras solares na pele; a UV-B pode causar queimaduras de sol e induzir ao câncer de pele; a UV-C é extremamente perigosa uma vez que é absorvida pelas proteínas RNA e DNA e pode resultar em mutações e morte de células (*Bolton, 1999*). A UV-C, chamada de luz germicida é a mais eficiente na inativação de bactérias e vírus, em curto tempo de contato, sendo a mais utilizada para desinfecção.

As lâmpadas de UV podem ser classificadas em lâmpadas de baixa e média pressão de mercúrio. As de baixa pressão produzem uma faixa estreita de luz ultravioleta cujo pico de emissão está próximo ao comprimento de onda de 254 nm. Possuem um tempo de vida útil em geral de 5000 a 10000 horas, considerando que as lâmpadas estejam ligadas por pelo menos 8 horas diárias e ininterruptas (Wolfe, 1990).

A redução da potência emitida pelas lâmpadas ao longo do tempo de vida útil das mesmas pode ser observado na Figura 3.1.

Um parâmetro de controle importante quando se faz a desinfecção com ultravioleta é a dose de radiação a ser utilizada. Este parâmetro é similar à concentração em mg/L quando o desinfetante é uma substância química, como o cloro.

A dose de radiação ultravioleta é o produto da intensidade de radiação bactericida (mW/cm^2) pelo tempo de exposição, como mostra a Equação 3.1 (Qualls e col, 1983).

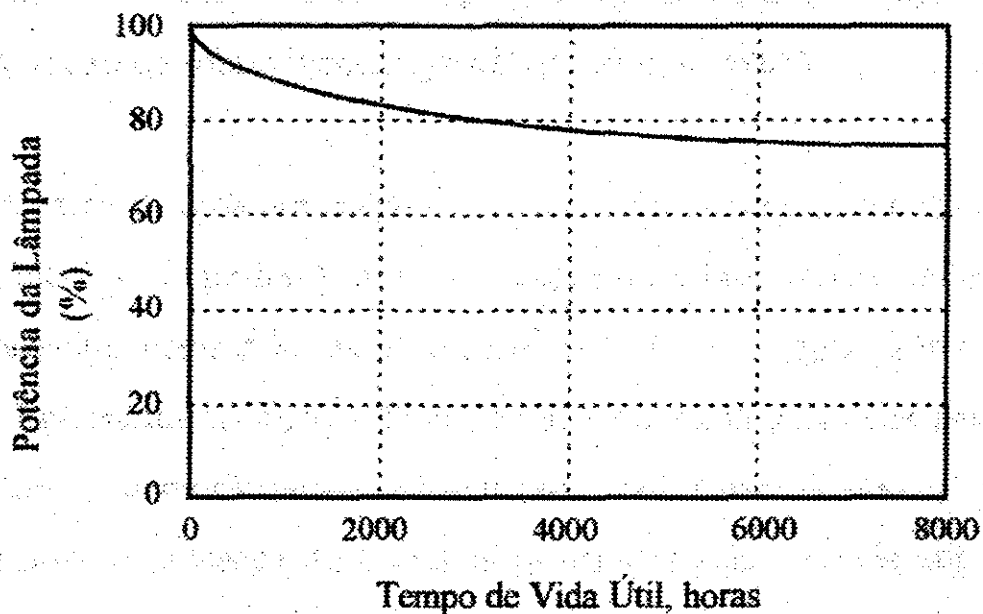


FIGURA 3.1 Declínio da potência da lâmpada UV ao longo da vida útil (Loge e col., 1996)

$$D = I \cdot t$$

(Equação 3.1)

Onde:

D: dose de radiação ultravioleta (mWs/ cm²);

I: intensidade de radiação bactericida (mW/cm²); e,

T: tempo de exposição (s).

A intensidade da radiação das lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (lâmpadas germicidas) pode ser medida diretamente por um radiômetro calibrado à 254 nm. Radiômetro é um aparelho que determina a irradiação total incidente sobre um detector que pode ser térmico ou fotônico. Os detectores térmicos convertem a luz em calor e são pouco sensíveis. Os detectores fotônicos envolvem uma fotocélula que apresentam um cátodo sensível a energia ultravioleta capaz de converter o fluxo de fótons incidente em corrente elétrica. Estes detectores são altamente sensíveis, entretanto sua sensibilidade está limitada à um determinado comprimento de onda, para o qual o aparelho foi calibrado.

A fração de sobrevivência é dada pela Equação 3.2:

$$\frac{N}{N_0} = f(D) \quad \text{(Equação 3.2)}$$

Onde N_0 e N são, respectivamente, densidade de microrganismos antes e depois da aplicação da radiação ultravioleta, e $f(D)$ representa a função da dose. As Equações 3.1 e 3.2 sugerem que a intensidade e o tempo de exposição possam ser variados reciprocamente para obtenção da mesma fração de sobrevivência (*Qualls e Johnson, 1985*).

Em um sistema de fluxo contínuo, como no caso do presente projeto, uma partícula pode ser submetida à variação de níveis de intensidade durante o período de exposição, conforme mostrado na Figura 3.2.

A dose a ser aplicada numa partícula durante um pequeno intervalo de tempo $I \cdot dt$ para o período é:

$$D = \int_0^t I \cdot dt \quad (\text{Equação 3.3})$$

A intensidade média que a partícula é submetida em relação ao período de exposição é definido pela Equação 3.4.

$$I_w = \frac{1}{t} \int_0^t I dt \quad (\text{Equação 3.4})$$

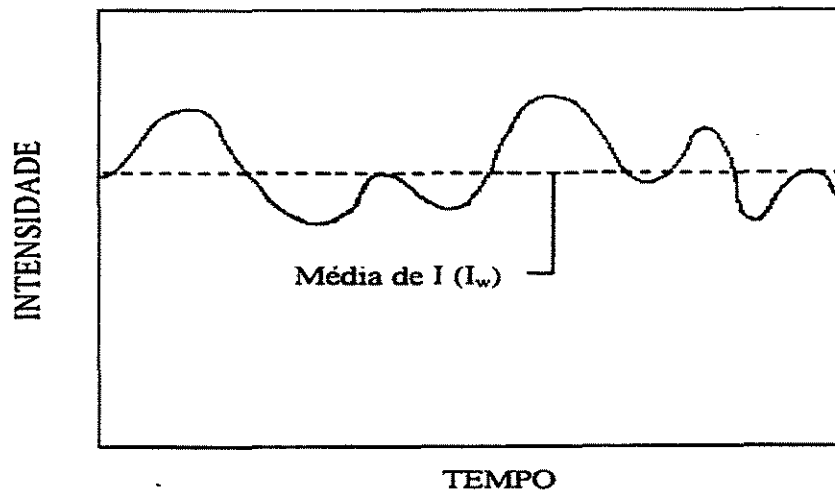


FIGURA 3.2 Intensidade durante o período de exposição (Qualls e Johnson, 1985)

Pelas Equações 3.1, 3.3 e 3.4, a dose recebida por uma partícula é:

$$D_w = (I_w) \cdot (t) \quad (\text{Equação 3.5})$$

O índice “w” refere-se à fração de distribuição de intensidade média sobre o tempo de exposição. Assim, a dose que uma partícula é submetida pode ser expressa pela média da variação da intensidade durante o tempo de exposição, multiplicado pelo tempo que a partícula gasta dentro do reator de desinfecção, ou seja, a Equação 3.5 é uma simples consequência de efeitos recíprocos bem estabelecidos da intensidade e tempo de exposição (Jagger, 1967 apud Qualls e Johnson, 1985).

A inativação de microrganismos é uma função exponencial com respeito a dosagem, em que parte da energia emitida pela fonte da radiação é absorvida por substâncias presentes na água, como matérias dissolvidas, partículas em suspensão e pela própria água. Esta absorção segue a Lei de Lambert-Beer (Sobotka, 1993) e é representada pela Equação 3.6

$$I = I_0 \cdot e^{-(\alpha x)} \quad \text{(Equação 3.6)}$$

Onde:

I: intensidade de radiação que passa através da camada de água (mW/cm^2);

I_0 : intensidade da radiação emitida pela fonte (mW/cm^2);

x: espessura da camada de água exposta à radiação (cm); e

α : coeficiente de extinção (cm^{-1}).

Considerando que na superfície da lâmina d'água ($x = 0$), a intensidade de radiação é máxima ($I = I_0$), e que a intensidade é mínima na profundidade x, pode-se calcular a intensidade média (I_m) integrando a Equação 3.6, resultando em:

$$I_m = \frac{\int_0^x I_0 \cdot e^{-\alpha x} dx}{x} \quad \text{(Equação 3.7)}$$

Onde:

I_m : intensidade média (W/cm^2);

Desta forma, a intensidade média resultante é:

$$I_m = \frac{I_0}{\alpha x} (1 - e^{-\alpha x}) \quad \text{(Equação 3.8)}$$

O coeficiente de absorção α é função da qualidade da água, principalmente em relação à

cor e turbidez.

Se a água a ser submetida à desinfecção absorve parte da radiação UV proveniente da fonte luminosa, o valor da intensidade média, para cálculo da dose de radiação, deve ser corrigida pela Equação 3.8 para esta absorção (*Bolton, 1999*).

A irradiação UV vem se tornando uma das alternativas mais comumente utilizadas para desinfecção de vírus e bactérias. O sucesso deste processo é atribuído a baixos custos e a ausência de formação de subprodutos tóxicos, sendo esta a principal desvantagem de uso do cloro para desinfecção (*Lazarova e col., 1998*).

A eficiência da remoção de patógenos é extremamente influenciada pela qualidade da água a ser desinfetada (*Lazarova e col., 1998*). Tem-se observado que a eficiência da desinfecção diminui significativamente com o aumento da concentração de sólidos suspensos (*Pires, 1997*).

A radiação ultravioleta pode desinfetar os meios através da morte dos microrganismos ou pelo bloqueio do processo reprodutivo dos mesmos. Em determinadas doses a absorção da radiação UV pelas proteínas presentes nas membranas celulares, leva ao seu rompimento causando a morte celular. Entretanto, em doses pequenas de UV a absorção pelo DNA pode inibir a capacidade da célula de se reproduzir.

O DNA é um polímero de ácido nucleico, constituído por uma seqüência de bases nitrogenadas purinas e pirimidinas (adenina, citosina, guanina e timina) que constituem o código genético. Estas bases formam as chamadas bases emparelhadas (por exemplo, adenina com timina e citosina com guanina) ligadas por pontes de hidrogênio. São estas ligações que fazem com que as duas fitas do DNA permaneçam ligadas. Esta estrutura do DNA é conhecida como dupla hélice (*Bolton, 1999*).

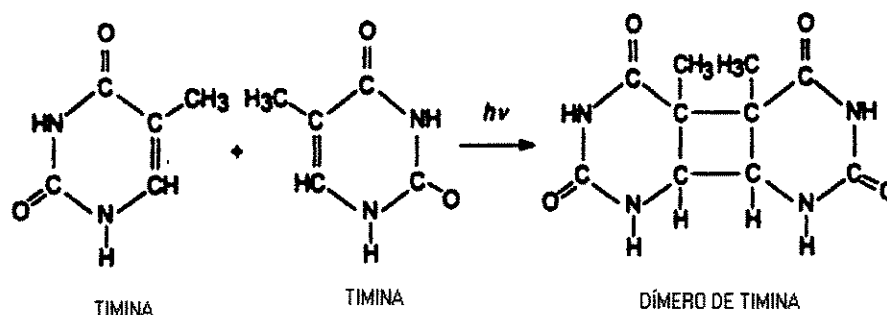


FIGURA 3.3 Equação que representa a dimerização da timina.

Os raios ultravioleta são rapidamente absorvidos pelas bases nitrogenadas do DNA, cuja absorção máxima ocorre em 254 nm, indicando que o processo de mutação, induzida pela radiação ultravioleta, é devido principalmente a absorção direta da radiação por estas moléculas, levando à formação de dímeros e hidratos. A dimerização da timina tem sido considerada como o principal efeito mutagênico causado pela luz ultravioleta. A timina apresenta uma reação fotoquímica, mostrada na Figura 3.3.

Se uma de duas bases timinas adjacentes absorverem um fóton de UV ocorrerá a formação de um dímero de timina (*Bolton, 1999*). Este tipo de dano bloqueia a elongação das fitas filhas durante a replicação do DNA o que conseqüentemente inibe a capacidade de reprodução do microrganismo

Alguns microrganismos (principalmente bactérias) têm um mecanismo de “reparo”, que essencialmente faz com que as timinas dímeras se dissociem, recuperando a capacidade reprodutiva do microrganismo. Este processo é ativado pela absorção de luz UV-A e é chamado de fotoreativação. A dose de UV requerida para a eficiência de remoção de 90 % de uma água cuja concentração de *E. coli* (cepa EHEC0157:H7), era de 10^5 UFC/mL foi de $1,5 \text{ mWs/cm}^2$. Para esta cepa não foi observada fotoreativação. Já para a cepa EHEC026 na mesma concentração anterior, a dose requerida para a mesma eficiência de remoção foi de $5,4 \text{ mWs/cm}^2$. Para esta cepa observou-se fotoreativação. Assim, para a desinfecção da mesma solução bacteriana, após a fotoreativação, foi necessário $12,0 \text{ mWs/cm}^2$, para remoção de 90 % (*Tosa, 1999*).

A existência do mecanismo de fotoreativação não pode ser generalizada para todo tipo de microrganismo. Assim, não é possível afirmar que a *E. coli* apresenta fotoreativação, uma vez que este mecanismo é específico de determinadas cepas. Tosa (1999) estudou várias cepas deste microrganismo, e observou o mecanismo de reparo para somente para algumas delas. Observou também que a resistência à radiação UV é diferenciada e dependente da cepa do microrganismo estudado. Além disso, a eficiência da fotoreativação é dependente da intensidade da radiação UV-A absorvida.

Desta maneira deve-se considerar nos ensaios de desinfecção por UV, a dose de radiação necessária para inibir a fotoreativação (dose esta superior àquela necessária à desinfecção somente), principalmente se houver descarte da água desinfetada em lagos e rios, expostos a radiação solar que apresenta emissão de raios UV-A, ativadores do mecanismo de fotoreativação.

Para a aplicação da desinfecção por UV deve-se considerar os diferentes graus de resistência dos microrganismos à radiação UV, a possibilidade de fotoreativação, a ausência de residuais desinfetantes na água tratada, necessidade de uso combinado com um desinfetante químico, a concentração de sólidos suspensos (intimamente relacionada com a qualidade da água) e a dificuldade em determinar e controlar a dose de radiação UV, para os ensaios de desinfecção.

3.3 Fotocatálise Heterogênea

Entre os POAs, a fotocatálise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas décadas.

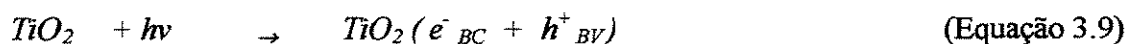
Uma série de publicações aborda a utilização da fotocatálise heterogênea na descontaminação ambiental (*Fox e col., 1993*) e desinfecção de águas (*Lisenbigler e col., 1995*). O crescente interesse por este tipo de tratamento deve-se principalmente:

- não há consumo de oxidantes químicos;
- oxidante produzido é poderoso e não seletivo com potencial para causar a morte da maioria dos tipos de microrganismos;
- total destruição do poluente e não simplesmente a transferência de fase;
- os produtos finais de oxidação são espécies inócuas como CO_2 , água e íons inorgânicos; e,
- processo de baixo custo.

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo da produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Fuyishuima e Honda (1972) descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula eletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir de então muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Os principais semicondutores são sulfeto de cádmio (CdS), óxido de zinco (ZnO) e óxido de ferro III (Fe_2O_3), porém o mais utilizado, por razões que serão posteriormente discutidas, é o dióxido de titânio (TiO_2). Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap”, resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 e +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas a partir de moléculas de água absorvidas na superfície do semicondutor (Equações 3.9 a 3.11), os quais podem subsequenteemente oxidar a espécie de interesse. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron-lacuna o qual resulta na liberação de calor (Equação

3.12). Quanto menor for a recombinação elétron-lacuna, maior será a eficiência do processo.



Na superfície da partícula do catalisador, a lacuna (h^+) reage com a água ou com grupos de OH para formar radicais hidroxila:



Onde:

h^+ = lacuna fotogerada (do inglês, hole);

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor; e,

BC = banda de condução do semicondutor;

Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radiculares derivadas de oxigênio (O_2^\bullet , HO_2^\bullet , etc), formadas pela captura de elétrons fotogerados (*Wong e col., 1995*)





A representação esquemática da partícula do catalisador pode ser observada na Figura 3.4. Nesta representação está mostrada a região onde ocorre oxidação e redução, bem como as espécies que sofrem estes processos.

O fato é que o mecanismo do sistema de fotocatalise é ainda obscuro, existindo muitas divergências entre os pesquisadores, em diversos aspectos (*Sumada, 1998*).

Nos processos fotocatalíticos em que o semicondutor TiO_2 é utilizado, há uma limitação pela absorção de radiações de até 385 nm por este semicondutor devido ao seu “band gap” de 3,2 V (*Nogueira e Jardim, 1998*). Radiações com este comprimento de onda são conseguidos com lâmpada germicida (30 W), cuja emissão principal é em 254 nm e lâmpada de luz negra (30 W) que emite entre 300 e 425 nm, com intensidade luminosa máxima de 365 nm. Ambas as fontes citadas favorecem a excitação do TiO_2 (comprimentos de onda < 380 nm).

A espécie sólida ativada pela luz solar ou artificial, necessária à fotocatalise, deve ser um semicondutor porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta que é utilizada nas reações fotoquímicas. Tais estados excitados favorecem a fotodecomposição das ligações atômicas internas do sólido, excluindo a maioria dos materiais semicondutores da utilização em fotocatalise.

O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos devido a várias características favoráveis, dentre as quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. (*Nogueira e Jardim, 1998; Alberici, 1996; Zioli e Jardim, 1998*).

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos, sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície é apontada com um dos possíveis fatores. A forma anatase é preferencialmente usada por ser mais fotoativa. A fotoatividade e ativação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície na interface do sólido, entre outros fatores (Lisenbigler e col. ,1995).

Fotocatálise heterogênea

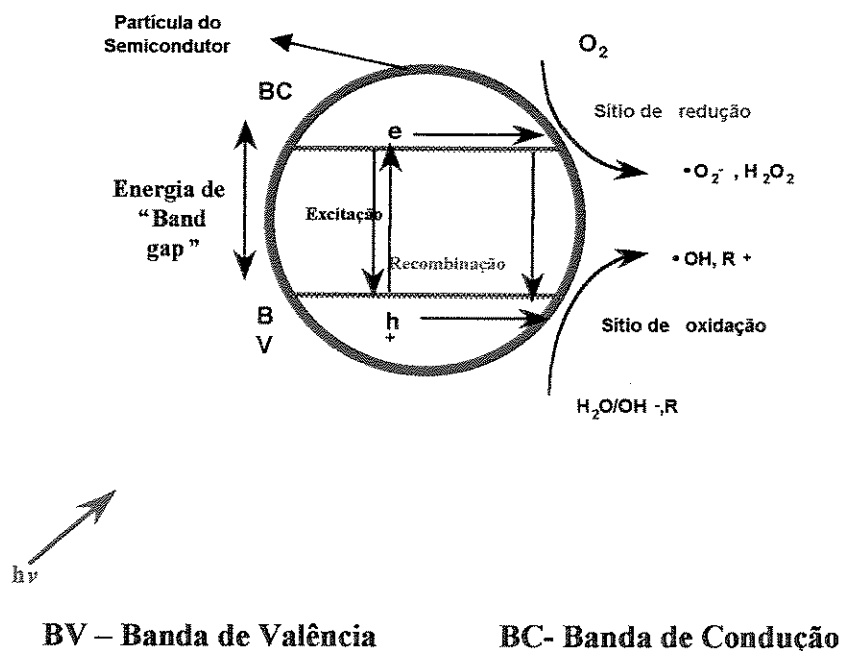


FIGURA 3.4 Esquema representativo da partícula de um semicondutor utilizado em fotocatalise heterogênea.

Embora haja diferentes fontes de TiO_2 , o P-25 da Degussa (uma mistura de anatase-rutilo 70:30) tem sido o mais amplamente utilizado devido a sua maior fotoatividade. O TiO_2 P-25 possui uma alta área superficial, e não é poroso. Sua fotoatividade é decorrente do processo de fabricação empregado, método este que resulta numa complexa microestrutura que garante uma melhor separação das cargas, diminuindo a recombinação elétron-lacuna.

A capacidade bactericida do TiO_2 foi comprovada por Matsunaga *e col.*, (1985). Eles observaram que uma suspensão do semicondutor preparado com TiO_2 e platina (Pt) numa proporção de 10:1 irradiado com lâmpada de haleto metálico (400 W) foi capaz de inibir a respiração celular, causando a morte de microrganismos como *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*, resultando numa fração de sobrevivência de 0 % em tempos de detenção entre 60 e 120 minutos. Desde então, estudos envolvendo a atividade bactericida do dióxido de titânio têm sido identificada com a desinfecção de outros tipos de microrganismos, como vírus, fungos, algas, etc. Quando a fotocatalise é realizada pela irradiação de suspensões do fotocatalisador, posteriormente é necessário separá-lo do meio tratado. Por esta razão, Matsunaga *e col.*, (1988) imobilizaram o TiO_2 em membranas de acetilcelulose e introduziram-na no interior de um reator. Suspensões de *E.coli*, da ordem de 10^2 células/mL, foram inseridas neste reator e a irradiação do fotocatalisador foi iniciada. Observaram que a razão de sobrevivência bacteriana diminui com o aumento da intensidade da luz e concentração de dióxido de titânio imobilizado na membrana. Concluíram também que aplicando a mesma intensidade da luz e tempo de detenção ($1800 \mu\text{Einstein}/\text{m}^2\text{s}$, 16 minutos) a razão de sobrevivência aumenta com o aumento da concentração de microrganismos presentes inicialmente no meio. Para uma concentração inicial de *E.coli* da ordem de 10^3 cel/mL a razão de sobrevivência foi 0 % com o aumento da concentração inicial para 10^4 cel/mL a razão encontrada foi de 6 %.

Em 1995, Matsunaga e Okochi, construíram um sistema para desinfecção fotoquímica utilizando luz difusa proveniente de fibras ópticas (DLEOFs) diferentes das convencionais. Isto porque, em sistemas nos quais a concentração de TiO_2 é elevada (da ordem de $250 \mu\text{g}/\text{mL}$), existiam dificuldades em se iluminar o fotocatalisador de maneira eficiente utilizando-se fibras ópticas convencionais, diminuindo assim a eficiência de desinfecção fotocatalítica, o que não acontece quando utiliza-se a DLEOF, uma vez que este tipo de fibra ótica apresenta grande área superficial em relação ao seu volume. A razão de sobrevivência encontrada por estes

pesquisadores foi de 18 % utilizando-se DLEOF e 81 % com fibras ópticas convencionais.

Ireland *e col.*, (1993) verificaram o desempenho de um reator contínuo com TiO₂ na desinfecção de águas superficiais não cloradas. Para se eliminar o cloro da água foram utilizadas duas maneiras: excesso de tiosulfato de sódio e irradiação UV. No primeiro caso os radicais hidroxila foram consumidos pelo tiosulfato inorgânico e num período de 44 minutos não havia ocorrido a inativação das bactérias. Já na água tratada com o UV foi observada uma inativação quase total após nove minutos. Tais testes foram repetidos numa lagoa local onde a concentração de algas e carbono orgânico total era alta, sendo necessária a adição de um aditivo químico para o aumento do fluxo de radicais hidroxila, descoloração da água e posterior inativação das bactérias.

Wei *e col.*, (1994) irradiaram suspensões de *E.coli* (aproximadamente 10⁶ cel/mL) e TiO₂ (anatase) com luz ultravioleta de comprimento de onda de 380 nm, resultando na morte de bactérias em poucos minutos. A inativação de bactérias seguiu a cinética de 1^a ordem.

Watts *e col.*, (1995) estudaram a eliminação de bactérias e poliovirus 1 em efluentes secundários por fotocatalise heterogênea, onde o TiO₂ foi irradiado com luz fluorescente ou luz solar. Mostraram também que o sistema é mais rápido para a eliminação do vírus (30 minutos) do que da bactéria (150 minutos). Não foram encontradas diferenças nas taxas de desinfecção na faixa de pH de 5 a 8. Para tratamento de efluentes utilizando TiO₂/luz solar, as taxas de desinfecção obtidas foram muito inferiores às obtidas pelo métodos tradicionais.

A grande vantagem de se utilizar a degradação fotocatalítica em desinfecção de água ou ar, é que além da eliminação dos microrganismos como a *E.coli*, as endotoxinas provenientes destas células também são degradadas eficientemente, o que não acontece com outros reagentes bactericidas que são capazes de inativar as células mas não eliminam as endotoxinas.

Endotoxinas são lipopolissacarídeos constituintes da bactéria, consistindo de uma cadeia de açúcar e um complexo lipídeo, chamado lipídeo A. O lipídeo A é o responsável pelas diversas bioatividades das endotoxinas, que não incluem somente as atividades maléficas, mas também atividades benéficas como prevenção à formação de tumores.

As atividades endotóxicas são evidenciadas mesmo quando as endotoxinas estão presentes em pequenas concentrações, como por exemplos nanogramas por litro de sangue (*Sunada e col., 1998*), acarretando problemas graves em determinados tipos de tratamentos médicos e na manufatura de produtos farmacêuticos.

No que se refere a aplicação de fotocatalise heterogênea à desinfecção de águas, pouco se sabe sobre os mecanismos de ação sobre as moléculas de origem biológica. *Watts e col., (1995)* propuseram, que a parede da célula ao ser oxidada, tenha sua permeabilidade alterada ocorrendo a sua ruptura. *Montgomery (1985)* descreveu duas propriedades desinfetantes primárias que controlam a eficácia do oxidante: a oxidação e o rompimento da parede da célula e membrana, resultando na desintegração da célula e na difusão do oxidante no interior da mesma, causando a inativação das enzimas, danificando componentes intracelulares e interferindo na síntese protéica.

A desinfecção utilizando fotocatalise heterogênea apresenta diversas vantagens, sendo que algumas delas foram citadas anteriormente.

A desvantagem para a desinfecção feita por fotocatalise heterogênea com TiO_2 em águas de abastecimento, é a falta de um residual desinfetante para manutenção da boa qualidade da água, durante o transporte pelo sistema de distribuição até o instante do consumo. As espécies oxidantes formadas pelo processo fotocatalítico, tais como o radical hidroxila, têm um curto tempo de vida na água, implicando na necessidade de utilização de um desinfetante secundário, para garantir a desinfecção da água por toda rede de distribuição.

Entretanto, a fotocatalise com TiO_2 é capaz de destruir a maioria dos compostos orgânicos, dos quais alguns podem ser precursores da formação do THM. Dessa forma se for feita uma cloração, como desinfecção secundária após a utilização da desinfecção fotocatalítica, a formação de THM pode ser reduzida a níveis muito baixos, tendendo a zero. Além disso, a concentração de cloro a ser utilizada nestas condições seria muito menor do que a normalmente aplicada, uma vez que a água já se encontra desinfetada, livre até das endotoxinas bacterianas, tão indesejáveis em tratamentos de saúde, tanto na área médica como na farmacêutica.

3.4 Microrganismos Indicadores de Poluição

O controle da qualidade da água no que concerne a presença de microrganismos patogênicos é baseada em testes para detecção de microrganismos indicadores. Algumas bactérias foram selecionadas para serem indicadoras de poluição fecal, e são utilizadas para monitorar, detectar mudanças na qualidade da água, classificar e restringir seu uso.

Para que uma bactéria seja indicadora de poluição fecal, deve reunir as seguintes características:

- estar presente sempre em maior quantidade que os patógenos;
- ser de origem exclusivamente fecal;
- ser mais resistente aos processos de desinfecção que os patógenos;
- não se reproduzir fora do intestino;
- sobreviver paralelamente aos patógenos mais resistentes;
- ter análise laboratorial rápida;
- ser fácil de detectar e quantificar; e,
- não ser patogênica.

Porém não existe nenhuma bactéria que possua todas estas características ao mesmo tempo, existindo apenas alguns grupos que cumprem parte destes requisitos.

Os principais grupos são:

- Coliformes (totais e fecais);

- *Streptococcus faecalis*; e,
- *Clostridium perfringes*.

Os parâmetros máximos admissíveis estabelecidos na Diretiva 778/80 para as diversas determinações microbiológicas em água destinada ao consumo humano, são: < 1 NMP/100mL de água para coliformes, coliformes fecais e *Estreptococos fecais* e ≤ 1 NMP/20mL de água para *Clostridium* sulfito redutores.

Freqüentemente a eficiência de um desinfetante é avaliada pela capacidade de eliminar (ou reduzir à níveis aceitáveis) as bactérias do grupo coliformes, principalmente a *E.coli*.

Os coliformes são definidos como Gram negativos, capazes de fermentar lactose com produção de gás e são espécies não patogênicas. Indicam a presença apenas de bactérias patogênicas, não de vírus.

Sabe-se que agentes patogênicos podem sobreviver na presença das dosagens de cloro, freqüentemente utilizadas para eliminação de coliformes. Por esta razão a USEPA inclui, para avaliação da eficácia de um desinfetante, os seguintes microrganismos: cistos de *Giardia*, vírus e *Cristopridium*, além de coliformes (Maness e col., 1999).

Neste trabalho adotou-se apenas coliformes totais e *E.coli*, para avaliação da eficácia dos processos desinfetantes utilizados.

Lazarova e col. (1998) concluíram que a inclusão da *E.coli* como agente indicador de poluição fecal apresenta vantagens significativas, quando comparadas com os coliformes, sendo as principais:

- a *E.coli* sobrevive em águas de rios por um período menor que outros coliformes e coliformes fecais, o que indica se a poluição encontrada é recente ou não; e

- sua presença, no rio, em comparação com outros microrganismos é mais estável e constante em diferentes estações do ano.

Metodologia

4.1 Introdução

O estudo experimental foi dividido em três etapas, como mostra a Tabela 4.1.

TABELA 4.1 Esquema generalizado do trabalho experimental.

	Etapa	Discriminação
I	Estudos Preliminares	Aquisição de reagentes, equipamentos e outros materiais necessários; Construção e caracterização dos reatores; Determinação dos métodos analíticos a serem utilizados; Escolha dos equipamentos auxiliares à pesquisa; Determinação das vazões de trabalho; Determinação da intensidade de radiação UV emitida pelas lâmpadas; Determinação da água a ser utilizada nos ensaios de desinfecção; Escolha do microrganismo indicador; Inoculação, crescimento e quantificação da cultura do microrganismo indicador; e, Estudo do comportamento do microrganismo indicador na água preparada para os ensaios de desinfecção.
II	Ensaio de desinfecção com o sistema fotocatalítico	Ensaio de desinfecção utilizando a água preparada no laboratório.
III	Ensaio de desinfecção com o sistema fotocatalítico;	Ensaio de desinfecção utilizando a água preparada no laboratório (inclusive com cor e turbidez)

4.2 Equipamentos

Os equipamentos envolvidos na análise experimental referem-se aos sistemas de desinfecção bem como aos equipamentos auxiliares necessários para o desenvolvimento da pesquisa.

4.2.1 Sistemas de Desinfecção: Fotolítico e Fotocatalítico

Foram construídos dois reatores idênticos para possibilitar o estudo concomitante da eficiência de desinfecção de águas por fotocatalise heterogênea e fotólise.

Cada reator foi construído em vidro de borossilicato cilíndrico, jateado internamente com areia, cujas dimensões são 42,5 centímetros de comprimento e 3,8 centímetros de diâmetro interno, resultando num volume interno útil de aproximadamente 273 mililitros, descontado o volume ocupado pela lâmpada. A entrada e saída de água localizam-se em extremidades opostas, sendo obrigatório o percurso da água por todo interior do reator. A lâmpada germicida (diâmetro de 2,5 cm) está posicionada no interior do reator, ao centro. Está conectada a um sistema elétrico simplificado que possibilita seu acionamento por um botão “liga-desliga”. O reator destinado a desinfecção por fotocatalise heterogênea é similar ao descrito anteriormente, diferenciando-se apenas pela existência da camada fotocatalítica aderida uniformemente por toda superfície interna do reator (reator de leito fixo suportado).

A confecção do reator com catalisador suportado está baseado no método de Takayama (1992), e está descrito a seguir.

Inicialmente submeteu-se a superfície interna do reator a um tratamento com jato de areia,

para facilitar a aderência de TiO_2 e evitar que o mesmo fosse arrastado durante a passagem da água.

Passou-se, na superfície interna do reator, uma solução de tetra-isopropóxido de titânio e isopropanol (solução A) na proporção de 1:3, respectivamente. Esta solução foi aplicada na superfície interna do reator, por meio de um pincel, resultando num filme homogêneo. Em seguida o reator foi submetido a uma temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

Preparou-se uma tinta à base de dióxido de titânio (solução B), utilizando-se 12 g de TiO_2 (Degussa P-25), 4 mL de água destilada e 0,4 mL de acetilcetona, misturados até a obtenção de uma pasta homogênea. À esta pasta foram adicionados ainda 30 mL de água destilada e 0,2 mL de Triton-X misturando-se até a obtenção de uma solução densa e pastosa. Esta solução foi aplicada homogeneamente por toda superfície interna do reator, por meio de um pincel e em seguida uma nova camada da solução A foi aplicada. O reator foi submetido à uma temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Este procedimento foi repetido por três vezes consecutivas.

O sistema de desinfecção é constituído basicamente da bomba peristáltica, reator, frasco coletor e circuito elétrico para acionamento da lâmpada. O esquema do sistema de desinfecção é mostrado na Figura 4.1.

4.2.2 Equipamentos Auxiliares à Pesquisa

A Tabela 4.2 apresenta os equipamentos auxiliares utilizados durante o desenvolvimento do projeto.

4.3 Águas Utilizadas nos Ensaio de Desinfecção

Nos ensaios de desinfecção dois tipos de água foram utilizados:

a) água preparada em laboratório; e

b) água bruta

TABELA 4.2 Descrição dos equipamentos utilizados.

Item	Equipamento	Marca	Modelo
01	Bomba Peristáltica	Ismatec®	78003-00
02	Bomba Peristáltica	Masterflex®	7532-12
03	Lâmpada germicida 254 nm (15 W)	Light express fluorescent lamp	-
04	Radiômetro	Cole Parmer	VLX 3W
05	Espectrofotômetro	Hach	Dr 4000
06	Phmetro	Quimis	Q400 -A
07	Turbidímetro	Hach	2100P
08	Estufa de cultura bacteriológica	Fabbe Primar	216
09	Geladeira	Consul	Contest
10	Autoclave	Soc. Fabbe	103
11	Seladora – Quantitay Sealer	Idexx®	Model 2x
12	Mufla		
13	Lâmpada de uv – 365nm	Spectroline®	EA-160
14	Condutivímetro	Micronal	B 330

4.3.1 Água Preparada em Laboratório

No laboratório as águas preparadas diferem-se apenas pela presença (ou não) de substâncias que proporcionam o desenvolvimento de cor e turbidez. Esta água foi preparada de forma que fosse a mais pura possível e que suas características físico-químicas fossem

semelhantes à água bruta, possibilitando a sobrevivência dos microrganismos indicadores de poluição que seriam posteriormente adicionados

Para preparação da referida água, utilizou-se água deionizada (livre de cloro residual) e adicionou-se os reagentes nas quantidades descritas na Tabela 4.3. As características físico-químicas da água assim preparada estão apresentadas na Tabela 4.4. Para a reprodução de características como cor e turbidez, dois reagentes foram adicionados à água, sendo eles: ácido húmico e montimorilonita sódica (argila).

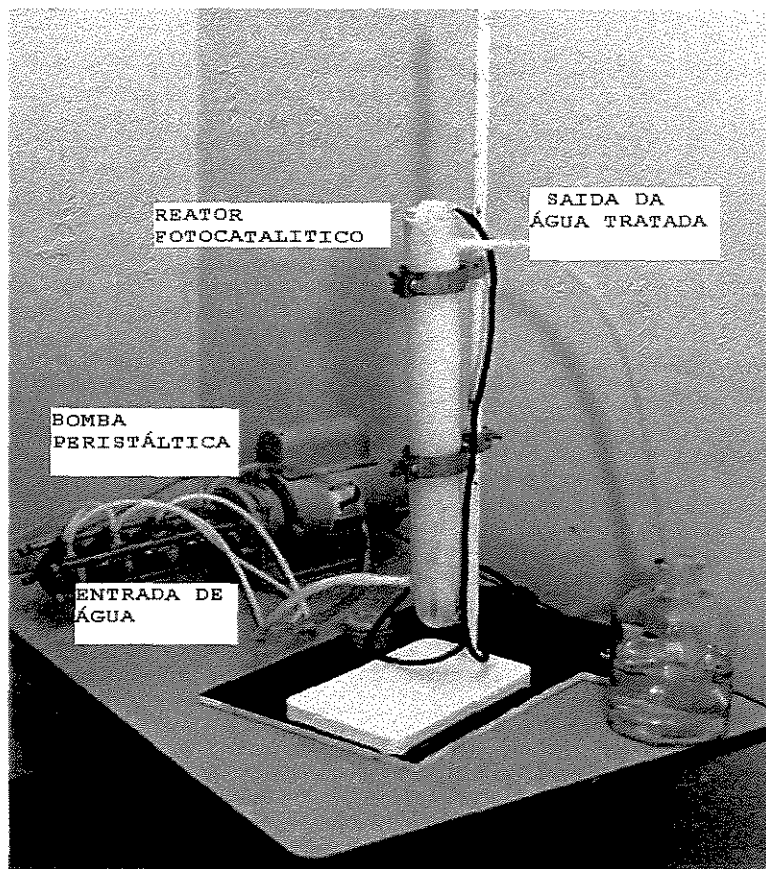


FIGURA 4.1 Sistema de desinfecção fotocatalítico

Como o objetivo principal é desinfetar águas para abastecimento estabeleceram-se valores de aproximadamente 10 uC para cor e 10 uT para turbidez.

A cor foi obtida à partir de uma solução a 0,1 % de ácido húmico e a turbidez à partir de uma suspensão a 1 % de argila. Pelo método de tentativa e erro, determinou-se as alíquotas necessárias para o desenvolvimento da cor e turbidez nos valores desejados. As tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os valores de solução húmica e suspensão de argila adicionados à 1 L de água e os valores resultantes de cor e turbidez.

TABELA 4.3 Composição da água preparada em laboratório utilizada nos ensaios de desinfecção. Concentrações para um litro de água deionizada.

Reagentes	Concentração
NaHCO ₃	12 mg/L
CaSO ₄	7,0 mg/L
MgSO ₄	7,5 mg/L
KCl	0,5 mg/L
NaOH (1,0 N)	5,0 mL/L
KH ₂ PO ₄ (1,0 M)	30 mL/L

TABELA 4.4 Características físico-químicas da água preparada em laboratório

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR
Condutividade (Água deionizada)	µmho/cm	1
Dureza	mg/L CaCO ₃	10 a 13
pH	-	6,4 a 6,8
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	10 a 14

As determinações de cor e turbidez encontram-se discutidos nos itens 4.5.2 e 4.5.3.

Fez-se necessário estudar a reprodutibilidade dos valores de cor e turbidez quando as respectivas alíquotas foram adicionadas num mesmo volume de água. Observou-se variações nos resultados esperados, principalmente com relação à diminuição da cor.

Duas hipóteses foram consideradas: a) lixiviação no filtro e, b) interferência do filtro na diminuição da cor. A Tabela 4.7 apresenta os resultados para o teste de lixiviação do filtro. Observou-se que a cor da água antes e após a filtração manteve-se constante, indicando que o filtro não estava absorvendo nem liberando compostos que poderiam interferir na determinação da cor da água (com acréscimo da substância húmica).

TABELA 4.5 Volume de solução húmica, para 1 L de água e os valores resultantes de cor pretendida e obtida

Volume de Solução Húmica (mL)	Cor Pretendida (uC)	Cor Obtida (uC)
0,04	5	5
0,08	10	11

TABELA 4.6 Volume de suspensão de argila para 1 L de água, e os valores resultantes de turbidez desejada e obtida.

Volume da Suspensão de Argila (mL)	Turbidez desejada (uT)	Turbidez Obtida (uT)
2,6	5	4,37
5,2	10	9,14

A Tabela 4.8 mostra os resultados obtidos para determinação da interferência do filtro na diminuição da cor.

TABELA 4.7 Teste de lixiviação do filtro.

Amostra	Cor
Água Deionizada	0
Água colorida (sem filtrar)	4
Água colorida (filtrada)	4

Observou-se a diminuição da cor, para as soluções nas quais a argila estava presente, mostrando que parte da substância húmica adicionada ao meio, é absorvida pela argila, sendo conseqüentemente retida na filtração, resultando na diminuição da cor observada. Assim para os ensaios da desinfecção realizados em águas com simulação de cor e turbidez, a seqüência adotada para os ensaios de desinfecção está descrita abaixo.

TABELA 4.8 Interferência do filtro na diminuição da cor.

	Solução I (água com cor e turbidez)	Solução II (água com cor e turbidez)
Cor Antes da Filtração (uC)	5	10
Cor Após filtração (uC)	0	3

- 1- preparação da água pura com microrganismos;
- 2- adição da substância húmica (determinação da cor sem filtrar); e,
- 3- adição da suspensão de argila (determinação da turbidez).

Para avaliação da atividade desinfetante dos processos a serem utilizados (fotólise e fotocatalise), contaminou-se a água com quantidades conhecidas de *E.coli* provenientes de uma cultura pura do referido microrganismo. A concentração de microrganismo indicador na água de desinfecção estava compreendida entre 10^3 e 10^8 NMP/100 mL.

Após a transferência dos microrganismos à água de desinfecção, 30 minutos são transcorridos para então dar continuidade ao ensaio.

4.3.2 Água Bruta

As águas brutas desinfetadas são provenientes de uma Estação de Tratamento de Água e poços artesianos.

Na Estação de Tratamento de Água, pertencente ao Sistema de Abastecimento de Água e Esgoto do município de Indaiatuba, a água a ser desinfetada foi amostrada na entrada da estação, antes do ponto inicial de tratamento.

4.4 Parâmetros Biológicos

Para os ensaios de desinfecção realizados com a água preparada no laboratório, adotou-se como parâmetro indicador da eficiência de desinfecção, a *E.coli*, cepa ATCC 13706 fornecida pelo Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de São Paulo(USP).

Para a água bruta, os parâmetros indicadores da eficiência da desinfecção adotados foram coliformes totais e *E.coli* (a *E.coli* constitui aproximadamente 90 % dos coliformes totais) já presentes na água.

4.4.1 Preparação da Cultura Bacteriana

Optou-se pelo cultivo de bactérias em meio líquido, uma vez que a cultura em suspensão facilita sua manipulação, sendo possível a transferência de alíquotas desta cultura à água preparada no laboratório por meio de diluições simples.

O meio de cultura adotado, TSB (do inglês, Tryptic Soy Broth), foi preparado numa concentração de 30 g/L, sendo o diluente utilizado a água deionizada. A solução de meio de cultura assim obtida é submetida a esterilização em autoclave por 15 minutos e em seguida resfriado à temperatura ambiente.

Utilizando-se a técnica de “alçadas”, inoculou-se a *E.coli* em aproximadamente 20 mL de meio de cultura estéril e em seguida colocou-se em estufa à 37 °C por aproximadamente 6 horas, para possibilitar o crescimento bacteriano. Decorrido este tempo a cultura foi mantida em geladeira à 4 °C e repicada a cada 7 dias. A cultura bacteriana preparada desta forma, resulta em valores médios de 10¹¹ NMP/100 mL.

4.4.2 Contagem de Microrganismos: Coliformes Totais e *E.coli*

Os coliformes totais e *E.coli* foram determinados pelo método Colilert®, baseado na patente Idexx's - DST™ – “Defined Substrate Technology”. Este método utiliza nutrientes indicadores que produzem cor e fluorescência quando metabolizados pelos coliformes totais e *E.coli*. Quando o reagente é adicionado à amostra e incubado à 37 °C os resultados são obtidos após 24 horas. A verificação da cor amarela é indicação da presença de coliformes totais. Se esta amostra apresentar fluorescência quando observada sob luz ultravioleta (365 nm), a presença de *E.coli* é confirmada. Os resultados obtidos por este método são expressos em NMP/100 mL (Número Mais Provável por 100 mL). O limite de detecção é de 2419 NMP /100

mL.

Para amostras cujas concentrações de microrganismos era superior ao limite de detecção do referido método, como é o caso da cultura bacteriana preparada no item 4.4.1, a técnica de diluições sucessivas foi utilizada, uma vez que permite diluições de grandezas muito divergentes. Para realização destas diluições, vários diluentes foram testados, a fim de determinar-se o diluente mais compatível com o método Colilert®. O diluente adotado inicialmente foi a água peptonada, entretanto os resultados obtidos apresentaram-se incoerentes. Segundo informações do próprio fabricante do método Colilert® a água peptonada não é o melhor diluente a se associar ao método em questão, pois gera resultados falso-positivos, tornando os ensaios realizados pouco confiáveis.

O diluente adotado definitivamente foi a água deionizada estéril, não tamponada, uma vez que o reagente utilizado para quantificação, o Colilert®, já é tamponado.

4.4.3 Comportamento da *E. coli* em Águas de Desinfecção

Realizou-se o estudo do comportamento de *E. coli* na água preparada no laboratório a fim de verificar-se a ocorrência da mortalidade e/ou crescimento da mesma em função do tempo, no novo meio. Desta forma determinou-se o tempo necessário para adaptação e estabilização da concentração das bactérias na água.

Em 1 L de água preparada no laboratório, transferiu-se uma alíquota da cultura bacteriana de forma a resultar numa concentração da ordem de 10^2 NMP/100 mL. Esta solução foi dividida em 5 frascos estéreis de capacidade volumétrica de 200 mL, sendo que um deles foi utilizado para quantificação de microrganismos no início do experimento (tempo zero) e os demais foram introduzidos em estufa à 37°C . A cada intervalo de 30 minutos, um frasco foi retirado da estufa e quantificado conforme método descrito no item 4.4.2. Uma curva de concentração de

microrganismos vivos (NMP/100mL) em função do tempo foi construída (Figura 4.2) e o comportamento da *E.coli* avaliado.

A concentração inicial de microrganismos encontrada na água foi de 600 NMP/100mL. Fazendo-se uma análise pontual, observa-se que no tempo de 30 minutos houve uma redução de 330 NMP/100mL. Isto implica numa ocorrência de morte de microrganismos quando da adição dos mesmos à água.

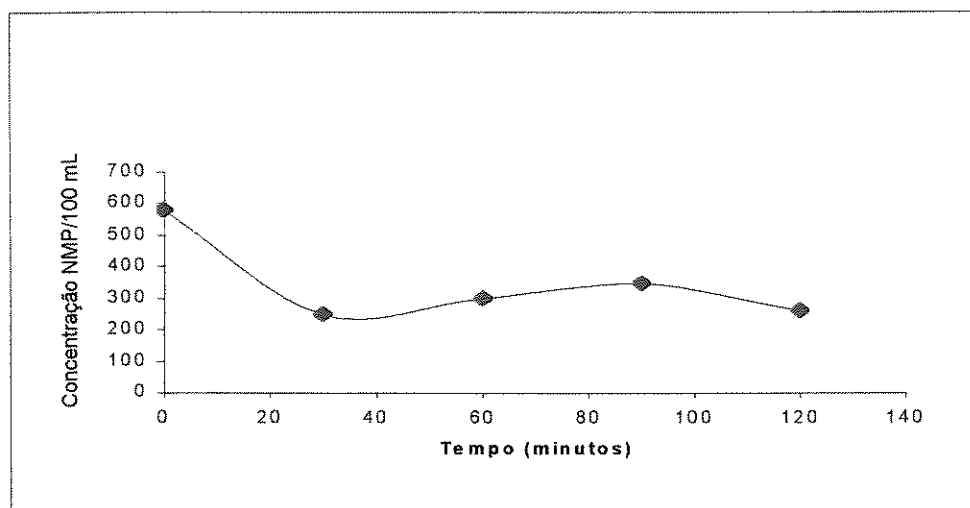


FIGURA 4.2 Comportamento da *E.coli* em água preparada em laboratório

Decorridos os 30 minutos iniciais observa-se uma tendência ascendente no gráfico, indicando que a *E.coli* está se replicando, tendo já superado a fase de adaptação ao novo meio. Com estes resultados adotou-se um intervalo de espera, a contar da contaminação da água, de 30 minutos para então dar continuidade ao experimento. É importante salientar que a mortalidade de microrganismos, quando da transferência dos mesmos à água, é pouco significativa para realização dos ensaios de desinfecção uma vez que a concentração inicial de microrganismos utilizada é da ordem de $10^6 - 10^8$ NMP/100mL, bastante superior à concentração utilizada no estudo do comportamento da *E.coli* na água.

Para avaliação do comportamento da *E.coli* em água contendo cor e turbidez realizou-se um ensaio semelhante ao descrito anteriormente, sendo que a adição de alíquotas de solução húmica e suspensão de argila para o desenvolvimento da cor e turbidez foi feita apenas nos dois

últimos frascos. Os valores de 1,00 e 1,68 para cor e turbidez, respectivamente, foram adotados no ensaio. A concentração inicial de microrganismos presentes na água era de $6,3 \times 10^2$ NMP/100mL. Observou-se que a *E.coli* se comporta na água com cor e turbidez de maneira similar ao comportamento apresentado na água pura. Entretanto é necessário que ocorra a adaptação das bactérias na água (30 minutos), para somente então adicionar-se as soluções necessárias ao desenvolvimento da cor e turbidez. Caso este tempo não seja respeitado ocorre morte significativa dos microrganismos. Após a adição da cor e turbidez esperou-se ainda 30 minutos para dar continuidade aos ensaios.

4.5 Parâmetros de Monitoramento das Águas a Serem Desinfetadas

Estabeleceram-se alguns parâmetros de monitoramento para águas a serem desinfetadas (tanto preparada em laboratório como da água bruta) sendo eles:

- a) Absorbância à 254 nm;
- b) Cor aparente (uC);
- c) Cor verdadeira (uC);
- d) Turbidez (uT);
- e) Coliformes totais (NMP/100mL);
- f) pH, e;
- g) Concentração de *E.coli* (NMP/100mL).

Dependendo da origem da água (preparada no laboratório ou bruta) a ser desinfetada e do objetivo do ensaio alguns parâmetros de monitoramento foram eliminados. Os esquemas das Figuras 4.3 a 4.5 mostram de maneira simplificada os parâmetros de monitoramento adotados e os respectivos pontos de amostragem.

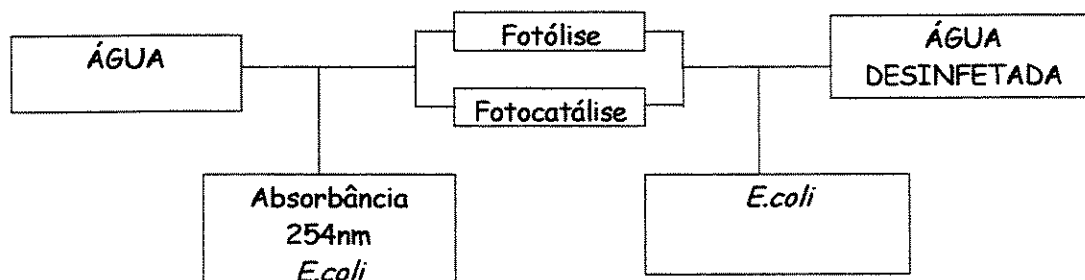


FIGURA 4.3 Ensaio de desinfecção com água preparada em laboratório e respectivos parâmetros de monitoramento adotados antes e após a desinfecção.

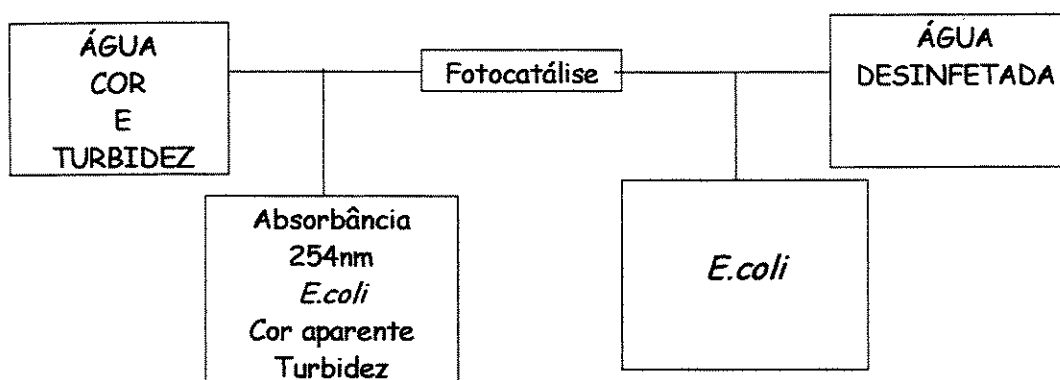


FIGURA 4.4 Ensaio de desinfecção com água apresentando cor e turbidez e respectivos parâmetros de monitoramento adotados antes e após a desinfecção.

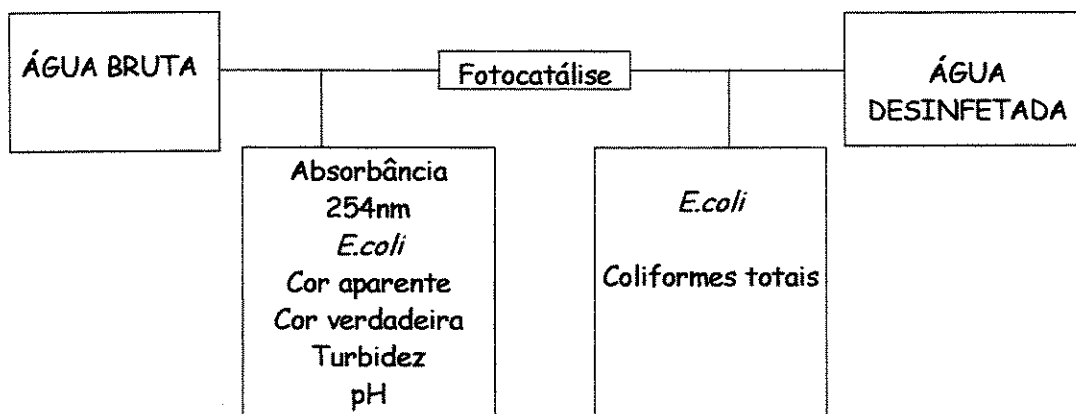


FIGURA 4.5 Ensaio de desinfecção com água bruta e os respectivos parâmetros de monitoramento adotados antes e após a desinfecção.

4.5.1 Determinação do Coeficiente de Extinção à 254nm

A determinação deste parâmetro constitui-se num ponto muito importante para interpretação dos resultados, uma vez que está diretamente relacionado com a qualidade da água e a dose de radiação empregada. É uma espécie de fator de correção da intensidade de radiação ultravioleta emitida indicando a que realmente está disponível para realização da desinfecção.

A absorbância foi determinada num espectrofotômetro, marca Hach, modelo Dr 4000, em cubetas de quartzo (1 cm). O espectrofotômetro foi ajustado para o comprimento de onda de 254 nm. O branco utilizado nas medidas de absorção foi a água deionizada.

4.5.2 Determinação da Cor: Aparente e Verdadeira

A cor pode ser expressa em cor verdadeira e cor aparente. A cor aparente inclui tanto a cor proveniente de materiais suspensos como dissolvidos. Aplicando-se a filtração (ou centrifugação) que promove a remoção do material suspenso, a cor verdadeira pode ser determinada.

A cor aparente foi determinada segundo o método 8025 do Manual de Procedimentos do Espectrofotômetro Dr 4000, marca Hach. A cor é determinada em 455 nm e a unidade de medida é baseada no método APHA, que utiliza a escala Platina-Cobalto, como padrão. Nesta escala a cor decorrente de uma solução de 1 mg/L de platina, como íon cloroplatinado é equivalente a uma unidade de cor. Utilizou-se a água deionizada como branco.

Para determinação da cor verdadeira, a amostra foi filtrada em filtros de membrana de acetilcelulose com poros de 45 μm . Nesta determinação também utilizou-se a água deionizada como branco e o método analítico utilizado foi o mesmo descrito para cor aparente.

4.5.3 Determinação da Turbidez

A turbidez foi determinada utilizando-se um turbidímetro marca Hach, modelo 2100AN, que faz determinações nefelométricas, segundo o APHA Standard Methods.

A calibração do equipamento é feita com soluções de padrão de formazina, diluída a várias concentrações.

4.5.4 Determinação de pH

O pH foi determinado por meio de um pHmetro calibrado marca Quimis modelo Q400A.

4.6 Parâmetros Auxiliares

Fez-se necessário estabelecer-se alguns parâmetros auxiliares para o desenvolvimento do projeto. O principal deles é a dose de radiação ultravioleta, que está diretamente relacionado com a eficiência de desinfecção. Para cálculo da dose aplicada é necessário conhecer-se o tempo de detenção da água no interior do reator, a intensidade da lâmpada UV e a absorvância da água a 254 nm (parâmetro de monitoramento da água a ser desinfetada, determinado conforme item 4.5.1). Assim os parâmetros auxiliares adotados foram:

- a) intensidade da radiação ultravioleta;

- b) tempo de detenção da água no interior do reator; e,
- c) dose de radiação aplicada.

4.6.1 Medida da Intensidade da Radiação Ultravioleta

A medida da intensidade da radiação ultravioleta foi determinada através de um radiômetro, marca Cole Parmer, modelo VLX 3W, calibrado para o comprimento de onda de 254 nm. Posicionou-se a lâmpada, destituída do reator, verticalmente, num suporte, fixada pelas extremidades. Foi necessário medir a intensidade da lâmpada fora do reator, devido as dificuldades espaciais de posicionamento do sensor do radiômetro no interior do reator.

Fixou-se o sensor num suporte e posicionou-se tangencialmente à lâmpada. Nesta posição, têm-se a intensidade máxima da lâmpada, uma vez que neste ponto, a distância da fonte emissora é zero. O sensor foi afastado da lâmpada de forma que o movimento fosse apenas longitudinal. A cada nova posição do sensor, efetuou-se a medida da intensidade. Observou-se uma diminuição da intensidade em função do aumento da distância da fonte emissora. Para a intensidade emitida pelas lâmpadas (I_0) adotou-se o valor médio de todos os valores de intensidade medidos (distâncias variadas de 0 a 60 mm do sensor à fonte emissora). Assim adotou-se para o reator fotolítico $I_0 = 11,5 \text{ mW/cm}^2$ e para o reator fotocatalítico $I_0 = 11,0 \text{ mW/cm}^2$. A tabela 4.9 apresenta os valores de intensidade medidos para as lâmpadas utilizadas no reator fotolítico e fotocatalítico, respectivamente. É importante considerar a dificuldade para realização da medida da intensidade, quando o sensor é posicionado tangencialmente à lâmpada ($d = 0$) devido a geometria planar apresentada pelo sensor do radiômetro, enquanto que as lâmpadas são tubulares (tridimensionais).

TABELA 4.9 Variação da intensidade da lâmpada em função da distância para a lâmpada utilizada no reator fotolítico e fotocatalítico.

Distância do sensor à fonte (cm)	Intensidade (reator fotolítico)_ (W/cm²)	Intensidade (reator fotocatalítico)_ (W/cm²)
0	12,59	12,24
0.2	12,16	11,54
0.4	11,37	10,38
0.6	9,91	9,68

4.6.2 Determinação dos Tempos de Detenção

O tempo de detenção hidráulico é obtido através da variação da vazão do sistema. Foi necessário determinar-se a vazão do sistema em função da vazão nominal desenvolvida pela bomba, sendo possível relacionar a vazão nominal e o tempo de detenção hidráulico

A relação existente entre vazão, volume e tempo de detenção é dada pela seguinte equação:

$$Q = V/T \quad \text{(Equação 4.1)}$$

Onde:

$$Q = \text{vazão (mL/s)}$$

V = volume (mL)

T = tempo de detenção (s)

Fixou-se a vazão na bomba e cronometrou-se o tempo necessário para completar-se um volume de 500 mL. Utilizando a Equação 4.1 substituindo-se o tempo e o volume, encontrou-se a vazão real. Substituindo-se na mesma equação a vazão real e o volume do reator (aproximadamente 273 mL) obteve-se o tempo de detenção correspondente a cada vazão. Desta maneira estabeleceu-se a correlação vazão nominal, vazão real e tempo de detenção.

Os tempos de detenção estudados estão compreendidos entre 12 e 141 segundos.

4.6.3 Determinação da Dose de Radiação Ultravioleta

A dose de radiação ultravioleta foi determinada pela Equação (3.1)

$$D = I \cdot t \quad \text{(Equação 3.1)}$$

Onde:

D: dose de radiação ultravioleta (mW.s/cm²);

I: intensidade média de radiação bactericida (mW/cm²); e,

t: tempo de exposição (s).

Como parte da radiação ultravioleta emitida é absorvida por substâncias presentes na água, a intensidade de radiação ultravioleta emitida pela lâmpada é corrigida pela Equação 3.8, passando a ser chamada de intensidade média.

$$I_m = \frac{I_0}{\alpha x} (1 - e^{-\alpha x}) \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde:

I_0 = Intensidade da lâmpada germicida ($I_0 = 11,5 \text{ mW/cm}^2$ para a lâmpada utilizada no reator fotolítico e $I_0 = 11,0 \text{ mW/cm}^2$ para o reator fotocatalítico);

x : espessura da camada de água exposta a radiação (cm); e

α : coeficiente de extinção, medido para cada ensaio (cm^{-1}).

4.7 Operação do Sistema de Desinfecção

Ambos os reatores operaram em fluxo contínuo e ascendente, com vazão variável de acordo com o tempo de detenção desejado e limitações do próprio equipamento utilizado. Ambos os sistemas de desinfecção foram operados da mesma maneira.

O procedimento adotado para a operação do sistema de desinfecção está apresentado sucintamente:

1. Esterilização de todo material utilizado no ensaio (utilizando autoclave e álcool 70 %);
2. Limpeza do sistema de desinfecção (feita através da circulação de uma solução álcool etílico-água numa proporção 70:30 pelo interior das mangueiras e reatores por aproximadamente 5 minutos. Todo resíduo de álcool foi removido pela passagem contínua de água deionizada por 10 minutos);
3. Preparação da água a ser desinfetada (água preparada no laboratório ou água bruta);

4. Desinfecção (fotolítica ou fotocatalítica); e,
5. Coleta de amostra para determinação dos parâmetros de monitoramento, conforme Figuras 4.3, 4.4 e 4.5.

4.8 Ensaio de Desinfecção

4.8.1 Ensaio Preliminares

Realizaram-se alguns ensaios preliminares com intuito de desenvolver a metodologia adequada para operação dos sistemas de desinfecção utilizados, e determinar-se a concentração inicial de microrganismos necessários à água de desinfecção, de forma a possibilitar a determinação da eficiência absoluta de desinfecção.

Todos os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da Unicamp.

4.8.1.1 Desinfecção Fotolítica Quantitativa

Preparou-se 10 L de água contendo $1,3 \times 10^5$ NMP/100mL que foi submetida à desinfecção fotolítica variando-se as vazões de forma a resultar tempos de detenção compreendidos entre 29 e 141 segundos. O parâmetro de monitoramento adotado foi apenas quantificação de microrganismos vivos presentes antes e após a desinfecção.

4.8.1.2 Determinação da Concentração Inicial de Microrganismos

Contaminou-se a água preparada no laboratório com concentrações iniciais de microrganismos da ordem de 10^5 , 10^6 e 10^7 NMP/100mL.

A desinfecção foi feita apenas por fotólise, uma vez que a concentração de microrganismos determinada para realização dos ensaios por fotólise também poderia ser adotada na desinfecção por fotocatalise heterogênea. Aplicou-se a mesma dose de radiação na desinfecção das águas com diferentes concentrações iniciais de microrganismos.

O parâmetro de monitoramento adotado foi a concentração de microrganismos presentes na água antes e após o ensaio de desinfecção, conforme procedimento descrito em 4.4.2. A eficiência de desinfecção foi determinada conforme descrito em 4.9.

4.8.1.3. Desinfecção Fotocatalítica Quantitativa

A água preparada foi submetida à desinfecção por fotocatalise heterogênea, variando-se apenas as doses de radiação aplicadas em função da variação do tempo de detenção numa faixa compreendida entre 12 e 100 segundos. O parâmetro de monitoramento adotado, para avaliação da eficiência do processo em questão, foi a quantificação de microrganismos vivos antes e após a desinfecção. A eficiência de desinfecção foi determinada conforme descrito em 4.9.

4.8.2 Comparação da Eficiência de Desinfecção: Fotólise x Fotocatalise Heterogênea

O ensaio de desinfecção foi realizado conforme Figura 4.3. A concentração inicial de *E.coli* presente na água era da ordem de 10^7 NMP/100mL. Os tempos de detenção adotados estavam compreendidos entre 30 e 141 segundos.

4.8.3 Comparação da Eficiência de Desinfecção: Água x Água com Cor e Turbidez

O ensaio de desinfecção foi realizado conforme Figura 4.4, cuja concentração inicial era da ordem de 10^7 NMP/100mL. A desinfecção foi realizada via fotocatalise heterogênea, aplicando quatro diferentes doses de radiação UV. As eficiências de desinfecção foram determinadas conforme descrito em 4.9. Os valores obtidos foram comparados de forma a determinar-se a influência da presença de cor e turbidez na eficiência de desinfecção.

4.8.4 Comparação da Eficiência de Desinfecção entre Águas com Diferentes Valores de Cor e Turbidez

O ensaio de desinfecção foi realizado conforme esquema representado na Figura 4.4. As águas a serem desinfetadas foram preparadas no laboratório em diferentes faixas de cor e turbidez. As eficiências de desinfecção foram determinadas conforme item 4.9 e comparadas.. A Tabela 4.10 discrimina os valores de cor e turbidez de cada água.

TABELA 4.10 Valores de cor e turbidez apresentados pelas águas.

Água	Cor verdadeira(uC)	Turbidez (uT)
A	11	3,37
B	15	4,95
C	21	8,59

4.8.5 Desinfecção Fotocatalítica: Água Bruta

A desinfecção das águas brutas foi realizada em águas provenientes de uma Estação de Tratamento de Água de Abastecimento (ETA) pertencente ao município de Indaiatuba, interior do Estado de São Paulo. Logo após a entrada da água na ETA, foram coletadas as amostras para os ensaios de desinfecção. Outra fonte de água bruta utilizada, foi um poço artesiano, no qual a concentração de microrganismos (coliformes totais e *E.coli*) muito inferior á água da Estação de Tratamento.

A Figura 4.5 apresenta o esquema simplificado do ensaio de desinfecção, dos parâmetros de monitoramento e respectivos pontos de coleta de amostra.

4.9 Análise dos Resultados

A eficiência de desinfecção dos processos estudados foi determinada conforme Equação 4.2:

$$E = -\log \frac{N}{N_0}$$

Onde:

E = Eficiência;

N = Número de microrganismos vivos após a desinfecção;

N₀ = Número de microrganismos vivos antes da desinfecção;

Ambos os valores N e N₀ são determinados conforme metodologia descrita em 4.5.4. Quanto maior for o valor absoluto obtido pela Equação 4.2, maior é a eficiência de desinfecção.

5 Resultados e Discussão

5.1 Ensaio de Desinfecção

5.1.1 Desinfecção fotolítica quantitativa

Realizou-se a desinfecção por fotólise de uma água cuja concentração de microrganismos presentes era de $1,3 \times 10^5$ NMP/100mL. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.1.

TABELA 5.1 Estudos preliminares de remoção de *E.coli*, feitos com aplicação de radiação ultravioleta nas amostras de água

Tempo de Detenção (s)	N_0 (NMP/100mL)	N (NMP/100mL)	% de desinfecção	Eficiência - log (N/ N_0)
29.8	1.3×10^5	ND	$\cong 100$	> 5,1
49.4	1.3×10^5	ND	$\cong 100$	> 5,1
59.1	1.3×10^5	ND	$\cong 100$	> 5,1
76.6	1.3×10^5	ND	$\cong 100$	> 5,1
98.9	1.3×10^5	ND	$\cong 100$	> 5,1
141.5	1.3×10^5	ND	$\cong 100$	> 5,1

* N_0 e N são números de microrganismos inicial e final, respectivamente; ND significa não detectável pelo método Colilert®, mas não implica em ausência de microrganismos e o símbolo (\equiv) é usado porque não se pode afirmar categoricamente que seja 100 % dos microrganismos presentes foram eliminados, uma vez que não encontrou-se *E.coli* nos 100 mL de amostra analisados. Se for tomada para análise um volume de amostra maior, e reduzir-se o volume à 100 mL, de forma a possibilitar a quantificação de microrganismos pelo método Colilert®, este resultado poderia ser diferente.

Conforme observado na Tabela 5.1, todos os ensaios de desinfecção apresentaram o número de microrganismos sobreviventes inferior ao limite de detecção do método de quantificação aplicado (Colilert®), o que indicou que a concentração inicial de microrganismos é totalmente inativada pela irradiação ultravioleta nas doses aplicadas (342,7 e 1627,3 mWs/cm²). Desta maneira é impossível comparar a eficiência de desinfecção dos sistemas fotolíticos e fotocatalíticos, uma vez que este cálculo exige um valor de N diferente de zero (conforme Equação 4.2). É importante salientar que a água utilizada neste ensaio foi preparada em laboratório sem acréscimo de cor e turbidez, resultando num coeficiente de extinção muito baixo, sendo desconsiderado para os cálculos de dose, utilizando portanto a Equação 3.1, para cálculo de dose.

Assim, fez-se necessário testar várias concentrações iniciais (N_0) de microrganismos para verificar a ordem de concentração que se deveria contaminar a água a ser desinfetada de forma que após o ensaio de desinfecção, o número de microrganismos sobreviventes (N) fosse maior que o mínimo detectável.

5.1.2 Determinação da Concentração Inicial de Microrganismos Para Desinfecção

A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos após a desinfecção de águas preparadas em laboratório contaminadas com diferentes concentrações iniciais de *E.coli* ($5 \cdot 10^5$, $9,6 \cdot 10^6$ e $7,4 \cdot 10^7$).

10^7 NMP/100mL). O menor valor da concentração inicial de microrganismos utilizada neste ensaio é cinco vezes superior à concentração do ensaio anterior. Observou-se que para uma mesma dose de radiação (995 mWs/cm^2), não existe exatamente uma relação definida entre o número de microrganismos inicial (N_0) e a fração de microrganismos sobreviventes (N/N_0). Assim, para um N_0 igual a $5,2 \times 10^5$ NMP/100mL, o número de microrganismos sobreviventes encontrados foi 488,2 NMP/100mL Já para um N_0 de $7,4 \times 10^7$ NMP/100mL o número de sobreviventes encontrados foi de 88,2 NMP/100mL

TABELA 5.2 Determinação da concentração inicial de microrganismos para desinfecção.

Tempo de Detenção (s)	N_0 (NMP/100mL)	N (NMP/100mL)	N/N_0	Eficiência $-\log(N/N_0)$
86,5	$5,2 \times 10^5$	488	$9,38 \times 10^{-4}$	3,0
86,5	$9,6 \times 10^6$	146,2	$1,53 \times 10^{-5}$	4,8
86,5	$7,4 \times 10^7$	88,2	$1,19 \times 10^{-6}$	5,9

Como a eficiência de desinfecção foi inferior a 100 % para as concentrações iniciais de microrganismos estudadas, é possível concluir que concentrações da ordem de 5×10^5 NMP/100mL são suficientes para realização dos ensaios de desinfecção.

5.1.3 Desinfecção Fotocatalítica Quantitativa

Realizou-se um ensaio quantitativo fotocatalítico, aplicando-se diversas doses de radiação obtidas pela variação dos tempos de detenção numa faixa compreendida entre 12 e 100 segundos. A concentração inicial de microrganismos presentes na água era de $1,66 \times 10^8$ NMP/100mL. A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos para o ensaio realizado.

TABELA 5.3 Resultados experimentais para desinfecção por fotocatalise heterogênea para *E.coli*.

N_0 (NMP/100mL)	N (NMP/100mL)	Tempo de Exposição (s)	Fração Sobrevivente (N/ N_0)	Dose (mWs/cm ²)	Eficiência -log (N/ N_0)
$1,66 \times 10^8$	1,0	98,9	$6,0 \times 10^{-9}$	1077,00	8,22
$1,66 \times 10^8$	ND	59,2	ND	646,78	> 8,22
$1,66 \times 10^8$	1,0	49,2	$6,0 \times 10^{-9}$	537,51	8,22
$1,66 \times 10^8$	3,1	30,9	$1,86 \times 10^{-8}$	336,70	7,73
$1,66 \times 10^8$	12,2	12,6	$7,3 \times 10^{-8}$	136,75	7,13

Observou-se que para a dose de radiação de 136,75 mWs/cm² obteve-se uma redução de *E. coli* da ordem de 8 log. Na literatura doses iguais a 35 mWs/cm² são suficiente para conseguir-remover 3 log de coliformes totais. No entanto, no nosso caso específico, a remoção de 3 log (de *E. coli*) é pouco significativa se considerarmos a concentração inicial de microrganismos e o objetivo a ser atingido. Assim, para doses inferiores a 136,75 mWs/cm² é possível obter taxas de remoção significativas, entretanto o objetivo principal do trabalho (desinfetar águas de forma a possibilitar o consumo) estaria longe de ser atingido, uma vez que para a referida dose o número de microrganismos sobreviventes é de 12,2 NMP/100mL, valor este superior ao permitido pela legislação vigente. Observa-se que os valores de dose descritos e as taxas de remoção obtidas estão relacionadas com as condições experimentais, ou seja, a geometria do reator, a quantidade de catalisador adsorvida no reator, quantidade e tipo de microrganismos presentes na água.

A Figura 5.1 representa a eficiência em função do tempo de detenção para a desinfecção por fotocatalise heterogênea e a Figura 5.2 representa a eficiência de desinfecção em função da dose de radiação ultravioleta. Nota-se que a taxa de inativação para *E.coli* é elevada, mesmo para pequenos tempos de detenção. Por exemplo, para tempos de detenção de aproximadamente 10 segundos a taxa de inativação está por volta de 7 unidades de log. Para tempos superiores a 50 segundos a taxa de inativação se estabiliza por volta de 8 unidades de log, o que mostra a elevada eficiência de desinfecção pelo processo fotocatalítico.

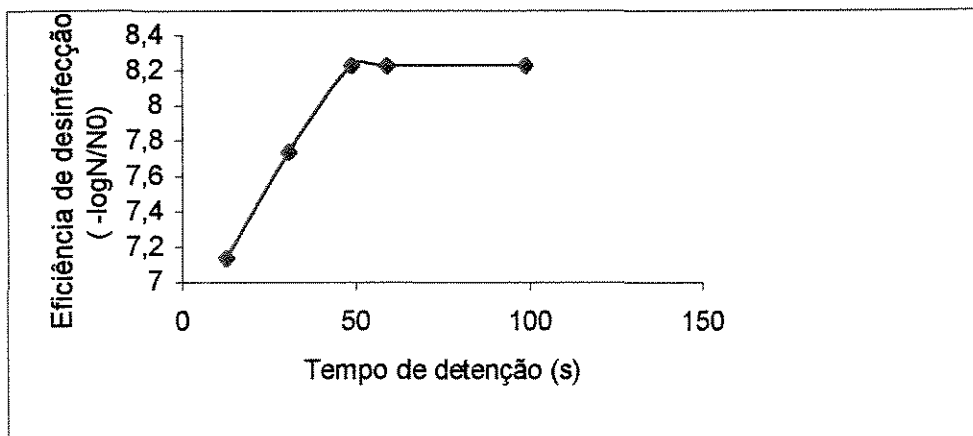


FIGURA 5.1 Desinfecção por fotocatalise heterogênea : eficiência x tempo de detenção

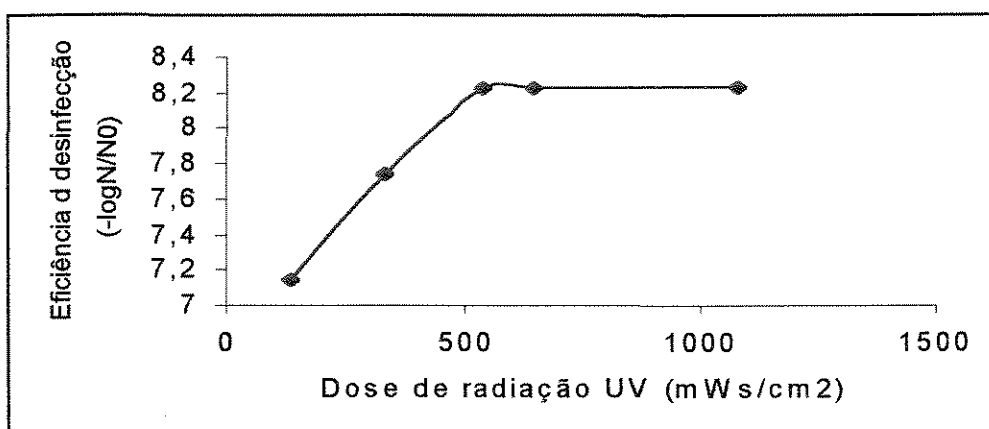


FIGURA 5.2 Desinfecção por fotocatalise heterogênea : eficiência x dose de radiação.

Para aplicação de doses menores, conseguidas experimentalmente aumentando-se a vazão do sistema, a bomba peristáltica deveria apresentar capacidade superior à que está atualmente em uso. Uma bomba magnética que fornece vazões maiores foi testada, entretanto devido ao diâmetro da entrada (e saída) de água do reator, em pouco conseguiu-se reduzir o tempo de detenção.

5.2 Comparação da Eficiência de Desinfecção: Fotólise x Fotocatálise Heterogênea

Um dos objetivos deste trabalho é comparar a eficiência de desinfecção entre a fotólise, um processo bastante conhecido, e a fotocatálise heterogênea. Realizaram-se ensaios de desinfecção concomitantemente para os dois processos, utilizando-se a mesma água (preparada conforme descrito em 4.8.2) aplicando-se diversas doses de radiação UV. O coeficiente de extinção à 254 nm para a água desinfetada de $0,025 \text{ cm}^{-1}$ e a espessura da lâmina d'água, 0,67 cm. Os resultados obtidos para os ensaios de desinfecção via fotólise e fotocatálise heterogênea estão apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5, respectivamente.

Fazendo-se uma análise dos resultados tabelados, pode-se comparar a dose de radiação e o número de microrganismos sobreviventes após a desinfecção. Para todas as doses de radiação aplicadas, o número de microrganismos sobreviventes após a desinfecção via fotólise é superior ao via fotocatálise heterogênea. Observa-se que para a menor dose aplicada (aproximadamente 300 mWs/cm^2) restaram 1732 NMP/100mL pela desinfecção fotolítica, enquanto que para a fotocatalítica, nessa mesma dose restaram apenas 25 NMP/100mL, representando uma redução 98 % superior à desinfecção fotolítica.

Em termos de fração de sobrevivência, para uma dose de radiação de aproximadamente 500 mW/cm^2 , a fração de sobrevivência encontrada para o processo fotolítico é 3 unidades de log inferior ao encontrado para a fotocatálise heterogênea para a mesma dose aplicada.

A Figura 5.3 apresenta a eficiência de desinfecção em função do tempo de detenção para a desinfecção feita por fotocatálise heterogênea e fotólise. Observa-se um comportamento distinto para as curvas atribuído, principalmente, à cinética dos processos de fotólise e fotocatálise. Enquanto que pelo processo de fotocatálise heterogênea atinge-se uma estabilização na taxa de desinfecção (no valor de 7,8) em 75 segundos, na fotólise este patamar é alcançado somente após 100 segundos (numa taxa de desinfecção de 7).

TABELA 5.4 Resultados Experimentais para *E. coli* : Desinfecção por Fotólise.

Tempo de Detenção (s)	N_0 (NMP/100 mL)	N (NMP/100 mL)	Fração Sobrevivente	Dose (mWs/cm ²)	Eficiência -log(N/N ₀)
141,5	5.8×10^7	5,2	$8,96 \times 10^{-8}$	1607,4	7,05
107,5	5.8×10^7	4,1	$7,06 \times 10^{-8}$	1225,5	7,15
86,5	5.8×10^7	12,2	$2,10 \times 10^{-7}$	986,1	6,68
76,6	5.8×10^7	179,3	$3,09 \times 10^{-6}$	873,3	5,51
49,6	5.8×10^7	241,2	$4,17 \times 10^{-5}$	565,4	4,38
29,8	5.8×10^7	1732,9	2.99×10^{-5}	339,7	4,52

TABELA 5.5 Resultados Experimentais para *E.coli* – Desinfecção por Fotocatálise Heterogênea

Tempo de Detenção (s)	N_0 (NMP/100mL)	N (NMP/100mL)	Fração Sobrevivente	Dose (mWs/cm ²)	Eficiência -log(N/N ₀)
141,5	$6,0 \times 10^7$	1	$1,66 \times 10^{-8}$	1543,8	7,78
107,5	$6,0 \times 10^7$	1	$1,66 \times 10^{-8}$	1172,8	7,78
86,5	$6,0 \times 10^7$	1	$1,66 \times 10^{-8}$	943,7	7,78
76,6	$6,0 \times 10^7$	1	$1,66 \times 10^{-8}$	835,7	7,78
49,6	$6,0 \times 10^7$	4.1	$6,83 \times 10^{-8}$	541,2	7,17
29,8	$6,0 \times 10^7$	25.3	$4,21 \times 10^{-7}$	325,1	6,38

Já numa análise pontual em tempos de detenção menores, esta diferença na taxa de desinfecção poderá ser mais significativa. Verificou-se, por exemplo, que num tempo de detenção da amostra no reator de aproximadamente 50 segundos, o valor de $-\log(N/N_0)$ é aproximadamente 7 para o processo de fotocatalise enquanto para o processo de fotólise é aproximadamente 4. Ocorreu um aumento de quase 75 % na taxa de desinfecção por fotocatalise heterogênea, quando comparado à fotólise, após 50 segundos no reator para uma concentração inicial de bactérias na ordem de 10^7 .

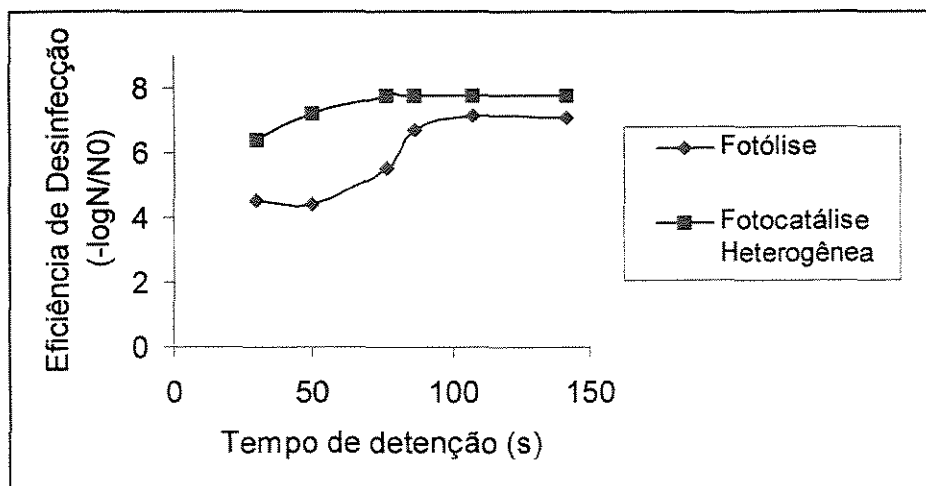


FIGURA 5.3 Eficiência de desinfecção dos processo fotolítico e fotocatalítico em função do tempo de detenção.

Embora ambos processos de desinfecção sejam bastante eficientes, conseguindo desinfetar águas com alto teor de *E.coli* (da ordem de 10^7 NMP/100mL) observa-se um significativo aumento na eficiência do processo de desinfecção em menores tempos de operação, quando se utiliza a fotocatalise heterogênea comparativamente à fotólise. Assim, considera-se a fotocatalise heterogênea um processo promissor para novas tecnologias de desinfecção de águas de abastecimento, embora para aplicação em grande escala seja necessário superar algumas dificuldades e de uma avaliação da relação custo/benefício detalhada.

5.3 Comparação da Eficiência de Desinfecção Fotocatalítica: Água x Água com Cor e Turbidez

Estes ensaios visavam determinar a influência de características comuns à água como, por exemplo, a existência de cor e turbidez, características estas resultantes da presença de substâncias dissolvidas e suspensas na água. Duas águas denominadas A e B, diferenciadas apenas pela existência (ou não) de cor e turbidez foram preparadas. A Tabela 5.6 apresenta as características das águas desinfetadas via fotocatalise heterogênea. A concentração inicial de

microrganismos era da ordem de 10^7 NMP/100mL. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.4.

Observa-se que para todos os tempos de detenção estudados (1,28;1,79 e 2,35 minutos), a água A praticamente não apresentou microrganismos sobreviventes após a desinfecção, para tempos superiores a 1 minuto. Já para a água B, a menor concentração de microrganismos sobreviventes foi de 3 NMP/100mL podendo chegar até 10 NMP/100mL. Notou-se que a qualidade da água desinfetada está diretamente relacionada com a eficiência de desinfecção.

Para todas as doses de radiação aplicada a eficiência de desinfecção é sempre menor para a água com cor e turbidez, pois esta água apresenta maior concentração de materiais suspensos e dissolvidos que absorvem parte da radiação UV, resultando numa dose de radiação menor e portanto numa eficiência também menor.

Verificou-se a relação existente entre eficiência de desinfecção e o aumento dos valores de cor e turbidez nas águas a serem desinfetadas, em dois distintos tempos de detenção (16,2s e 21,3 s). Os valores de cor e turbidez para cada uma das águas denominada, 1,2 e 3 estão apresentadas na Tabela 5.7. A Figura 5.5 apresenta a taxa de inativação obtida para cada dose aplicada.

TABELA 5.6 Características das águas desinfetadas por fotocatalise heterogênea.

Característica	Água A	Água B
N ₀ (NMP/100mL)	$6,16 \times 10^7$	$2,8 \times 10^7$
Cor (uC)	4	39
Turbidez (uT)	0	2,50

TABELA 5.7 Características apresentadas pelas águas preparadas e intensidade de radiação aplicadas nos ensaios de desinfecção

Características	Água 1	Água 2	Água 3
Cor verdadeira (uC)	11,00	15,00	21,00
Turbidez (uT)	3.37	4.95	8.59
Coefficiente de extinção (cm ⁻¹)	0.149	0.169	0.249
Intensidade Média (mW/cm ²)	10.76	10.40	10.12

Observa-se que a dose de radiação foi alterada de duas maneiras diferentes: pela variação do tempo de detenção e pela variação da intensidade média (através do aumento dos valores dos parâmetros cor e turbidez, que implica num aumento da absorvância à 254 nm e consequentemente numa diminuição da intensidade média e dose de radiação ultravioleta consequentemente. Analisando-se os resultados obtidos para cada água isoladamente, temos a variação da dose de radiação em função do tempo de detenção e observa-se que para todas as águas desinfetadas, independente da qualidade da mesma, a eficiência de desinfecção é maior para maiores tempos de detenção.

Fazendo-se uma análise comparativa entre as águas desinfetadas, independente do tempo de detenção aplicado, observa-se que a inativação dos microrganismos diminui à medida em que se aumenta os valores de cor e turbidez presentes na água, ou seja a eficiência de desinfecção é menor para águas que apresentam maior número de substâncias solúveis e suspensas. Isto porque estas substâncias absorvem parte da radiação emitida pela lâmpada, o que implica na diminuição de radiação disponível para a desinfecção, ou seja, na redução da dose de radiação.

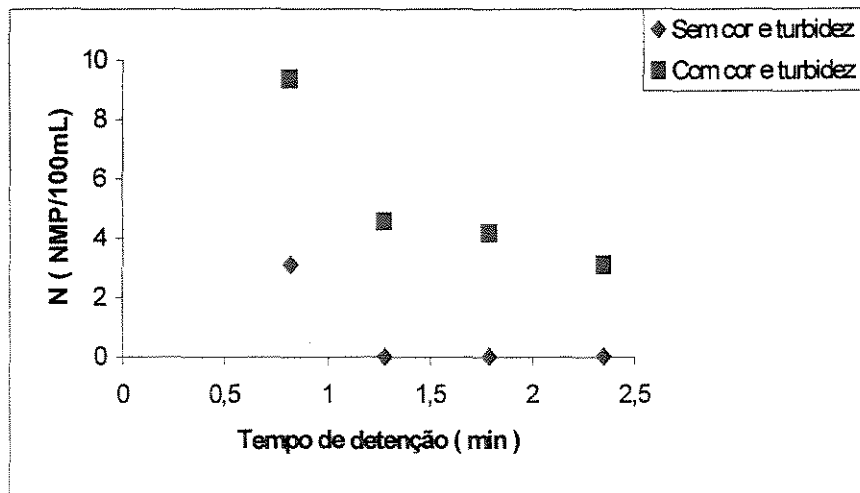


FIGURA 5.4 Número de microrganismos sobreviventes após a desinfecção

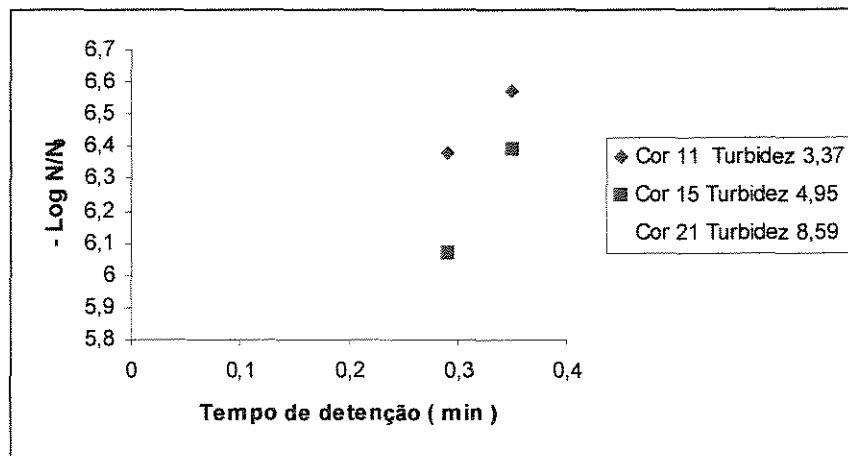


FIGURA 5.5 Eficiência de desinfecção x tempo de detenção para águas que apresentam valores crescentes de cor e turbidez.

A intensidade média, diminui com o aumento da absorbância medida para a água no comprimento de onda de 254 nm, o que implica numa diminuição da dose de radiação disponível para a desinfecção.

5.4 Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água Bruta

A fotocatalise heterogênea foi aplicada na desinfecção de águas naturais, dentre elas, a de um poço artesiano e águas provenientes de uma Estação de Tratamento de Água, localizada no município de Indaiatuba, interior de São Paulo. As características das águas desinfetadas estão apresentadas na Tabela 5.9. Observa-se que as águas apresentam coliformes totais em quantidades bastante superiores a *E.coli*.

Todas as águas foram desinfetadas aplicando-se a mesma vazão, de forma a resultar num tempo de detenção de 14,1 s. As intensidades médias foram calculadas pela Equação 3.8. Os valores das intensidades médias, bem como as respectivas doses estão apresentados na Tabela 5.8. Como é possível observar na referida tabela, as doses aplicadas apresentam valores muito semelhantes próximo a 152,9 mWs/cm².

TABELA 5.8 Intensidades médias e respectivas doses calculadas para cada água desinfetada.

Parâmetro	Unidade	Água Poço	ETA -1	ETA-2	ETA-3	ETA-4	ETA-5
Intensidade Média	mW/cm ²	10,96	10,83	10,82	10,81	10,85	10,85
Dose	mWs/cm ²	154,54	152,70	152,60	152,42	152,99	152,99

A Tabela 5.10 apresenta o número de microrganismos sobreviventes (N) após a desinfecção.

Observa-se que a desinfecção via fotocatalise heterogênea apresenta elevada eficiência para desinfecção de águas de abastecimento, para ambos parâmetros monitorados: *E.coli* e

coliformes totais sendo que o número de microrganismos sobreviventes para todas as águas desinfetadas, com exceção da amostra 1 proveniente da Estação de Tratamento de Água, apresentaram-se inferior ao limite mínimo de detecção do método analítico adotado. As características da amostra ETA1 indicam (aparentemente) que a turbidez tem maior influência na eficiência de desinfecção comparativamente à cor. A amostra ETA 1 tem turbidez 13,2 e cor verdadeira 9, a amostra ETA 4, tem turbidez 10,3 e cor verdadeira 49, as doses aplicadas são bastante próximas, no entanto o que se observa é maior eficiência para amostra ETA 4. Para comprovar-se a veracidade desta observação, mais ensaios devem ser realizados.

TABELA 5.9 Características das águas naturais desinfetadas.

Característica	Água Poço	ETA -1	ETA-2	ETA-3	ETA-4	ETA-5
pH	6,9	7,3	6,9	6,7	6,2	6,7
Cor Verdadeira uC)	0	9	44	34	49	50
Cor aparente (uC)	1	108	123	123	125	125
Turbidez (uT)	1,27	13.2	9.9	9.8	10.3	10
Absorbância 254nm	0,010	0,045	0,048	0,053	0,040	0,042
N_0 - <i>E.coli</i> (NMP/100mL)	ND	24	13,4	13,2	6,3	4
N_0 - Coliformes Totais (NMP/100mL)	6,3	146,4	176,8	184,7	829,7	107,0

Durante a desinfecção da água preparada a avaliação da eficiência de desinfecção foi baseada apenas em *E. coli*. Neste caso a inativação apresentou eficiência de aproximadamente 100 % para microrganismos presentes na ordem de 10^6 NMP/100 mL para as doses estudadas. Em águas naturais encontrou-se em concentrações de *E.coli* próximas de 25 NMP/100 mL, valor este bastante inferior ao trabalhado no laboratório. Evidentemente a desinfecção deveria ser

muito eficiente. Isto foi verificado para *E.coli* e coliformes totais, indicando que doses inferiores às aplicadas podem ser utilizadas com elevada eficiência.

TABELA 5.10 Microrganismos sobreviventes (N)

Característica	Poço	ETA -1	ETA-2	ETA-3	ETA-4	ETA-5
N- <i>E.coli</i> (NMP/100mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
N-Coliformes Totais (NMP/100mL)	ND	3,1	ND	ND	ND	ND

6 Conclusões

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

1. Ambos os processos estudados são bastante eficientes na desinfecção de águas, sendo possível desinfetar águas com altos teores *E.coli* (da ordem de 10^7 NMP/100mL);
2. A fotocatalise heterogênea pode ser aplicada com eficiência na desinfecção de água que apresentam valores de cor e turbidez semelhantes àqueles encontrados em águas destinadas ao abastecimento (neste trabalho a água bruta apresentou cor verdadeira inferior a 50 uC e turbidez inferior a 13 uT);
3. A desinfecção por fotocatalise heterogênea nas condições estudadas neste trabalho foi capaz de inativar águas com teores de coliformes totais e *E. coli* próximos a 830 NMP/100mL e 24 NMP/100mL, respectivamente, aplicando-se doses de radiação da ordem de 150 mWs/cm^2 e apresentando taxa de sobrevivência de 0 %;
4. A fotocatalise heterogênea mostrou-se mais eficiente do que a fotólise na inativação da *E. coli*, apresentando valores de eficiência compreendidos entre 7,17 a 7,80 log comparados com os valores encontrados para a fotólise, 4,38 a 7,15; e,
5. A eficiência de desinfecção do processo fotocatalítico está estritamente relacionado com a qualidade da água, águas de melhor qualidade são desinfetadas mais eficientemente, mesmo para teores elevados de *E.coli*.

7 Sugestões para próximos trabalhos

Utilização de outros microrganismos indicadores, uma vez que alguns países adotam além da *E.coli* e coliformes totais (representativos de bactérias), indicadores da presença de vírus e protozoários.

Determinação da vantagem da aplicação da desinfecção por fotocatalise heterogênea em relação a diminuição de poluentes inorgânicos para águas que não serão submetidas a uma tratamento padrão como o de uma Estação de Tratamento.

8 Bibliografia

ALBERICI, R. M. **Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea**. 1996. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

APHA (1992) **Standart Methods for Examination of Water and Wastewater**, 18^a ed. New York, Amer.Publ.Health Association

BOLTON, J.R. **Light compendium–ultraviolet: principles and applications –Epa–Newsletter**, n. 66, 1999.

FOX, M. A. e DULLAY, M.T. **Heterogeneous photocatalysis. Chemical Reviews**, .v. 93, p. 341-357, 1993.

FUJISHIM, A e HONDA, K. **Eletrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature**, v. 238, p. 37 e &, 1972.

FREIRE, R.S., KUNZ, A. e DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.

HAAS, N.C. **Benefitis of using a disinfection residual. Journal American Water Woks Association**, v. 1, p. 65-69, 1999.

HOFFMANN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W.Y. e BAHNEMANN, D.W. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HUANG, C.P., DONG, C. e TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

HYDES, O. European regulations on residual disinfection. **Journal American Water Works Associaton**, v.1, p. 70-74, 1999.

IRELAND, J.C., KLOSTERMANN, P., RICE, E.W. e CLARK, R.M. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium- dioxide photocatalytic oxidation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, p. 1668-1670, 1993.

JAGGER, J.H. Introduction to research in UV photobiology. Englewood Cliffs, 1967 apud QUALLS, R.G., JOHNSON, J.D. Modeling and efficiency of ultraviolet disinfection Systems. **Water Research**, v. 19, p. 1039-1046, 1985.

LAZAROVA, V., JANEX, M.L., FIKSDAL, C., OBERG, C., BARCINA, I. e POMMEPUY, M. Advanced wastewater disinfection technologies: short and long term efficiency. **Water Science & Technology**, v. 38, p. 109-117, 1998.

LAZAROVA, V., SAVOYE, P., JANEX, M.L., BLATCHEY, E.R. e POMMEPUY, M. Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and pespectives. **Water Science & Technology**, v. 40, p. 203-213, 1999.

LEGRINI, O. e BRAUN, A.M. Photochemical processes for water-treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LINSEBIGLER, A.L., LU, G.Q., YATES, J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and select results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

LOGE, F.J., BRAUSTEIN, J.L., TCHOBANOGLOUS, G. e DARBY, J.L. Ultraviolet disinfection of filtered activated sludge effluent for reuse applications. **Water Environment Research**, v. 68, p. 152-161, 1996,

MANESS, P.C., SMOLENSKI, S., BLAKE, Z.S., HUANG, Z., WOLFEUM, J. e JACOB, W. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, p. 4094-4098, 1999.

MATSUNAGA, T., TOMODA, R., NAKAJIMA, T. e WAKE, H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **Fems. Microbiology Letters**, v. 29, p. 211-214, 1985.

MATSUNAGA, T., TOMODA, R., NAKAJIMA, T., NAKAMURA, N. e KOMINE, T. Continuous sterilization system that uses photoconductor powders. **Applied Environmental Microbiology**, v. 54, p. 1330-1333, 1988.

MATSUNAGA, T. e OKOCHI, M. TiO₂ : Mediated photochemical disinfection of *E. coli* using optical fibers. **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 501-505, 1995.

MONTGOMERY, C.G. Correlated disorder in 2-band models amorphous semiconductors condensed matter. **Physical Review B**, v. 31, p. 6525-6530, 1981.

NOGUEIRA, R.F.P. e JARDIM, W.F. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

PIRES, M. R. **Desinfecção de Água para Abastecimento com Radiação UltraVioleta: Eficiência Bactericida e uma Análise Econômica e Energética**. 1997. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

QUALLS, R.G. e JOHNSON, J.D. Modeling and efficiency of ultraviolet disinfection systems. **Water Research**, v.19, p. 1039-1046, 1985.

QUALLS, R.G., JOHNSON, J.D. e FLYNN, M.P. The role of suspended particles in ultraviolet disinfection. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, p. 1280-1285, 1983.

SHAW, S. e REGLI, S. US. Regulations on residual disinfection. **Journal American Water Works Associaton**, v. 91, p. 75-80, 1999.

SOBOTKA, J. The efficiency of water treatment and disinfection by means of ultraviolet radiation. **Water Science & Technology**, v. 27, p. 343-346, 1993.

SOUZA, M.S.M. Cada uso da água tem sua análise. **Química e Derivados**, n. 347, p.36-42, 1999.

SUNADA, K., KIKUCHI, Y., HASHIMOTO, K. e FUJISHIMA, A. Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 726-728, 1998.

TOSA, K. e HIRATA, T. Photoreactivation of enterohemorrhagic *Escherichia coli* following UV disinfection. **Water Research**, v. 33, p. 361-366, 1999.

ZIOLLI, R.L. e JARDIM, W.F. Mecanismos de reações de fotodegradação de compostos orgânicos catalisados peloTiO₂. **Química Nova**, v. 21, p. 319-325, 1998.

WATTS, R.J., KONG, S., MILLER, G. e HENRY, B. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary waterwater effluent. **Water Research**, v. 29, p. 95-100, 1995.

WEI, C., LIN, W.Y., ZAINAL, Z., WILLIANS, N.E., ZHU, K., KRUSIC, P.A., RUSSEL, L.S e RAJESHWAR, K. The role of suspended particles in ultraviolet disinfection. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, p. 1280-1285, 1983.

WEI, C., LIN, W.Y., ZAINAL, Z., WILLIANS, N.E., ZHU, K., KRUSIC, P.A., RUSSEL, L.S e RAJESHWAR, K. Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous – media- toward a solar assisted water disinfection. **Environment Science & Technology**, v. 28, p. 934-938, 1994.

WOLFE, R.L. Ultraviolet disinfection of potable water current technology and research needs. **Environment Science & Technology**, v. 24, p. 768-772, 1990.

WONG, J.C.S., LINSEBIGLER, A., LU, G.Q.; FAN, J.F., YATES, J.T. Photooxidation of CH_3Cl on TiO_2 (110) single crystal and powdered TiO_2 . **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 335-344, 1995.

9 Abstract

Chlorine is the most utilized disinfectant in the world, which application shows some advantages as high efficiency and low cost. The discovery of carcinogenic subproducts in the water, as THMs (trihalometanes) result of the reaction of chlorine free with organic matter in the water, originated several research works to find alternative methods of disinfection to substitute chlorine, maintaining the same advantages and avoiding the formation of carcinogenic subproducts.

Two of the resulting processes, the ultraviolet radiation and the heterogeneous photocatalysis are very efficient and are object of this research. This paper shows the disinfection of a special water by ultraviolet radiation and heterogeneous photocatalysis with the objective of comparing the efficiency the process. The water was prepared in the laboratory with the same characteristics of the natural water.

The results showed that these processes were very efficient when using water with high color, turbidity, and coliforms. However, the heterogeneous photocatalysis is more efficient for shorter operation time, and consequently is a promising technology.