

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Civil

Desinfecção de águas utilizando Radiação Ultravioleta e Fotocatálise Heterogênea

Patrícia Pulcini Rosvald Donaire

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Co-orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia Civil da
Universidade Estadual de
Campinas - SP - UNICAMP, como
parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil, na área de
concentração de Saneamento e
Ambiente.

Atesto que esta é a versão definitiva
da dissertação/tese.

Prof. Dr. _____

Matrícula: _____

098744

Campinas
Novembro/2001

0226492

UNIDADE 38
Nº CHAMADA T/UNICAMP
D714d
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 49619
PROC 16-837/02
C _____ DX _____
PREÇO R\$11,00
DATA 14/06/01
Nº CPD _____

CM00169105-6

BIB ID 244919

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

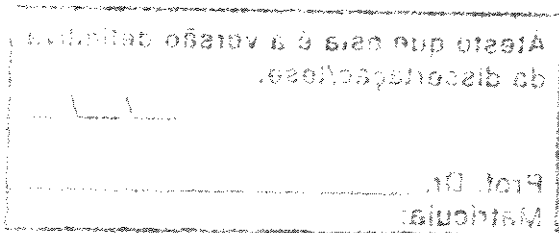
~~D714d~~
D714d
Donaire, Patrícia Pulcini Rosvald

Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta
e fotocátalise heterogênea / Patrícia Pulcini Rosvald
Donaire.--Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientadores: Wilson de Figueiredo Jardim e José
Roberto Guimarães.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Desinfecção e desinfetantes. 2. Fotocatálise. 3.
Radiação ultravioleta. 4. Água – poluição. 5. Águas
residuais. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II.
Guimarães, José Roberto. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Civil

**Desinfecção de águas utilizando Radiação
Ultravioleta e Fotocatálise Heterogênea**

Patrícia Pulcini Rosvald Donaire

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Campinas
Novembro/ 2001

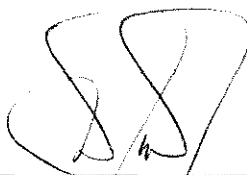
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Civil

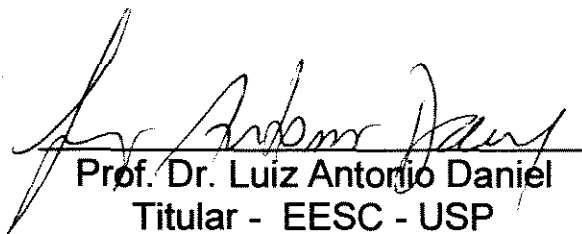
Desinfecção de águas utilizando Radiação Ultravioleta e Fotocatálise Heterogênea

Patrícia Pulcini Rosvald Donaire

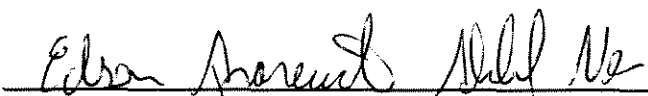
Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado defendida por Patrícia Pulcini Rosvald Donaire em 30 de novembro de 2001 e aprovada pela Banca Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim
Presidente e Orientador – UNICAMP



Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel
Titular - EESC - USP



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
Titular - FEC - UNICAMP

**"Se um dia já homem feito e realizado,
sentires que a terra cede a teus pés,
que tuas obras desmoronam,
que não há ninguém a tua volta para
estender a mão,
esquece a tua maturidade,
passa pela tua mocidade,
volta a tua infância e balbucia,
entre lágrimas e esperanças,
as últimas palavras que sempre te restarão,
MINHA MÃE, MEU PAI "...**

À Deus, por todas as bênçãos...

**Aos meus pais, Alessandro e Francesca e ao
meu irmão Caetano, por existirem em minha vida e
serem a força para os meus sonhos...**

"Se o autor não se emociona com a sua
própria criação, dificilmente os outros o farão...
Divirto-me com minhas comédias mais
do que o próprio público...."

(C.Chaplin)



Agradecimentos

De maneira especial, agradeço imensamente ao Wilson e ao Tuca, pela oportunidade, confiança, orientação e apoio, fatores determinantes que me levaram a encontrar o caminho a ser trilhado para buscar cada vez mais o meu crescimento profissional e intelectual.

À Cláudia, minha grande amiga, por estar presente em meu caminho, por tudo...

À Paula, cuja distância física se torna tão pequena diante de tamanha cumplicidade...

À todos os meus amigos da FEC e do I.Q., pelo agradável convívio e apoio durante o período de trabalho, mas principalmente pelas amizades conquistadas, que me foram tão valiosas e muito me acrescentaram como profissional e como ser humano: Ileana, Celeste, Fernanda, Gislaine, Ismael, Gilberto, Gilmar, Carlos Fidelis, Carlos Furtado, , Xaulim, Émerson, Andréa, Bitão, Eraldo, Lígia, Dani, Fernando Yonehara e Fernando Rodrigo, Marta, Marquinhos, Fábio, Gustavo, Rosiléa, Oswaldo, Tito, Angela, Divanildes, Renata, Sérgio, Márcia Bisinoti, Márcia Assalin, Juliane, Carlos Costa.

À Valéria C. A. Junqueira, do ITAL, pelo apoio na quantificação microbiológica;

A todos os meus amigos e familiares, cujo espaço aqui disponível não me possibilitou citá-los pessoalmente, mas cuja presença é constante em meu coração, todo o meu agradecimento, amor e carinho.

Aos professores Célio, Jarbas e Ivo, do I.Q., e Brezaola, Bruno, Carlos Gomes, Feijó, Rosely, Emília, Edson, Ricardo e Eglé, da FEC, pelo apoio e incentivo sempre constantes.

Aos profissionais da FEC, Paula, Carlos, Sandra, etc., do I.Q., Fontana, Gilda, etc., e a todos àqueles que direta e/ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Capes, pela bolsa de estudos e ao PROSAB, FINEP, CNPq, CAPES, MCT, Caixa Econômica Federal, Fapesp e BID, pela concessão do auxílio pesquisa.

SUMÁRIO	Página
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2- OBJETIVO.....	7
CAPÍTULO 3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 - A Radiação ultravioleta (UV).....	8
3.1.1 - O Espectro da radiação UV.....	10
3.1.2 - O mecanismo de desinfecção UV.....	11
3.1.3 - A dose da radiação UV.....	14
3.1.4 - Lâmpadas bactericidas.....	18
3.2 - A contaminação das águas.....	20
3.3 - Microorganismos indicadores de poluição da água.....	27
3.3.1 - Coliformes totais.....	29
3.3.2 - <i>Escherichia coli</i>	29
3.3.3 - <i>Clostridium perfringens</i>	30
3.4 - A desinfecção das águas.....	31
3.5 - Os processos oxidativos avançados.....	34
3.5.1 - A reatividade do radical hidroxila.....	35
3.5.2 – Semicondutores.....	36
3.5.3 - Fotocatálise heterogênea.....	38
CAPÍTULO 4- MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Reagentes.....	47
4.2 – Equipamentos e acessórios.....	48
4.3 – Metodologia.....	48
4.3.1 – Parâmetros de controle para desinfecção utilizando	
Radiação UV.....	49
4.3.1.1-Intensidade da radiação ultravioleta (UV).....	49
4.3.1.2-Tempo de residência e comportamento hidrodinâmico do reator	51
4.3.1.3-Dose de radiação ultravioleta.....	54
4.3.1.4 – Número de microorganismos pré e pós-desinfecção	54
4.3.1.5 – Eficiência de desinfecção.....	54

4.3.2 – Preparação da água sintética.....	55
4.3.2.1–Ensaio preliminares de cor, turbidez e absor- tividade.....	56
4.3.3 – Preparação dos meios de cultura e soluções utilizados na quantificação dos microorganismos.....	59
4.3.3.1 - Caldo enriquecido para <i>E.coli</i> (TSB).....	60
4.3.3.2- Meio diferencial enriquecido para clostrídios (DRCM).....	60
4.3.3.3 – Leite tornassolado (Litmus Milk).....	61
4.3.3.4 – Solução de hidróxido de sódio (1 M).....	61
4.3.3.5 – Solução de citrato férrico a 7%.....	62
4.3.3.6 – Solução de sulfito de sódio a 4%.....	62
4.3.3.7 – Solução de fosfato de potássio monobásico (1 M)...	62
4.3.4 - Quantificação dos microorganismos indicadores.....	62
4.3.4.1 – <i>Escherichia coli</i>	62
4.3.4.1.1 – Princípio do método.....	62
4.3.4.1.2 – Preparação da cultura bacteriana estoque de <i>E.</i> <i>coli</i>	63
4.3.4.1.3 – Quantificação das amostras contaminadas com <i>E. coli</i>	63
4.3.4.2 - Coliformes totais.....	64
4.3.4.2.1- Quantificação de coliformes totais.....	64
4.3.4.3 - <i>Clostridium perfringens</i>	65
4.3.4.3.1- Princípio do método.....	65
4.3.4.3.2 -Etapas do método.....	65
4.3.4.3.3- Quantificação da cultura bacteriana pura de <i>C.perfringens</i>	66
4.3.4.3.4-Quantificação das amostras contaminadas com <i>C.</i> <i>perfringens</i>	67
4.3.5– Parâmetros monitorados nos ensaios de desinfecção.....	67
4.3.5.1 – Determinação da absorvidade à 254 nm.....	67

4.3.5.2 - Determinação da turbidez.....	68
4.3.5.3 – Determinação da cor aparente e verdadeira.....	68
4.3.5.4 – Determinação do pH.....	69
4.3.5.5 – Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD).....	69
4.4 - Sistemas de desinfecção.....	69
4.4.1 - Reator fotolítico.....	69
4.4.2 - Reator fotocatalítico.....	70
4.5-Procedimento e esquema experimental.....	70
4.6-Procedência das águas irradiadas nos ensaios de desinfecção.....	72
4.6.1-Água de poço.....	72
4.6.2-Água natural de rio.....	72
4.6.3-Efluente tratado de ETE.....	73
 CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 74
5.1- Resultados experimentais obtidos para <i>E.coli</i>, coliformes totais e <i>C. perfringens</i> nos ensaios utilizando somente radiação UV (Fotólise).....	 74
5.1.1-Resultados das características e variações dos parâmetros monitorados nas águas sintéticas e naturais irradiadas com UV.....	74
5.1.2-Resultados obtidos nos ensaios realizados com <i>E.coli</i> inoculada em água sintética e presente em água natural	80
5.1.3-Resultados obtidos nos ensaios realizados com coliformes totais presente em água natural.....	86
5.1.4 - Resultados obtidos nos ensaios realizados com <i>C.</i> <i>perfringens</i> inoculado em água sintética e presente em água natural.....	88
5.2 - Resultados experimentais obtidos para <i>E.coli</i>, coliformes totais e <i>C. perfringens</i> nos ensaios utilizando UV/TiO₂-Fotocatálise Heterogênea.....	 90

5.2.1 - Resultados das características e variações dos parâmetros monitorados nas águas sintéticas e naturais irradiadas com UV/TiO ₂	90
5.2.2 –Resultados obtidos nos ensaios realizados com <i>E.coli</i> inoculada em água sintética e presente em água natural.....	93
5.2.3 – Resultados obtidos nos ensaios realizados com coliformes totais presente em água natural.....	98
5.2.4 – Resultados obtidos nos ensaios realizados com <i>C.perfringens</i> inoculado em água sintética e presente em água natural..	101
5.3 - Comparação da resistência aos processos de desinfecção fotolítico e fotocatalítico dos 3 microorganismos indicadores testados.....	104
5.4 - Comparação da eficiência dos processos de desinfecção fotolítico e fotocatalítico para todos os ensaios realizados.....	106
5.4.1 - Resultados obtidos para <i>Escherichia coli</i>	106
5.4.2 - Resultados obtidos para coliformes totais.....	107
5.4.3 - Resultados obtidos para <i>Clostridium perfringens</i>	108
5.5- Aplicação dos processos fotolítico e fotocatalítico na desinfecção de um efluente tratado proveniente de uma ETE...	109
5.5 – Estimativa de custo de desinfecção utilizando radiação ultravioleta.....	113
 CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES GERAIS.....	 116
 CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 118
ABSTRACT.....	130

LISTA DE FIGURAS	Página
FIGURA 3.1 - O espectro eletromagnético.....	11
FIGURA 3.2 - Incidência da radiação UV e suas implicações na informação genética do DNA.....	12
FIGURA 3.3 - Dimerização fotoquímica de duas bases de timina.....	13
FIGURA 3.4 -Níveis energéticos de materiais condutores, semicondutores e não condutores.....	38
FIGURA 3.5 - Esquema representativo da partícula do semicondutor.....	41
FIGURA 3.6- Representação do módulo de um reator fotocatalítico industrial...	46
FIGURA 4.1 -Variação da intensidade luminosa (mW/cm^2) em função da variação da distância entre a lâmpada e a parede do reator.....	50
FIGURA 4.2 - Comportamento hidrodinâmico do reator em função do tempo de residência de 2,25 min.....	53
FIGURA 4.3 - Comportamento hidrodinâmico do reator em função do tempo de residência de 1,25 min.....	53
FIGURA 4.4 - Modificação do reator fotolítico.....	70
FIGURA 4.5 - Esquema simplificado do reator fotolítico e fotocatalítico.....	71
FIGURA 4.6 - Esquema detalhado do sistema experimental.....	71
FIGURA 5.1 -Variação da eficiência de desinfecção para <i>E.coli</i> em água natural, em função da dose média de radiação UV.....	84
FIGURA 5.2 - Variação da eficiência de desinfecção para coliformes totais em água natural, em função da dose média de radiação UV.....	86

LISTA DE FIGURAS	continuação	Página
FIGURA 5.3 - Variação da eficiência de desinfecção para <i>C.perfringens</i> em água sintética e natural, em função da dose média de radiação UV.....		89
FIGURA 5.4 - Variação da eficiência de desinfecção para <i>E.coli</i> em água sintética, em função da dose média de radiação UV/TiO ₂		95
FIGURA 5.5 - Variação da eficiência de desinfecção para <i>E.coli</i> em água natural, em função da dose média de radiação UV/TiO ₂		99
FIGURA 5.6 - Variação da eficiência de desinfecção para coliformes totais em água natural, em função da dose média de radiação UV/TiO ₂		99
FIGURA 5.7 - Variação da eficiência de desinfecção para <i>C.perfringens</i> em água sintética e natural, em função da dose média de radiação UV/TiO ₂		102
FIGURA 5.8 - Resultados obtidos no ensaio fotolítico 15 A, para <i>E.coli</i> , coliformes totais e <i>C.perfringens</i>		104
FIGURA 5.9 - Resultados obtidos no ensaio fotocatalítico 7B, para <i>E.coli</i> , coliformes totais e <i>C.perfringens</i>		105
FIGURA 5.10 - Resultados de desinfecção obtidos para <i>E.coli</i> em água natural, nos ensaios fotolítico e fotocatalítico, em função da dose média de radiação.....		106
FIGURA 5.11 - Resultados de desinfecção obtidos para coliformes totais em água natural, nos ensaios fotolítico e fotocatalítico, em função da dose média de radiação.....		107

LISTA DE FIGURAS

continuação

Página

- FIGURA 5.12-** Resultados de desinfecção obtidos para *C.perfringens* nos ensaios fotolítico e fotocatalítico, em função da dose média de radiação: (a) em água sintética e (b) em água natural..... 108
- FIGURA 5.13-** Número de microorganismos remanescentes no efluente de ETE para os ensaios fotolítico e fotocatalítico em função da dose média de radiação..... 112

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1.1 - Domicílios por condição de saneamento (%) – 1999.....	3
TABELA 3.1 - Distribuição da irradiação emitida por uma lâmpada bactericida.	20
TABELA 3.2 - O uso da água no mundo.....	21
TABELA 3.3 - Resultados de mutagenicidade, toxicidade e genotoxicidade das águas residuárias antes e após a desinfecção.....	33
TABELA 3.4 - Poder de oxidação de reagentes usuais em relação ao cloro....	36
TABELA 4.1 - Reagentes utilizados.....	47
TABELA 4.2 - Equipamentos e acessórios.....	48
TABELA 4.3 - Composição da água sintética.....	55
TABELA 4.4 - Características físico-químicas da água sintética.....	56
TABELA 4.5 - Relação de volume e cor verdadeira para uma solução húmica a 0,1% (p/V), para 1 L de água sintética.....	57
TABELA 4.6 - Padronização da cor verdadeira da água.....	57
TABELA 4.7- Relação de volume e turbidez para uma solução de argila a 1%(p/V) para 1 L de água sintética.....	58
TABELA 4.8 - Padronização de turbidez.....	58
TABELA 4.9 - Absorbância da água sintética pura e das soluções, medida à 254 nm.....	59
TABELA 4.10 - Composição do Meio diferencial enriquecido para clostrídios (DRCM).....	60

LISTA DE TABELAS	continuação	Página
TABELA 5.1 - Características das águas sintéticas irradiadas com UV.....		75
TABELA 5.2 - Variação dos parâmetros monitorados nas águas sintéticas irradiadas com UV.....		77
TABELA 5.3 - Características das águas naturais irradiadas com UV.....		78
TABELA 5.4 - Variação dos parâmetros monitorados nas águas naturais irradiadas com UV.....		79
TABELA 5.5 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de <i>E.coli</i> em águas sintéticas irradiadas com UV...		82
TABELA 5.6 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de <i>E.coli</i> em águas naturais irradiadas com UV.....		83
TABELA 5.7 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de coliformes totais em águas naturais irradiadas com UV.....		87
TABELA 5.8 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de <i>C.perfringens</i> em águas naturais irradiadas com UV.....		88
TABELA 5.9 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de <i>C.perfringens</i> em águas naturais irradiadas com UV.....		89
TABELA 5.10 - Características das águas sintéticas irradiadas com UV/TiO ₂ ..		91
TABELA 5.11 - Variação dos parâmetros monitorados nas águas sintéticas irradiadas com UV/TiO ₂		92

LISTA DE TABELAS	continuação	Página
TABELA 5.12 - Características das águas naturais irradiadas com UV/TiO ₂ ...		92
TABELA 5.13 - Variação dos parâmetros monitorados nas águas naturais irradiadas com UV/TiO ₂		93
TABELA 5.14 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de <i>E.coli</i> em águas sintéticas utilizando UV/TiO ₂ ..		94
TABELA 5.15 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de <i>E.coli</i> em águas naturais utilizando UV/TiO ₂		97
TABELA 5.16 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de coliformes totais em águas naturais utilizando UV/TiO ₂		98
TABELA 5.17 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de <i>C.perfringens</i> em águas sintéticas utilizando UV/TiO ₂		101
TABELA 5.18 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de <i>C.perfringens</i> em águas naturais utilizando UV/TiO ₂		103
TABELA 5.19 - Características físico-químicas e bacteriológicas do efluente tratado de ETE irradiado com UV e UV/TiO ₂		109
TABELA 5.20 - Variação dos parâmetros monitorados nos ensaios com o efluente proveniente de ETE irradiado com UV e UV/TiO ₂		110
TABELA 5.21 - Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas no efluente tratado de ETE utilizando-se UV e UV/TiO ₂		111

LISTA DE TABELAS

continuação

Página

TABELA 5.22 - Classificação de águas com qualidade boa, média e ruim, em função da aplicação da desinfecção ultravioleta.....	114
TABELA 5.23 – Custo de desinfecção com ultravioleta para águas filtradas com qualidade boa, média e ruim, classificadas segundo processo UV.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	banda de condução
BV	banda de valência
CETESB	Companhia de tecnologia de saneamento ambiental
COD	carbono orgânico dissolvido
COT	carbono orgânico total
e^-	elétron foto gerado
E	energia
E_g	energia de "band-gap"
e^-_{BC}	elétron gerado na banda de condução
Eq.	equação
h^+	lacuna foto gerada
h^+_{BV}	lacuna gerada na banda de valência
$h\nu$	fótons emitidos pela fonte luminosa
L	litro
mg/L	miligrama por litro
min.	minutos
POA	Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)
s	segundos
uA	unidades de absorbância
USA - EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
US	ultra som
uT	unidades de turbidez
UV	ultravioleta

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

continuação

VMP	valor máximo permitido
V	volt
m ³	metros cúbicos
NMP	número mais provável
NOM	matéria orgânica natural
THM	trialometanos

RESUMO

DONAIRE, P.P.R. **Desinfecção de águas utilizando Radiação ultravioleta e Fotocatálise Heterogênea**, 2001. 130 p. Dissertação (Mestrado Eng. Civil na área de concentração em Saneamento e Ambiente) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UNICAMP.

Pesquisas de métodos de desinfecção alternativos à cloração vem sendo desenvolvidas e dentre elas destacam-se a radiação ultravioleta e a fotocatalise heterogênea, as quais foram investigadas neste trabalho. Para tal utilizou-se um fotorreator anular comercialmente disponível, que posteriormente foi modificado de maneira que o catalisador pudesse ser introduzido no mesmo por meio de uma camisa de vidro impregnada com o dióxido de titânio (TiO_2). O efluente foi bombeado em fluxo ascendente por meio de passagem única e coletado na saída para as análises físico-químicas e bacteriológicas. Foram utilizados como microorganismos indicadores as bactérias *Escherichia coli* e *Clostridium perfringens*, provenientes tanto de cepas puras como do ambiente natural. Os parâmetros monitorados nos ensaios fotolíticos e fotocatalíticos foram cor, turbidez, absorvidade da água e pH. Nas águas naturais também foram avaliados remoção de coliformes totais e carbono orgânico dissolvido (COD). Os parâmetros de controle de desinfecção UV e UV/ TiO_2 foram a dose de radiação UV, carga bacteriana pré e pós-desinfecção e tempo de residência. Os resultados demonstraram que ambos apresentam eficiências de desinfecção bastante significativas em águas contaminadas com altas concentrações de microorganismos. No processo fotolítico, 90 mWs/cm^2 de dose de UV foram necessários para remover até 4 ordens de magnitude de *E.coli*, enquanto que no processo fotocatalítico, 120,0 a 140,0 mWs/cm^2 de dose de UV foram suficientes para alcançar remoções acima de 4 ordens de magnitude para *E.coli* e coliformes totais. A fotocatalise heterogênea demonstrou ser um sistema promissor no tocante à remoção de microorganismos mais resistentes, tais como esporos e vírus, pois com uma dose de UV relativamente baixa, variando de 30,0 a 40,0 mWs/cm^2 , foram removidas 3 ordens de magnitude de esporos de *C.perfringens*. Observou-se que ambos os processos estudados não alteraram o COD nas águas naturais irradiadas e não apresentaram influência sobre o pH.

Palavras chaves: desinfecção, radiação ultravioleta, fotocatalise heterogênea.

Capítulo 1

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um assunto de interesse público em todas as partes do mundo, visto que se tornou um tema totalmente globalizado e não mais um problema pontual de alguns países mais desenvolvidos. Nações em desenvolvimento começam a sofrer graves impactos da poluição, que têm se agravado nesta últimas décadas, particularmente a poluição dos recursos hídricos.

O rápido crescimento econômico associado às atividades de exploração dos recursos naturais e o desenvolvimento industrial, geralmente concentrado em determinados pólos urbanos, tem contribuído significativamente para o agravamento desse problema, provocando o "inchaço" das grandes cidades por meio do êxodo rural e da própria concentração humana local.

Segundo Ferreira (1998), a questão ambiental, que se intensificou a partir da Conferência de Estocolmo, em 1972, em pouco mais de duas décadas adquiriu contornos mais racionais e ponderados, deixando de ser território exclusivo de militantes ecológicos ou ideólogos preservacionistas. Um vasto cabedal científico, compartilhado tanto por ambientalistas como por investidores, possibilitou o estabelecimento de parâmetros mais claros para a discussão de problemas do meio ambiente.

O desenvolvimento sustentável, avalizado pela Eco 92, a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente, é hoje universalmente aceito como meta permanente da sociedade industrial.

A Lei Ambiental 9.605/98, que trata de crimes ambientais, é um exemplo muito claro de que empresas e órgãos públicos inevitavelmente terão que se adequar às

normas e padrões de controle ambiental, visto que o desenvolvimento sustentável deve ser alcançado a qualquer custo. Vale ressaltar também que devido ao caráter criminal da nova legislação e da exigência dos mercados internacionais, as indústrias precisam estar livres de pendências judiciais para poderem manter-se competitivas. Ferramentas de gestão ambiental, como o uso de tecnologias limpas, que visem minimizar a geração de subprodutos, obtendo o máximo de eficiência, tendem a se estabelecer. Isto gera então, uma necessidade cada vez mais crescente do desenvolvimento de pesquisas que visem alcançar tais objetivos.

A água contaminada e a falta de saneamento são responsáveis por cerca de 30% dos óbitos na América Latina, índice seis vezes maior do que o das nações mais desenvolvidas. No Brasil, mais de 60% das internações hospitalares decorrem da falta de instalações adequadas de saneamento nas comunidades. (Garrido, 2000).

O abastecimento de água compreende múltiplos aspectos, que se estendem desde a conservação de mananciais até o uso da água pelos consumidores finais. Como o estoque hídrico é limitado, a água vem se tornando um bem progressivamente escasso, dado o crescimento da demanda e a gradual limitação de mananciais utilizáveis em decorrência de processos poluidores.

Todos os mananciais, inclusive os protegidos por lei, estão submetidos em maior ou menor grau aos efeitos causados pela poluição ambiental, devido à ocupação desordenada e uso inadequado do solo, não obstante o planejamento metropolitano e a legislação.

As principais fontes de poluição microbiológica são os esgotos urbanos e as drenagens rurais que podem, por meio da chuva, conduzir fezes de animais.

No Brasil, a questão da saúde permanece um problema fundamental, especialmente para os segmentos de renda mais baixa, não somente nas áreas rurais, mas também nos centros urbanos. Os indicadores de saúde pública revelam a precariedade dos serviços de saneamento básico e a persistência de endemias. Como

consequência do consumo de água não tratada, 180 mil pessoas morrem anualmente no país. As doenças transmissíveis por via hídrica predominam na Região Norte e as parasitárias no Nordeste, enquanto a maior parte das fatalidades por fatores externos ocorrem no Sudeste (Ministério do Meio Ambiente, 1999).

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), por meio dos dados mostrados na TAB. 1.1, ilustra parcialmente as condições de saneamento no Brasil. Em função da escassez do recurso e da urgência da demanda por águas tratadas, tecnologias de otimização e técnicas de reuso deverão se tornar prioritárias a curto prazo. Estas soluções devem ser adequadas à realidade nacional de forma a garantir sua aplicabilidade. Isso evidencia a necessidade de novas investigações na área de pesquisas voltadas a soluções de abastecimento público, que busquem tecnologias racionais, adequadas e de baixo custo para otimizar o atendimento da população, num quadro de recursos limitado como o brasileiro.

TABELA 1. 1: Domicílios por condição de saneamento (%) - 1999

Brasil e grandes Regiões	Água canalizada e rede geral de distribuição	Esgoto e Fossa séptica
Brasil (1)	76,1	52,8
Norte (2)	61,1	14,8
Nordeste	58,7	22,6
Sudeste	87,5	79,6
Sul	79,5	44,6
Centro-Oeste	70,4	34,7

Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2000.

1. Exclusive a população de Rondônia, Acre, Amazonas, Roraima, Pará e Amapá.
2. Exclusive a população rural

Entre as principais doenças que se propagam pela contaminação da água e inadequada disposição dos esgotos estão a diarreia, o cólera, a febre tifóide e paratifóide, a hepatite infecciosa, a salmonelose, a desintéria bacilar, as gastroenterites,

as parasitoses e a teníase. Em nações industrializadas, os microorganismos que causam doenças transmitidas via água potável são quase que exclusivamente bactérias e vírus (Carlson, 1991).

Devido a tais fatos, a desinfecção tornou-se indispensável no processo de tratamento de água, tanto de abastecimento, como residuárias (esgoto sanitário ou industrial), sendo efetuada principalmente em efluentes secundários.

Basicamente existem três métodos de desinfecção (Daniel, 1993):

- Processos naturais: lagoas de estabilização;
- Agentes químicos: cloro, hipoclorito de sódio ou de cálcio, dióxido de cloro, cloraminas, ozônio, etc., e
- Agentes físicos: calor e radiação ultravioleta.

O cloro ainda é o desinfetante mais utilizado no Brasil e no mundo, pelo fato de ser eficiente, barato e assegurar a boa qualidade da água até o momento do consumo, devido à permanência de um residual desinfetante na água (Pires, 1997). Porém, quando este reage com matérias orgânicas presentes naturalmente nas águas, tais como substâncias húmicas, pode vir a ocorrer a formação de trialometanos, THM, que são compostos organoclorados que apresentam potencial cancerígeno. Os principais trialometanos que ocorrem são: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio.

Especificamente o uso do cloro livre como desinfetante terá de ser limitado à água proveniente de lençol freático de alta qualidade ou à água tratada cujo teor de carbono orgânico total é bastante reduzido, a fim de atender a legislação sobre tais subprodutos de desinfecção. A Portaria 1469/2000 estabelece como VMP, 0,1 mg/L de THM.

Pesquisas de métodos alternativos à cloração começaram a ser desenvolvidas, tanto com o intuito de substituir os antigos métodos químicos, como de minimizar a formação de precursores de THM e outros subprodutos, que apresentam um potencial cancerígeno.

Daniel et alii (2000) sugerem que a oxidação dos precursores no processo de desinfecção antes do contato com o cloro livre minimizaria a formação dos THM e tornaria o processo mais eficiente na inativação de outros microorganismos. Como muitas estações de tratamento operam com sobrecarga e não conseguem produzir, ao longo de todo o ano, água filtrada dentro do padrão de potabilidade vigente, a perspectiva da associação de radiação ultravioleta aos compostos usuais de cloro asseguraria maior confiabilidade sanitária à água distribuída.

Segundo Bastos et alii (2001), a nova Portaria 1469/2000 estabelece o padrão de potabilidade e os procedimentos relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano, revisando, atualizando e ampliando o escopo da Portaria 36 GM/90. Entre os princípios que nortearam a revisão da Portaria 36, além das principais alterações e inovações introduzidas na Portaria 1469, destacam-se: o enfoque epidemiológico e de gerenciamento de riscos à saúde que permeiam a nova legislação, o alcance e público alvo da mesma, a amplitude de atribuições dos responsáveis pelo controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, a atualização do padrão de potabilidade e adequação dos planos de amostragem.

Devido então aos requisitos cada vez mais rígidos na determinação da qualidade das águas e dos efluentes e aos esforços voltados para o reuso, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas e dentre elas estão os POA (Processos Oxidativos Avançados). Tais tecnologias estão em franco desenvolvimento na aplicação em águas residuárias e tratadas e enfocam a busca e o aprimoramento de processos de desinfecção efetivos, minimizando a produção de subprodutos possivelmente tóxicos, com custo e operação acessíveis e seguros.

A fotólise direta com radiação UV também é utilizada como alternativa de desinfecção frente ao cloro. Nesta, ocorre a interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando uma ruptura de suas ligações químicas e levando-as à fragmentação. A destruição dos microorganismos pode ser alcançada total ou parcialmente, dependendo da dose média de radiação que efetivamente os atinge.

Atualmente, muitas das instalações de desinfecção UV ao redor do mundo estão equipadas por meio de canais abertos, com lâmpadas de baixa e média pressão. O sucesso desta tecnologia é largamente atribuído ao custo acessível, bem como a ausência de derivados de desinfecção tóxicos (Lazarova et alii 1999 apud Linden et alii, 1998).

Dentre os vários POA, têm-se a fotocatalise heterogênea, que neste estudo é caracterizada por um sistema composto pelo fotocatalisador dióxido de titânio, sensibilizado por radiação UV (TiO_2/UV). Em geral, trata-se de um processo baseado na irradiação de um catalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como o TiO_2 , ZnO ou CdS , em que são gerados radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com alto poder oxidante e em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.

Este estudo visou a determinação da capacidade bactericida real do sistema $\text{TiO}_2\text{-UV}$ (fotocatalise heterogênea), utilizando para tal os microorganismos indicadores *E.coli*, coliformes totais e *Clostridium perfringens*, em comparação com o sistema de desinfecção feito apenas com radiação ultravioleta (fotólise). Foi avaliado também como ambos os sistemas de desinfecção alternativos podem complementar o processo de cloração.

Capítulo 2

CAPÍTULO 2- OBJETIVO

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a aplicabilidade do processo fotocatalítico UV/TiO₂ na desinfecção de águas contaminadas com *Escherichia coli*, coliformes totais e *Clostridium perfringens*, onde a inativação dos microorganismos ocorreu mediante passagem única da água contaminada por meio de um reator fotocatalítico, com o catalisador na forma suportada.

Para se atingir este objetivo, o trabalho explorou as seguintes atividades:

- Avaliação da eficiência do processo de desinfecção por UV, conforme o reator comercialmente concebido;
- Avaliação da eficiência do processo de desinfecção por UV, modificado com a presença do fotocatalisador TiO₂ (fotocatálise heterogênea).

Capítulo 3

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tema de estudo deste projeto foi proposto no âmbito do Programa Nacional de Saneamento Básico - PROSAB - Edital 2, Tema 1, que visa a realização de pesquisas em Métodos Alternativos para Desinfecção de Água, no qual a Faculdade de Engenharia Civil, por meio do Depto. de Saneamento e Ambiente, participou.

O PROSAB é um programa de pesquisa em saneamento básico que desenvolve projetos nas áreas de Águas de Abastecimento, Águas Residuárias e Resíduos Sólidos, através de redes de pesquisa cooperativa entre diversas universidades, sendo financiado pelos seguintes órgãos: FINEP, CNPq, CAPES, MCT (Ministério da Ciência e Tecnologia), Caixa Econômica Federal, Fapesp e BID.

As pesquisas contemplam o uso de alternativas adequadas às pequenas comunidades ou locais isolados, sem contudo impossibilitar a aplicabilidade dos resultados em unidades maiores ou locais que disponham de técnicas mais avançadas de tratamento de água.

3.1 - A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

Os raios ultravioleta, componentes invisíveis da luz solar, fazem parte da radiação atmosférica natural e assim como os raios X, microondas e raios infravermelhos, eles são uma forma de radiação eletromagnética.

Quando a radiação UV penetra na parede celular de microorganismos, como vírus e bactérias, ocorre uma reação fotoquímica que altera os componentes moleculares essenciais ao funcionamento da célula, pois a energia absorvida interfere

nos ácidos nucleicos e outros componentes vitais, resultando em lesão ou morte da mesma, de acordo com a duração e a intensidade da radiação UV. Esta propriedade vem sendo utilizada como um processo alternativo de desinfecção microbiológica.

A radiação ultravioleta como alternativa de desinfecção é conhecida desde o início do século passado, mas foi abandonada devido a problemas como confiabilidade de equipamento e tecnologia. Atualmente esse sistema começou a ganhar popularidade, principalmente nos países europeus onde a sua pesquisa e desenvolvimento têm recebido grande atenção.

Segundo a EPA (1999), para ocorrer uma inativação microbiológica efetiva, a radiação UV deverá ser absorvida pelos microorganismos. Então, qualquer fator que impeça a radiação UV de atingi-los, contribuirá para a diminuição da eficiência de desinfecção. De acordo com Sccheible e Bassell (1981) e Yip e Konasewich (1972) apud EPA (1999), o pH não afeta o processo de desinfecção com UV. Entretanto, outros fatores podem interferir na eficiência do mesmo, tais como:

- Filmes químicos e biológicos que se desenvolvem sobre a superfície das lâmpadas UV;
- Compostos orgânicos dissolvidos e inorgânicos;
- Agregados de microorganismos;
- Turbidez;
- Cor;
- Curto-circuitos no escoamento da água através do reator;

Segundo os mesmos pesquisadores, uma variedade de substâncias químicas podem diminuir a transmissão de UV na água, incluindo ácidos húmicos, compostos

fenólicos, ligninas sulfonadas, bem como cromo, cobalto, cobre e níquel. Além disso, tem sido relatado que substâncias coloridas, tais como chá e restos de extrato reduzem a intensidade da transmissão UV e que ferro, sulfitos, nitratos e fenóis podem absorver UV. Então, a necessidade da penetração da luz no meio reacional é um fator intimamente relacionado com a qualidade da água a ser tratada.

Outro ponto a ser observado é que após o processo de desinfecção não existe a presença do residual de cloro, fator importante para águas de abastecimento. Neste caso, a alternativa é utilizar um pequeno percentual de cloro após concluído o processo, caso seja necessário transportar esta água pela rede de distribuição municipal.

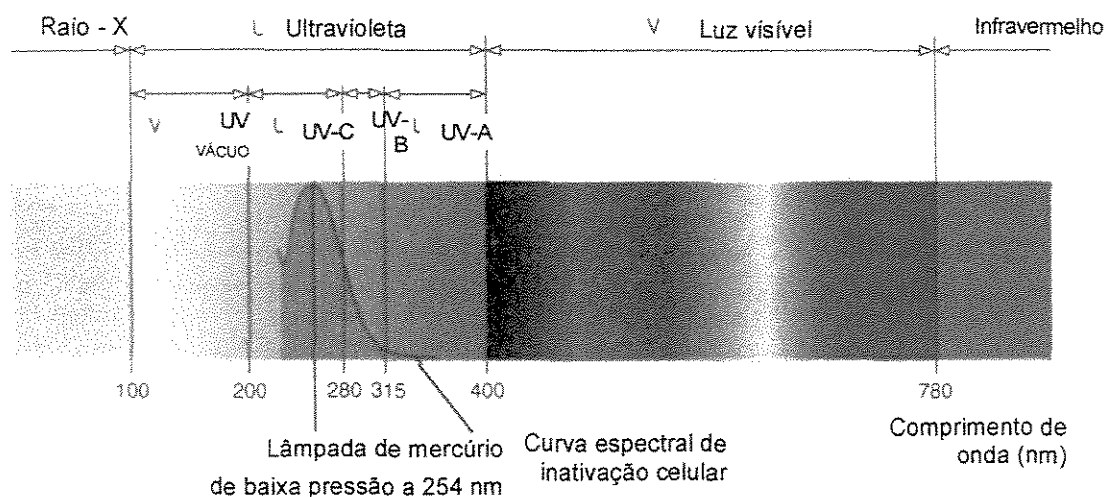
Para pequenas comunidades é uma técnica que devido ao baixo custo e operação prática dos reatores comerciais que já foram desenvolvidos para baixas vazões, pode servir como uma alternativa viável, frente à dependência total dessa comunidade da estação central de tratamento, que muitas vezes não tem condição de operar eficazmente tanto ao nível de abastecimento quanto de uma desinfecção segura.

3.1.1 - O Espectro da Radiação UV

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 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 dividida em 4 faixas:

- **UV vácuo**, 40 a 200 nm;
- **UV C**, 200 a 280 nm;
- **UV B**, 280 a 315 nm;
- **UV A**, 315 a 400 nm.

A FIG.3.1 ilustra o Espectro Eletromagnético, onde o pico da curva do espectro de inativação celular está representada em 254 nm.



Fonte: Water 21, 2001

FIGURA 3.1: O Espectro Eletromagnético

Segundo Bolton (1999), o comprimento de onda de maior efeito bactericida é o de 254 nm, estando portanto inserido na faixa do UV C. A EPA (1999) cita também que a faixa de UV ótimo, conhecida como **faixa germicida**, está compreendida entre 240 a 280 nm e que comprimentos de onda, tais como 200 nm, tem exibido picos de absorbância em soluções aquosas de DNA.

De acordo com Gates (1930) apud CRAIK et alii (2001), o espectro de absorção UV do DNA apresenta um pico máximo à 260 nm, que corresponde ao comprimento de onda máximo no qual os efeitos germicidas tem sido observados.

3.1.2 - O mecanismo de desinfecção UV

Segundo Bolton (1999), o mecanismo de desinfecção por UV ocorre em função da absorção da radiação pelas proteínas RNA e DNA dos microorganismos, que possuem em suas paredes celulares moléculas com grupos funcionais tais como carbonila, carboxila, insaturações e grupos aromáticos, que são capazes de absorver a radiação UV e conseqüentemente se decomporem.

A absorção de doses altas de UV pelas proteínas presentes nas membranas celulares, leva ao rompimento dessas membranas, e conseqüentemente, à morte da célula. Porém, a absorção de doses mais baixas de UV pelo DNA pode apenas romper a habilidade do microorganismo de se reproduzir, impedindo-o de infectar o meio. A FIG.3.2 ilustra a incidência da radiação UV sobre a fita de DNA.

O DNA é um polímero de ácido nucleico, constituído por uma seqüência de quatro bases (adenina, citosina, guanina e timina), que constituem o código genético. Estas bases formam as chamadas bases emparelhadas (p.e., 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.

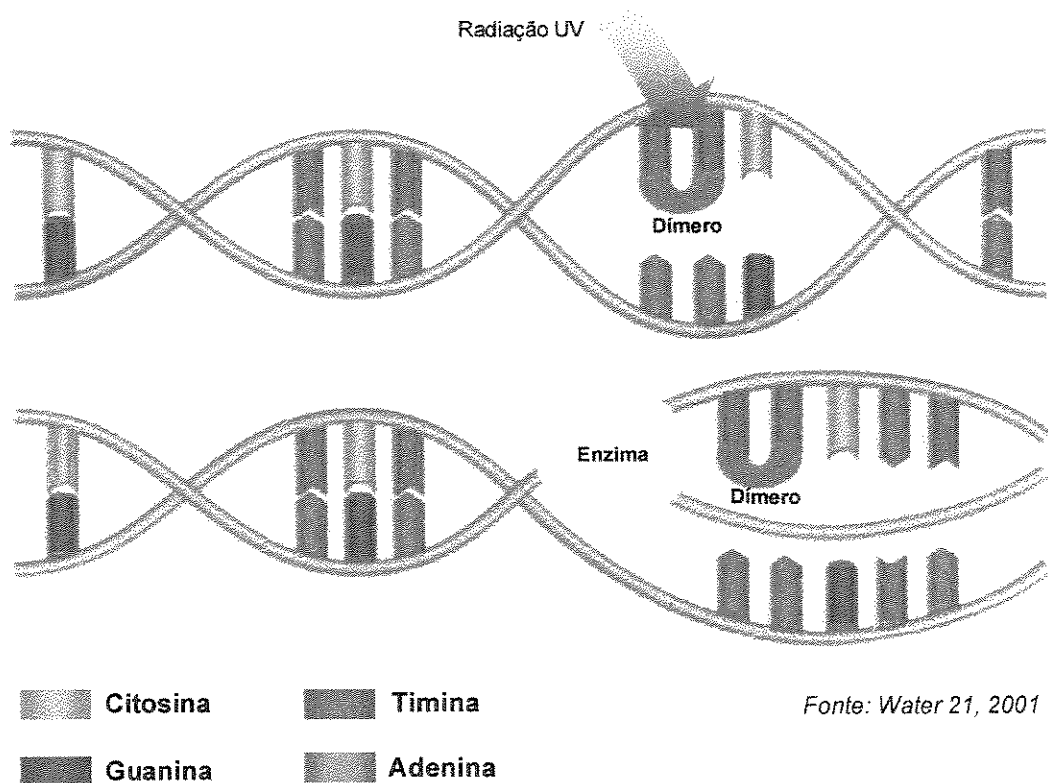
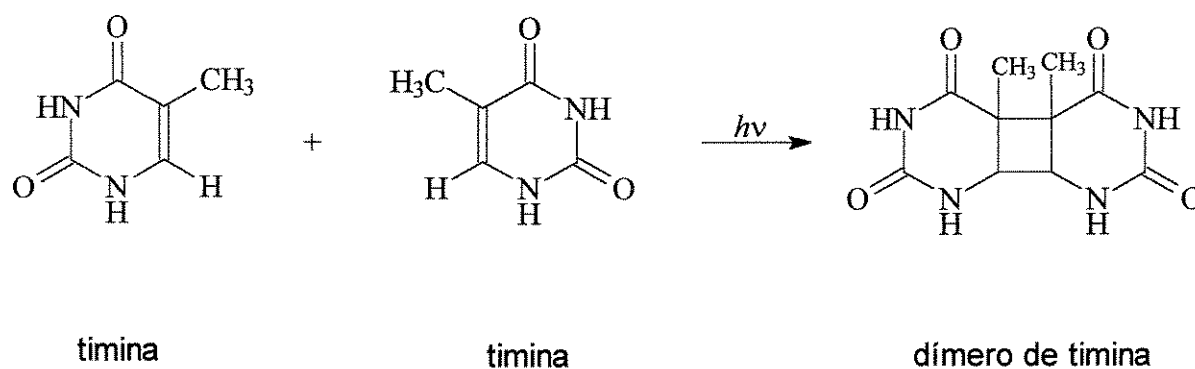


FIGURA 3.2: Incidência da radiação UV e suas implicações na informação genética do DNA

A informação genética codificada é transmitida enzimaticamente pela replicação do DNA. Este processo acontece em dois passos. No primeiro deles, conhecido como **transcrição**, o RNA é formado. Este molde de RNA é o ponto de início da síntese protéica. O segundo passo é conhecido como **tradução**. A estrutura tridimensional e as funções da proteína sintetizada dependem da leitura da fita de DNA. Um erro na seqüência básica das bases nucleotídicas, por exemplo, devido à exposição da radiação UV, resulta num erro da seqüência de aminoácidos, ocorrendo então a formação de uma proteína defeituosa. Conseqüentemente, o rompimento do metabolismo leva à morte da célula.

A radiação UV pode somente romper a capacidade de replicação do microorganismo. Quando ocorre a divisão da célula, o DNA polimerase lê a fita de DNA passo a passo. Se a estrutura tridimensional estiver rompida, por exemplo, devido a formação do dímero de timina, a replicação pára. A divisão da célula, necessária para a multiplicação, é suprimida e o organismo perde a capacidade de se reproduzir. Isto pode acontecer porque se uma de duas bases timinas adjacentes absorver um fóton de UV, ocorrerá a formação de um dímero de timina, o qual leva ao rompimento da estrutura do DNA, bloqueando a elongação das fitas filhas durante a replicação. A formação do dímero de timina está ilustrada na FIG. 3.3:



Fonte: Bolton, 1999

FIGURA 3.3: Dimerização fotoquímica de duas bases timina

3.1.3 - A dose da Radiação UV

Vários microorganismos patogênicos, particularmente vírus e cistos, são muito mais resistentes ao cloro do que *E. coli* (National Research Council, 1980). Yip e Konosewich (1972) sugeriram que a dose de UV necessária para matar patogênicos é comparável à dose necessária para matar a bactéria indicadora. Deste modo, para exterminação de patogênicos, as doses de UV necessárias, tendo como parâmetro o grupo coliforme, podem ser relativamente mais efetivas do que a cloração (Shaban et alii, 1997).

Segundo Tosa e Hirata (1999), na utilização de radiação UV pode haver a ocorrência indesejada da fotoreativação, que é o reparo do dano fotoquímico ao DNA nos organismos sob irradiação de luz visível. Este mecanismo permite que microorganismos inativos se recuperem, quando expostos à radiação UV-A, se uma dose subletal de luz UV for administrada. Entretanto, não se pode afirmar que tal mecanismo ocorra em qualquer microorganismo, visto que os mesmos comprovaram em seus experimentos utilizando cepas diferentes de *E.coli*, que somente algumas apresentaram tal mecanismo de reparo. Os mesmos verificaram que as diversas cepas de *E.coli* testadas apresentaram resistência diferente à radiação UV. Portanto, a dose correta de luz UV é um importante parâmetro experimental.

O termo dose de UV é freqüentemente utilizado na literatura de desinfecção e representa a exposição ao UV de um dado organismo, na faixa germicida. Este parâmetro é similar à concentração em mg/L, quando o desinfetante é uma substância química.

A dose de radiação ultravioleta é o produto da intensidade de radiação bactericida (W/cm^2) pelo tempo de exposição:

$$D = I \times t \quad (1)$$

Onde

D: dose de radiação ultravioleta ($W.s/cm^2$);

I: intensidade de radiação bactericida (W/cm^2)

t : tempo de exposição (s)

A unidade para expressar a dose de radiação UV mais adequada é mJ/cm^2 ou ainda J/m^2 , entretanto a mais utilizada pelos pesquisadores é mWs/cm^2 (Bolton, 1999).

A fração de sobrevivência é dada pela eq. 2:

$$N/N_0 = f(\text{dose}) \quad (2)$$

Onde N_0 e N são, respectivamente, densidade de microorganismos antes e depois da irradiação ultravioleta, e f (dose) representa a função da dose. As duas equações sugerem que a intensidade e o tempo de exposição possam ser variados reciprocamente para obtenção de uma mesma fração de sobrevivência (Qualls e Johnson, 1985).

Num sistema de fluxo contínuo, como no caso do presente projeto, uma partícula pode ser submetida à vários níveis de intensidade durante o período de exposição.

A dose recebida por uma partícula durante um pequeno intervalo de tempo $I \cdot dt$ para o período é:

$$Dose_w = \int_0^t I \cdot dt \quad (3)$$

Os limites da integral são, t como limite máximo e 0 como limite mínimo e o índice w refere-se à fração de distribuição de intensidade médias sobre o tempo de

exposição. A intensidade média que a partícula é submetida em relação ao período de exposição é definido como:

$$I_w = \frac{1}{t} \int_0^t I \cdot dt \quad (4)$$

Então, pelas equações (1), (3) e (4), a dose recebida por uma partícula é:

$$Dose_w = (I_w) \cdot (t) \quad (5)$$

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 permanece dentro do reator, ou seja, a equação (5) é uma simples consequência de efeitos recíprocos bem estabelecidos da intensidade e tempo de exposição (Jagger, 1967 apud Qualls e Johnson, 1985). É importante lembrar que as equações desenvolvidas (equações 2 a 5) partem de um sistema de fluxo contínuo. No caso de um sistema tipo batelada a dose, como o produto da intensidade pelo tempo de exposição, é facilmente entendida.

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

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (6)$$

Onde:

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

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

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

α : coeficiente de absorção ou absorbância (cm^{-1}).

Considerando que na superfície da lâmina d'água ($x=0$), a intensidade de radiação é máxima ($I=I_0$), desprezando a absorção pelo ar entre a fonte de radiação e a superfície da lâmina d'água e que a intensidade é mínima na profundidade x , pode-se calcular a intensidade média (I_m) integrando a equação (6), resultando em:

$$I_m = \frac{\int_0^x I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \cdot dx}{x} \quad (7)$$

onde I_m : intensidade média (W/cm^2).

Desta forma, a intensidade média resultante é:

$$I_m = \frac{I_0}{\alpha \cdot x} (1 - e^{-\alpha \cdot x}) \quad (8)$$

O coeficiente de absorção α é dependente da qualidade da água ou do efluente, da turbidez e da cor.

Portanto, para utilização de processos de desinfecção com UV deve-se considerar:

- a dose de radiação necessária para inibir a fotorreativação (dose um pouco superior àquela necessária à desinfecção somente), principalmente se houver descarte da água desinfetada em lagos e rios, expostos à radiação solar, que apresenta emissão de raios UV-A;

- os diferentes graus de resistência dos microorganismos à radiação UV;
- ausência de um residual desinfetante na água;
- concentração de sólidos suspensos (intimamente relacionada à qualidade da água).

3.1.4 - Lâmpadas Bactericidas

Para desinfecção de águas são aplicadas fontes artificiais de radiação ultravioleta, baseadas no uso de descarga elétrica nos átomos de mercúrio que se encontram na forma de vapor e emitem radiação UV em 254 nm.

Segundo König (2001), lâmpadas mais modernas contêm um amálgama sólido ao invés de mercúrio líquido puro, então aplicando-se uma corrente elétrica, o mercúrio do amálgama é liberado. A vaporização é reversível, então depois que a lâmpada é desligada, o vapor de mercúrio retorna ao seu estado original.

Sobotka (1993) divide as lâmpadas de radiação ultravioleta em dois tipos: alta e baixa pressão. Entre as lâmpadas de alta pressão, destacam-se a lâmpada com argônio/mercúrio e eletrodos epoxidados (fios de volfrâmio envolvidos com estrôncio e carbonato de bário), com comprimento de onda máximo na faixa de 365 a 366,3 nm.

Wolfe (1990) classifica as lâmpadas em baixa e média pressão. As lâmpadas de baixa pressão produzem uma faixa estreita de luz ultravioleta, enquanto as lâmpadas de média pressão produzem uma faixa longa. Segundo König (2001), isto ocorre pois o volume de gás gerado na lâmpada de baixa pressão é pequeno em relação àquele da de média pressão e por isso o mercúrio ionizado na mistura do gás emite somente um pico em 254 nm, enquanto a lâmpada de média pressão emite uma banda larga de 200 a 600 nm. Outra diferença que existe também é na composição do amálgama.

Estudos de desinfecção empregando-se lâmpadas de baixa e média pressão têm sido realizados com o intuito de comparar a viabilidade germicida das mesmas.

Segundo Craik et alii (2001), a escolha da lâmpada a ser usada para uma dada aplicação deveria ser baseada em considerações econômicas. As lâmpadas de baixa pressão têm cerca de 20 vezes a eficiência germicida comparada às de média pressão, então a princípio, seria a melhor escolha para sistemas menores. Entretanto, devido à maior intensidade de radiação da lâmpada de média pressão menos lâmpadas seriam necessárias para sistemas maiores, o que resultaria em menores custos de manutenção das lâmpadas. Wolfe (1990) relata que, embora os sistemas compostos por lâmpadas de média pressão sejam mais compactos e necessitem de menos lâmpadas, consomem uma quantidade muito grande de energia e apresentam um tempo de vida útil reduzido. Por isso, o uso de lâmpadas de baixa pressão é mais viável economicamente.

Os estudos realizados por Craik et alii (2001) relataram que as lâmpadas de média e baixa pressão foram igualmente eficazes na inativação de oocistos de *C.parvum*, quando comparadas em termos de dose germicida.

As lâmpadas bactericidas de baixa pressão são construídas com tubos de descarga feitos em quartzo. A potência das lâmpadas está entre 15 e 65 W. Nestas lâmpadas, aproximadamente 70% de toda a potência emitida são de raios ultravioleta. Mais de 95% do total de emissão de ultravioleta está no comprimento de onda de 254 nm. A TAB. 3.1 ilustra a distribuição de irradiação emitida por uma lâmpada bactericida. A energia num comprimento de onda específico é expressa como a porcentagem da emissão total dentro de uma faixa (ou região) de ultravioleta.

TABELA 3.1: Distribuição da irradiação emitida por uma lâmpada bactericida

Comprimento de onda (nm)	Porcentagem relativa de emissão dentro da região	
	248-365 nm	248-313 nm
248	0,1	0,1
254	95,2	97,4
265	0,1	0,1
280/289	0,1	0,1
297	0,3	0,3
302	0,2	0,2
313	1,8	1,9
334	0,1	-
365	2,0	-

Fonte: Harm, 1980

3.2 - A CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS

O Brasil detém 8% de toda a água doce superficial do planeta. Porém, a maior parte dela, cerca de 80%, está localizada na região Amazônica. Os 20% restantes se distribuem desigualmente pelo país, atendendo 95% da população (Radiobrás, 1999). Em termos mundiais o uso da água pode ser avaliado segundo a TAB.3.2.

A proteção da água exige o disciplinamento da atividade humana e de seus impactos sobre o ecossistema terrestre. A concentração de usuários das águas em regiões específicas que apresentam determinados corpos hídricos, pode levar a conflitos de interesses entre as cidades, indústrias, agricultores, usinas hidrelétricas e pescadores, que com o fenômeno da globalização têm como regra a busca da

competitividade a qualquer custo. Este processo vem caracterizando a conjuntura internacional desde o final do século passado.

TABELA 3.2 - O uso da água no mundo

Usos	Participação
Agrícola	69%
Industrial	23%
Doméstico	8%

Fonte: Cia. de Processamento de Dados do Rio Grande do Sul, 1999

O grau de contaminação das águas é usualmente aferido com base na densidade de organismos indicadores, no pressuposto de que há uma relação semi-quantitativa entre estes e a presença de patogênicos. A pesquisa de microorganismos patogênicos na água requer procedimentos complexos e longo tempo para obtenção de resultados, o que inviabiliza sua aplicação na rotina, além de que, normalmente, encontram-se em número reduzido e sua chegada à água é intermitente. Portanto, para avaliação de sua qualidade do ponto de vista bacteriológico é imprescindível a utilização de microorganismos indicadores de contaminação fecal.

Os guias da Organização Mundial de Saúde (OMS), para a Qualidade da Água de Consumo, editados desde 1993, trazem as informações e critérios básicos que devem orientar as autoridades sanitárias dos diversos países na elaboração de seus padrões de potabilidade.

No Brasil, a legislação em vigor que estabelece o padrão de potabilidade e os procedimentos relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano é a **Portaria nº 1469**, do Ministério da Saúde, publicada em **29 de dezembro de 2000**, que foi fruto da revisão, atualização e ampliação do escopo da Portaria 36 GM/90 de 19 de janeiro de 1990.

Segundo Bastos et alii (2001), a Portaria nº 1469 adota o termo coliformes termotolerantes em substituição a coliformes fecais devido a maior especificidade fecal do primeiro e estabelece:

- a ausência de ***Escherichia coli*** ou **coliformes termotolerantes**, sendo a *E.coli* o indicador de primeira escolha, em 100 mL de água, como indicadores da qualidade bacteriológica da água para consumo humano;
- a ausência de **coliformes totais** na saída do tratamento, como indicativa da eficiência do tratamento e ausência de *E.coli* ou **coliformes termotolerantes**;
- ausência de **coliformes totais** em 95 % das amostras no sistema de distribuição.

Também vale ressaltar que o crescimento excessivo de algas em fontes de água potável tais como lagos e reservatórios é responsável pela colmatação de filtros, gosto e odor indesejáveis, formação de derivados de desinfecção e geração de toxinas, causando assim um impacto bastante significativo nos sistemas de tratamento de águas. Deste modo, o controle do florescimento de algas vem recebendo atenção considerável nos últimos tempos. A Portaria 1469/2000, incluiu um VMP (valor máximo permitido) de 1,0 µg/L para as cianotoxinas, mais especificamente microcistinas, em função do reconhecido problema de saúde pública decorrente da presença em excesso de cianobactérias em mananciais eutrofizados. O não estabelecimento de um VMP para outras cianotoxinas foi devido à escassez de informações e não disponibilidade de técnicas analíticas padronizadas.

A referida portaria define cianobactérias como microorganismos procarióticos autotróficos, também denominados cianofíceas (algas azuis), capazes de ocorrer em qualquer manancial superficial especialmente naqueles com elevadas concentrações de nutrientes, nitrogênio e fósforo, podendo produzir toxinas, designadas de cianotoxinas, que podem causar efeitos adversos à saúde.

Segundo Alam et alii (2001), embora muitos tipos de programa de manejo estejam sendo praticados, tais como biomanipulação e uso de macrófitas, muitas estações de tratamento aplicam rotineiramente o sulfato de cobre para o controle do florescimento das algas. Porém, atualmente existe uma crescente preocupação contra o seu uso, principalmente devido a sua não especificidade às algas, causando a morte de outras espécies vivas. Outras desvantagens associadas a seu uso incluem a redução do oxigênio presente na água, devido à morte e decomposição súbita do "bloom" de algas, a acelerada emissão de odor causada por compostos e/ou toxinas e a acumulação de cobre em sedimentos.

A Resolução ANVS (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), n.º 54, de 15 de junho de 2000, que dispõe sobre as normas de qualidade de água mineral, estabelece a ausência de *Clostridium perfringens*, *Escherichia coli*, coliformes totais, *Enterococos* e *Pseudomonas aeruginosa*, em 100 mL de água.

Doenças de transmissão hídrica são aquelas em que a água atua como veículo do agente infeccioso. Os microorganismos patogênicos atingem a água através das excretas de pessoas ou animais infectados, causando problemas principalmente no aparelho intestinal do homem. Essas doenças podem ser desencadeadas por bactérias, vírus, protozoários ou menos frequentemente por fungos. Infecções do trato gastrointestinal são as doenças mais frequentes quando vistas em larga escala mundial. Em países subdesenvolvidos, tais infecções são a maior causa de morte de crianças abaixo de 5 anos de idade.

Nos Estados Unidos, entre 1986 e 1988, 24 estados, além de Porto Rico, relataram 50 surtos de doenças devido ao consumo de água destinada ao consumo humano, afetando perto de 26 mil pessoas. Nos anos de 1989 e 1990, 16 estados relataram 26 surtos por água contaminada microbiologicamente resultando em 4.288 pessoas doentes. Segundo os mesmos autores, durante o segundo período de 1991 até o final de 1992, 17 estados e territórios relataram 34 surtos afetando aproximadamente 17 mil pessoas. Mais recentemente, o *Cryptosporidium* tem sido

apontado como o organismo causador do maior surto já documentado, atingindo perto de 400 mil indivíduos (Abbaszadegan et alii, 1997).

Segundo a ONU, Organização das Nações Unidas, um quinto da humanidade não tem acesso à água potável e o estoque de água doce do planeta estará quase totalmente comprometido dentro de 25 anos (Nogueira, 1999). Segundo a mesma organização, atualmente há cerca de 3 bilhões de pessoas vivendo nas cidades e a estimativa é que, dentro de 25 anos sejam 5 bilhões. Além disso, entre 1970 e 1995, a quantidade de água disponível para cada habitante do mundo caiu cerca de 37% (Oliveira, 1999). Neste cenário, os conceitos de reuso e conservação de água constituem-se em instrumentos estratégicos para a gestão de recursos hídricos. Em locais onde este recurso é escasso, torna-se cada vez mais necessário o tratamento avançado dessas águas.

O reuso de água, por definição, é a utilização dessa substância por uma segunda ou mais vezes. Isto ocorre espontaneamente na própria natureza através do ciclo hidrológico ou pode ocorrer de forma planejada, através da ação humana. O reuso planejado de água pode ser feito para fins potáveis e não potáveis, tais como recreacional, recarga do lençol freático, geração de energia, irrigação, reabilitação de corpos d'água e fins industriais. A prática de reuso de água é a alternativa mais plausível para satisfazer as demandas menos restritivas, liberando as águas de melhor qualidade para usos mais nobres, como o abastecimento doméstico.

A poluição microbiológica da água é a adição de substâncias ou de formas de energia que direta ou indiretamente alteram o corpo d'água através da proliferação ou inibição de um determinado tipo de microorganismo ou grupo de microorganismos, causando um desequilíbrio no ecossistema em questão, de maneira tal que prejudique o legítimo uso deste corpo d'água.

A preocupação com a ocorrência de protozoários parasitos tais como *Cryptosporidium* e *Giardia* na água de abastecimento têm exigido cada vez mais rigor na avaliação da eficiência dos processos de tratamento de água para consumo humano

(OMS, 1995). Técnicas para detecção e/ou enumeração de tais microorganismos são complicadas, caras, exigem um maior tempo para execução e ainda apresentam problemas como baixa recuperação e especificidade.

Segundo Chang et alii (1985) apud Craik et alii (2000) vírus, esporos e cistos requerem respectivamente de 3 a 4, 9 e 15 vezes mais dose de UV para alcançar o mesmo grau de inativação da *E.coli*. Então, a busca de parâmetros microbiológicos de maior simplicidade analítica e padrão de resistência similar aos microorganismos mais resistentes tem levado muitos microbiologistas a testarem diversos microorganismos.

De acordo com Rice et alii (1996) e Chauret et alii (1999) apud Cerqueira (2000), bactérias esporogênicas têm se mostrado úteis como indicadores da eficiência de remoção de protozoários, como *Cryptosporidium* e *Giardia*, em estações de tratamento de água e esporos bacterianos podem ser indicadores adequados para o controle da remoção de oocistos de *Cryptosporidium parvum*.

Venczel et alii (1997) realizaram um estudo com a finalidade de comparar a cinética de inativação de oocistos de *Cryptosporidium parvum* e esporos *Clostridium perfringens* quando expostos a dois processos de desinfecção, sendo submetidos a uma dose de oxidante de 5 mg/L, por 24 horas, à pH 7 e 25° C. O primeiro foi constituído de uma mistura oxidante de hipoclorito de sódio produzida eletroquimicamente e o segundo de cloro livre. O primeiro foi consideravelmente mais efetivo, com uma eficiência superior a 3 log^{*} (>99,9%) de inativação, para os dois microorganismos testados, após 4 horas, enquanto que o segundo resultou em 1,4 log de inativação somente para esporos de *C. perfringens*, não obtendo nenhuma inativação para oocistos de *C.Parvum*. Concluíram então, que devido a semelhança da cinética de inativação obtida para ambos os microorganismos, o *C.perfringens* possui um potencial eficaz como indicador de *C. parvum* e sugeriram mais estudos com outros tipos de oxidantes.

* Entende-se por eficiência de 1 log a inativação de 90% dos organismos presentes inicialmente na amostra; do mesmo modo, 2 log corresponde a 99% e assim sucessivamente.

Ferguson et alii (1996) estudaram a correlação de coliformes fecais, estreptococos fecais, esporos de *C. perfringens*, bacteriófago F-RNA, *Aeromonas spp.*, *Giardia* e *Cryptosporidium spp* num estuário em Sidney, Austrália, onde a qualidade da água era afetada por descargas de esgoto e água de chuva. O melhor indicador de poluição fecal observado foi o *C.perfringens*, sendo o único que apresentou correlação significativa com *Giardia* e *Aeromonas*.

Hirata et alii (1991), Payment et alii (1993) e Hirata et alii (1993) relataram em seus trabalhos que *C.perfringens* é provavelmente o melhor indicador de vírus entéricos humanos e de eficiência de tratamento. Também encontraram as melhores correlações deste com vírus, cistos, oocistos e outros microorganismos patogênicos geralmente mais resistentes ao cloro, concluindo que tal fato se deve provavelmente à especificidade e sensibilidade do método de quantificação e também à maior resistência do mesmo, em virtude de seus esporos proverem uma margem adicional de segurança na avaliação da eficiência de tratamento.

Medena et alii (1997) estudaram a influência da temperatura sobre *C.parvum*, *E.coli*, enterococos fecais e *C.perfringens* numa água natural de rio e verificaram que a atividade biológica ou bioquímica afetou a sobrevivência de cistos de *C.parvum* a partir de 15° C; que para *E.coli* e enterococos fecais foi a partir de 5° C; que para água natural de rio a taxa de mortalidade foi de 1,7 a 3 vezes mais rápida à 15° C do que à 5° C; que para 5 e 15° C respectivamente, a taxa de mortalidade é afetada na seguinte ordem: ***E.coli* = enterococos fecais > *Cryptosporidium parvum* > *Clostridium perfringens*** e concluíram que devido ao período maior de sobrevivência de *C. perfringens* frente a *C.parvum*, este pode ser útil como indicador da presença deste protozoário.

Segundo Cerqueira (2000), a utilização de esporogênicos como parâmetros microbiológicos não é recente, sendo que os clostrídios sulfito-redutores têm sido propostos como indicadores da qualidade microbiológica da água desde meados do século passado. Entretanto, talvez por serem anaeróbios, tais microorganismos não foram bem aceitos como parâmetros entre os técnicos do controle da qualidade da água.

3.3 - MICROORGANISMOS INDICADORES DE POLUIÇÃO DA ÁGUA

A padronização dos métodos biológicos é de suma importância para a determinação da eficiência do reator escolhido para estudo, cuja finalidade é a inativação de microorganismos.

Os métodos biológicos compreendem:

- escolha de microorganismos que sejam bioindicadores válidos;
- desenvolvimento e/ou utilização de técnicas que facilitem seu cultivo e manuseio, bem como a determinação de sua concentração numa determinada amostra;
- estabelecimento de critérios de assepsia em todos os ensaios que visem a quantificação de microorganismos, ou nos quais a presença de microorganismos exerça alguma influência.

Segundo Pelczar (1980), o cultivo dos microorganismos em condições laboratoriais é um pré-requisito para o seu estudo adequado. Para que isto possa ser realizado é necessário o conhecimento de suas exigências nutritivas e das condições físicas requeridas. Do mesmo modo, as bactérias exibem amplas variações no que se refere ao ambiente físico que favorece seu crescimento.

Para que uma bactéria seja indicadora de uma poluição fecal, esta 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;

- ter sobrevivência paralela aos patógenos mais resistentes;
- ter análise laboratorial rápida;
- ser fácil de detectar e quantificar;
- não ser patogênica.

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

Os principais grupos são:

- **Coliformes**, que são subdivididos em coliformes termotolerantes (antes chamados fecais) e coliformes totais.
- ***Streptococcus faecalis*** e
- ***Clostridium perfringens***.

Incluem-se também os seguintes grupos:

- ***Bifidobacterium spp***;
- ***Pseudomonas aeruginosa***;
- ***Staphylococcus aureus***;
- **Bacteriófagos**;
- **Leveduras e**
- **Fungos filamentosos.**

3.3.1 - Coliformes totais

Os coliformes são definidos como bacilos Gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, que fermentam lactose com produção de gás e constituem-se por espécies comensais (não patogênicas). As espécies clássicas deste grupo são a *Escherichia coli* e a *Enterobacter aerogenes*. Os coliformes podem indicar a presença de bactérias patogênicas, mas não de vírus.

Os **coliformes totais** são formados pelos **coliformes fecais ou termotolerantes**, que representam 96,4% dos coliformes encontrados em fezes humanas, sendo diferenciados pela capacidade de crescer em temperaturas elevadas, como de $45 \pm 0,5$ °C dentro dos quais destaca-se a *E.coli* e pelos **coliformes não-fecais**, dentro dos quais destacam-se os gêneros *Citrobacter spp* e *Enterobacter spp*.

A ausência dos coliformes totais é indicativa da eficiência do tratamento, uma vez que apresentam uma taxa de decaimento ou inativação, similar ou superior a dos coliformes termotolerantes e da *E.coli*. (Who 1996, apud Bastos 2001).

3.3.2- *Escherichia coli*

A *Escherichia coli* pertence ao grupo dos coliformes. É uma bactéria baciliforme, Gram-negativa, aeróbia, não formadora de esporos, oxidase-negativa, capaz de crescer em sais biliares e outros compostos ativos de superfícies surfactantes, fermentadora de lactose com produção de ácidos e gás entre 35 a 44° C, sendo a temperatura ótima de 37° C. É habitante normal do trato intestinal de humanos e outros animais de sangue quente e representa 90% de todos os coliformes presentes. É reconhecidamente o indicador mais preciso de **contaminação fecal recente**, sendo a sua presença indicativa da provável ocorrência de microorganismos patogênicos de origem exclusivamente fecal.

A bactéria *E.coli* é utilizada como um microorganismo bioindicador da qualidade da água para consumo humano porque satisfaz a maior parte das exigências de um

indicador ideal de poluição. Apresenta porém, alguns inconvenientes como, multiplicação no exterior do corpo hospedeiro, desde que fornecidas as condições apropriadas, e resistência esporádica menor do que determinados patógenos.

3.3.3 - *Clostridium perfringens*

Os clostrídios são bastonetes anaeróbios, produzem endosporos e são geralmente gram-positivos. A maioria das espécies deste gênero decompõe proteínas e fermentam carboidratos, sendo que muitas espécies produzem endotoxinas, são patogênicas e ocorrem como saprófitas no solo e intestino de animais, inclusive do homem. Entretanto, não é capaz de proliferar na água ou no solo devido à alta necessidade nutricional (Boyd et alii 1948, Fuchs et alii, 1957 apud Hirata, 1991).

Com relação à morfologia, a espécie *Clostridium perfringens* apresenta-se como um bastonete curto, grosso, de 1,0 a 1,5 μm de largura por 4-8 μm de comprimento, por vezes filamentosos, com extremidades apenas ligeiramente arredondadas, Gram-positivo e imóvel. Forma cápsula nítida, não esporula nas condições habituais de cultura e seus esporos resistem ao aquecimento até aproximadamente 80°C, destruindo-se à 100°C por 2-5 minutos ou à 80°C por meia hora (Bier, 1982).

A espécie *Clostridium perfringens* normalmente existe no intestino humano e de animais como simbiote e serve como indício de contaminação fecal, podendo provocar diarreia, intoxicação alimentar, gangrena gasosa, etc. Alguns aspectos que o diferenciam de outras espécies de clostrídios estão no fato de não apresentarem mobilidade, possuírem esporos excêntricos (formados por uma parede espessa que funciona como forma de resistência), participarem da redução de nitratos a nitritos e de sulfito a sulfeto, fermentarem glicose, lactose e sacarose.

A importância relevante de sua utilização como microorganismo indicador neste trabalho reside no fato de que este produz endosporos, que permitem sua sobrevivência por um tempo bastante prolongado no ambiente aquático e suporta altas

temperaturas. Isso o torna um indicador potencialmente resistente, sendo por isso comparado aos microorganismos patogênicos que também possuem formas de resistências superiores. Sua presença na água pode então ser considerada como um indício de **poluição fecal remota**.

3.4 - A DESINFECÇÃO DAS ÁGUAS

A desinfecção de água para consumo humano foi introduzida, como uma etapa de tratamento, no início do século XX em países mais desenvolvidos. Isto levou a uma drástica diminuição de doenças causadas por águas contaminadas com microorganismos patogênicos, que causavam doenças como o cólera e a febre tifóide (Haas, 1999 apud Gunten, 2001).

A cloração é o método mais utilizado para desinfecção de águas, mas pode induzir à formação de derivados tóxicos cancerígenos e/ou mutagênicos, que são potencialmente prejudiciais à saúde humana e aos organismos aquáticos. Entretanto, muitos estudos têm mostrado que vários tipos de desinfetantes podem reagir com substâncias orgânicas naturais, tais como ácidos húmico e fúlvico, presentes em águas superficiais, dando origem a numerosos derivados com atividades mutagênica e/ou cancerígena.

Segundo Borges & Guimarães (2000), durante a desinfecção de águas com cloro livre, ocorre a formação do ácido hipocloroso, HOCl. Parte deste ácido se dissocia para formar o ânion hipoclorito (OCl^-) e o íon hidrogênio (H^+). Se o ânion brometo (Br^-) estiver presente durante o processo de desinfecção, ele é oxidado a ácido hipobromoso (HBrO). Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com material orgânico de ocorrência natural (NOM) para formar compostos, dentro dos quais estão os trialometanos (THM).

Os trialometanos que são formados em maior proporção são: clorofórmio (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e o bromofórmio (CHBr_3). A soma da concentração destes compostos é denominada

trialometanos totais. Ainda segundo os mesmos autores, foi no início da década de 1970 nos EUA e Holanda, que descobriu-se que os trialometanos eram produzidos durante a cloração das águas (Rook, 1974; Bellar, 1974 apud AWWA 1992). Symons et alii (1975) e a EPA (1978), fizeram um amplo levantamento da presença destes compostos e constataram uma ocorrência significativa dos mesmos em águas de abastecimento.

De acordo com a EPA (1998), o Instituto Americano de Pesquisas do Câncer publicou uma reportagem em 1976 relacionando o clorofórmio à presença de câncer em animais de laboratório. Desde esta ocasião, estudos epidemiológicos têm sido realizados para levantar os riscos à população associados à contribuição da água clorada para a incidência de câncer de bexiga, colo e reto. Há uma maior evidência sobre o câncer da bexiga que os outros tipos de câncer.

Segundo Monarca et alii (2000), a aplicação de testes de mutagenicidade, que apresentam resultados rápidos, podem ser úteis para monitorar derivados de desinfecção mutagênicos que possam vir a ser formados em águas residuárias. No estudo realizado pelos mesmos pesquisadores foram testados vários desinfetantes alternativos ao cloro e a ocorrência de mutagenicidade e toxicidade foram observadas segundo a TAB. 3.2.

Os mesmos pesquisadores verificaram que a atividade mutagênica foi constatada principalmente após os tratamentos com ClO_2 e O_3 e nenhuma correlação foi encontrada entre os dados de toxicidade e mutagenicidade devido ao fato de que a atividade mutagênica pode vir a ser mascarada no caso de amostras muito tóxicas.

TABELA 3.3: Resultados de mutagenicidade, toxicidade e genotoxicidade das águas residuárias antes e após a desinfecção

Tipo de tratamento	Teste Ames Mutagenicidade	Teste MCN Tradescantia Mutagenicidade	Teste cepa Allium Genotoxicidade	Teste LUMISTox Toxicidade
		Verão		
Água res. tratada	-	+	-	-
ClO ₂ (1,5 mg/L)	+	+	-	+
O ₃ (3,0 mg/L)	+	-	-	+
A. P. (1,0 mg/L) ⁽¹⁾	+	-	-	+
		Inverno		
Água res. bruta	-	+	+	+
Água res. tratada ⁽²⁾	-	-	-	+
ClO ₂ (1,5 mg/L)	+	-	-	+
O ₃ (3,0 mg/L)	+	-	-	-
A. P. (1,0 mg/L)	-	-	+	-
Radiação UV	-	-	-	-

Onde: (1) A. P.: Ácido peracético;

(2) Água residuária tratada com lodo ativado

Fonte: Monarca et alii, 2000

Os testes de toxicidade denominados LUMISTox, que utiliza *V. Fischeri*, uma bactéria marinha bioluminescente, mostraram que os tratamentos com ozônio, ácido peracético e UV foram capazes de remover substâncias tóxicas das amostras analisadas no inverno, obtendo-se entretanto, melhores remoções com ozônio e UV. Ao contrário, no verão, detectaram atividade tóxica nas amostras desinfetadas com ozônio e ácido peracético e também com dióxido de cloro, provavelmente devido às diferentes

doses do desinfetante e/ou concentração de precursores nas águas residuárias, pois a taxa de poluição foi maior neste período sazonal.

Embora não tenham sido realizados ensaios de desinfecção no verão a título de comparação sazonal, observou-se nos dados disponíveis, que após o tratamento com UV, os testes de genotoxicidade, mutagenicidade e toxicidade foram todos negativos, indicando ser este sistema de desinfecção bastante promissor no tocante à preservação da saúde pública.

3.5 - OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Atualmente, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) têm recebido grande atenção, devido à capacidade de converter poluentes em espécies químicas inócuas, tais como gás carbônico e água, levando à mineralização total ou parcial do poluente.

POA são definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxila são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido a alta reatividade destes radicais, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos.

Estes processos de oxidação geram espécies altamente oxidantes, primariamente os radicais hidroxila $\bullet\text{OH}$ e em alguns casos o oxigênio singlete, que quando em quantidade suficiente, provocam a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.

Os radicais hidroxilas podem ser gerados por vários POA, que podem ser classificados em **sistemas homogêneos** ou **heterogêneos**, conforme a **ausência** ou a **presença de catalisadores na forma sólida**.

Segundo Huang et alii (2000), desde que Fujishima e Honda descobriram na década de 1970 a ocorrência da oxidação fotoinduzida da água na presença de TiO_2

utilizando eletrodos, este sistema fotocatalítico de UV/TiO₂ tem atraído grande atenção como um método alternativo de purificação de água e ar.

Posteriormente, em 1985 Matsunga e colaboradores reportaram pela primeira vez o poder bactericida do TiO₂ (dióxido de titânio) sensibilizado por radiação UV. Este sistema promove um efeito oxidante nos componentes intracelulares de microorganismos, tais como as bactérias *Escherichia coli*, levando-os à inativação ou morte. Desde então, muitos trabalhos de pesquisa tem sido conduzidos com os objetivos de explorar o poder bactericida desse semicondutor para a inativação de um largo espectro de microorganismos, incluindo vírus, bactérias, fungos, algas e células cancerígenas e também de tentar elucidar qual o mecanismo que leva à destruição de microorganismos. Alguns exemplos atuais desses esforços são os trabalhos de Huang et alii (2000), Maness et alii (1999) e Hidaka et alii (1997) que, ao longo deste trabalho serão citados mais detalhadamente.

3.5.1- A reatividade do radical hidroxila

O radical hidroxila é duas vezes mais oxidante que o cloro, com um potencial de oxidação entre o oxigênio atômico e o flúor, conforme mostrado na TAB.3.4.

A principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxila é que, seqüestradores desses radicais, tais como HCO₃⁻ e CO₃²⁻ quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo (Legrini et alii, 1993).

TABELA 3.4 - Poder de oxidação de reagentes usuais em relação ao cloro

Espécies Reativas	Poder de Oxidação (V)
Flúor	+ 2,23
Radical Hidroxila	+ 2,06
Oxigênio Atômico (singlet)	+ 1,78
Peróxido de Hidrogênio	+ 1,31
Radical Perhidroxila	+ 1,25
Permanganato	+ 1,24
Ácido Hipobromoso	+ 1,17
Dióxido de Cloro	+ 1,15
Ácido Hipocloroso	+ 1,10
Ácido Hipoiodoso	+ 1,07
Cloro	+ 1,00
Bromo	+ 0,80
Iodo	+ 0,54

Fonte: Bigda, 1995

3.5.2 - Semicondutores

Os semicondutores, que atuam como **fotocatalisadores**, possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS *et alii*, 1989). Entre essas duas regiões existe a **zona de "band-gap"**. A energia de "band-gap" (E_g) é a energia mínima

necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia.

Quanto à condutividade elétrica, essas substâncias podem ser classificadas em:

- **Condutores** - onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC;
- **Semicondutores** - onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas ("band-gap"), sendo porém os elétrons, em algumas condições, capazes de superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+), apresentando então uma condutividade elétrica;
- **Não condutores ou isolantes** - onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A FIG.3.4 mostra, esquematicamente, a diferença entre os materiais condutores, semicondutores e não condutores.

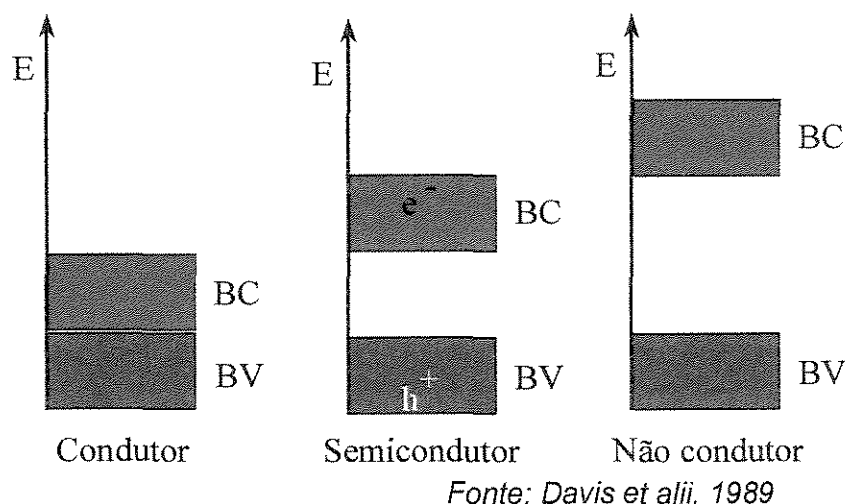
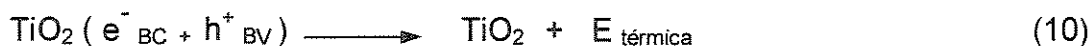
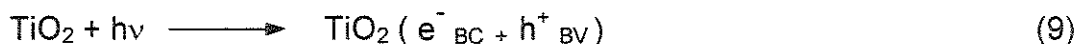


FIGURA 3.4 - Níveis energéticos de materiais condutores, semicondutores e não condutores

3.5.3 - Fotocatálise Heterogênea

Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor é excitado pela absorção de fótons com energia superior à energia do “band-gap”, resultando na promoção de elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), o que leva à formação de **pares elétron/lacuna (e^-/h^+)**. Estas espécies podem se recombinar, o que resulta na liberação de calor (Eq.10) ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies pré-adsorvidas, dando sequência às reações redox (Eq.9). A **eficiência** dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de **recombinação e^-/h^+** então, quanto menor a recombinação, maior a eficiência do semicondutor e tal situação pode ser favorecida pela existência de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador.



As lacunas (h^+), formadas na superfície das partículas do semicondutor possuem alto poder oxidante devido à potenciais bastante positivos (+2.0 a +3.5 V), então reagem com a água ou com grupos de OH^- pré-adsorvidos na superfície do catalisador, formando os radicais hidroxila (Eq. 11 e 12).



Os radicais hidroxilas reagem com a maioria das **moléculas biológicas** (Dorfman e Adams, 1973), além de uma gama de **compostos orgânicos antrópicos** (Al-Ekabi e Serpone, 1988; Buxton et alii, 1988; Faust e Hoigné, 1990; Glaze et alii, 1988; Nogueira e Jardim, 1998; Ziolli e Jardim, 1998). Assim, acredita-se que este alto poder oxidante possa resultar numa **atividade bactericida eficiente**.

Elétrons deslocalizados, presentes na BC, são responsáveis pela distribuição das cargas negativas e podem migrar para a superfície da partícula onde apresentam potenciais entre 0 e -1,0 V, sendo então bons redutores. O oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, pois pode aprisionar esses elétrons, formando **íon radical superóxido** e evitando o processo de recombinação elétron-lacuna.

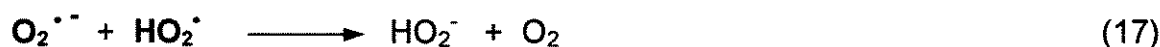


Segundo Hidaka et alii (1997), em condições ácidas, o hidrogênio atômico também pode vir a ser formado na superfície do catalisador, levando então à ocorrência

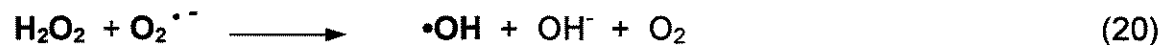
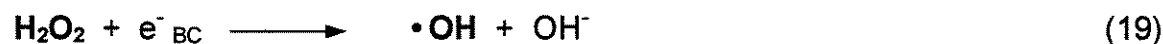
de muitas reações químicas nas bases pirimidina e purina, que podem ocorrer tanto com o $\bullet\text{OH}$, como com o hidrogênio atômico ($\text{H}_{\text{sup.}}$), formado segundo a Eq. 14:



A formação do íon radical superóxido (eq.13), pode então desencadear uma série de reações, vindo a formar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na solução (Eq.15 a 18):



O peróxido de hidrogênio formado pode induzir a uma série de reações que levam à formação do radical hidroxila (Eq. 19 a 21):



Um esquema simplificado de uma partícula de catalisador sendo excitada pode ser visto na FIG 3.5 :

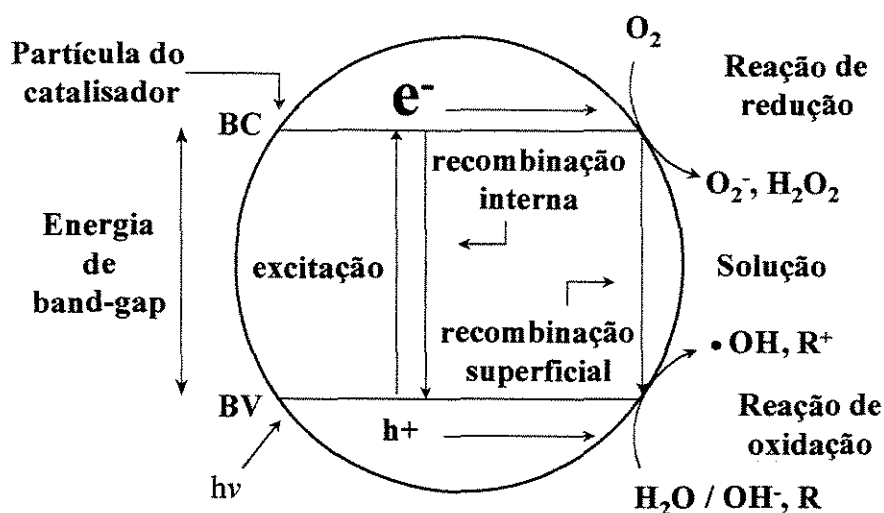


FIGURA 3.5 - Esquema representativo da partícula do semicondutor

De todos os semicondutores já utilizados, o TiO_2 tem sido o mais usado, pois apresenta vantagens como baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar.

O TiO_2 geralmente utilizado é o P-25 da Degussa, que é uma mistura das formas alotrópicas anatase e rutilo, na proporção 70:30, sendo a forma anatase a mais reativa. Sua irradiação com luz UV/VIS ($< 400 \text{ nm}$) gera um excesso de elétrons na banda de condução e lacunas positivas na banda de valência, conforme já mencionado.

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais:

- ampla faixa de compostos orgânicos podem ser mineralizados,

Um esquema simplificado de uma partícula de catalisador sendo excitada pode ser visto na FIG 3.5 :

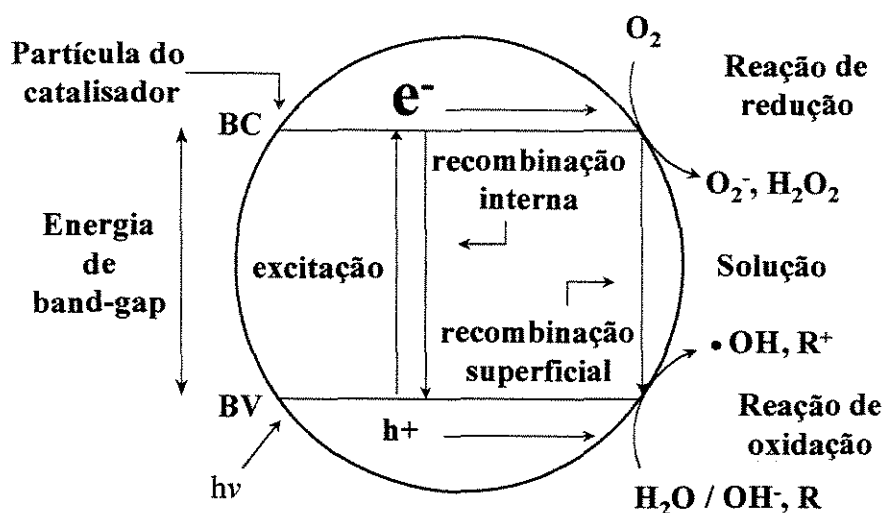


FIGURA 3.5 - Esquema representativo da partícula do semicondutor

De todos os semicondutores já utilizados, o TiO_2 tem sido o mais usado, pois apresenta vantagens como baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar.

O TiO_2 geralmente utilizado é o P-25 da Degussa, que é uma mistura das formas alotrópicas anatase e rutilo, na proporção 70:30, sendo a forma anatase a mais reativa. Sua irradiação com luz UV/VIS ($< 400\text{ nm}$) gera um excesso de elétrons na banda de condução e lacunas positivas na banda de valência, conforme já mencionado.

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais:

- ampla faixa de compostos orgânicos podem ser mineralizados,

- elimina a adição de oxidantes químicos,
- o catalisador pode ser reutilizado,
- processo de baixo custo,
- a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador.

Segundo Sunada et alii (1998), os reagentes antibactericidas inativam a viabilidade celular, mas seus componentes tóxicos e pirogênicos, tais como as endotoxinas, permanecem mesmo após a morte da bactéria.

As endotoxinas são lipopolissacarídeos (LPS) constituintes da parede celular de bactérias Gram-negativas e consistem-se de uma cadeia de açúcar expressa como O-antígeno e um complexo lipídico, designado de lipídeo A. O lipídeo A exerce o papel principal nos vários tipos de bioatividade das endotoxinas, que não incluem somente as atividades endotóxicas, tais como pirogenicidade e toxicidade letal, mas também as atividades benéficas e as anticancerígenas.

Ainda segundo os mesmos pesquisadores, as atividades endotóxicas são evidenciadas mesmo em concentrações muito baixas, da ordem de nanogramas por litro, no sangue, causando problemas críticos em aplicações médicas e indústrias de manufatura de produtos farmacêuticos.

A fotocatalise heterogênea empregando-se UV/TiO₂ resulta num sistema de forte poder oxidante capaz de inativar tanto a bactéria como seus componentes intracelulares, como as endotoxinas, fator de singular importância para esse sistema, visto que não é alcançado por nenhum outro agente desinfetante ou tipo de tratamento.

Hidata et alii (1997), estudaram o dano fotoquímico que ocorre “in vitro” no DNA e RNA e suas respectivas bases quando expostos à radiação UVA e UVB e verificaram que em soluções neutras as pirimidinas timina (Ti), uracila (Ura) e citosina (Cit) são

eficientes seqüestradoras de radicais $\bullet\text{OH}$ e apresentam reatividade igual ($k \sim 4\text{-}6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) em relação ao $\bullet\text{OH}$, embora cálculos indiquem que a reatividade esperada seguiria a tendência $\text{Ti} > \text{Ura} > \text{Cit}$. O ataque ao DNA pelos $\bullet\text{OH}$ é menor em aproximadamente uma ordem de magnitude ($k \sim 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e a reação do hidrogênio atômico com os ácidos nucleicos parece ser menor também em uma ordem de magnitude ($k \sim 1\text{-}5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e segue a tendência esperada $\text{Ti} > \text{Ura} > \text{Cit}$, onde o ataque nessas bases pirimidinas é dez vezes mais rápido. Entretanto, com DNA, a ligação do elétron é mais baixa ($\sim 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) devido ao grupo fosfato, carregado negativamente.

A posição de ataque do radical $\bullet\text{OH}$ na Ti é o C₆, na Ura o C₅ e na Cit o C₅ ou C₆. Os mesmos pesquisadores concluíram então que o sistema UV/TiO₂ causa sérios danos aos substratos medidos. Dióxido de carbono, amônia e íons nitrato são produzidos à medida que ocorrem os danos fotoquímicos, seguidos de vários outros intermediários não identificados, formados antes da degradação total.

Três efeitos estruturais diferentes influenciam na formação de CO₂: a cadeia de carbono (R-CH) dos aminoácidos ser alifática; o grupo R no aminoácido conter um substituinte OH na estrutura e as variações estruturais na cadeia alifática dos aminoácidos, p.e. (CH₃)₂C(NH₂)-COO⁻ vs. CH₃CH₂CH(NH₂)COO⁻ dentre os quais, a produção de CO₂ é maior para o primeiro.

As capacidades de desinfecção do semiconductor/catalisador na foto-oxidação e da luz UV estão sendo estudadas por diversos pesquisadores. Li et alii (1996) estudaram a eliminação de bactérias e coliformes em efluentes secundários por foto-oxidação catalisada por TiO₂ e luz negra T10 (20W) e encontraram o número de bactérias e coliformes diminuídos de $35 \times 10^3/100 \text{ mL}$ para $59/100 \text{ mL}$ depois de 60 minutos de tratamento, juntamente com o TiO₂, radiação UV e aeração. Observaram também que, o número de bactérias destruídas durante a desinfecção, depende principalmente da intensidade da luz incidente (I_0) e tempo de irradiação, o qual segue uma relação exponencial.

Maness et alii (1999) estudaram a ação bactericida do TiO_2 sobre células de *E.coli* irradiadas durante 30 minutos com luz UV próxima, com concentrações da mesma variando entre $9,1 \times 10^2$ a $5,0 \times 10^8$ UFC/mL e concentrações do fotocatalisador de 0,1 a 1,0 mg/mL. Encontraram a melhor eficiência na faixa de concentração de *E.coli* de 10^3 a 10^8 UFC/mL, com concentração ótima de TiO_2 de 1,0 mg/mL. Utilizando a produção de malondialdeído (MDA) como um modelo para avaliar o dano causado na membrana celular pela peroxidação lipídica, observaram um aumento exponencial na produção de MDA, cuja concentração alcançou de 1,1 a 2,4 nmol x mg de células depois de 30 minutos de irradiação. Os resultados obtidos demonstraram, pela primeira vez, que a peroxidação lipídica de fosfolipídios insaturados na *E.coli* ocorre como um resultado da ação oxidativa exercida pelo processo UV/ TiO_2 .

Alam et alii (2001) verificaram a viabilidade do uso de radiação UV na remoção e/ou contenção do florescimento de algas em fontes de água potável, tais como lagos e reservatórios, utilizando como organismo teste *Microcystis Aeruginosa*. Verificaram que a dose de UV letal à espécie foi de $75,0 \text{ mWs/cm}^2$ e que uma pequena dose de UV de $37,0 \text{ mWs/cm}^2$, impediu o crescimento por aproximadamente sete dias. Também foi observado que a radiação UV pode aumentar a gravidade específica das células e desse modo afetar desfavoravelmente a habilidade das mesmas de permanecerem em suspensão, pois três dias após à irradiação com $75,0 \text{ mWs/cm}^2$ de dose, quase todas as células permaneceram no fundo do tubo de incubação, ao passo que as células não irradiadas permaneceram em suspensão, levando a crer que a radiação UV possui um efeito residual significativo sobre os produtos extracelulares das algas, podendo contribuir para o controle de seu crescimento. A extensão do efeito residual depende da dose de UV e pode continuar igual por sete dias. Encontraram também níveis em μM de concentração de H_2O_2 , que provavelmente não foram causa do efeito residual encontrado neste estudo, mas que em muitos lagos eutróficos, que contém altas quantidades de substâncias húmicas, o efeito residual poderá vir a ser bem mais pronunciado.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Senogles et alii (2001), estudaram a degradação fotocatalítica de uma cianotoxina, a cylindrospermopsin, que é uma hepatotoxina produzida pela cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* e examinaram também a efetividade de duas marcas de TiO_2 , sob radiação UV, para a degradação da mesma. Os resultados indicaram que:

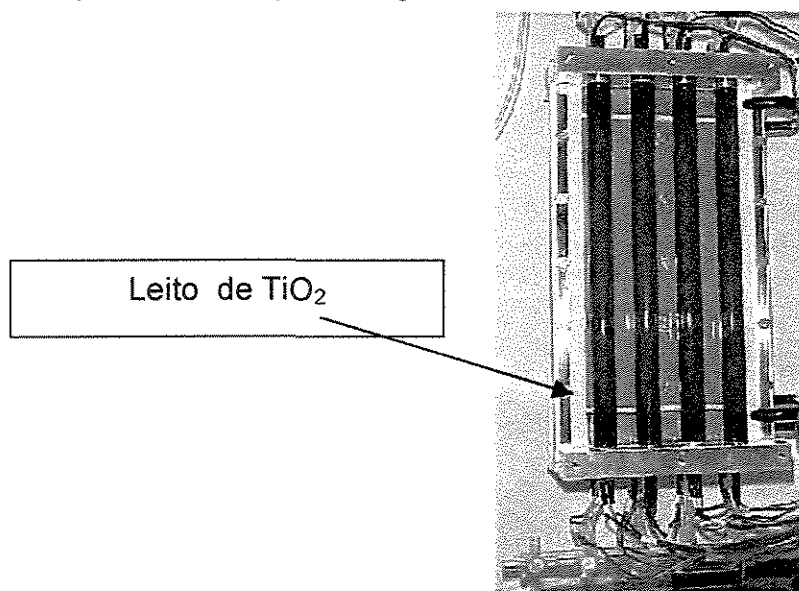
- TiO_2 é um excelente fotocatalisador para a degradação desta hepatotoxina, sendo o Degussa P-25 mais eficiente do que o Hombikat UV-100;
- existe uma influência do pH (4, 7 e 9) para ambas as marcas testadas, onde a melhor taxa de degradação obtida foi com pH mais alto;
- não ocorreu adsorção de cylindrospermopsin nas partículas do TiO_2 , conforme haviam visto para outras cianotoxinas, o que poderia influenciar na taxa de degradação;
- quando o TiO_2 P-25 foi utilizado, as taxas de degradação não foram influenciadas pela variação de temperatura ($19\text{-}34^\circ\text{C}$), verificando tal fato apenas com o TiO_2 UV-100;
- carbono orgânico dissolvido reduziria a eficiência do TiO_2/UV na degradação de cylindrospermopsin, entretanto a presença de outras matérias inorgânicas nas águas naturais ajudam muito no processo fotocatalítico;
- com uma formação mínima de derivados potencialmente tóxicos e uma degradação efetiva da cylindrospermopsin, o sistema TiO_2/UV pode ser um método alternativo muito promissor de tratamento de água.

O crescente interesse por esses processos tem levado ao desenvolvimento de projetos e construções de novos tipos de reatores fotoquímicos, utilização de outras fontes de luz, preparação de fotocatalisadores dopados ou não, além da tentativa de suportá-los em diferentes materiais (Legrini et alii, 1993).

Muitas pesquisas têm sido realizadas no Brasil e no mundo, buscando consolidar tecnologias e parâmetros cada vez mais viáveis ao uso do processo de fotocatalise heterogênea e visando uma maior adequação e otimização do mesmo para a utilização eficaz deste no atendimento da população, tanto em âmbito industrial, como de saúde pública.

A título de ilustração, a Lynntech Inc. situada no Texas (USA), está desenvolvendo reatores fotocatalíticos para descontaminação de água e ar utilizando o TiO_2 . Esta tecnologia pode ser para uso doméstico ou processos industriais de pequena escala. A água ou o ar passa entre o leito de TiO_2 e as lâmpadas.

A FIG.3.6 ilustra um módulo de um reator fotocatalítico de escala intermediária utilizado para desinfecção de água.



Fonte: Lynntech, Inc.

FIGURA 3.6 - Representação do módulo de um reator fotocatalítico industrial

Capítulo 4

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Reagentes

TABELA 4.1: Reagentes utilizados

Ítem	Reagente	Marca
01	Ácido húmico	Acros
02	Acetato de sódio anidro	Labsynth
03	Amido solúvel	Labsynth
04	Argila	Acros
05	Bicarbonato de sódio	Labsynth
06	Citrato férrico	Merck
07	Cloreto de potássio	Merck
08	D - Glicose anidra	Labsynth
09	Dióxido de titânio	Degussa
10	Extrato de carne purificado	Oxoid
11	Extrato de levedura	Oxoid
12	Fosfato de potássio monobásico	Nuclear
13	Hidróxido de sódio	Nuclear
14	Kit colilert	IDEXX - DST®
15	L- cisteína	Vetec
16	Litmus Milk e Caldo Crossley Milk	Difco e Oxoid
17	Peptona	Oxoid
18	Sulfato de cálcio	Labsynth
19	Sulfato de magnésio	Labsynth
20	Sulfito de sódio	Labsynth
21	TSA - Typic Soy Agar	Merck
22	TSB - Typic Soy Broth	Merck

Na TAB. 4.1 foram descritos os reagentes utilizados na realização dos ensaios de desinfecção.

4.2 – Equipamentos e acessórios

Na TAB. 4.2 foram descritos os equipamentos e acessórios necessários aos ensaios de desinfecção.

4.3 – Metodologia

TABELA 4.2: Equipamentos e acessórios

Ítem	Equipamentos e acessórios	Marca	Modelo
01	Agitador mecânico	Fisatom	713 – A
02	Autoclave	Phoenix	AV-75
03	Autoclave	Soc. Fabbe	103
04	Banho-maria com termostato	Nova Térmica	NT-268-
05	Bomba monobloco centrífuga	Bombetec	BTQ
06	Condutivímetro	Micronal	B – 330
07	Esterilizador de água (reator)	Trojan Tech. Inc.	Advantage 12
08	Espectrofotômetro	Hach	DR – 4000
09	Estufa de cultura bacteriológica	Fabbe Primar	216
10	Geladeira	Consul	Contest
11	Incubadora bacteriológica anaeróbia termostatzada	LMIM	LP-11612
12	Incubadora bacteriológica termostatzada	Fanem	--
13	Lâmpada de UV – 365 nm	Spectroline®	EA –160
14	Medidor de vazão eletrônico	Valsan	01N – 12LM
15	PHmetro	Quimis	Q 400 – A
16	Radiômetro	Cole Parmer	VLX 3W
17	Seladora Quanti-Tray	IDEXX DST®	Model 2X
18	Turbidímetro	Hach	2100 – P

4.3.1 – Parâmetros de controle para desinfecção utilizando Radiação UV

A eficiência do processo de desinfecção utilizando Radiação UV depende diretamente da dose de radiação UV que efetivamente atinge os microorganismos presentes na água. Portanto, o cálculo correto da dose de radiação UV é um parâmetro imprescindível. Para tal, faz-se necessário a obtenção do tempo de residência, ou detenção, da água no interior do reator, a intensidade da radiação UV emitida pela lâmpada e a absorvidade da água a ser irradiada no mesmo comprimento de onda emitido pela lâmpada, no caso, o de 254 nm, conhecido como germicida.

4.3.1.1 – Intensidade da Radiação Ultravioleta

A intensidade da radiação UV emitida pela lâmpada foi fornecida pelo fabricante como sendo de $11,26 \text{ mW/cm}^2$. A fim de verificar a veracidade da informação, lançou-se mão de um radiômetro Cole Parmer, modelo VLX 3W, calibrado para o comprimento de onda de 254 nm para a realização da medida da variação da intensidade da radiação UV entre a parede da lâmpada até a parede interna do reator.

Inicialmente posicionou-se a lâmpada, destituída do reator, verticalmente num suporte, sendo esta envolvida com um cone de papel, para evitar o contato direto com os olhos. Um radiômetro foi colocado junto à fonte luminosa, onde nesta posição obtém-se a intensidade de radiação máxima da lâmpada, uma vez que neste ponto, a distância da fonte emissora é zero. Em seguida, foi deslocado perpendicularmente à lâmpada por uma distância de 2,0 cm, já que a distância entre a parede da lâmpada até a parede interna do reator é 1,975 cm e efetuou-se a medida da intensidade a cada nova posição do sensor.

Os resultados obtidos estão contidos na FIG.4.1

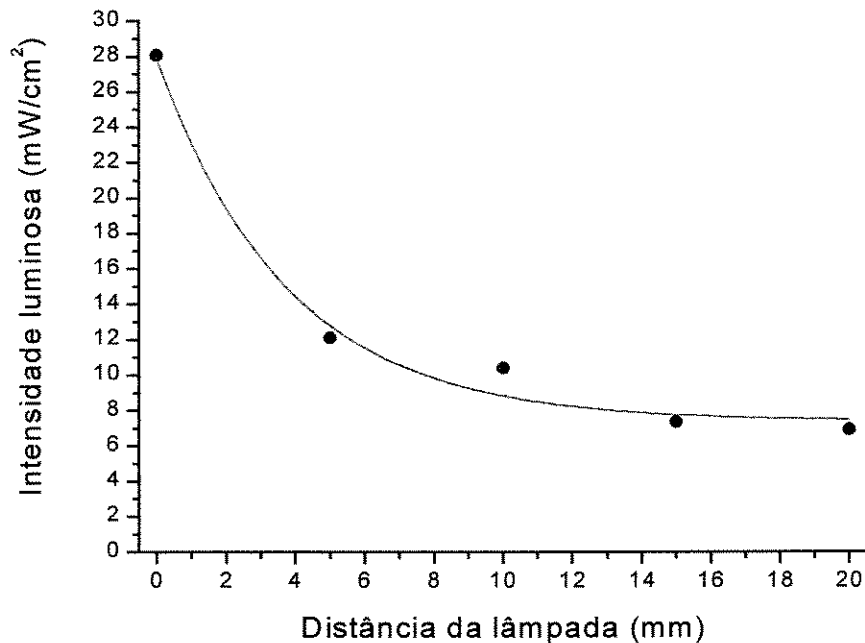


FIGURA 4.1- Variação da intensidade luminosa (mW/cm^2) em função da variação da distância entre a lâmpada e a parede do reator.

Observa-se pela FIG.4.1, que ocorre uma diminuição exponencial da intensidade da radiação em função do aumento da distância da fonte emissora de UV atingindo valores próximos de $11,26 \text{ mW}/\text{cm}^2$ após 5 mm de distância.

Cabe ressaltar também, que durante os ensaios de desinfecção, a radiação ultravioleta emitida está em meio aquoso, diferente daquele em que foram realizadas as medidas de intensidade, ou seja, ar. As substâncias presentes na água, bem como ela própria absorvem parte da radiação emitida. Por isso faz-se necessário corrigir o valor da intensidade da radiação emitida pela fonte utilizando-se para tal a Eq. 8, que fornece a intensidade média.

4.3.1.2 – Tempo de residência e comportamento hidrodinâmico do reator

O tempo de detenção hidráulico ou tempo de residência é obtido por meio da variação da vazão do sistema. A relação existente entre vazão, volume e tempo de residência é dada pela seguinte equação:

$$Q = V/t \quad (22)$$

Onde:

Q = vazão (L/min);

V = volume do reator (L);

t = tempo de residência (s).

Para o cálculo do tempo de residência foi utilizado um cronômetro para marcar o tempo necessário para completar-se um volume de 500 mL de água e então a partir daí, encontrar a vazão real. Posteriormente substituiu-se na equação 22 a vazão e o volume do reator, obtendo-se o tempo de residência correspondente a cada vazão.

A melhor condição de operação de um reator de desinfecção por ultravioleta é quando este apresenta um comportamento de fluxo em pistão. Segundo Sperling (1996), o fluxo em pistão ideal é aquele no qual cada elemento de fluido deixa o tanque na ordem em que entrou. Nenhum elemento se antecipa a outro ou sofre atraso no percurso. O fluxo se processa como êmbolos, que fluem de montante para jusante, sem mistura entre os êmbolos e sem dispersão. Conseqüentemente, cada elemento é exposto ao tratamento pelo mesmo período de tempo, como num reator em batelada, o qual é igual ao tempo de residência teórico. Esta condição ideal não é obtida em condições reais, pois um certo grau de dispersão sempre ocorre.

Os traçadores caracterizam-se por substâncias ou dispositivos que permitem a simulação do movimento individual ou de um conjunto de partículas de fluido. Foi realizado um experimento com a finalidade de se observar o comportamento hidrodinâmico do reator em função do tempo de residência e se obter o tempo de residência real a ser utilizado com mais garantia na operação do reator. Utilizando-se um traçador inerte, NaCl, preparou-se um volume de solução de NaCl a partir de água limpa (não destilada), acrescida de uma quantidade aleatória deste sal e mediu-se a sua condutividade.

Para realização do experimento, foi acoplado um condutivímetro na saída do reator, que mediu, em intervalos regulares de tempo, a condutividade da solução.

Inicialmente foi introduzida água limpa pelo reator até a obtenção de um valor constante de condutividade. Depois, rapidamente, a solução de NaCl foi adicionada ao fluxo e a variação da condutividade acompanhada até atingir um valor constante. Em seguida, a solução salina foi retirada do fluxo e a água novamente introduzida, até que a condutividade alcançasse um valor constante.

As FIG. 4.2 e 4.3 ilustram os resultados obtidos para as vazões de 1 L/min. e 1,8 L/min, respectivamente:

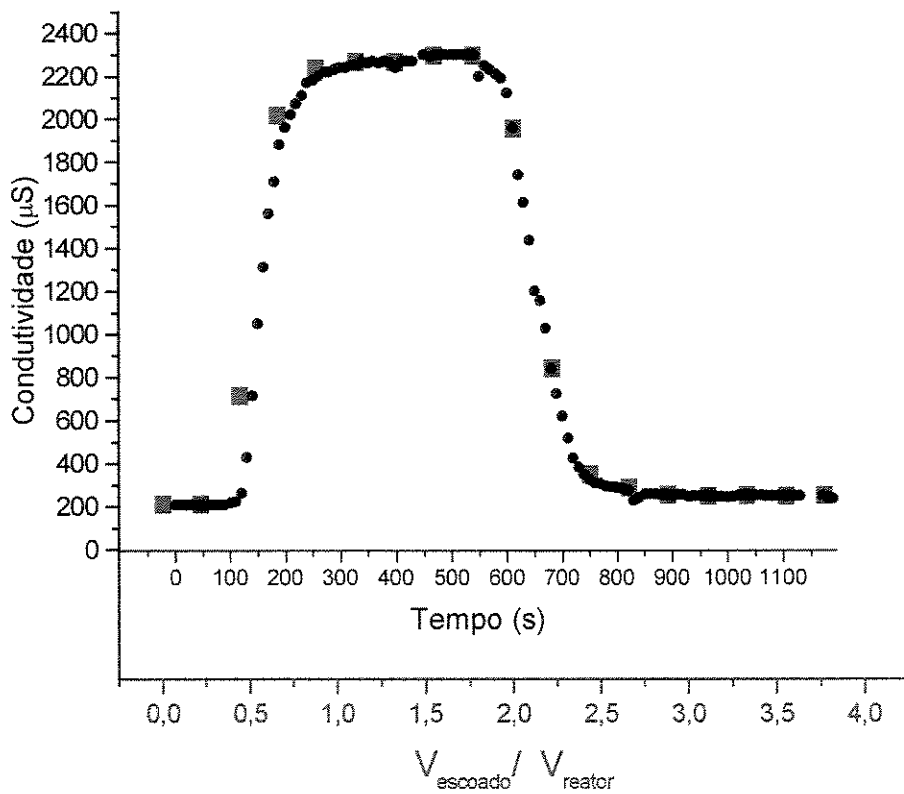


FIGURA 4.2: Comportamento hidrodinâmico do reator em função do tempo de residência de 2,25 min.

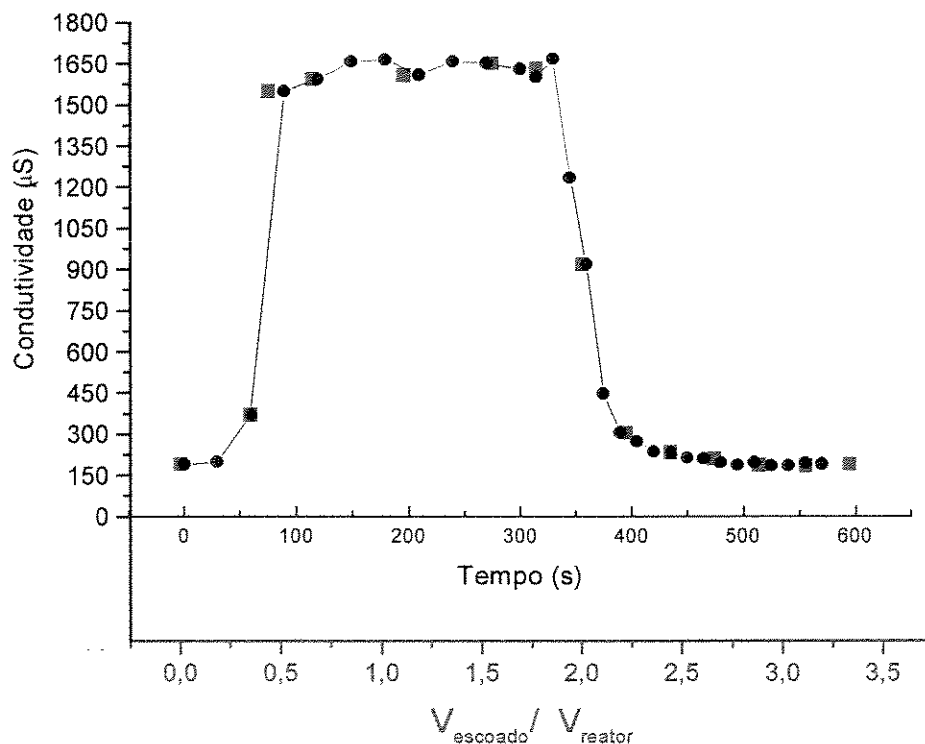


FIGURA 4.3: Comportamento hidrodinâmico do reator em função do tempo de residência de 1,25 min.

Pelas FIG. 4.2 e 4.3 pode-se observar que o tempo decorrido entre um patamar de estabilização e outro é de aproximadamente 4,17 e 2,5 minutos, respectivamente, valores estes que correspondem a aproximadamente duas vezes o tempo de residência hidráulico para cada uma das vazões estudadas. Este intervalo de tempo é necessário para que o reator entre em regime, garantindo assim que não haja mais no seu interior nenhum elemento de fluido remanescente, o que levaria a erros cumulativos nos ensaios subseqüentes. Por isso, em experimentos onde a vazão de alimentação do reator foi variada, as amostras foram tomadas sempre após 2,5 vezes o tempo de residência, o que corresponde a aproximadamente 2,5 vezes o volume do reator.

As FIG. 4.2 e 4.3 também nos permite visualizar problemas de hidrodinâmica que ocorrem no reator. Por exemplo, para valores de $V_{\text{escoado}}/V_{\text{reator}} = 1$, nota-se que na vazão de 1,8 L/min. a mistura no reator ocorre muito mais rapidamente do que quando o reator opera sob uma vazão de 1,0 L/min.

4.3.1.3 – Dose de Radiação Ultravioleta

O cálculo da dose média de radiação, na qual os microorganismos presentes na água irradiada foram expostos, foi calculada por meio da Eq.5, utilizando-se a intensidade média de radiação e o tempo de residência.

4.3.1.4 – Número de microorganismos pré e pós-desinfecção

O monitoramento do número de microorganismos pré e pós-desinfecção, respectivamente N_0 e N , foi extritamente necessário visto que a relação entre eles é diretamente proporcional à eficiência de desinfecção do sistema proposto.

4.3.1.5 – Eficiência de desinfecção

A eficiência de desinfecção do sistema foi determinada por meio da eq. 24:

$$E = -(\log N/N_0) \quad (24)$$

Onde:

E = Eficiência;

N_0 = Número de microorganismos vivos antes da desinfecção;

N = Número de microorganismos vivos após a desinfecção.

4.3.2 – Preparação da água sintética

A água pré-contaminada preparada em laboratório foi designada de "água sintética". Para o preparo da mesma, utilizou-se água deionizada e sais, que conferiram a esta as características físico-químicas e composição que assemelham-se à água natural, possibilitando a sobrevivência dos microorganismos indicadores inoculados posteriormente na mesma. O procedimento está descrito no The Examination of Standard Methods for Water and Wastewater, 15ª edição, 1995, e definido de acordo com as TAB. 4.3 e TAB. 4.4:

TABELA 4.3: Composição da água sintética

Reagentes	Concentração
NaHCO_3	12,00 mg/L
CaSO_4	7,01 mg/L
MgSO_4	7,50 mg/L
KCl	0,50 mg/L
Solução 1 M de NaOH	5,00 mL/L
Solução 1 M de KH_2PO_4	30,00 mL/L

TABELA 4.4: Características físico-químicas da água sintética

Parâmetro	Unidade	Valor
Condutividade (água deionizada)	$\mu\text{S/cm}$	1
Dureza	mg/L CaCO_3	10 a 13
pH	unidades de pH	6,4 a 6,8
Alcalinidade	mg/L CaCO_3	10 a 14

Nos ensaios em que foram avaliadas a influência da cor e da turbidez no sistema de desinfecção proposto, acrescentou-se a argila e o ácido húmico, que conferiram à água tais características. Por isso foram feitos posteriormente alguns ensaios para melhor definir o procedimento adequado.

4.3.2.1 – Ensaios preliminares de cor, turbidez e absorvidade

Foram feitos ensaios preliminares para determinação da concentração de substância húmica necessária para que a água sintética pura apresentasse cor aparente próxima a 10, 30 e 50 uC, faixas escolhidas para estudo neste projeto.

Cabe acrescentar que estes testes foram feitos com um lote específico da marca Aldrich, distribuído para todos os grupos envolvidos na rede Prosab. Para isso foi feita uma solução de substância húmica a 0,1%, da qual retirou-se as alíquotas relacionadas na TAB.5, que correspondem à cor verdadeira.

Foram realizados ensaios posteriores para padronização das soluções de cor de 10 e 30 uC, utilizando-se água deionizada como branco e os volumes de substância húmica relacionados acima. Foram também acrescentados posteriormente, volumes de solução de argila para análise da influência da turbidez na cor. As medidas foram realizadas num espectrofotômetro DR/4000 U, obtendo-se os resultados listados na TAB 4.6.

TABELA 4.5: Relação de volume e cor verdadeira para uma solução húmica a 0,1% (p/V) para 1 L de água sintética

Volume da sol. húmica (mL)	Cor Pretendida (uC)	Cor medida (uC)
0,4	10	9
2,0	25-30	33
3,0	50	48

Pode-se observar pelos valores obtidos na Tab.4.6, que ao adicionar-se a solução de argila na solução húmica, o valor da cor aumenta, visto que isto ocorre devido à própria turbidez que é causada na solução pelo material particulado que fica suspenso na mesma, interferindo na leitura da cor.

TABELA 4.6: Padronização da cor verdadeira da água

Soluções	Cor obtida (uC)
Cor 10	9
Cor 30	27
Cor 10 Turbidez 3	44
Cor 30 Turbidez 30	76

Para as análises de turbidez também foram feitos ensaios preliminares para determinação da concentração de argila necessária para que a água sintética pura apresentasse turbidez próxima de 3, 30 e 50 uT, faixas escolhidas para estudo neste projeto. Para isto, foi feita uma suspensão de argila montmorilonita sódica a 1% (p/V), da qual retirou-se as alíquotas relacionadas na TAB.4.7, que correspondem à turbidez esperada, sendo estas amostras analisadas num turbidímetro 2100N. A argila utilizada é de um lote específico, distribuído para todos os grupos envolvidos na rede Prosab.

TABELA 4.7 : Relação de volume e turbidez para uma solução de argila a 1% (p/V) para 1L de água sintética

Suspensão de argila (mL)	Turbidez medida (uT)
1,6	3,07
18,0	29,00
30,0	50,0

Ensaio posteriores para padronização das soluções de turbidez 3 e 30 uT também foram realizados, utilizando-se os volumes de argila relacionados anteriormente e acrescentando-se também os volumes de solução húmica para análise da influência da cor na turbidez, sendo encontrados os resultados listados na TAB.4.8:

TABELA 4.8: Padronização de Turbidez

Soluções	Turbidez medida (uT)
Turbidez 3	3,02
Turbidez 30	31,6
Turbidez 3 Cor 10	3,31
Turbidez 30 Cor 30	41,1

Pode-se observar pelos valores obtidos na TAB.4.8 que, ao adicionar-se a solução húmica na solução de argila, os valores de turbidez não são muito alterados, significando portanto, que a cor não interfere na turbidez.

A absorbância foi medida tanto para a água sintética pura, como para as soluções de cor de 10 e 30 uC. As mesmas soluções de cor foram posteriormente acrescentadas de turbidez de 3 e 30 uT, respectivamente.

As medidas de absorvância nas águas não filtradas foram realizadas num espectrofotômetro DR/4000U, no comprimento de onda de 254 nm, em cubeta de quartzo, e os seguintes resultados obtidos estão representados na TAB.4.9.

Observa-se pelos valores obtidos na TAB. 4.9, que a absorvância aumenta bastante com o aumento da cor e com a posterior adição de turbidez, visto que argila e ácido húmico são substâncias que refletem e/ou dispersam a radiação UV e portanto interferem no caminho ótico da luz no interior da solução.

TABELA 4.9: Absorvância da água sintética pura e das soluções, medidas a 254 nm

Soluções	Absorvância
Água sintética pura	0,001
Cor 10	0,009
Cor 30	0,045
Cor 10 Turbidez 3	0,047
Cor 30 Turbidez 30	0,485

4.3.3 – Preparação dos meios de cultura e soluções utilizados na quantificação dos microorganismos

Foram utilizados diferentes meios de cultura para manutenção dos microorganismos e algumas soluções estoque foram preparadas para melhor viabilizar o andamento dos ensaios.

4.3.3.1 – Caldo enriquecido para *E.coli* (TSB)

O meio de cultura utilizado para manutenção da cepa de *E.coli* foi o TSB, do inglês Typic Soy Broth, que é um caldo enriquecido para *E.coli*.

Para o preparo de 1 litro deste foram adicionados 30 g de TSB à 1000 mL de água deionizada e homogeneizado até completa dissolução, sendo posteriormente autoclavado por 15 minutos, para garantir uma esterilização eficiente, e em seguida resfriado à temperatura ambiente. Após o completo resfriamento, o meio foi inoculado com *E.coli* conforme descrito no item 4.3.4.1.2.

4.3.3.2 – Meio diferencial enriquecido para clostrídios (DRCM)

O meio DRCM é um meio diferencial enriquecido para clostrídios utilizado no teste presuntivo, no qual o *C. perfringens* reduz o sulfito contido no meio de cultura, formando sulfeto e provocando o enegrecimento deste. A CETESB (1993) descreve que para a inoculação das porções de 10 mL de amostra, o meio DRCM deve ser usado em concentração dupla e para os demais volumes de amostra, em concentração simples.

A composição e o procedimento utilizados no preparo destes meios estão descritos na TAB. 4.10:

TABELA 4.10: Composição do Meio diferencial enriquecido para clostrídios (DRCM)

Reagentes	Concentração do DRCM simples	Concentração do DRCM duplo
Peptona	10,00 g/L	20,00 g/L
Extrato de carne purificado (em pó)	10,00 g/L	20,00 g/L
Acetato de sódio hidratado	5,00 g/L	10,00 g/L
Extrato de levedura	1,50 g/L	3,00 g/L
Amido solúvel	1,00 g/L	2,00 g/L
Glicose	1,00 g/L	2,00 g/L
L-cisteína	0,50 g/L	1,00 g/L

Procedimento de preparo dos meios de cultura:

Inicialmente, dissolveu-se a peptona, o extrato de carne purificado, o acetato de sódio e o extrato de levedura em 800 mL de água deionizada. (Solução A). Posteriormente, o amido foi dissolvido separadamente nos 200 mL de água deionizada restantes (Solução B) e vertido na solução A, onde finalmente acrescentou-se a L-cisteína e a glicose.

O pH da solução final foi ajustado entre 7,1 e 7,2 com uma solução de hidróxido de sódio 1 M e esta foi distribuída em tubos de ensaio de 16 mm x 150 mm, os quais foram tampados e esterilizados em autoclave por 15 minutos à 121 ° C.

4.3.3.3 – Leite tornassolado (Litmus Milk)

O meio Litmus Milk é um leite tornassolado utilizado como meio de cultura no teste confirmativo, pois os clostrídios sulfito-redutores têm a propriedade de fermentá-lo de forma característica, provocando a coagulação do caseinogênio. A lactose é fermentada com produção de ácido e grande quantidade de gás, provocando o rompimento dos coágulos e mudança de coloração do meio, de azul para rosa, devido ao tornassol contido neste.

Para o preparo de 1 L de solução foram dissolvidos 100 g do meio em 1000 mL de água deionizada. O pH da solução final foi ajustado entre 6,8 com uma solução de hidróxido de sódio 1 M e esta foi distribuída em tubos de ensaio de 12 mm x 120 mm, os quais foram tampados e esterilizados em autoclave por 15 minutos à 121 ° C.

4.3.3.4 – Solução de hidróxido de sódio (1 M)

Para o preparo de 1 L desta, adicionou-se 40 g do NaOH em 1000 mL de água deionizada e homogeneizou-se até completa dissolução.

4.3.3.5 – Solução de citrato férrico a 7%

A solução de citrato férrico a 7% (p/V) utilizada foi preparada a cada duas semanas e mantida em geladeira. Foram preparados 100 mL da mesma, utilizando-se para tanto 4 g do sal em 100 mL de água deionizada.

4.3.3.6 – Solução de sulfito de sódio a 4%

A solução de sulfito de sódio a 4% (p/V) utilizada foi manipulada semelhantemente à solução de citrato férrico e utilizou-se 4 g do sal em 100 mL de água deionizada.

4.3.3.7 – Solução de fosfato de potássio monobásico (1 M)

Para o preparo de 1,0 L de solução foram dissolvidos 136,06 g de KH_2PO_4 previamente seco em 1000 mL de água deionizada.

4.3.4 – Quantificação dos microorganismos indicadores

4.3.4.1 – *Escherichia coli*

A *E.coli* foi quantificada nas águas sintéticas, naturais e no efluente de ETE.

4.3.4.1.1 - Princípio do método

O Colilert usa uma tecnologia chamada Defined Substrate Technology (DST[®]) para analisar simultaneamente coliformes totais e *E.coli*. Dois nutrientes indicadores, **ONPG** (o-nitrofenil/ β -d-galactopiranosídeo) e **MUG** (4-metil-umberliferil/ β -d-glucoronídeo) são as principais fontes de carbono no Colilert e são metabolizados pelas enzimas β -D-Galactosidase e β -D-Glucoronidase, identificando as bactérias coliformes e *E.coli*, respectivamente. Para tal, os coliformes utilizam a Galactosidase para metabolizar o ONPG e com isso a amostra incolor passa a amarela. A *E.coli* utiliza a Glucoronidase

para metabolizar o MUG e gerar fluorescência quando a amostra é exposta à luz negra (365 nm).

4.3.4.1.2 – Preparação da cultura bacteriana estoque de *E.coli*

A cepa de *E.coli* utilizada nos experimentos foi a ATCC 13706, fornecida pelo Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de São Paulo.

Uma cultura bacteriana de *E.coli* foi preparada com uma concentração bastante elevada, da ordem de 10^{11} NMP/100 mL. Para o preparo desta, optou-se pelo cultivo das bactérias em meio líquido para maior facilidade de manipulação, utilizando-se o meio de cultura TSB. Por meio da “técnica de alçadas”, inoculou-se a *E.coli*, partindo da cepa original, num volume determinado de TSB estéril, o qual foi mantido por 12 horas a 37 ± 1 °C para o crescimento das colônias de bactérias. Esta cultura, designada de “cultura mãe”, foi então conservada em geladeira, repicada e quantificada quinzenalmente, para garantia da qualidade da mesma.

A partir da cultura mãe, com concentração aproximada de 10^{11} NMP/100 mL, foram realizadas diluições sucessivas em água deionizada autoclavada para obtenção das faixas de concentrações a serem utilizadas nos ensaios de desinfecção, que variaram de 10^3 a 10^7 NMP/100 mL, visto que esta técnica permite que hajam diluições de grandezas muito mais divergentes.

Cabe ressaltar que todos os frascos com água deionizada para diluição, bem como as ponteiros, foram autoclavados para garantia da limpeza do material utilizado, já que principalmente nas ponteiros, os microorganismos podem vir a permanecer aderidos na superfície interna e causar erros cumulativos de diluição.

4.3.4.1.3 - Quantificação das amostras contaminadas com *Escherichia coli*

A quantificação da *E.coli* nas amostras pré e pós desinfecção foi realizada por meio da determinação do NMP, número mais provável de microorganismo em uma

amostra, utilizando o método Colilert, reconhecido como método padrão pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19^a edição. Este é fabricado pela IDEXX DST®, que possui limite máximo de detecção de 2400 NMP/100 mL. Como a concentração dos microorganismos na água estava acima deste limite, fez-se necessário a utilização da técnica de diluições sucessivas, conforme já mencionada.

O procedimento realizado para quantificação dos microorganismos foi feito adicionando-se o meio de cultura, que é fornecido no kit já na quantidade certa, em 100 mL da água contaminada e vertendo o mesmo numa cartela Quant-Tray®/2000 para contagem de 1 a 2400 NMP. A seguir, esta foi selada em seladora Quanti-Tray, que distribui automaticamente a amostra de 100 mL nos espaços presentes na cartela. Após a selagem, a cartela foi mantida numa incubadora à 35 °C por 24 ± 6 horas e após este período realizou-se a leitura da mesma. Para a leitura da *E.coli*, a cartela foi exposta à luz negra e o cálculo do NMP/100 mL, número mais provável de microorganismos presentes em 100 mL de amostra, foi efetuado utilizando-se a Tabela IDEXX Quanti-Tray/2000, que correlaciona os resultados da leitura.

4.3.4.2 - Coliformes totais

Os coliformes totais foram quantificados nas águas naturais contaminadas e no efluente tratado de ETE.

4.3.4.2.1. - Quantificação de coliformes totais

A quantificação de coliformes totais foi realizada por meio da determinação do NMP, utilizando o método Colilert, conforme descrito nos itens 4.3.4.1.1 e 4.3.4.1.3.

4.3.4.3 - *Clostridium perfringens*

A cepa de *Clostridium perfringens* utilizada nos experimentos foi fornecida pelo Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de São Paulo.

A quantificação de *C.perfringens* foi realizada por meio da determinação do NMP, número mais provável de microorganismo em uma amostra, utilizando o método de ensaio L5.213/93 da Cetesb, intitulado “Determinação de *Clostridium perfringens* em amostras de água pela técnica de tubos múltiplos”.

4.3.4.3.1. - Princípio do método

A determinação do NMP de *C. perfringens* em uma amostra é efetuada a partir da aplicação da técnica dos tubos múltiplos, que é baseada no princípio de que as bactérias presentes em uma amostra podem ser separadas por agitação, resultando em uma suspensão de células bacterianas, uniformemente distribuídas na amostra. Esta técnica consiste na inoculação de volumes decrescentes da amostra em meio de cultura adequado ao crescimento dos microorganismos pesquisados, sendo cada volume inoculado em uma série de tubos.

Por meio de diluições sucessivas da amostra, são obtidos inóculos cuja semeadura fornece resultados negativos em, pelo menos, um tubo da série em que foram inoculados. A combinação de resultados positivos e negativos permite a obtenção de uma estimativa da densidade das bactérias pesquisadas por meio da aplicação de cálculos de probabilidade. Para análises de águas, tem sido utilizado preferencialmente o fator de 10 de diluição, sendo inoculados múltiplos e submúltiplos de 1mL da amostra, utilizando-se séries de cinco tubos para cada volume a ser inoculado.

4.3.4.3.2 - Etapas do método

O método de quantificação do *C. perfringens* consiste em duas etapas, onde na primeira presume-se que clostrídios sulfito-redutores estejam presentes na amostra por meio da prova positiva e na segunda, utilizando-se um meio seletivo para tal espécie de clostrídios, confirma-se a presença pela prova positiva.

I. Ensaio presuntivo

Este ensaio consiste na semeadura de volumes determinados da amostra em séries de cinco tubos contendo o meio diferencial enriquecido para clostrídios, DRCM, que são posteriormente incubados em anaerobiose a $35 \pm 0,5$ °C durante 48 ± 3 horas. O enegrecimento do meio de cultura é uma prova presuntiva positiva para a presença de *C. perfringens*.

II. Ensaio confirmativo

O ensaio confirmativo consiste na transferência de cada cultura dos tubos de DRCM com resultado presuntivo positivo para um tubo correspondente contendo o meio de leite tornassolado, os quais são posteriormente incubados em anaerobiose a $35 \pm 0,5$ °C durante 48 ± 3 horas. A formação de coágulos rompidos pela grande quantidade de gás formado e a acidificação do meio constituem uma prova confirmativa positiva para a presença de *C. perfringens*.

4.3.4.3.3 - Quantificação da cultura bacteriana pura de *Clostridium perfringens*

Uma cultura pura da espécie *C. perfringens* de concentração desconhecida foi diluída sucessivamente de 10^{-1} a 10^{-17} . Destas diluições, foram inoculados 10 mL, de acordo com a técnica dos tubos múltiplos, em tubos de ensaio contendo 10 mL do meio DRCM, previamente autoclavados e submetidos a choque térmico por meio da inserção destes em banho de gelo, 0,4 mL de uma solução em partes iguais de sulfito de sódio à 4% e citrato férrico à 7%. A seguir, os tubos foram incubados em incubadora anaeróbia por um período de 48 horas à 35° C.

Dos tubos considerados positivos, uma alçada dos meios de cultura foi inoculada, também de acordo com a técnica dos tubos múltiplos, em tubo de ensaio contendo o meio de cultura Litmus Milk, previamente autoclavado e submetido a choque térmico e incubado por 48 horas a 35° C em incubadora anaeróbia.

Para a obtenção do número de microorganismos na cultura pura, o resultado lançado na tabela de número mais provável foi o obtido da maior diluição onde positivaram todos os tubos e as duas diluições subseqüentes.

A partir da cultura pura de *C. perfringens* foram realizadas diluições sucessivas e a alíquota necessária para a obtenção da concentração de estudo foi retirada.

4.3.4.3.4 - Quantificação das amostras contaminadas com *Clostridium perfringens*

O processo de quantificação dos microorganismos para as amostras é o mesmo descrito para a quantificação da cultura pura. Cabe ressaltar que para as águas naturais e para o efluente tratado de ETE, as amostras foram aquecidas em banho-maria a 75° C durante 10 minutos antes da quantificação, visando a eliminação de organismos não esporulados e formas vegetativas.

4.3.5 - Parâmetros monitorados nos ensaios de desinfecção

4.3.5.1 – Determinação da Absortividade à 254 nm

A determinação correta deste parâmetro é muito importante visto que este influi diretamente na interpretação dos resultados, pois está estreitamente relacionado com a qualidade da água e conseqüentemente com a dose média de radiação que efetivamente é absorvida pela água e atinge os microorganismos presentes na mesma.

Como a lâmpada de ultravioleta utilizada nos ensaios emite radiação no comprimento de onda de 254 nm, a absortividade da água contaminada também foi medida em 254 nm, para melhor reproduzir as condições operacionais do reator. Para tal, utilizou-se um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR-4000, cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e água deionizada como branco.

4.3.5.2 – Determinação da Turbidez

A turbidez pode vir a alterar significativamente a eficiência do processo de desinfecção proposto neste trabalho pois as partículas em suspensão podem tanto atrapalhar a passagem da luz pelo meio reacional como servir de barreira para os microorganismos presentes na mesma.

Para a medida da turbidez foi utilizado um turbidímetro da marca HACH, modelo 2100 NA, que correlaciona os resultados segundo determinações nefelométricas, por meio do método APHA Standard Methods. A calibração do mesmo foi efetuada com soluções padrões de formazina.

4.3.5.3 – Determinação da Cor Aparente e Verdadeira

O termo cor é geralmente utilizado para designar a cor verdadeira, que é aquela em que a turbidez foi retirada por meio de centrifugação ou filtração, ou seja, a que resulta apenas da presença de substâncias em solução e partículas no estado coloidal. Já a cor aparente é devida também à existência de matéria em suspensão, sendo assim designada porque é como o ser humano a vê, mas na verdade é o resultado da reflexão e dispersão da luz causada pelo material em suspensão.

As cores aparente e verdadeira foram determinadas antes do processo de desinfecção, no comprimento de onda de 455 nm, segundo o método 8025 do Manual de Procedimentos do Espectrofotômetro DR-4000 da marca HACH, onde a unidade de medida baseia-se 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, tendo como branco a água deionizada.

Para a determinação da cor verdadeira, a amostra foi filtrada em filtros de membrana com poros de 45 µm.

4.3.5.4 – Determinação do pH

O pH foi determinado antes e após o processo de desinfecção, visto que é um parâmetro de extrema importância em qualquer meio reacional, pois influencia de maneira significativa nas várias reações de caráter físico-químico e atividades metabólicas em microorganismos e organismos superiores.

Utilizou-se para tal um pHmetro calibrado, da marca Quimis, modelo Q-400 A.

4.3.5.5 – Determinação do Carbono orgânico dissolvido (COD)

A determinação de carbono orgânico dissolvido em água é um parâmetro necessário quando se deseja avaliar a qualidade da mesma em fontes naturais ou estimar a poluição de águas residuárias, visto que a concentração total de carbono reflete a quantidade de matéria orgânica dissolvida presente.

O carbono orgânico dissolvido foi determinado pré e pós-desinfecção nas águas naturais irradiadas, utilizando-se um analisador de carbono orgânico total, TOC 5000, marca SHIMADZU.

4.4 - Sistemas de desinfecção

4.4.1 - Reator Fotolítico

O reator fotolítico utilizado neste trabalho é produzido comercialmente, possui uma lâmpada UV de 65 W inserida no centro e volume útil de 2,25 L. É constituído por um corpo cilíndrico de aço inox, com 94,0 cm de comprimento e 6,0 cm de diâmetro interno. O volume útil do reator foi medido numa proveta e também calculado subtraindo-se o volume da lâmpada do volume total do reator.

4.4.2 - Reator Fotocatalítico

O reator fotocatalítico foi desenvolvido por Teixeira (1997). Para tal, modificou-se o reator fotolítico original de tal modo que o catalisador pudesse ser introduzido no mesmo.

Um cilindro de vidro teve sua superfície interna jateada e em seguida foi impregnada com duas soluções contendo dióxido de titânio, sendo este posteriormente introduzido no reator de aço inox modificado, como uma camisa interna.

A FIG. 4.4 ilustra o reator fotoquímico aberto na parte inferior, podendo-se visualizar a lâmpada já inserida no mesmo e ao lado a camisa de vidro recoberta com o dióxido de titânio, que assemelha-se a uma tinta branca.

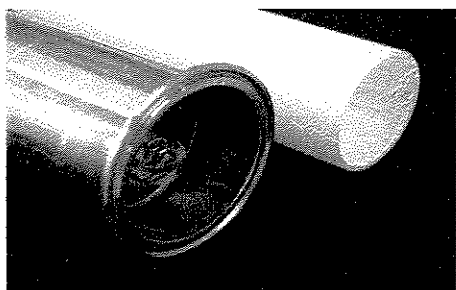


FIGURA 4.4 – Modificação do reator fotolítico. (a) vista do reator e do cilindro de vidro recoberto com TiO_2 e (b) vista do TiO_2 inserido no reator.

4.5 – Procedimento e Esquema Experimental

O reator permanece preso verticalmente a um suporte metálico, conforme FIG. 4.5 e o efluente é bombeado do reservatório em fluxo ascendente e coletado na saída superior do reator, para as análises físico-químicas e bacteriológicas.

A FIG. 4.5 ilustra os dois reatores fotoquímicos utilizados nos ensaios de desinfecção.

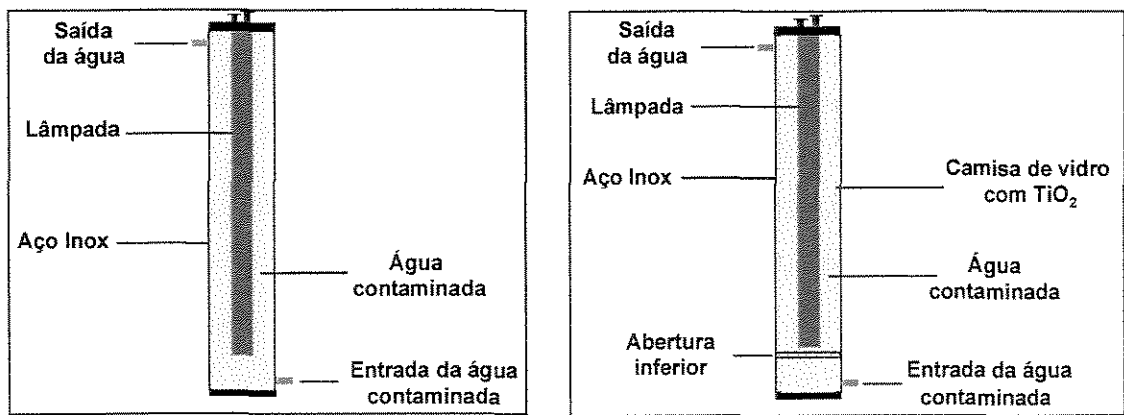


FIGURA 4.5: Esquema simplificado do reator fotolítico e fotocatalítico. (a) reator conforme concedido e (b) reator modificado.

A FIG.4.6 demonstra a disposição do sistema experimental utilizado nos ensaios de desinfecção utilizando tanto o reator fotolítico como o fotocatalítico, com números assinalados identificando componentes e pontos importantes do conjunto experimental.

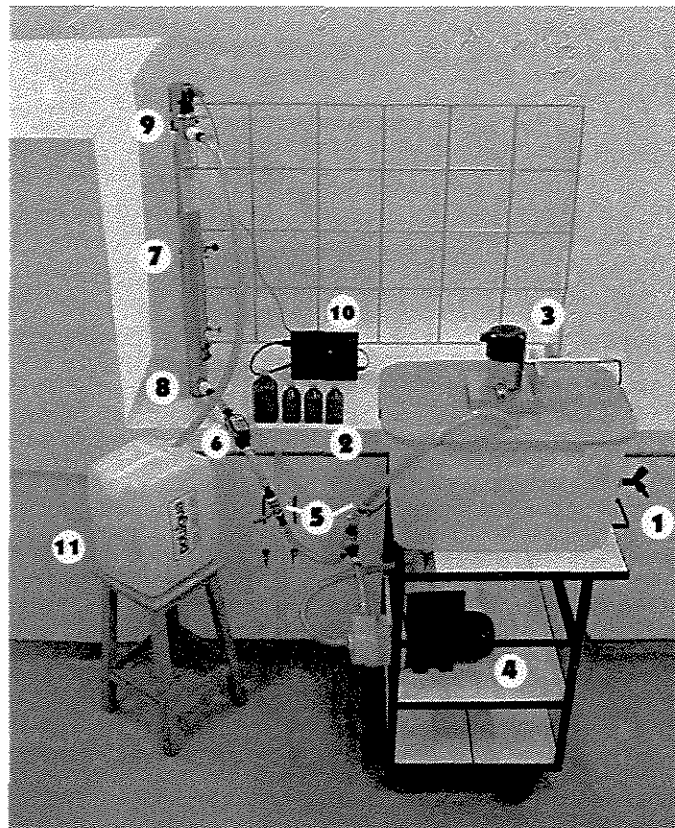


FIGURA 4.6: Esquema detalhado do sistema experimental

LEGENDA:

- 1 – torneira para retirada de amostras pré-desinfecção para análises físico-químicas e bacteriológicas;
- 2 – frascos esterilizados utilizados para a retirada das amostras;
- 3 – agitador mecânico para homogeneização da água contaminada;
- 4 – bomba monobloco tipo centrífuga;
- 5 - torneiras para regulação da vazão;
- 6 – medidor de vazão eletrônico;
- 7 – reator fotoquímico;
- 8 - entrada da água no reator fotoquímico;
- 9 – saída da água no reator fotoquímico;
- 10 – painel de controle;
- 11 – reservatório para coleta da água pós-desinfecção;

4.6 - Procedência das águas irradiadas nos ensaios de desinfecção

Foram utilizadas nos ensaios de desinfecção águas procedentes de poço caseiro, corpos hídricos contaminados com esgoto doméstico e um efluente tratado de uma ETE.

4.6.1 - Água de poço

A água de poço utilizada nos ensaios preliminares de desinfecção foi coletada de um poço situado em uma residência, utilizado para fins domésticos, no município de Campinas, SP, no bairro Guará.

4.6.2 - Água natural de rio

As águas contaminadas com esgoto doméstico foram coletadas no Lago Chico Mendes, situado no município de Campinas, SP, no bairro de Barão Geraldo e no Rio Atibaia, ponto de coleta situado próximo à Replan, no município de Paulínia.

4.6.3 – Efluente tratado de ETE

O efluente utilizado foi coletado na Estação de tratamento de esgoto Graminha, no município de Limeira/SP, em área pertencente à Águas de Limeira S/A. O afluente da ETE primeiramente passou por um filtro anaeróbio, contendo como meio suporte anéis de bambu, e em seguida por uma vala de filtração, constituída por um meio filtrante de areia, de 0,50 m de altura.

Capítulo 5

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Resultados experimentais obtidos para *E.coli*, coliformes totais e *C.perfringens* nos ensaios utilizando somente radiação UV - Fotólise

Foram realizados ensaios de desinfecção fotolítica com água sintética contaminada com *E.coli* e *C.perfringens*, provenientes de cepa pura. A caracterização físico-química, bacteriológica e respectivas eficiências de desinfecção estão relacionados nas TAB. 5.1, 5.5 e 5.8, as quais serão discutidas posteriormente.

5.1.1 - Resultados das características e variações dos parâmetros monitorados nas águas sintéticas e naturais irradiadas com UV

Segundo a EPA (1999), a demanda de UV de uma água é medida através de um espectrofotômetro fixado no comprimento de onda de 254 nm utilizando uma cubeta de 1 centímetro de trajetória. O resultado medido representa a absorção de energia por unidade de comprimento, ou absorbância. O percentual de transmitância é um parâmetro geralmente usado para determinar a susceptibilidade da radiação UV à desinfecção. O percentual de transmitância é determinado através da absorbância pela equação 25:

$$\text{Percentual de Transmitância} = 100 \times 10^{-A} \quad (23)$$

De acordo com Demers and Renner (1992) apud EPA (1999), a relação das medidas de UV, associadas à qualidade da água a ser submetida a esse tipo de tratamento, pode ser dada respectivamente pelos seguintes valores de absorbância (uA) e transmitância (%): 0,022 - 95 - excelente; 0,071, 85, bom e 0,125, 75, ruim.

TABELA 5.1: Características das águas sintéticas irradiadas com UV

Ensaio	Microorganismo inoculado e quantificado	Turbidez (uT)	Absorbância à 254 nm (uA)	Cor Aparente (uC)	Cor Verdadeira (uC)
1A	<i>E.coli</i>	N.D.	0,004	N.D.	N.D.
2A	<i>E.coli</i>	2,0	0,019	35,0	2,0
3A	<i>C. perfringens</i>	N.D.	0,020	N.D.	N.D.
4A	<i>C. perfringens</i>	4,0	0,026	55,0	12,0
5A	<i>E.coli</i>	2,0	0,065	33,0	5,0
6A	<i>E.coli</i>	3,0	0,104	53,0	6,0
7A	<i>C. perfringens</i>	22,0	0,464	331,0	30,0
8A	<i>E.coli</i>	7,0	0,572	172,5	14,0
9A	<i>E.coli</i>	32,0	0,620	504,0	32,0
10A	<i>E.coli</i>	52,0	0,935	> 520,0	46,0

Onde: N.D.: não detectável pelo método.

Observa-se, pelos resultados relacionados na TAB. 5.1, que as águas inoculadas com *E.coli* pura apresentaram variações de cor e turbidez de N.D. a 46,0 uC (unidades de cor) e de N.D. a 52,0 uT (unidades de turbidez), respectivamente, o que levou a uma variação da absortividade da água de 0,012 a 0,663 uA. Já na água contaminada com *C.perfringens* pura, a alteração de cor foi de N.D. a 30,0 uC e N.D. a 22,0 uT. Tais resultados atribuem valores altos de absorbância na água, diminuindo então, consequentemente, os valores de transmitância. Esta variação de absorbância foi propositadamente efetuada, visando a obtenção de resultados que forneçam a máxima e/ou mínima eficiência dos processos de desinfecção com UV e UV/TiO₂ principalmente para águas residuárias muito contaminadas microbiologicamente.

Com a finalidade de se obter a melhor dose de inativação, o tempo de residência foi variado de 3,4 a 14,7 s (respectivamente 41,8 a 164,6 mWs/cm² de dose UV) e 3,3 a 7,9 s (24,4 a 58,5 mWs/cm² de dose UV), respectivamente para *E.coli* e

C.perfringens. O pH foi monitorado antes e após a desinfecção, devido à influência significativa que exerce em diversas reações (conforme explicado no item 4.3.5.4).

Nos ensaios de desinfecção fotolítica para *E.coli*, coliformes totais e *C.perfringens* foram irradiadas águas naturais provenientes de diversas fontes, conforme TAB. 5.3.

A caracterização físico-química, bacteriológica e respectivas eficiências de desinfecção estão relacionados nas TAB. 5.3, 5.6 e 5.7 e 5.9, respectivamente.

As águas naturais apresentaram variações de cor e turbidez de 5,0 a 32,0 uC e de 2,0 a 37,0 uT, respectivamente, o que levou a uma variação da absortividade da água de 0,012 a 0,663 uA.

Para as águas naturais, o tempo de residência variou de 3,4 a 38,6 s (respectivamente 31,3 a 362,8 mWs/cm² de dose UV) e além do pH, o carbono orgânico dissolvido também foi monitorado antes e após a desinfecção, conforme TAB. 5.4, com o objetivo de observar a influência dos processos estudados neste trabalho sobre a matéria orgânica dissolvida presente na água natural.

Sperling (2001) estudou a viabilidade das formas de representação das médias de parâmetros de qualidade das águas, particularmente coliformes totais e pH, avaliando as seguintes estatísticas de tendência central de resultados: médias aritméticas, médias geométricas e medianas. Concluiu que pode-se trabalhar a média geométrica de coliformes totais, assim como com a média aritmética dos seus logaritmos.

TABELA 5.2: Variação dos parâmetros monitorados nas águas sintéticas irradiadas com UV

Ensaio	Vazão	Tempo de residência (s)	pH inicial	pH final
1A	9,2	14,7	6,23	6,22
2A.1	19,0	7,1	6,16	6,12
2A.2	25,0	5,4	6,16	6,13
2A.3	31,0	4,3	6,16	6,12
2A.4	40,0	3,4	6,16	6,12
3A.1	13,0	10,4	6,24	6,23
3A.2	23,0	5,8	6,24	6,23
3A.3	27,0	5,0	6,24	6,22
3A.4	36,0	3,7	6,24	6,26
3A.5	40,0	3,4	6,24	6,22
4A.1	17,0	7,9	6,21	6,19
4A.2	24,0	5,6	6,21	6,21
4A.3	36,0	3,7	6,21	6,19
4A.4	41,0	3,3	6,21	6,20
5A	18,9	7,1	6,21	6,21
6A	13,2	10,2	6,23	6,25
7A.1	17,0	7,9	6,20	6,30
7A.2	24,0	5,6	6,20	6,30
7A.3	35,0	3,8	6,20	6,20
7A.4	41,0	3,3	6,20	6,30
8A	13,2	10,2	6,17	6,16
9A	13,2	10,2	6,20	6,16
10A	13,2	10,2	6,16	6,21

Foram realizadas médias aritméticas das concentrações iniciais e finais de microorganismos bem como das eficiências de desinfecção respectivamente obtidas, em termos de log (Eq. 24), com a finalidade de se observar a variação logarítmica dos mesmos frente aos processos de desinfecção abordados neste trabalho, e também para facilitar a comparação com trabalhos citados na literatura, haja vista que a maioria relata as reduções em termos de ordens de magnitude.

TABELA 5.3: Características das águas naturais irradiadas com UV

Ensaio e Local da coleta	Microorganismo quantificado	Turbidez (uT)	Absorbância à 254 nm (uA)	Cor Aparente (uC)	Cor Verdadeira (uC)
12A P.C.	Coliformes totais	2,0	0,012	11,0	5,0
13A L.C.M.	<i>E.coli</i> Coliformes totais	10,0	0,109	133,0	7,0
14A L.C.M.	<i>E.coli</i> Coliformes totais	33,0	0,193	277,0	4,0
15A L.C.M.	<i>E.coli</i> Coliformes totais <i>C.perfringens</i>	28,0	0,231	320,0	27,0
16A L.C.M.	<i>E.coli</i> Coliformes totais	20,0	0,260	225,0	22,0
17A L.C.M.	<i>E.coli</i> Coliformes totais	25,0	0,300	285,0	27,0
18A R.Q.	<i>E.coli</i> Coliformes totais	37,0	0,663	> 520,0	32,0

Onde; L.C.M.: Lago Chico Mendes; R.Q.: Rio Quilombo; P.C.: poço caseiro; E.T.E.: Estação de Tratamento de Esgotos.

TABELA 5.4: Variação dos parâmetros monitorados nas águas naturais irradiadas com UV

Ensaio	Vazão (L/min)	Tempo de residência (s)	pH inicial	pH final	COD inicial (mgC/L)	COD final (mgC/L)
12A	9,2	14,7	7,60	7,61	—	—
13A	18,9	7,1	7,24	7,42	6,70	7,04
14A.1	3,5	38,6	6,97	6,71	4,12	3,93
14A.2	11,8	11,4	6,97	6,71	4,12	2,63
14A.3	17,8	7,6	6,97	6,90	4,12	2,39
15A.1	17,0	7,9	6,90	7,40	—	—
15A.2	23,0	5,8	6,90	7,40	—	—
15A.3	35,0	3,8	6,90	7,40	—	—
15A.4	40,0	3,4	6,90	7,50	—	—
16A	13,2	10,2	6,82	6,85	15,58	16,11
17A	18,9	7,1	6,80	6,94	34,80	35,96
18A	13,2	10,2	7,17	7,27	23,35	4,37

Onde: COD: carbono orgânico dissolvido.

O intervalo de pH observado entre as águas sintéticas antes e após a desinfecção foi de 6,16-6,24 e 6,12-6,30, respectivamente e para as águas naturais foi de 6,80-7,60 e 6,85-7,61, respectivamente. Tais resultados demonstraram que o pH praticamente não foi alterado após as águas terem sido irradiadas com UV.

Para os resultados obtidos nas análises de carbono orgânico dissolvido (COD), efetuadas nas águas naturais, observa-se que estas apresentaram variações de 4,12-34,80 mgC/L (miligramas de carbono por litro) antes da desinfecção, devido provavelmente às características individuais das águas, pois foram coletadas em alguns locais diferentes e/ou dias diferentes e 2,39-35,96 mgC/L após a desinfecção. Os resultados de COD obtidos após a desinfecção praticamente não variaram, pois as

diferenças apresentadas estão dentro do erro experimental, demonstrando então, que a radiação UV, nas condições realizadas, não altera o material orgânico dissolvido presente nas águas.

As quantificações microbiológicas realizadas para *E.coli* e coliformes totais foram efetuadas, na maioria dos ensaios, em duplicata e triplicata, visando uma maior confiabilidade dos resultados obtidos.

Cabe ressaltar que atenção especial deve ser dada à literaturas que relatam as eficiências de desinfecção em termos de porcentagem. Tomando-se como exemplo, na Tab.5.7, na água que foi submetida à dose de 73,0 mWs/cm², a eficiência de desinfecção foi de 99,99%, aparentemente alta. Entretanto, remanesceram 2,6x10³ NMP/100 mL de coliformes totais na mesma, valor este extremamente alto quando se deseja atingir uma desinfecção eficiente de uma água destinada a usos nobres, como fins domésticos e recreacionais e não apenas atender à legislações para descarte da mesma em corpos hídricos, visando apenas a manutenção da qualidade dos mesmos.

A dose de radiação UV foi corrigida de acordo com a absorvidade apresentada pelas águas que foram irradiadas, (Eq. 1). Então, a dose refere-se à dose média de radiação, ou seja, aquela que realmente atinge os microorganismos presentes na mesma. Cabe observar que apenas para simplificação, os valores de dose média de radiação discutidos ao longo deste trabalho serão referenciados apenas como dose de UV.

5.1.2 - Resultados obtidos nos ensaios de desinfecção realizados com *E.coli* inoculada em água sintética e presente em água natural

Os resultados de inativação de *E.coli* proveniente de cepa pura e natural, segundo os ensaios fotolíticos, estão relacionados nas TAB. 5.5 e 5.6.

Como em quase todos os ensaios realizados com a cepa pura de *E.coli* os resultados de eficiência de desinfecção não puderam ser definidos, visto que em quase todos os ensaios a eficiência de desinfecção foi de praticamente 100%, de acordo com o método de quantificação utilizado, a representação gráfica do comportamento de desinfecção não foi realizada.

Na FIG. 5.1 foram representados somente os resultados de eficiência de desinfecção dos ensaios realizados com *E.coli* natural onde foi possível calcular a remoção bacteriana alcançada em termos de ordens de magnitude ou log reduzidos.

Através dos resultados obtidos na TAB.5.5 e considerando-se os ensaios onde a concentração inicial da *E.coli* variou de 10^4 a 10^7 NMP/100 mL, observou-se que a eficiência de desinfecção diminuiu em função do aumento da absorbância da água. Isto denota que, conforme já comentado anteriormente neste trabalho, a eficiência do processo de desinfecção com UV tem estreita relação com a qualidade da água que se deseja tratar.

Comparando-se as águas irradiadas nos ensaios 8 A (0,572 uA), com 68,3 mWs/cm² e 9 A (0,620 uA), com 66,3 mWs/cm² de dose, cujas cargas bacterianas iniciais foram respectivamente de $2,3 \times 10^8$ e $2,0 \times 10^7$ NMP/100 mL, observa-se através dos resultados de eficiência de desinfecção da primeira (< 4,98) e a da segunda (7,30), que parece existir um limite máximo de eficiência de desinfecção também relacionado com a carga bacteriana inicial de microorganismos.

Especula-se que fatores coadjuvantes, que não podem ser previstos quando se faz a estimativa da dose média de irradiação na água, possam interferir nos resultados de desinfecção. Alguns destes podem ser vislumbrados através das características peculiares de cada água, visto que não se pode ter um controle absoluto sobre todas as reações fotoquímicas que possam vir a ocorrer durante o processo de irradiação das mesmas. Também existem situações em que pode ocorrer a chamada fotorreativação, apresentada eventualmente por alguns microorganismos e que não foi considerada, em termos analíticos, neste trabalho.

TABELA 5.5: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de *E.coli* em águas sintéticas irradiadas com UV

Cor/ Turbidez (uCy/ (uT) e Ensaio	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ ** (NMP/100 mL)	N** (NMP/100 mL)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
N.D./N.D. 1A	14,7	9,2	5,2x10 ⁴ 5,2x10 ⁴ M = 5,2x10 ⁴	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	164,6	> 4,72
2/2 2A.1	7,1	19,0	1,0x10 ⁴ 2,0x10 ⁴ 4,1x10 ⁴ M = 2,4x10 ⁴	A.L.D.	87,4	> 4,30
2/2 2A.2	5,4	25,0	2,4x10 ⁴	A.L.D.	66,5	> 4,30
2/2 2A.3	4,3	31,0	2,4x10 ⁴	A.L.D.	52,9	> 4,30
2/2 2A.4	3,4	40,0	2,4x10 ⁴	A.L.D.	41,8	> 4,30
5/2 5A	7,1	18,9	272,3 261,3 M = 2,7x10 ⁶	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	75,3	> 6,43
6/3 6A	10,2	13,2	816,4x10 ⁴ 829,7x10 ⁴ 816,4x10 ⁴ M = 8,2x10 ⁶	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	104,0	> 6,91
14/7 8A	10,2	13,2	2,3x10 ⁸	> 2,4.10 ³ > 2,4.10 ³ > 2,4.10 ³ Acima L.D.	68,3	< 4,98
32/32 9A	10,2	13,2	20,6 20,1 19,9 M = 2,0x10 ⁷	1,0 1,0 1,0 M = 1,0	66,3	7,30
46/52 10A	10,2	13,2	2,0x10 ⁷	> 2,4.10 ³ > 2,4.10 ³ > 2,4.10 ³ Acima L.D.	52,0	< 3,92

Onde: A.L.D.: abaixo do limite de detecção do método. M = média aritmética ; **replicatas e média, N.D.: não detectável pelo método.

TABELA 5.6: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de *E.coli* em águas naturais irradiadas com UV

Cor/ Turbidez (uC)/ (uT) e Ensaio	Tempo de residência (s)	Vazão Média (L/min)	N ₀ ** (NMP/100 mL)	N** (NMP/100 mL)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
7/10 13A	7,1	18,9	4,1x10 ²	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	71,7	> 2,61
4/33 14A.1	38,6	3,5	5,5x10 ⁴	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	362,80	> 4,74
4/33 14A.2	11,4	11,8	5,5x10 ⁴	< 1,0 < 1,0 A.L.D.	107,2	> 4,74
4/33 14A.3	7,6	17,8	5,5x10 ⁴	< 1,0 < 1,0 A.L.D.	71,4	> 4,74
27/28 15A.1	7,9	17,0	5,7x10 ⁵ 5,5x10 ⁵ M = 5,6x10 ⁵	72,8 60,9 M = 66,8	73,0	3,88 3,96 M = 3,92
27/28 15A.2	5,8	23,0	5,6x10 ⁵	82,3	53,6	3,83
27/28 15A.3	3,8	35,0	5,6x10 ⁵	50,4 56,1 148,0 M = 84,8	35,3	4,04 3,99 3,58 M = 3,87
27/28 15A.4	3,4	40,0	5,6x10 ⁵	62,7 103,9 M = 83,3	31,3	3,95 3,73 M = 3,84
22/20 16A	10,2	13,2	3,6x10 ⁵ 3,3x10 ⁵ 3,4x10 ⁵ M=3,4x10 ⁵	6,3 5,1 6,2 M = 5,9	89,8	4,73 4,81 4,74 M = 4,76
27/25 17A	7,1	18,9	3,2x10 ⁵	257,2 516,3 516,3 M = 429,9	60,3	3,09 2,79 2,79 M = 2,89
32/37 18A	10,2	13,2	8,5x10 ⁵	106,7 59,1 204,6 M = 123,5	64,3	3,90 4,16 3,62 M = 3,89

Onde A.L.D.: abaixo do limite de detecção do método; M = média aritmética; **replicatas e média.

Em todos os gráficos onde a eficiência dos processos de desinfecção foi avaliada em função da dose média de radiação UV e UV/TiO₂, optou-se em acrescentar linhas pontilhadas, as quais indicam a eficiência máxima do processo, ou seja, 1,0 microorganismo remanescente após a exposição à radiação. Esta curva guia facilita a interpretação dos resultados, visto que as cargas bacterianas iniciais de microorganismos encontradas nas águas foram muito variadas.

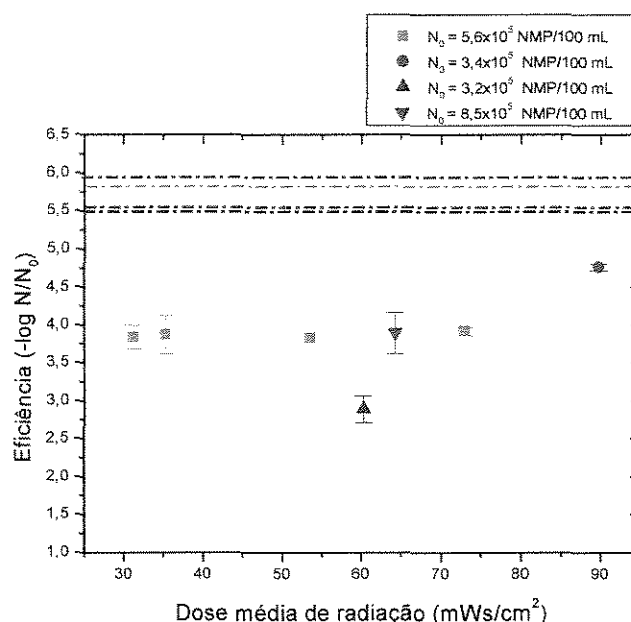


FIGURA 5.1: Variação da eficiência de desinfecção para *E.coli* em água natural em função da dose média de radiação UV

Observando-se os resultados apresentados na TAB.5.6, verificou-se que uma dose de aproximadamente 73,0 mWs/cm² foi suficiente para inativar até quase 4 ordens de magnitude de *E.coli* em água natural (3,92 log).

Segundo Lazarova et alii (1999), bactérias encontradas no ambiente natural, tais como coliformes totais e bactérias heterotróficas são mais resistentes à dose de UV do que culturas puras de bactérias. Observou-se tal comportamento comparando-se os resultados obtidos nos ensaios realizados com águas contaminadas com *E.coli* proveniente de cepa de laboratório e naturalmente encontrada no ambiente. Irradiando-

se a água contendo *E.coli* natural (TAB. 5.6), com uma dose de 53,6 mWs/cm², obteve-se uma redução de 3,83 log enquanto que, uma dose de 41,8 mWs/cm² sobre a água contendo a *E.coli* pura possibilitou uma remoção acima de 4 ordens de magnitude (> 4,30 log).

Os resultados também demonstraram que cepas naturais de *E.coli* apresentam resistências diferentes à dose de UV, visto que num dos ensaios, a redução de *E.coli* numa água natural irradiada com uma dose de 60,3 mWs/cm², a redução foi de aproximadamente 3 ordens de magnitude (2,89 log de redução), enquanto que em outro ensaio, uma dose de 31,3 mWs/cm² proporcionou uma redução de 3,84 log de *E.coli* também natural.

A EPA (1999) cita que para remoção efetiva de 4 ordens de magnitude de bactérias e vírus são necessários 90-140 mWs/cm² de dose. Levando-se em consideração todos os resultados obtidos com *E.coli*, resguardando-se inclusive as observações quanto às resistências apresentadas, pode-se afirmar que 90 mWs/cm² de dose são suficientes para remover até 4 ordens de magnitude de *E.coli*.

Cabe ressaltar que um dos fatores que deve ser levado sempre em consideração é o grau de remoção de patogênicos que se deseja ou necessita alcançar, tendo em vista o destino final da água após a desinfecção. Então, uma caracterização inicial tanto físico-química quanto bacteriológica da água a ser tratada é um fator importante para se alcançar o objetivo final sem aumentar desnecessariamente o custo deste tratamento.

5.1.3 - Resultados obtidos nos ensaios realizados com coliformes totais presente em água natural

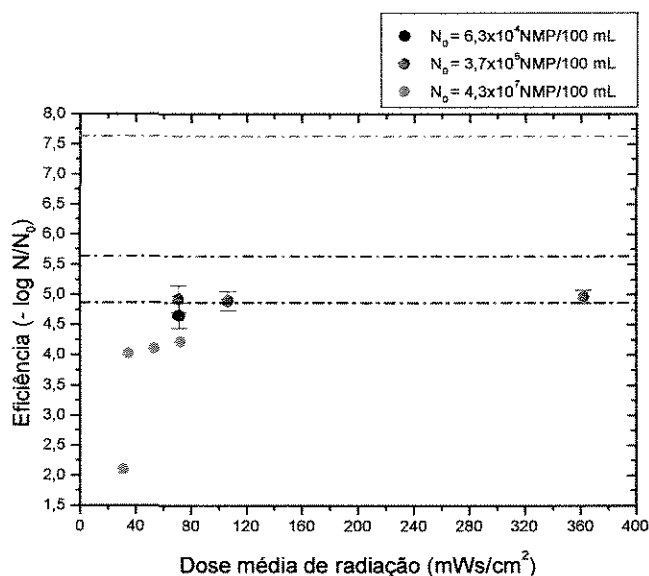


FIGURA 5.2: Variação da eficiência de desinfecção para **coliformes totais** em água natural, em função da dose média de radiação UV

Conforme indicado nos resultados obtidos, uma dose de aproximadamente 73,0 mWs/cm² pode remover até 4 ordens de magnitude de coliformes totais. Observa-se que a dose foi aumentada até 362,8 mWs/cm² e a remoção dos microorganismos continuou em torno deste valor. Dessa forma, parece existir um certo grau de remoção de microorganismos a ser considerado, visto que a necessidade de doses muito altas pode inviabilizar o custo do tratamento.

Os resultados de inativação de *C.perfringens* proveniente de cepa pura e natural, segundo os ensaios fotolíticos, estão relacionados nas TAB. 5.8 e 5.9.

TABELA 5.7: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de coliformes totais em águas naturais irradiadas com **UV**

Cor/ Turbidez ((uC)/ (uT) e Ensaio	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ ** (NMP/100 mL)	N** (NMP/100 mL)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
5/2 12A	14,7	9,2	7,4 7,4 M = 7,4	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	163,2	> 0,87
7/10 13A	7,1	18,9	6,3x10 ⁴	1,0 2,0 M = 3,8	71,7	4,80 4,50 M = 4,65
4/33 14A.1	38,6	3,5	3,7x10 ⁵	5,2 3,1 4,1 M = 4,1	362,8	4,85 5,08 4,96 M = 4,96
4/33 14A.2	11,4	11,8	3,7x10 ⁵	5,2 3,1 6,3 M = 4,8	107,2	4,85 5,07 4,77 M = 4,90
4/33 14A.3	7,6	17,8	3,7x10 ⁵	3,1 6,3 M = 4,7	71,4	5,08 4,77 M = 4,92
27/28 15A.1	7,9	17,0	7,3x10 ⁷ 1,3x10 ⁷ M = 4,3x10 ⁷	2,6x10 ³	73,0	4,22
27/28 15A.2	5,8	23,0	4,3.x0 ⁷	3,3x10 ³	53,6	4,11
27/28 15A.3	3,8	35,0	4,3x10 ⁷	4,1x10 ³	35,3	4,02
27/28 15A.4	3,4	40,0	4,3x10 ⁷	3,4x10 ⁵	31,3	2,10
22/20 16A	10,2	13,2	7,3x10 ⁶ 6,9x10 ⁶ 7,7x10 ⁶ M = 7,3x10 ⁶	> 2,4x10 ³ > 2,4x10 ³ > 2,4x10 ³	89,8	< 3,48
27/25 17A	7,1	18,9	6,1x10 ⁶	> 2,4x10 ³ > 2,4x10 ³ > 2,4x10 ³	60,3	< 3,40
32/37 18A	10,2	13,2	6,3x10 ⁶ 6,9x10 ⁶ M = 6,6x10 ⁶	> 2,4x10 ³ > 2,4x10 ³ > 2,4x10 ³	64,3	< 3,44

Onde A.L.D.: abaixo do limite de detecção do método; M = média aritmética; **replicatas e média.

5.1.4 - Resultados obtidos nos ensaios de desinfecção realizados com *C. perfringens* inoculado em água sintética e presente em água natural

TABELA 5.8: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de *C. perfringens* em águas sintéticas irradiadas com UV

Cor/ Turbidez ((uC)/(uT e Ensaio	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ (NMP/100 mL) Confiabilidade de 95% (p/5 tubos)	N (NMP/100 mL) Confiabilidade de 95% (p/5 tubos)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
N.D./N.D. 3A.1	10,4	13,0	1,6x10 ⁴	1,8	118,6	3,95
N.D./N.D. 3A.2	5,8	23,0	1,6x10 ⁴	6,8	66,1	3,37
N.D./N.D. 3A.3	5,0	27,0	1,6x10 ⁴	1,0x10 ¹	57,0	3,20
N.D./N.D. 3A.4	3,7	36,0	1,6x10 ⁴	1,4x10 ¹	42,2	3,06
N.D./N.D. 3A.5	3,4	40,0	1,6x10 ⁴	3,2x10 ¹	38,8	2,70
12/4 4A.1	7,9	17,0	9,2x10 ³	2,1x10 ¹	86,9	2,64
12/4 4A.2	5,6	24,0	9,2x10 ³	2,0x10 ¹	61,6	2,66
12/4 4A.3	3,7	36,0	9,2x10 ³	2,4x10 ¹	40,9	2,58
12/4 4A.4	3,3	41,0	9,2x10 ³	2,8x10 ¹	36,3	2,52
30/22 7A.1	7,9	17,0	1,6x10 ⁴	3,9x10 ¹	58,5	2,61
30/22 7A.2	5,6	24,0	1,6x10 ⁴	5,2x10 ¹	41,5	2,49
30/22 7A.3	3,8	35,0	1,6x10 ⁴	2,1x10 ²	28,2	1,88
30/22 7A.4	3,3	41,0	1,6x10 ⁴	2,8x10 ²	24,4	1,76

Onde: N.D.: não detectável pelo método

A melhor eficiência de inativação de *C. perfringens* foi obtida com 118,6 mWs/cm² de dose média de radiação, atingindo-se uma remoção bacteriana de quase 4 ordens de magnitude (3,95 log).

TABELA 5.9: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de *Clostridium perfringens* em águas naturais irradiadas com UV

Cor/ Turbidez ((uC)/ (uT)) e Ensaio	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ (NMP/100 mL) Confiabilidade de 95% (p/5 tubos)	N (NMP/100 mL) Confiabilidade de 95% (p/5 tubos)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
27/28 15A.1	7,9	17,0	9,2x10 ⁴	4,5x10 ²	73,0	2,31
27/28 15A.2	5,8	23,0	9,2x10 ⁴	1,8x10 ³	53,6	1,71
27/28 15A.4	3,4	40,0	9,2x10 ⁴	1,7x10 ³	31,3	1,73

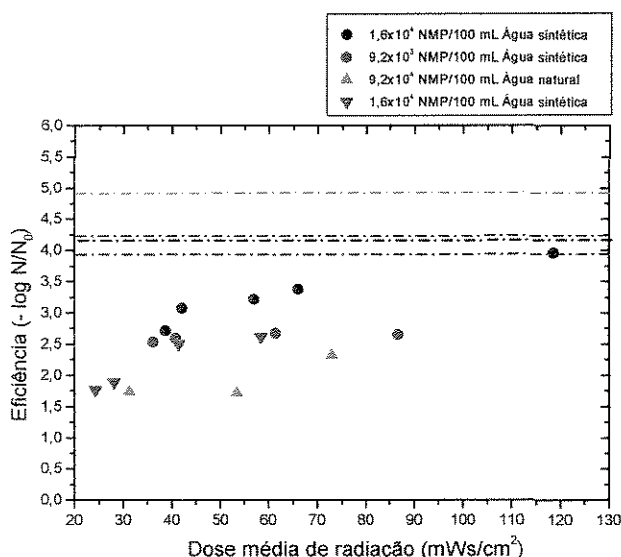


FIGURA 5.3: Variação da eficiência de desinfecção de *C.perfringens* em água sintética e natural, em função da dose média de radiação UV

Segundo Cotton et alii (2001), a dose de UV necessária para assegurar no mínimo 2 log de inativação de *Cryptosporidium parvum* é 40,0 mWs/cm². De acordo com os resultados obtidos para *C.perfringens*, observa-se que aproximadamente 42,0 mWs/cm² de dose média de radiação foram necessários para se atingir de 2,49 a 3,06 log de inativação de *C.perfringens*. Então, tais resultados estão de acordo com os

estudos de vários pesquisadores, Rice et alii (1996), Chauret et alii (1999) apud Cerqueira (2000), de que *Clostridium perfringens* pode ser um indicador ideal de *Cryptosporidium parvum*.

Comparando-se os resultados de eficiência de desinfecção obtidos com *C.perfringens* presente em água natural e presente em água sintética, partindo-se de uma cepa pura deste microorganismo, observa-se que aquele irradiado em água sintética com $42,0 \text{ mWs/cm}^2$ teve sua carga bacteriana reduzida em 2 ordens de grandeza enquanto que aquele irradiado em água natural somente teve redução semelhante com $73,0 \text{ mWs/cm}^2$ de dose.

5.2 - Resultados experimentais obtidos para *E.coli*, coliformes totais e *C.perfringens* nos ensaios utilizando UV/TiO₂ - Fotocatálise Heterogênea

5.2.1 - Resultados das características e variações dos parâmetros monitorados nas águas sintéticas e naturais irradiadas com UV/TiO₂

Foram realizados 3 ensaios de desinfecção com água sintética contaminada com *E.coli*, proveniente de cepa pura e 1 ensaio com *C. perfringens* pura. A caracterização físico-química, bacteriológica e as respectivas eficiências de desinfecção estão relacionados nas Tab. 5.10, 5.14 e 5.17.

Cabe ressaltar que foi realizado somente um ensaio com *C.perfringens* pura porque não havia mais disponibilidade deste microorganismo, embora muitos esforços tenham sido realizados no sentido de conseguí-los.

Observa-se através dos resultados relacionados na TAB. 5.10 que na água contaminada com *C.perfringens*, a cor e a turbidez não foram alteradas, haja vista que, como não havia quantidade desejável deste microorganismo, optou-se em verificar a eficiência de remoção do mesmo numa água sem apresentar turbidez e cor. As águas contaminadas com *E.coli* pura apresentaram alteração de cor e turbidez de 18,0 a 46 uC e 23,0 a 40,0 uT, respectivamente.

TABELA 5.10: Características das águas sintéticas irradiadas com UV/TiO₂

Ensaio	Microorganismo inoculado e quantificado	Turbidez (uT)	Absorbância à 254 nm (uA)	Cor Aparente (uC)	Cor Verdadeira (uC)
1B	<i>C. perfringens</i>	N.D.	0,042	N.D.	N.D.
2B	<i>E.coli</i>	40,0	0,500	499	46
3B	<i>E.coli</i>	23,0	0,527	326	42
4B	<i>E.coli</i>	31,0	0,623	423	18

Onde ND.: não detectável pelo método

Nas águas sintéticas irradiadas por UV/TiO₂ o tempo de residência variou de 3,3 a 10,4 s (23,5 a 74,0 mWs/cm² de dose de UV) e o pH foi monitorado antes e após a desinfecção.

Nos ensaios de desinfecção fotocatalítica onde foram irradiadas águas naturais provenientes de diversas fontes, conforme TAB. 5.12, a desinfecção de *E.coli*, coliformes totais e *C.perfringens* foi estudada nos 3 ensaios realizados. A caracterização físico-química, bacteriológica e respectivas eficiências de desinfecção estão relacionados nas TAB. 5.15, 5.16 e 5.18.

Para as águas naturais, o tempo de residência variou de 3,3 a 46,5 s (31,9 a 437,1 mWs/cm² de dose UV) e o pH e o carbono orgânico dissolvido também foram monitorados antes e após a desinfecção, conforme TAB. 5.13.

O intervalo de pH observado entre as águas sintéticas antes e após a desinfecção foi de 6,22-6,24 e 6,15-6,87 e para as águas naturais foi de 7,31-7,50 e 7,35-7,60, respectivamente. Tais resultados demonstraram apenas pequenas variações de pH nas águas irradiadas sob o processo UV/TiO₂. Para os resultados obtidos nas análises de carbono orgânico dissolvido (COD), efetuadas nas águas naturais, observa-se que estas apresentaram variações de 2,24-6,42 antes da desinfecção, devido também às características individuais das águas e por terem sido coletadas em alguns locais diferentes e/ou dias diferentes e 2,75-6,60 após a desinfecção, não apresentando

portanto alterações significativas sobre o material orgânico dissolvido presente nas mesmas, visto que as diferenças apresentadas estão dentro do erro experimental.

TABELA 5.11: Variação dos parâmetros monitorados nas águas sintéticas irradiadas com UV/TiO₂

Ensaio	Vazão	Tempo de residência (s)	pH inicial	pH final
1B.1	13,0	10,4	6,36	6,87
1B.2	35,0	3,8	6,36	6,87
1B.3	40,0	3,4	6,36	6,86
2B.1	13,0	10,4	6,22	6,27
2B.2	24,0	5,6	6,22	6,33
2B.3	29,0	4,6	6,22	6,27
2B.4	41,0	3,3	6,22	6,28
3B.1	13,0	10,4	6,22	6,21
3B.2	28,0	4,8	6,22	6,20
3B.3	41,0	3,3	6,22	6,20
4B.1	18,0	7,5	6,22	6,16
4B.2	23,0	5,9	6,22	6,16
4B.3	36,0	3,7	6,22	6,16
4B.4	41,0	3,3	6,22	6,15

TABELA 5.12: Características das águas naturais irradiadas com UV/TiO₂

Ensaio e Local da coleta	Microorganismo quantificado	Turbidez (uT)	Absorbância à 254 nm (uA)	Cor Aparente (uC)	Cor Verdadeira (uC)
5B L.C.M.	<i>E.coli</i> Coliformes totais <i>C.perfringens</i>	22,0	0,160	184,0	3,0
6B R.A.	<i>E.coli</i> Coliformes totais <i>C.perfringens</i>	22,0	0,183	175,0	19,0
7B L.C.M.	<i>E.coli</i> Coliformes totais <i>C.perfringens</i>	19,0	0,191	178,0	11,0

Onde: L.C.M.: Lago Chico Mendes; R.A.: Rio Atibaia.

TABELA 5.13: Variação dos parâmetros monitorados nas águas naturais irradiadas com UV/TiO₂

Ensaio	Vazão (L/min)	Tempo de residência (s)	pH inicial	pH final	COD inicial (mgC/L)	COD final (mgC/L)
5B.1	13,0	10,4	7,31	7,49	2,24	2,75
5B.2	22,0	6,1	7,31	7,59	2,24	3,68
5B.3	29,0	4,6	7,31	7,54	2,24	2,65
5B.4	41,0	3,3	7,31	7,61	2,24	2,85
6B.1	2,9	46,5	7,50	7,30	6,42	6,60
6B.2	11,5	11,7	7,50	7,50	6,42	5,70
6B.3	13,0	10,4	7,50	7,50	6,42	5,90
6B.4	21,0	6,4	7,50	7,50	6,42	6,20
6B.5	30,0	4,5	7,50	7,60	6,42	5,80
7B.1	2,5	54,0	7,31	7,38	6,02	5,86
7B.2	10,7	12,6	7,31	7,48	6,02	4,23
7B.3	13,0	10,4	7,31	7,36	6,02	3,91
7B.4	22,0	6,1	7,31	7,29	6,02	3,48
7B.5	27,0	5,0	7,31	7,35	6,02	4,75
7B.6	38,0	3,5	7,31	7,35	6,02	3,58

Onde: COD: carbono orgânico dissolvido

5.2.2 – Resultados obtidos nos ensaios realizados com *E.coli* inoculada em água sintética e presente em água natural

Os resultados de inativação de *E.coli* proveniente de cepa pura e natural, segundo os ensaios fotocatalíticos, estão relacionados nas TAB. 5.14 e 5.15.

TABELA 5.14: Doses médias inseridas e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de *E.coli* em águas sintéticas utilizando UV/TiO₂

Cor/ Turbidez ((uC)/ (uT))	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ ** (NMP/100 mL)	N** (NMP/100 mL)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
46/40 2B.1	10,4	13,0	12,1x10 ⁶ 37,7x10 ⁶ 13,5x10 ⁶ M = 2,1x10 ⁷	1,12x10 ³ 2,42x10 ³ M = 1,8x10 ³	74,7	4,27 3,94 M = 4,11
46/40 2B.2	5,6	24,0	2,1x10 ⁷	3,87x10 ⁴ 4,10x10 ⁴ M = 3,9x10 ⁴	40,2	2,73 2,71 M = 2,72
46/40 2B.3	4,6	29,0	2,1x10 ⁷	3,65x10 ⁴ 2,48x10 ⁴ M = 3,1x10 ⁴	33,1	2,76 2,93 M = 2,84
46/40 2B.4	3,3	41,0	2,1x10 ⁷	33,2x10 ⁴ 21,6x10 ⁴ 21,8x10 ⁴ M = 2,3x10 ⁵	23,9	1,80 1,99 1,98 M = 1,92
42/23 3B.1	10,4	13,0	2,0x10 ⁶	3,0	74,0	5,80
42/23 3B.2	4,8	28,0	2,0x10 ⁶	5,6x10 ³	34,0	2,50
42/23 3B.3	3,3	41,0	2,0x10 ⁶	2,2x10 ⁴	23,5	2,00
18/31 4B.1	7,5	18,0	62,9x10 ² 48,2x10 ² 151,0x10 ² M = 8,7x10 ³	1,0 1,0 1,0 M = 1,0	49,0	3,94
18/31 4B.2	5,9	23,0	8,7x10 ³	1,0 1,0 M = 1,0	37,6	3,94
18/31 4B.3	3,7	36,0	8,7x10 ³	2,0 1,0 3,1 M = 2,0	23,9	3,64 3,94 3,45 M = 3,68
18/31 4B.4	3,3	41,0	8,7x10 ³	2,0 1,0 2,0 M = 1,7	21,7	3,64 3,94 3,64 M = 3,74

Onde: M = média aritmética; **replicatas e média.

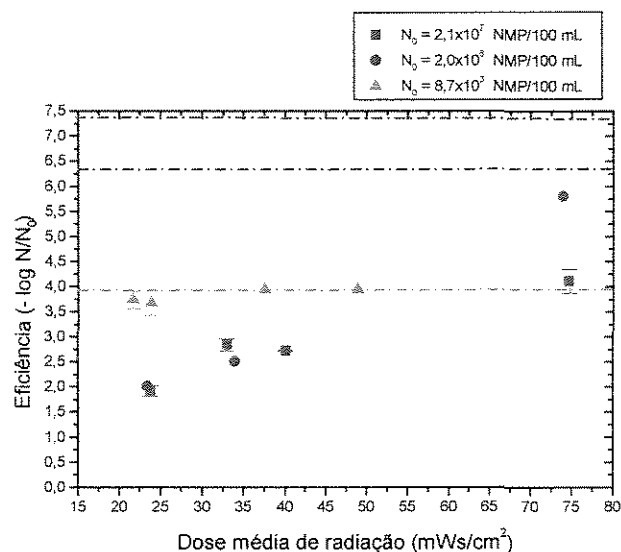


FIGURA 5.4: Variação da eficiência de desinfecção para *E.coli* em água sintética, em função da dose média de radiação UV/TiO₂

Segundo a EPA (1999), a dose necessária para remoção de até 2 ordens de magnitude de bactérias e vírus é de 5,0 a 25,0 mWs/cm².

A FIG. 5.4 permite verificar que num sistema UV/TiO₂, considerando-se a concentração de *E.coli* como parâmetro de resistência, a eficiência de desinfecção aumenta em função do aumento da irradiação UV. Observando-se o comportamento de inativação de *E.coli* proveniente de cepa pura, verificou-se a influência da carga bacteriana inicial de microorganismos quando doses relativamente baixas (20,0 a 25,0 mWs/cm²) são empregadas. Quanto maior foi a carga bacteriana inicial, menor foi a eficiência do processo, ou seja, com uma dose de aproximadamente 24,0 mWs/cm² não obteve-se as mesmas remoções nos três ensaios, alcançando-se 3,68; 2,00 e 1,92 log de redução respectivamente para $N_0 = 8,7 \times 10^3$, $2,0 \times 10^6$ e $2,1 \times 10^7$ NMP/100 mL. Conforme já comentado, muitos fatores têm sido especulados no sentido de se justificar o comportamento não linear que se verifica eventualmente em processos de desinfecção UV.

Segundo Gates (1930) apud Craik et alii (2001), soluções de DNA apresentam absorção máxima à 260 nm, que corresponde ao comprimento de onda máximo no qual os efeitos germicidas têm sido observados. Então, sugere-se que principalmente em águas onde a concentração de microorganismos é alta, os produtos extracelulares das bactérias, que podem ser liberados nas mesmas após o rompimento da célula, possam vir a interferir no processo, no sentido de absorver parte dos fótons através da camada de fluido, que está sendo exposta a uma determinada dose de radiação UV, contribuindo então para a diminuição da eficiência do processo.

Uma dose média de radiação de 49,0 mWs/cm² foi suficiente para desinfetar quase que completamente a água, levando a uma remoção de quase quatro ordens de magnitude (3,94), pois restou apenas 1,0 NMP/100 mL do microorganismo. Portanto, águas destinadas a consumo humano, que geralmente apresentam menores cargas bacterianas iniciais de microorganismos patogênicos podem ser seguramente desinfetadas com doses relativamente baixas de UV.

De acordo com DVGW (1997) e ANSI/NSF (1991) apud Cotton et alii (2001), doses de 38,0-40,0 mWs/cm² são comumente requeridas para desinfecção de água de abastecimento. Entretanto, segundo NWRI (1993) apud Cotton et alii (2001), para águas residuárias, a dose é de 120,0-140,0 mWs/cm².

Comparando-se os resultados de desinfecção obtidos para *E.coli* e coliformes totais, ilustrados respectivamente nas FIG. 5.5 e 5.6, observou-se que as melhores eficiências para ambos os microorganismos em água natural, ocorreram quando esta foi irradiada com uma dose média de radiação variando de 100,8 a 118,4 mWs/cm², alcançando-se remoções acima de 4 ordens de magnitude.

TABELA 5.15: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de *E.coli* em águas naturais utilizando UV/TiO₂

Cor/ Turbidez (uC)/ (uT)	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ ** (NMP/100 mL)	N** (NMP/100 mL)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
3/22 5B.1	10,4	13,0	6,87x10 ⁴ 8,66x10 ⁴ 8,16x10 ⁴ M = 7,9x10 ⁴	9,8 7,4 2,0 M = 6,4	100,8	3,91 4,03 4,60 M = 4,18
3/22 5B.2	6,1	22,0	7,9x10 ⁴	7,3 8,6 2,0 M = 6,0	59,0	4,03 3,96 4,60 M = 4,20
3/22 5B.3	4,6	29,0	7,9x10 ⁴	15,8 15,3 15,8 M = 1,6x10 ¹	44,6	3,70 3,71 3,70 M = 3,70
3/22 5B.4	3,3	41,0	7,9x10 ⁴	20,9 37,9 M = 2,9x10 ¹	31,9	3,58 3,32 M = 3,45
19/22 6B.1	46,5	2,9	920,8x10 ² 920,8x10 ² 613,1x10 ² M = 9,2x10 ⁴	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	437,1	> 4,96
19/22 6B.2	11,7	11,5	9,2x10 ⁴	2,0 2,0 3,0 M = 2,3	110,0	4,66 4,66 4,49 M = 4,60
19/22 6B.3	10,4	13,0	9,2x10 ⁴	4,1 5,2 4,1 M = 4,5	97,8	4,35 4,25 4,35 M = 4,32
19/22 6B.4	6,4	21,0	9,2x10 ⁴	5,2 10,9 9,7 M = 8,6	60,2	4,25 3,93 3,98 M = 4,05
19/22 6B.5	4,5	30,0	9,2x10 ⁴	14,6 12,8 14,3 M = 1,4x10 ¹	42,3	3,80 3,86 3,81 M = 3,82
11/19 7B.1	54,0	2,5	5,47x10 ⁴ 7,27x10 ⁴ 8,16 x10 ⁴ M = 7,0x10 ⁴	1,0 1,0 1,0 M = 1,0	507,6	4,84
11/19 7B.2	12,6	10,7	7,0x10 ⁴	2,0 1,0 3,1 M = 2,0	118,4	4,54 4,84 4,35 M = 4,58
11/19 7B.3	10,4	13,0	7,0x10 ⁴	2,0 12,2 3,1 M = 5,8	97,8	4,54 3,76 4,35 M = 4,22
11/19 7B.4	6,1	22,0	7,0x10 ⁴	4,1 11,0 4,1 M = 6,4	57,3	4,23 3,80 4,23 M = 4,09
11/19 7B.5	5,0	27,0	7,0x10 ⁴	8,4 9,6 2,0 M = 6,7	47,0	3,92 3,86 4,54 M = 4,11
11/19 7B.6	3,5	38,0	7,0x10 ⁴	2,01x10 ² 2,28x10 ² M = 2,1x10 ²	32,9	2,54 2,49 M = 2,52

Onde: A.L.D: abaixo do limite de detecção do método; M = média aritmética; **replicatas e média.

5.2.3 – Resultados obtidos nos ensaios realizados com coliformes totais presente em água natural

TABELA 5.16: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de coliformes totais em águas naturais utilizando UV/TiO₂

Cor/ Turbidez (uC)/ (uT)	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ ** (NMP/100 mL)	N** (NMP/100 mL)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
3/ 22 5B.1	10,4	13,0	224,7x10 ⁴ 261,3x10 ⁴ M = 2,4x10 ⁶	105,4 165,8 133,4 M = 1,3x10 ²	100,8	4,36 4,10 4,25 M = 4,24
3/ 22 5B.2	6,1	22,0	2,4x10 ⁶	160,7 214,3 M = 1,9x10 ²	59,0	4,17 4,05 M = 4,11
3/22 5B.3	4,6	29,0	2,4x10 ⁶	648,8 517,2 365,4 M = 5,1x10 ²	44,6	3,57 3,67 3,82 M = 3,69
3 /22 5B.4	3,3	41,0	2,4x10 ⁶	686,7 866,4 M = 7,7x10 ²	31,9	3,54 3,44 M = 3,49
19/22 6B.2	11,7	11,5	125,9x10 ⁴ 105,0x10 ⁴ 98,7x10 ⁴ M = 1,1x10 ⁶	33,1 51,2 54,6 M = 4,6x10 ¹	110,0	4,52 4,33 4,30 M = 4,38
19/22 6B.3	10,4	13,0	1,1x10 ⁶	71,2 78,5 79,4 M = 7,6x10 ¹	97,8	4,19 4,15 4,14 M = 4,16
19/22 6B.4	6,4	21,0	1,1x10 ⁶	108,6 107,1 M = 1,1x10 ²	60,2	4,00 4,02 M = 4,01
19/22 6B.5	4,5	30,0	1,1x10 ⁶	152,9 158,5 121,0 1,4x10 ²	42,3	3,86 3,84 3,96 M = 3,89
11/19 7B.1	135,0	1,0	410,6x10 ⁴ 613,1x10 ⁴ 686,7x10 ⁴ M = 5,7x10 ⁶	4,1 7,4 M = 5,7	507,6	6,14 5,89 M = 6,01
1119 7B.2	54,0	2,5	5,7x10 ⁶	26,2 60,1 40,8 M = 4,2x10 ¹	118,4	5,34 4,98 5,14 M = 5,15
11/19 7B.3	12,6	10,7	5,7x10 ⁶	86,0 65,0 65,0 M = 7,2x10 ¹	97,8	4,82 4,94 4,94 M = 4,90
11/19 7B.4	10,4	13,0	5,7x10 ⁶	98,8 121,0 M = 1,1x10 ²	57,3	4,76 4,67 M = 4,72
11/19 7B.5	6,1	22,0	5,7x10 ⁶	224,7 325,5 365,4 M = 3,0x10 ²	47,0	4,40 4,24 4,19 M = 4,28
11/19 7B.6	5,0	27,0	5,7x10 ⁶	410,6 547,5 365,4 M = 4,4x10 ²	32,9	4,14 4,02 4,19 M = 4,12

Onde: A.L.D.: abaixo do limite de detecção do método; M = média aritmética; **replicatas e média

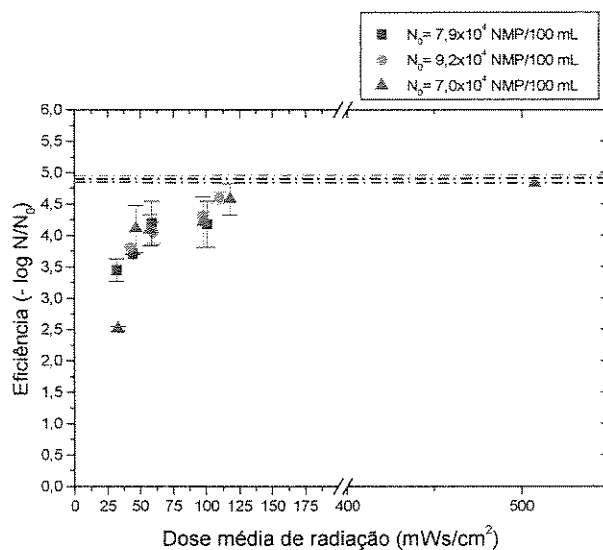


FIG. 5.5: Variação da eficiência de desinfecção para *E.coli* em água natural, em função da dose média de radiação UV/TiO₂

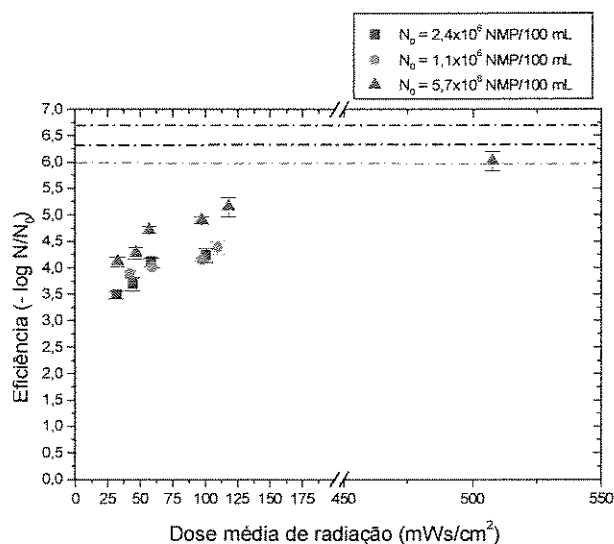


FIG. 5.6: Variação da eficiência de desinfecção para coliformes totais em água natural, em função da dose média de radiação UV/TiO₂

Subprodutos fotoquímicos intermediários e de vida curta, que conforme já dito, não podem ser previstos, podem interagir no processo de desinfecção, de tal forma que a eficiência do processo não estaria sendo atribuída somente aos radicais $\bullet\text{OH}$, mas também a estas espécies desconhecidas. Também sabe-se que em processos de degradação oxidativa, baseados na reatividade dos radicais hidroxila, íons seqüestradores desses radicais, tais como HCO_3^- e CO_3^{2-} , quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo fotocatalítico (Legrini et alii, 1993). Então, em águas que apresentam alcalinidade maior, a eficiência de desinfecção pode vir a ser reduzida.

Tanto para *E.coli* como para coliformes totais foram observadas para uma mesma dose diferenças de remoção de quase uma ordem de magnitude. Segundo Chick (1908) e Jagger, (1967) apud Qualls (1985), para uma população homogênea de microorganismos de acordo com uma cinética de primeira ordem, o log da fração de sobrevivência pode ser uma função linear da dose recebida pelos microorganismos. Entretanto, curvas de log de sobrevivência versus dose para bactérias coliformes em água residuária não são lineares, devido em parte a natureza heterogênea da população e à presença de bactérias protegidas por partículas em suspensão.

Segundo Alam et alii (2001), $75,0 \text{ mWs/cm}^2$ de dose de UV é letal para *M. aeruginosa*, um dos tipos de algas que causam problemas nos sistemas de tratamento de água potável. Parece pertinente afirmar que se sistemas tais como UV e UV/ TiO_2 forem instalados na entrada de uma ETA, alguns problemas poderiam ser eliminados, favorecendo a qualidade final do efluente, pois:

- eliminaria a necessidade da pré-cloração, empregada por muitas ETA para eliminação de algas e que pode levar a formação de derivados potencialmente tóxicos;
- reduziria drasticamente a carga de microorganismos inicialmente contidos na água, necessitando apenas uma quantidade pequena de cloro no final do tratamento, para manter o residual necessário ao longo do sistema de distribuição;

- considerando-se que, conforme estudos realizados por Sunada et alii (1998), no sistema da fotocatalise heterogênea os componentes intracelulares das bactérias, p.e., as endotoxinas liberadas pela *E.coli*, são destruídos por esse processo, então o efluente final estaria completamente livre de quaisquer componentes tóxicos.

5.2.4 – Resultados obtidos nos ensaios realizados com *C.perfringens* inoculado em água sintética e presente em água natural

TABELA 5.17: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de *C. perfringens* em água sintética irradiada com UV/TiO₂

Cor/ Turbidez (uC)/ (uT) e Ensaio	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ (NMP/100 mL) Confiabilidade de 95% (p/5 tubos)	N (NMP/100 mL) Confiabilidade de 95% (p/5 tubos)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
N.D./N.D. 1B.1	10,4	13,0	1,6x10 ⁴	3,6	112,3	3,65
N.D./N.D. 1B.2	3,9	35,0	1,6x10 ⁴	7,3	42,1	3,34
N.D./N.D. 1B.3	3,8	40,0	1,6x10 ⁴	8,0	41,0	3,30

Onde: N.D.: não detectável pelo método.

Pode-se observar pela FIG. 5.7 que com uma dose média de radiação de 41,0 mWs/cm² obteve-se uma redução de *C.perfringens* em água sintética acima de 3 log, verificando-se redução semelhante ao comparar-se a água natural irradiada com UV/TiO₂ com uma dose média de radiação de 31,9 mWs/cm². Então, considerando-se inclusive que as concentrações do microorganismo estavam na mesma ordem magnitude (10⁴ NMP/100 mL), 32,0 mWs/cm² foram suficientes para inativação de 3 log e mesmo aumentando a irradiação até 112,3 mWs/cm² não alcançou-se a remoção de 4 log.

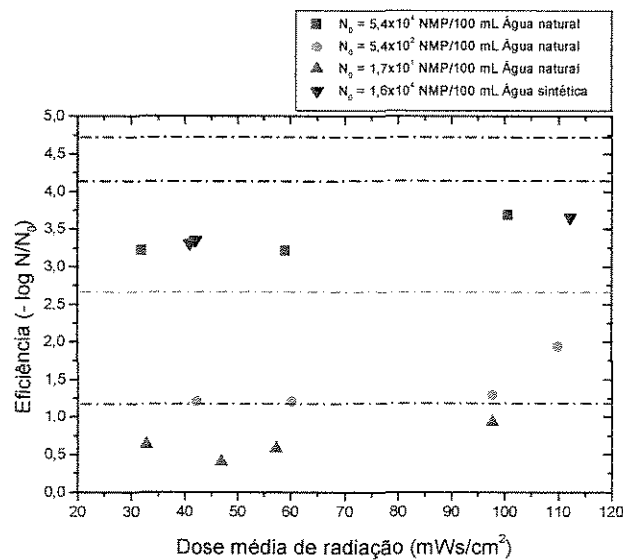


FIG. 5.7: Variação da Eficiência de desinfecção para *C. perfringens* em água sintética e natural, em função da Dose média de radiação UV/TiO₂

Com base nos ensaios realizados com *C. perfringens*, verificou-se que cepas de microorganismos naturais possuem diferentes resistências, visto que uma dose entre 31,9 a 32,9 mWs/cm² removeu respectivamente 3,21 e 0,63 log. Para maior segurança nos resultados de desinfecção, é coerente considerar a maior dose de UV, 118,4 mWs/cm².

TABELA 5.18: Doses médias e eficiências de desinfecção obtidas na inativação de *C. perfringens* em águas naturais irradiadas com UV/TiO₂

Cor/ Turbidez (uC)/ (uT) e Ensaio	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N ₀ (NMP/100 mL) <i>Intervalo de confiança de 95% p/5 tubos</i>	N (NMP/100 mL) <i>Intervalo de confiança de 95% p/5 tubos</i>	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
3/22 5B.1	10,4	13,0	5,4x10 ⁴	1,1x10 ¹	100,8	3,69
3/22 5B.2	6,1	22,0	5,4x10 ⁴	3,3x10 ¹	59,0	3,21
3/22 5B.4	3,3	41,0	5,4x10 ⁴	3,3x10 ¹	31,9	3,21
19/22 6B.1	46,5	2,9	5,4x10 ²	< 2,0	437,1	> 2,43
19/22 6B.2	11,7	11,5	5,4x10 ²	6,0	110,0	1,95
19/22 6B.3	10,4	13,0	5,4x10 ²	2,7x10 ¹	97,8	1,30
19/22 6B.4	6,4	21,0	5,4x10 ²	3,3x10 ¹	60,2	1,21
19/22 6B.5	4,5	30,0	5,4x10 ²	3,3x10 ¹	42,3	1,21
11/19 7B.1	54,0	2,5	1,7x10 ¹	< 2,0	118,4	> 0,93
11/19 7B.2	12,6	10,7	1,7x10 ¹	2,0	97,8	0,93
11/19 7B.3	10,4	13,0	1,7x10 ¹	4,5	57,3	0,58
11/19 7B.4	6,1	22,0	1,7x10 ¹	6,8	47,0	0,40
11/19 7B.5	5,0	27,0	1,7x10 ¹	4,0	32,9	0,63

Com o objetivo de verificar a resistência dos três microorganismos indicadores estipulados para estudo neste trabalho, aos processos de desinfecção fotoquímicos, escolheu-se um ensaio fotolítico e um fotocatalítico visando apenas a comparação de suas respostas à desinfecção, quando expostos às mesmas doses de UV.

5.3 - Comparação da resistência aos processos de desinfecção fotolítico e fotocatalítico dos 3 microorganismos indicadores testados

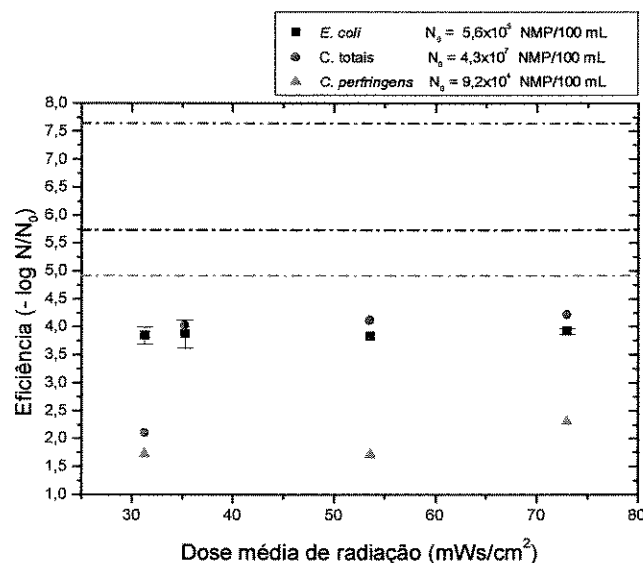


FIGURA 5.8: Resultados obtidos no ensaio fotolítico 15 A , para *E.coli*, coliformes totais e *C.perfringens*

Os resultados de desinfecção obtidos para *E.coli*, coliformes totais e *C.perfringens*, tanto para o processo fotolítico como para o fotocatalítico ilustram as diferentes resistências apresentadas quando microorganismos diferentes estão sendo simultaneamente inativados. Observa-se que no ensaio 7B a concentração dos microorganismos é menor e no entanto, mesmo aumentando a irradiação na água, a resistência do *C.perfringens* é sempre maior, ou seja, a eficiência de desinfecção continua menor do que para os outros microorganismos.

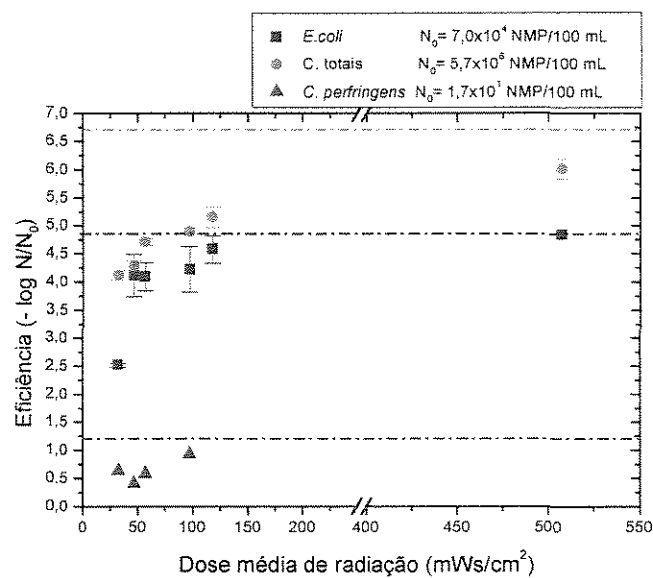


FIGURA 5.9: Resultados obtidos no ensaio fotocatalítico 7B, para *E.coli*, coliformes totais e *C.perfringens*

Segundo Craik et alii (2000) apud Chang et alii (1985), vírus, esporos bacterianos e cistos requerem respectivamente 3 a 4, 9 e 15 vezes mais dose de UV para alcançar o mesmo nível de inativação que a *E.coli*, o mais comum indicador de poluição fecal.

As relações observadas entre a inativação de esporos de *C.perfringens*, coliformes totais e *E.coli* nos ensaios fotoquímicos foram:

- fotolítico, com uma dose de 31,3 mWs/cm² foram removidos 1,73, 2,10 e 3,84 log respectivamente e com uma dose de 73,0 mWs/cm², 2,31, 3,92 e 4,22 log;
- fotocatalítico, com uma dose de 32,9 mWs/cm² foram removidos 0,63, 2,52 e 4,12 log respectivamente e com uma dose de 118,4 mWs/cm², > 0,93, 4,58 e 5,15 log.

5.4 - Comparação da eficiência dos processos de desinfecção fotolítico e fotocatalítico para todos os ensaios realizados

5.4.1: Resultados obtidos para *Escherichia coli*

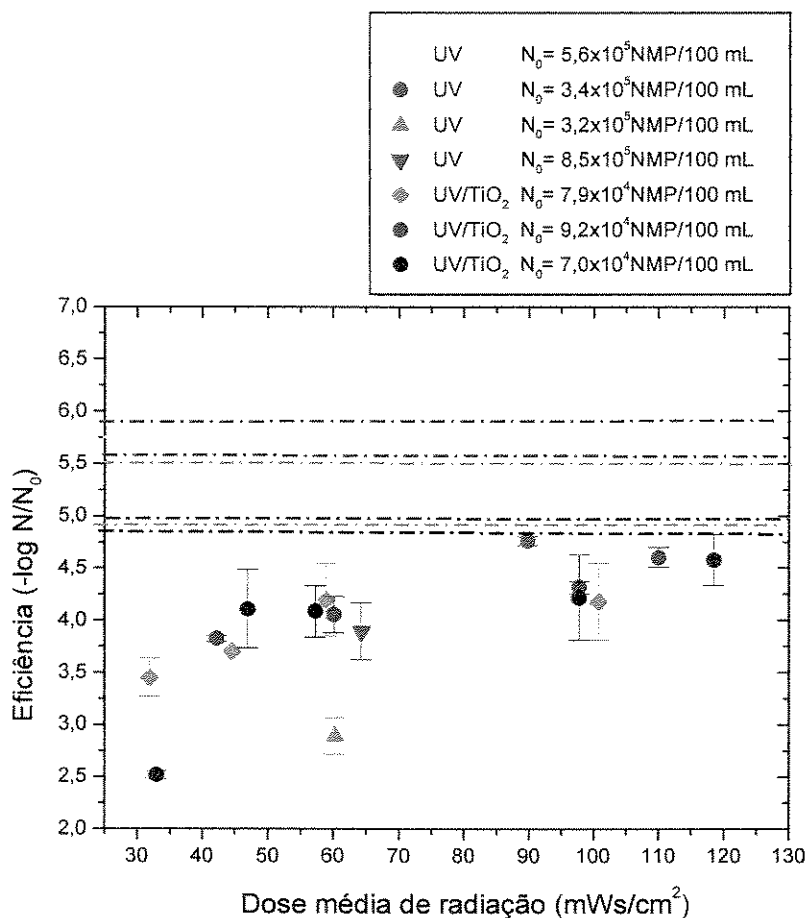


FIGURA 5.10: Resultados de desinfecção obtidos para *E.coli* em água natural, nos ensaios fotolítico e fotocatalítico, em função da dose média de radiação

Com base na FIG. 5.11, observou-se que os resultados obtidos para remoção de *E.coli* demonstram que até uma dose média de radiação de aproximadamente 100,0 mWs/cm^2 não existe diferença significativa de desinfecção entre os dois processos e

sugere que a partir dessa dose, a eficiência de desinfecção tende a aumentar para o processo fotocatalítico.

5.4.2: Resultados obtidos para coliformes totais

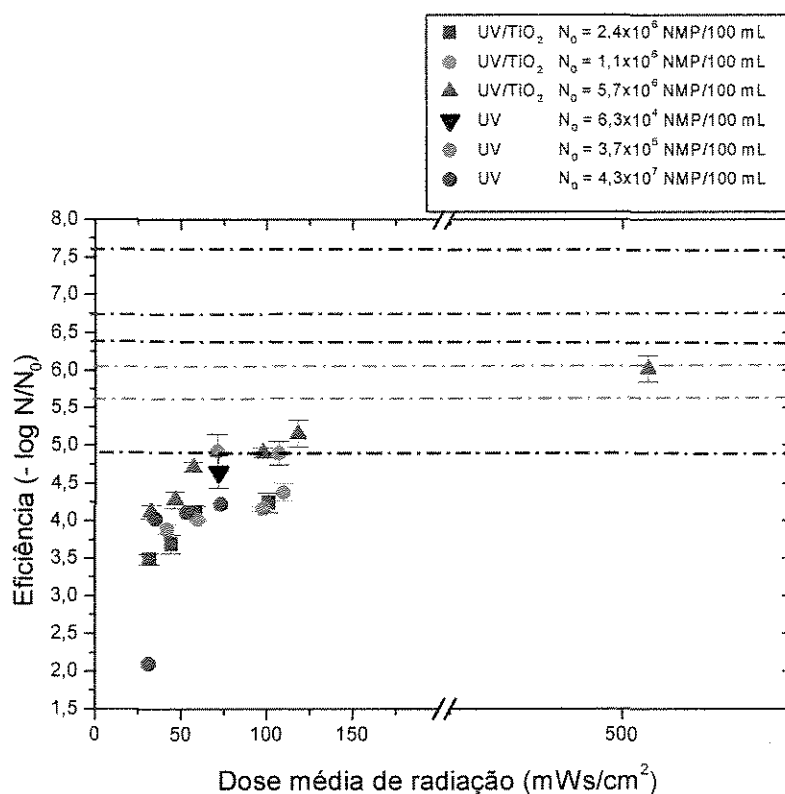
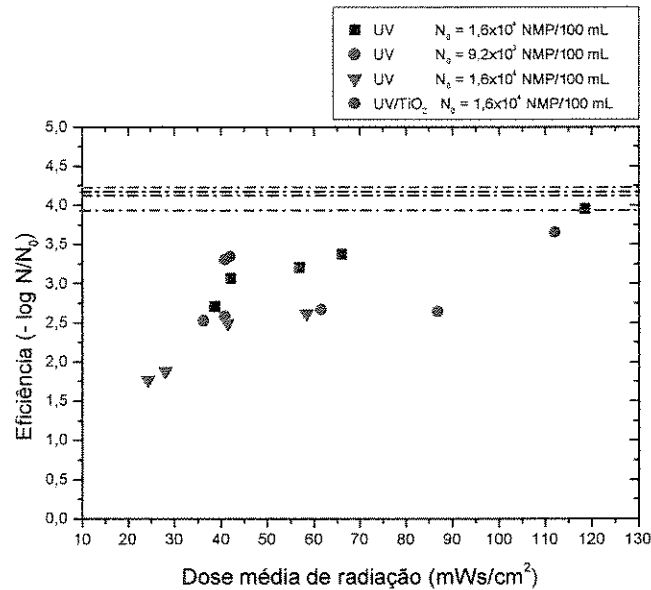


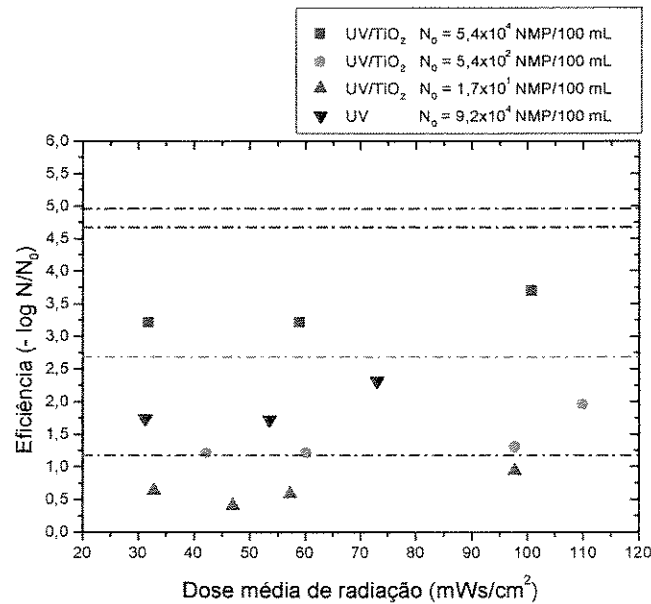
FIGURA 5.11: Resultados de desinfecção obtidos para **coliformes totais** em água natural nos ensaios **fotolítico** e **fotocatalítico**, em função da dose média de radiação

O comportamento do processo de desinfecção de coliformes totais apresentado tanto para o processo fotolítico como para o fotocatalítico sugere que ambos possuem eficiências similares de remoção até uma dose média de radiação de aproximadamente 125 mWs/cm² e a partir daí, a eficiência para o processo fotocatalítico parece aumentar.

5.4.3: Resultados obtidos para *Clostridium perfringens*



(a)



(b)

FIGURA 5.12: Resultados de desinfecção obtidos para *C. perfringens* nos ensaios fotolítico e fotocatalítico em função da dose média de radiação: (a) em água sintética e (b): em água natural

Os resultados obtidos para remoção de *C.perfringens* sugerem que o processo fotocatalítico aumenta a eficiência de remoção destes microorganismos, a partir de baixas doses médias de radiação, onde a partir de uma dose média de radiação de $31,9 \text{ mWs/cm}^2$, foram removidas acima de 3 ordens de magnitude da carga bacteriana inicial.

5.5 - Aplicação dos processos fotolítico e fotocatalítico na desinfecção de um efluente tratado proveniente de uma ETE

Antes da realização dos ensaios fotolíticos e fotocatalíticos de desinfecção, foi realizada a caracterização físico-química e bacteriológica do efluente tratado (item 4.6.3) conforme relacionado na TAB. 5.19:

Observou-se a presença dos três microorganismos cujo comportamento de desinfecção vem sendo estudado neste trabalho, *E.coli*, coliformes totais e *C.perfringens*.

O efluente foi irradiado com $1309,50$ e $436,50 \text{ mWs/cm}^2$ de dose média de radiação, tanto para o processo fotolítico como para o fotocatalítico.

TABELA 5.19: Características físico-químicas e bacteriológicas do efluente tratado de ETE irradiado com UV e UV/TiO₂

Microorganismos quantificados	N ₀ ** (NMP/100 mL)	Turbidez (uT)	Absorbância à 254 nm (uA)	Cor Aparente (uC)	Cor Verdadeira (uC)
<i>Escherichia coli</i>	21,6 17,1 12,1 M = $1,7 \times 10^1$	4,0	0,159	45,5	32,0
Coliformes totais	38,9 32,3 54,5 M = $4,2 \times 10^3$				
<i>C.perfringens</i>	$2,2 \times 10^1$				

Onde: ** réplicas e médias aritméticas para *E.coli* e coliformes totais e confiabilidade de 95% (para 5 tubos) de *C.perfringens*

Os parâmetros de desinfecção monitorados nos ensaios estão relacionados nas TAB. 5.20 e 5.21:

TABELA 5.20: Variação dos parâmetros monitorados nos ensaios com o efluente proveniente de ETE irradiado com UV e TiO_2/UV

Ensaio	Vazão (L/min)	Tempo de residência (s)	pH inicial	pH final	COD inicial (mgC/L)	COD final (mgC/L)
UV	1,0	135,0	7,20	7,15	13,10	8,67
UV	3,0	45,0	7,20	7,17	13,10	8,13
TiO_2/UV	1,0	135,0	7,20	7,21	13,10	8,01
TiO_2/UV	3,0	45,0	7,20	7,22	13,10	8,36

Onde: COD: carbono orgânico dissolvido

Observa-se pelos resultados da TAB. 5.20, que tanto pelo processo fotolítico como para o fotocatalítico, ocorreu uma diminuição em torno de 60% de carbono orgânico dissolvido, após o efluente ter sido submetido aos tratamentos de desinfecção, enquanto que o pH não foi alterado, permanecendo em torno de 7,20.

Os resultados demonstraram que ambos os processos fotolítico e fotocatalítico foram eficientes na remoção de microorganismos patogênicos de efluente tratado de ETE, visto que apresentaram uma baixa carga bacteriana final;

Karanis et alii (1992) apud EPA (1999) e Craik et alii (2000) citam que uma dose de no mínimo 180 mWs/cm^2 é necessária para remover até 2,0 ordens de grandeza de cistos de *Giardia muris* e *Giardia lamblia* e que remoções superiores requerem de $1.000\text{-}30.000 \text{ mWs/cm}^2$ de dose de UV.

Embora os resultados de eficiência de remoção de coliformes totais de 2,75 e 2,96 respectivamente, para o processo fotolítico e fotocatalítico, sugiram que a fotocatalise tenha sido mais eficiente quando o efluente foi irradiado com $436,50 \text{ mWs/cm}^2$ de dose média de radiação, os desvios do resultado da quantificação se sobrepõem.

TABELA 5.21: Doses médias inseridas e eficiências de desinfecção obtidas no efluente tratado de ETE utilizando-se UV e UV/TiO₂

Microorganismos quantificados e Ensaio	Tempo de residência (s)	Vazão média (L/min)	N** (NMP/100 mL)	Dose média (mWs/cm ²)	Eficiência (-log N/N ₀)
<i>E.coli</i> UV	135,0	1,0	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	1309,50	> 1,23
<i>E.coli</i> UV/TiO ₂			< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.		> 1,23
<i>E.coli</i> UV	45,0	3,0	< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.	436,50	> 1,23
<i>E.coli</i> UV/TiO ₂			< 1,0 < 1,0 < 1,0 A.L.D.		> 1,23
C. totais UV	135,0	1,0	2,0 2,0 M = 2,0	1309,50	3,30
C. totais UV/TiO ₂			1,0 1,0 4,1 M = 2,0		3,30
C. totais UV	45,0	3,0	4,1 12,1 6,3 M = 7,5	436,50	2,75
C. totais UV/TiO ₂			9,6 3,0 1,0 M = 4,5		2,97
<i>C.perfringens</i> UV	135,0	1,0	A.L.D.	1309,50	> 1,34
<i>C.perfringens</i> UV/TiO ₂			A.L.D.		> 1,34
<i>C.perfringens</i> UV	45,0	3,0	A.L.D.	436,50	> 1,34
<i>C.perfringens</i> UV/TiO ₂			A.L.D.		> 1,34

Onde: ** réplicas e médias aritméticas; A.L.D.: abaixo do limite de detecção do método; confiabilidade de 95% (para 5 tubos) de *C.perfringens*.

A FIG.5.13 ilustra o número de microorganismos que remanesceram no efluente tratado após ter sido submetido aos processos fotolítico e fotocatalítico de desinfecção

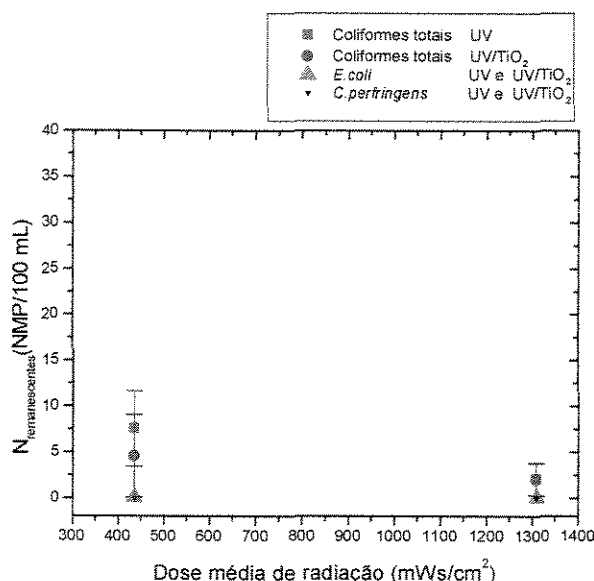


FIGURA 5.13: Número de microorganismos remanescentes no efluente de ETE para os ensaios fotolítico e fotocatalítico em função da dose média de radiação

Uma dose média de radiação de 436,50 mWs/cm² foi necessária para remover completamente *C.perfringens* e *E.coli*, cujas eficiências de desinfecção foram respectivamente de > 1,34 e > 1,23. Entretanto, para esta mesma dose, remanesceram 7,5 e 4,5 NMP/100 mL de coliformes totais, respectivamente após os processos fotolítico e fotocatalítico. Como o efluente provém de esgoto tratado, a probabilidade de microorganismos patogênicos estarem presentes é relativamente grande, então esta dose embora aparentemente alta, dá uma margem de segurança bacteriológica, que é de importância relevante quando o objetivo é a reutilização do efluente por uma ou mais vezes e não somente o descarte visando atender à legislação.

5.5 – Estimativa de custo de desinfecção utilizando radiação ultravioleta

Cotton et alii (2001) relataram que muitos fatores influenciam o custo da desinfecção UV e consideraram em seu trabalho alguns deles como, grau de inativação microbiológica desejado, qualidade da água filtrada, equipamentos UV, perfil hidráulico das plantas de ETA e ETE existentes, vazão requerida, entre outros. Os custos foram avaliados para projetos de plantas com variação de vazão de 0,09 a $1,628 \times 10^6$ L/d. Para sistemas pequenos, com produção menor que $3,8 \times 10^6$ L/d de água, os custos foram estimados com lâmpadas de baixa pressão e para os grandes, maiores que $3,8 \times 10^6$ L/d, com lâmpadas de média pressão e baixa pressão com alta produção.

Os custos de desinfecção UV foram desenvolvidos segundo três variações de parâmetros físico-químicos, relatados na TAB. 5.22, geralmente esperados para água filtrada.

O projeto do reator UV dependerá do tipo de água a ser desinfetada. Por exemplo, a desinfecção de águas brutas geralmente requer mais lâmpadas do que a de água filtrada, que não contém material orgânico dissolvido, os quais absorvem a radiação UV.

Na TAB. 5.23 estão relacionados os custos capital e de operação/ manutenção, estimados para um ano, de acordo com vários tipos de projetos de vazão.

Considerando-se uma pequena comunidade ou um bairro de aproximadamente 10.000 habitantes, com pouca oferta de água e um consumo per capita da mesma de 100 L/d, a produção de água tratada por dia deveria ser $1,0 \times 10^6$ L/d.

Para uma dose de UV de $40,0 \text{ mWs/cm}^2$, conforme discutido no item 5.1.4, podem ser removidas até duas ordens de grandeza de esporos e cistos de microorganismos mais resistentes.

TABELA 5.22: Classificação de águas com qualidade boa, média e ruim, em função da aplicação da desinfecção ultravioleta

Parâmetros	Qualidade		
	Boa	Média	Ruim
Absorbância (254 nm)	0,014	0,032	0,07
Transmitância (%)	97	93	85
Turbidez (uT)	0,04	0,1	0,3
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	10	60	140
Dureza (mg/L de CaCO ₃)	20	100	230

Conforme os cálculos de custos citados por Cotton et alii (2001), segundo a TAB. 5.23, a implantação de um sistema de desinfecção para tratar $1,14 \times 10^6$ L/d de água de boa e má qualidade, respectivamente, segundo classificação na TAB.5.22, com uma dose de UV de 40 mWs/cm^2 , é de US\$ 110.000,00 a US\$ 140.000,00 e o custo de manutenção e operação por ano é de US\$ 4.900,00 a US\$ 7.200,00. O custo estimado por m^3 de água tratada é de US\$ 0,40 a US\$ 0,50

TABELA 5.23: Custo de desinfecção com ultravioleta para águas filtradas com qualidade boa, média e ruim, classificadas segundo processo UV

Vazão Máxima (x10 ⁶ L/d)	Vazões (x10 ⁶ L/d)	Qualidade boa (0,014 uA)			Qualidade média (0,032 uA)			Qualidade ruim (0,07 uA)		
		Custo Capital US\$	Custo O&M US\$ (ano)	Custo total US\$ (m ³)	Custo Capital US\$	Custo O&M US\$ (ano)	Custo total US\$ (m ³)	Custo Capital US\$	Custo O&M US\$ (ano)	Custo total US\$ (m ³)
0,09	0,02	32x10 ³	1,2x10 ³	0,54	32x10 ³	1,2x10 ³	0,54	33x10 ³	1,3x10 ³	0,57
0,32	0,09	37 x10 ³	1,7 x10 ³	0,16	37 x10 ³	1,7 x10 ³	0,16	39x10 ³	1,9x10 ³	0,17
0,38	0,12	38 x10 ³	1,8 x10 ³	0,13	38 x10 ³	1,8 x10 ³	0,13	41x10 ³	2,0x10 ³	0,14
1,02	0,33	51 x10 ³	2,7 x10 ³	0,06	51 x10 ³	2,7 x10 ³	0,06	60x10 ³	3,3x10 ³	0,08
1,70	0,52	70 x10 ³	3,6 x10 ³	0,05	70 x10 ³	3,6 x10 ³	0,05	84x10 ³	4,5x10 ³	0,06
2,46	0,87	93 x10 ³	4,6 x10 ³	0,04	93 x10 ³	4,6 x10 ³	0,04	116x10 ³	6,7x10 ³	0,05
3,14	1,14	110 x10 ³	4,9 x10 ³	0,04	120 x10 ³	4,9 x10 ³	0,04	140x10 ³	7,2x10 ³	0,05
3,80	1,36	130 x10 ³	5,0 x10 ³	0,03	130 x10 ³	5,1 x10 ³	0,03	160x10 ³	7,6x10 ³	0,04
6,81	2,64	200 x10 ³	6,0 x10 ³	0,02	210 x10 ³	6,4 x10 ³	0,02	260x10 ³	9,9x10 ³	0,03
18,17	7,95	470 x10 ³	11 x10 ³	0,01	510 x10 ³	12x10 ³	0,02	640x10 ⁵	20x10 ³	0,02
37,85	17,03	940 x10 ³	17 x10 ³	0,01	1,03 x10 ⁴	12x10 ³	0,01	1,28x10 ⁶	35x10 ³	0,02
41,64	18,93	1,1x10 ⁵	19 x10 ³	0,01	1,2x10 ⁵	23x10 ³	0,01	1,4x10 ⁶	39x10 ³	0,02
68,13	33,31	1,3 x10 ⁵	23 x10 ³	0,01	1,5 x10 ⁵	34 x10 ³	0,01	1,9 x10 ⁶	60x10 ³	0,01
98,41	49,21	1,7 x10 ⁵	28 x10 ³	0,01	1,9 x10 ⁵	45 x10 ³	0,01	2,3 x10 ⁶	79x10 ³	0,01
193,03	102,20	3,7 x10 ⁵	49 x10 ³	0,01	4,0 x10 ⁵	81 x10 ³	0,01	4,8x10 ⁶	150x10 ³	0,01
794,90	454,20	16 x10 ⁶	170 x10 ³	0,01	17 x10 ⁶	290 x10 ³	0,01	22x10 ⁶	600x10 ³	0,01
1,628	1,022	27 x10 ⁵	350 x10 ³	0,008	29 x10 ⁶	590 x10 ³	0,008	41x10 ⁶	1,3 x10 ⁶	0,01

Dose de UV = 40 mWs/cm²; O&M = operação e manutenção.

Fonte: Cotton et alii (2001)

Capítulo 6

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados de desinfecção UV obtidos neste trabalho foram compatíveis com os encontrados na literatura que aborda tal processo.

A Radiação UV e a Fotocatálise heterogênea são processos de desinfecção eficientes para o tratamento de águas para consumo humano, bem como para águas residuárias, visto que 25 a 100 mWs/cm² de dose média de radiação foram suficientes para remover até 4 ordens de magnitude de *E.coli* e coliformes totais.

No processo fotocatalítico, alcançou-se remoções de *E.coli* e coliformes totais superiores a 4 ordens de magnitude quando as águas foram irradiadas com 120 a 140 mWs/cm² de dose média.

De acordo com os parâmetros e condições de desinfecção estabelecidos neste trabalho, os processos fotolíticos e fotocatalíticos não alteram o material orgânico dissolvido nas águas naturais irradiadas, bem como o pH.

Na fotocatálise heterogênea, a inativação de esporos de *C. perfringens*, parece ser mais facilmente alcançada com doses de UV relativamente baixas.

A carga bacteriana inicial de microorganismos influencia na eficiência de desinfecção, visto que a partir de uma certa carga inicial a eficiência dos processos tende a diminuir.

A desinfecção de efluentes tratados, provenientes de ETE, parece ser viável por ambos os processos estudados neste trabalho, pois a carga bacteriana

de microorganismos remanescentes foi baixa para o efluente testado. Após ter sido submetido aos processos fotolítico e fotocatalítico, o efluente apresentou uma diminuição de aproximadamente 60% do carbono orgânico dissolvido e não apresentou variação de pH.

De acordo com as características físico-químicas e bacteriológicas do efluente tratado de ETE testado para ambos os processos fotolítico e fotocatalítico, 436,0 mWs/cm² de dose média de radiação é suficiente para atingir-se a desinfecção quase total do mesmo.

Conforme comentado na literatura, comprovou-se neste trabalho que cepas de um dado microorganismo, provenientes do ambiente natural são mais resistentes do que as isoladas em laboratório e cepas provenientes do ambiente natural, mesmo que oriundas do mesmo corpo hídrico, apresentam variações de resistência entre si.

Mais estudos envolvendo processos fotocatalíticos de desinfecção são necessários para a comparação da eficiência de ambos na desinfecção de águas residuárias.

Capítulo 7

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASZADEGAN, M.; HASAN, M.N.; GERBA, C.P.; ROESSLER, P.F.; ILSO, B.R.; KUENNEN, R.; DELLEN, E.V. **The disinfection efficacy of a point-of-use water treatment system against bacterial, viral and protozoan waterborne pathogens.** *Wat. Res.*, v.31, n.3, p.574-582, 1997.
- ALAM, M.Z.B.; OTAKI, M.; FURUMAI, H.; OHGAKI, S. **Direct and indirect inactivation of *Microcystis Aeruginosa* by UV-Radiation.** *Wat. Res.*, v.35, n.4, p.1008-1014, 2001.
- AL-EKABI, H.; SERPONE, N. **Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix.** *J.Phys. Chem.*, v.92, p.5726, 1988.
- ANSI/NSF (Amer. Natl. Standards Inst./Natl. Sanitation Fdn. Intl.). **Standard Number 55, Ultraviolet Microbiological Treatment Systems.** Ann Arbor, Mich.,1991 apud COTTON, C.A. ; OWEN, D.M.; CLINE, G.C.;BRODEUR, T.P. **UV disinfection costs for inactivating *Cryptosporidium*.** *J. AWWA*, p.82-94, june, 2001.
- BASTOS, R.K.X.; HELLER, L.; FORMAGGIA, D.M.E.; AMORIM, L.C.; SANCHEZ P.S.; BEVILACQUA; COSTA, S.S.; CANCIO, J.A. **Revisão da Portaria 36GM/90. Premissas e princípios norteadores.** In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Resumo dos trabalhos técnicos. João Pessoa - PB - ABES, 2001, 504 p. p.68.

- BIER, O. **Bacteriologia e imunologia**. 22ª ed. São Paulo: Melhoramentos, 1062p. 1982.
- BIGDA, R.J. **Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment**. *Chem. Enginneeer. progr.* p.62-66, 1995.
- BOYD, M.J.; LOGAN; M.A.; TYTELL, A. A. **The growth requirements for *Clostridium perfringens***. *Jour.Biol.Chem*, v.16, p.317-329, 1948 apud HIRATA, T.; KAWAMURA, K.; SONOKI, S.; HIRATA, K; KANEKO, M; TAGUCHI, K. ***Clostridium perfringens*, as an indicator microorganism for the evaluation of the effect of wastewater and sluge treatment systems**. *Wat. Sci. Tech.* V.24, n.2, p.367-372, 1991.
- BORGES, J.T.; GUIMARÃES, J.R.; EBERLIN, M.N. **Determinação de trialometanos em águas de abastecimento utilizando-se a técnica MIMS (membrane introduction mass spectrometry)**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Resumo dos trabalhos técnicos. João Pessoa - PB - ABES, 2001, 504 p. p.68.
- BRASIL. Companhia de Processamento de Dados do Rio Grande do Sul. Semana Interamericana da Água. Disponível em: <http://www.via-rs.com.br/agua/agamlat.html>, Acesso em: 22/02/1999.
- BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE - Pesquisa nacional por amostra de domicílios 1999 - Microdados. Rio de Janeiro: IBGE, 2000. Disponível em: <http://ibge.gov.br/indicadoresminimos/tabela3.shtm>, Acesso em: 16/Abr./2001.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - Secretaria de Recursos Hídricos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/se/agen21/perfil/part3.html> Acesso em: 11/Fev/1999 e <http://www.mma.gov.br/SRH/aguaboa.html>. Acesso em: 22/Fev/1999.

BRASIL. Portaria nº 1469, de 29 de Dezembro de 2000 - Ministério da Saúde - **Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências.**

BRASIL. Radiobrás - Empresa Brasileira de Comunicação. Disponível em: <http://www.radiobras.gov.br/agua/curiosid.html> Acesso em: 11/Fev/1999.

BRASIL. Resolução ANVS - Agência Nacional de Vigilância Sanitária - n.54, de 15 de junho de 2000 - **Dispõe sobre o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de água mineral natural e água natural.**

BOLTON, J.R. **Light Compendium, Ultraviolet Principles and Applications.** EPA-Newsletter, n.66, p.9-37, 1999.

BUXTON, G.; GREENSTOCK, W.P.; HELMAN, W.P.; ROSS, A. B. **Critical review of the rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution.** *J.Phys. Chem.* v.17, p.513-886, 1988.

CARLSON, S. **Fundamentals of water disinfection.** *J. Water SRT – Aqua* 40, p.346-356, 1991.

CETESB - **Método de ensaio L5.213 - *Clostridium perfringens* - Determinação em amostras de água pela técnica de tubos múltiplos.** Julho/93.

CERQUEIRA, D.A. **Bactérias esporogênicas como parâmetro auxiliar no controle do tratamento da água de consumo.** In: XXVII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. Resumen Trabajos Tecnicos- TEMA II, Suministro/Tratamiento del Agua. Porto Alegre-RS- ABES, 2000, 528p. p.134-135.

- CHAURET, C.; HODSON, J.; BALLANTYNE, L.; RADZIMINSKI, C.; ANDREWS, R. C. **Evaluation of *Bacillus subtilis* spores as microbial indicators for cryptosporidium parvum inactivation when disinfecting with chlorine dioxide.** In: AWWA Water Quality Technology Conference - Tampa - Fla., EUA, 1999 apud CERQUEIRA, D.A. **Bactérias esporogênicas como parâmetro auxiliar no controle do tratamento da água de consumo.** In: XXVII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. Resumen Trabajos Tecnicos-TEMA II, Suministro/Tratamiento del Agua. Porto Alegre-RS- ABES, 2000, 528p. p.134-135.
- COTTON, C.A. ; OWEN, D.M.; CLINE, G.C.;BRODEUR, T.P. **UV disinfection costs for inactivating *Cryptosporidium*.** J. AWWA, p.82-94, june, 2001.
- CRAIK, S.A.; FINCH, G.R.; BOLTON, J.R.; BELOSEVIC, M. **Inactivation of *Giardia Muris* cysts using medium-pressure ultraviolet radiation in filtered drinking water.** Wat. Res. v.34, n.18, p.4325-4332, 2000.
- CRAIK, S.A.; WELDON, D., FINCH, G.R.; BOLTON, J.R.; BELOSEVIC, M. **Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts using medium and low- pressure ultraviolet radiation.** Wat. Res. v.35, n.6, p.1387-1398, 2001.
- DANIEL, L.A.. **Desinfecção de esgotos com radiação ultravioleta: fotorreativação e obtenção de parâmetros cinéticos.** São Carlos, 1993.164p. Tese de Doutorado em Engenharia Civil: Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1993 apud Projeto PROSAB – Edital II Tema 1 – **Processos de Desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável.** Coordenador: Luiz Antonio Daniel, 2001, 155p.
- DANIEL, L.A.; BRANDÃO, C.C.S.; GUIMARÃES, J.R.; LIBÂNIO, M.; SÉRGIO, J.DE L. **Métodos alternativos para desinfecção de águas de abastecimento.** R. Eng. Sanit. e Amb., v.5, n.1, an/mar 2000 e n.2 - abr/jun 2000.

- DORFMAN, L.M., ADMS, G.E. **Reactivity of the hidroxyl radical in aqueous solutions.** *NSRDS-NBS*, v.46, p.1-72, 1973 apud Projeto PROSAB – Edital II Tema 1 – **Processos de Desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável.** Coordenador: Luiz Antonio Daniel, 2001, 155p.
- DVGW - German Gas and Water Management Union. **UV Disinfection devices for drinking water supply - Requirements and Testing.** Bonn, Germany. English translation edited by J.R., 1997 apud COTTON, C.A. ; OWEN, D.M.; CLINE, G.C.; BRODEUR, T.P. **UV disinfection costs for inactivating *Cryptosporidium*.** *J. AWWA*, p.82-94, june, 2001.
- EPA – United States Environmental Protection Agency. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual.** EPA 815-R-99-014, Disponível em: www.epa.gov, Acesso em: 10/Dez./1999.
- FAUST, B.C., HOIGNÉ, J. **Photolysis of Fe(III) - Hydroxi complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain.** *Atmos. Environ.* v.24 A, p.79-89, 1990.
- FERGUSON, C.M.; COOTE, B.G.; ASHBOLT, N.J.; STEVENSON, I.M. **Relationships between indicators, pathogens and water quality in an estuarine system.** *Wat. Res.* v.30, n.9, p.2045-2054, 1996
- FERREIRA, C.E.M. **A nova lei ambiental e o desenvolvimento sustentável.** *R. Indústr.*, p.5, 1998.
- FUCHS, A.R. e BONDE, G.J. **The nutritional requirements of *Clostridium perfringens*.** *Journ. Gen. Microbiol.* v.16, p.317-329, 1957 apud HIRATA, T.; KAWAMURA, K.; SONOKI, S.; HIRATA, K; KANEKO, M; TAGUCHI, K. ***Clostridium perfringens*, as an indicator microorganism for the evaluation of the effect of wastewater and sludge treatment systems.** *Wat. Sci. Tech.* V.24, n.2, p.367-372, 1991.

- GARRIDO, C. **Água, o grande desafio do milênio.** *R. Eng.* n.541, ano 58, p.32-44, 2000.
- GATES, F.L. A study of the bactericidal action of ultraviolet light. III. The absorption of ultraviolet light by bacteria. *J. General Physiol.*, v.14, p.31-42, 1930 apud CRAIK, S.A.; WELDON, D., FINCH, G.R.; BOLTON, J.R.; BELOSEVIC, M. **Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts using medium and low- pressure ultraviolet radiation.** *Wat. Res.* v.35, n.6, p.1387-1398, 2001.
- GLAZE, W.H., PEYTON, G.R. **Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultra-violet radiation.** *Environ. Sci. Technol.* v.22, p.761-767, 1988.
- GUNTEN, U.V.; DRIEDGER, A. ; GALLARD, H.; SALHI, E. **By-products formation during drinking water disinfection: a tool to assess disinfection efficiency.** *Wat. Res.* v.35, n.8, p.2095-2099, 2001.
- HAARSTRICK, A., KUT, O. M., HEINZLE, E. **TiO₂ assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor.** *Environ. Sci. Technol.*, v.30, p. 817-824, 1996.
- HARM, W. **Biological effects of ultraviolet radiation.** New York: Cambridge University Press, 1980, 216p.
- HIDAKA, H.; HORIKOSHI, S.; AJISAKA, K.; ZHAO, J.; SERPONE, N. **Fate of amino acids upon exposure to aqueous titania irradiated with UV-A and UV-B radiation Photocatalyzed formation of NH₃, NO₃⁻, and CO₂.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v.108, p.197-205, 1997.
- HIDAKA, H.; HORIKOSHI, S.; SERPONE, N.; KNOWLAND J. **In vitro photochemical damage to DNA, RNA and their bases by an inorganic sunscreen agent on**

- exposure to UVA and UVB radiation. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* v.111, p.205-213, 1997.**
- HIRATA, T.; KAWAMURA, K.; SONOKI, S.; HIRATA, K; KANEKO, M; TAGUCHI, K. ***Clostridium perfringens*, as an indicator microorganism for the evaluation of the effect of wastewater and sludge treatment systems. *Wat. Sci. Tech.* v.24, n.2, p.367-372, 1991.**
- HIRATA, T.; KAWAMURA, YANO, K.; KANEKO, M.; MONIWA, T. **Removal efficiencies of microorganisms in wastewater treatment processes. *Wat. Sci. Tech.* v.28, n.7, p.55-61, 1993.**
- HOFFMANN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W., BAHNEMANN, D.W. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, v.95, p.69-96. 1995.**
- HUANG, Z.; MANESS, P-C.; BLAKE, D.M.; WOLFRUM, E.J.; SMOLINSKI, S.L.; JACOBY, W.A. **Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.130, p.163-170, 2000.**
- JAGGER, J.H. **Introduction to research in UV photobiology.** New York: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1967 apud QUALLS, R.G., JOHNSON, J.D. **Modeling and Efficiency of ultraviolet disinfection systems. *Wat. Res. Great Britain:* v.19, n.8, p.1039-1046, 1985.**
- KÖNIG, R. **UV wastewater disinfection: the key to the future. *Wat. 21*, p.30-32, April, 2001.**
- LAZAROVA, V.; SAVOYE, P.; JANEX, M.L. **Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and perspectives. *Wat. Sci. Tech.* v.40, n.4-5, p.203-213, 1999.**

- LI, X.Z., ZHANG, M., CHUA, H. **Disinfection of municipal wastewater by sensitized photooxidation.** *Wat. Sci. Tech.*, 33, p.111-118, 1996.
- LYNNTECH, Inc. **Photocatalytic Oxidation.** United States Patent: 5,779,912, p.1-13
Disponível em: <http://www.lynnotech.com/licensing/oxidation>, Acesso em: 10/Jan./2001.
- MANESS, P-C; SMOLINSKI, S.; BLAKE, D.M.; HUANG, Z.; WOLFRUM, E.J.; JACOBY, W.A. **Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward a understanding of its killing mechanism.** *Appl. Environ. Microbiol.*, v.65, n.9, p.4094-4098, 1999.
- MEDENA, G.J.; BAHAR, M.; SCHETS, F.M. **Survival of *Cryptosporidium parvum*, *Escherichia coli*, enterococos fecais e *Clostridium perfringens* in river water: influence of temperature and autochthonous microorganisms.** *Wat. Sci. Tech.*, v.35, n.11-12, p.249-252, 1997.
- MONARCA, S.; FEERETTI, D.; COLLIVIGNARELLI, C.; GUZZELLA L.; ZERBINI, I.; BERTANZA, G. **The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater.** *Wat. Res.* v.34, n.17, p.4261-4269, 2000.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Drinking water and health** National Academy Press, Washington, DC. 1980. vol.II.
- NOGUEIRA, C. **O planeta tem sede.** *R. Veja*, seção: Ambiente, p.154-155, 17/11/1999.
- NOGUEIRA, R.F.P., JARDIM, W.F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Quím. Nova*, v.21, p.69-72, 1998.
- NWRI - Natl. Water Res. Inst. **UV disinfection guidelines for wastewater reclamation in California.** A report prepared by NWRI for the state of California Dept. of Health Services. Fountain Valley, Calif, 1993 apud COTTON, C.A. ;

- OWEN, D.M.; CLINE, G.C.; BRODEUR, T.P. **UV disinfection costs for inactivating *Cryptosporidium***. *J. AWWA*, p.82-94, june, 2001.
- OLIVEIRA, R. **Água potável tende ao esgotamento**. *Folha de São Paulo*, suplemento especial: Ano 2000: Água, comida e energia, 02/07/99, p.1-10.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS) - **Guias para la calidad del agua potable**. v.I: Recomendaciones, Ginebra, 1995.
- PAYMENT, P. e FRANCO E. ***Clostridium perfringens* and somatic coliphages as indicators of the efficiency of drinking water treatment for viruses and protozoan cysts**. *Appl. Environ. Microbiol.*, v.59, n.8, p.2418-2424, 1993.
- PELCZAR, M.J.Jr, CHAN, E.C.S., KRIEG, N.R. **Microbiologia, Conceitos e Aplicações**. 1996. v.I, 524p.
- PELCZAR, M.J.Jr, CHAN, E.C.S., KRIEG, N.R. **Microbiologia, Conceitos e Aplicações**. 1996. v.II - 517p.
- PELCZAR, M.J., REID, R., CHAN, E., E.C.S. **Microbiologia**. São Paulo: McGraw-Hill. 1980. v.I, 567p.
- PELCZAR, M.J., REID, R., CHAN, E., E.C.S. **Microbiologia**. São Paulo: McGraw-Hill. 1980. v.II, 505p.
- QUALLS, R.G., JOHNSON, J.D. **Modeling and efficiency of ultraviolet disinfection systems**. *Wat. Res.*, Great Britain: v.19, n.8, p.1039-1046, 1985.
- RICE E. W. FOX, K. R., MILTNER, R. J. LYTLE, D. A. & JOHNSON, C. H., **Evaluating water treatment plant performance using indigenous aerobic bacterial endospores**. *Journal of American Water Works Association*. v.88 n.9 p.122, set. 1996 apud CERQUEIRA, D.A. **Bactérias esporogênicas como parâmetro**

- auxiliar no controle do tratamento da água de consumo.** In: XXVII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. Resumen Trabajos Tecnicos-TEMA II, Suministro/Tratamiento del Agua. Porto Alegre-RS- ABES, 2000, 528p. p.134-135.
- SENOGLES, P.J.; SCOTT, J. A.; SHAW, G.; STRATTON, H. **Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation.** *Wat. Res.* v.35, n.5, p.1245-1255, 2001.
- SHABAN, A.M., TAWHEEL, G.E.El., ALI, G.H. **UV Ability to inactive microorganisms combined with factors affecting radiation.** *Wat. Sci. Tech.*, v.35, p.107-112, 1997.
- SOBOTKA, J.**The efficiency of water treatment and disinfections by means of ultraviolet radiation.** *Wat. Sc. Technol.*, v.27, n.3-4, p.343-346, 1993.
- SPERLING, M.V. **Coliformes e pH - médias aritméticas, médias geométricas e medianas.** In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Resumo dos trabalhos técnicos. João Pessoa - PB - ABES, 2001, 504 p., p.76.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 18^a ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 1992.
- SUNADA, K.; KIKUCHI, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. **Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts.** *Environ. Sci Technol*, v.32, n.5, 1998.
- TANAKA, K. & HISANAGA, T. **Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide.** *Sol. Energy.*, v.52, p.447-450, 1994.
- TEIXEIRA, C. P. A. B. & Jardim, W. F. **Destrução de compostos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea.** Campinas, 1997, 88 p. (Tese de

- Mestrado em Engenharia Civil): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1997.
- TSENG, J., HUANG, C.P. **Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions.** "Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, chapter 2 ". ACS SYMPOSIUM SERIES p.422, 1990.
- TOSA, K., & HIRATA, T. **Photoreactivation of enterohemorrhagic *Escherichia coli* following UV disinfection.** *Wat. Res.*, v.33, n.2, p.361-366, 1999.
- USEPA (1998). **Disinfectantes and disinfection byproducts. Final rule.** Fed. Reg. 63:241: 69478.
- VENCZEL, L.V.; ARROWOOD, M.; HURD, M.; SOBSEY M.D. **Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and *Clostridium perfringens* spores by a mixed-oxidant disinfectant and by free chlorine.** *Appl. Environ. Microbiol.*, v.63, n.4, p.1598-1601, 1997.
- VOHRA, M.S., DAVIS, A. P. **Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications.** Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis – University of Maryland, 1993.
- YIP, R.W. & KONOSEWICH, D.E. **Ultraviolet sterilisation of water its potential and limitations.** *Wat. Poll. Cont. Canada*, p.14-18,1972.
- WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Ultraviolet disinfection.** In Wastewater Disinfection, Water Environment Federation, Alexandria, VA, USA, 1996, p.227-291 apud TOSA, K., & HIRATA, T. **Photoreactivation of enterohemorrhagic *Escherichia coli* following UV disinfection.** *Wat. Res.*, v.33, n.2, p.361-366, 1999.

- WEI, T. -Y., & WAN, C-C. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, p.1293-1300, 1991.
- WOLFE, R.L. **Ultraviolet disinfection of potable water.** *Environ. Sci Technol.* v.24, n.6, p.768-773, 1990.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking - water quality: Health criteria and other supporting information.** v.2, 2^a ed., Geneva: WHO, 1996
apud BASTOS, R.K.X.; HELLER, L.; FORMAGGIA, D.M.E.; AMORIM, L.C.; SANCHEZ P.S.; BEVILACQUA; COSTA, S.S.; CANCIO, J.A. **Revisão da Portaria 36GM/90. Premissas e princípios norteadores.** In: 21^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Resumo dos trabalhos técnicos. João Pessoa - PB - ABES, 2001, 504 p. p.68.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. **Mecanismo de reação do TiO₂ na destruição fotocatalítica de compostos orgânicos potencialmente tóxicos.** *Quím. Nova*, v.21, p.319-325, 1998.

Abstract

ABSTRACT

DONAIRE, P.P.R. **Water disinfection using Ultraviolet Radiation and Heterogeneous Photocatalysis**, 2001. 130p. Dissertation (Master in Environmental Sanitation) – Civil Engineering Faculty, UNICAMP.

Some alternative disinfection methods to chlorination have been developed recently, and among these, the UV irradiation and the heterogeneous photocatalysis have deserved special attention, and were investigated in this work. For this purpose, it was utilized one commercially available annular UV-reactor, used in its original design, as well as modified in terms to accommodate a TiO_2 fixed bed in the internal wall of the photoreactor. The up flow reactor worked under single pass. The fecal microorganisms *Escherichia coli* and *Clostridium perfringens*, from both pure strain and natural environments, were utilized as pollution indicator microorganisms. The parameters monitored in both photolytic and photocatalytic studies were color, turbidity, water absorbance, pH, removal of total coliform and dissolved organic carbon. The control parameters of UV and UV/ TiO_2 disinfection were UV dose irradiation, initial and final microorganisms counting, and residence time. The results shown that both disinfection process were very efficient in waters with high concentration of microorganisms. In the photolytic process, 90 mWs/cm^2 UV dose were necessary to remove up to 4 orders of magnitude of *E.coli*, whereas in the photocatalytic process, doses of 120 up to 140,0 mWs/cm^2 were enough to remove more than 4 orders of magnitude of *E. coli* and total coliforms. The results show that heterogeneous photocatalysis is more efficient in the removal of highly resistant pathogens, such as spores and virus, since relatively low UV doses (30 up to 40,0 mWs/cm^2) were able to remove 3 orders of magnitude of *C. perfringens* spores.

Key Words: Disinfection, ultraviolet radiation, heterogeneous photocatalysis.