Ivete Vasconcelos Lopes Ferreira

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 APLICADA AO
TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO SECUNDÁRIO**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel

São Carlos
2005

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

F383f Ferreira, Ivete Vasconcelos Lopes
Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao
tratamento de esgoto sanitário secundário / Ivete
Vasconcelos Lopes Ferreira. -- São Carlos, 2005.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-
Universidade de São Paulo, 2005.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Dióxido de titânio.
3. Tratamento de esgoto. 4. Esgoto - desinfecção.
5. Radiação solar. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **IVETE VASCONCELOS LOPES FERREIRA**

Tese defendida e julgada em 16-12-2005 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DANIEL (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Prof. Titular **EDUARDO CLETO PIRES**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Prof. Dr. **MARCO ANTONIO PENALVA REALI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Prof. Dr. **CLOVIS WESLEY OLIVEIRA DE SOUZA**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Livre-Docente **JOSÉ ROBERTO GUIMARÃES**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

A João, meu marido e maior incentivador,
Aos nossos amados filhos
Pedro (*in memoriam*), Lucas, Júlia e Sofia,
presentes de Deus.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Luiz Antonio Daniel, cuja preciosa orientação aliada à generosa transmissão de conhecimentos foram imprescindíveis neste trabalho, meus especiais agradecimentos pela irrestrita confiança e constante atenção, bem assim pela efetiva disponibilidade em me atender sempre que solicitado.

À amiga Jeanette Beber de Souza, que me ensinou as técnicas de laboratório de microbiologia, principalmente, pelo companheirismo durante os trabalhos práticos.

À Maria Ângela Adorno e Elizabeth Moraes, do Laboratório de Processos Biológicos, pelo auxílio nas análises de COT.

Aos técnicos do Laboratório de Hidráulica, Edson Cornetta e Luis Carlos Muzzeti, pelo auxílio na montagem da instalação experimental.

Aos amigos da Universidade Federal de Alagoas, Márcio, Aline, Selêude e Christiano, pelo incentivo e pela afetuosa acolhida quando cheguei em São Carlos.

À amiga de infância, Fernanda Caballero, que tive a alegria de reencontrar em São Carlos, pela amizade e pelo constante apoio em assuntos não-acadêmicos. Muito obrigada.

À Adriana Dias Gomes pela amizade e companheirismo durante minha estada em São Carlos.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento, pela colaboração prestada no decorrer da pesquisa.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, pela atenção.

À Universidade Federal de Alagoas, e em particular ao Departamento de Construção Civil e Transportes, pela liberação para realização do doutorado.

À CAPES, pela concessão da bolsa do programa PICDT.

À FAPESP, pelo auxílio financeiro que viabilizou a pesquisa (01/12801-0).

A todos que direta e indiretamente contribuíram para execução deste trabalho.

RESUMO

FERREIRA, I. V. L. (2005). *Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário*. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Este trabalho teve como objetivo estudar a fotocatalise heterogênea com TiO₂ no tratamento de esgoto sanitário secundário, visando a oxidação da matéria orgânica e desinfecção. A luz solar foi utilizada como fonte de radiação. O reator fotocatalítico consistiu de placa de vidro ($\sim 0,48 \text{ m}^2$) sobre a qual foi fixado o catalisador (10 g/m^2). Foi avaliada a influência de parâmetros operacionais (vazão e ângulo de inclinação do fotorreator) na eficiência do processo. As vazões de estudo foram 15; 22,5 e 30 L/h, e os ângulos de inclinação em relação à horizontal foram 2°, 12° e 22°. Os experimentos foram realizados com dois tipos de efluentes. O primeiro (Efluente 1) foi de reator anaeróbio compartimentado tratando esgoto doméstico e o segundo (Efluente 2) de reator anaeróbio/aeróbio de leito expandido com meio suporte constituído de carvão ativado que trata o esgoto do Campus I da USP/São Carlos e de contribuições domésticas. Os ensaios foram do tipo batelada com recirculação do esgoto durante 4 horas. Também foi avaliada a fotólise (ensaio apenas com radiação solar) e adsorção do catalisador (ensaio sem luz e com TiO₂) na oxidação de matéria orgânica e na desinfecção. Foram avaliadas as remoções de matéria orgânica (DQO e COT) e de microrganismos indicadores de contaminação fecal (*Clostridium perfringens*, coliformes totais, *E. coli* e colifagos). Os resultados indicaram que a fotocatalise heterogênea foi mais eficiente como método de desinfecção que a fotólise. A resistência dos microrganismos ao processo TiO₂/UV, em ordem decrescente, foi: *Clostridium perfringens*, coliformes totais, *E. coli* e colifagos. As melhores condições operacionais para inativação de microrganismos no Efluente 1 foram: $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5 \text{ L/h}$. O ângulo de inclinação da placa teve maior influência na oxidação de COT do Efluente 2 do que a vazão. As características físico-químicas dos efluentes tiveram papel importante no resultado final da fotocatalise heterogênea, tanto na oxidação de matéria orgânica como na desinfecção. A concentração inicial de *E. coli* exerceu maior influência na desinfecção fotocatalítica do que a radiação solar, para as condições dos ensaios realizados. Os reatores de placa plana com TiO₂ imobilizado, quando expostos à luz solar, devem ser vedados para evitar evaporação excessiva.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; dióxido de titânio; tratamento de esgoto; desinfecção; radiação solar.

ABSTRACT

FERREIRA, I. V. L. (2005). *TiO₂ heterogeneous photocatalysis in secondary wastewater treatment*. Ph.D. Thesis — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

The heterogeneous photocatalysis with TiO₂ and solar radiation in secondary wastewater treatment to remove organic matter and microorganisms was investigated. A glass plate (~ 0.48 m²) with immobilized titanium dioxide (10 g/m²) was operated in different flow rates (15; 22.5 and 30 L/h) and angles in relation to horizontal (2°, 12° and 22°). Two effluents were used in the assays. The first (Effluent 1) was from an anaerobic reactor treating sewage and the second (Effluent 2) from an anaerobic/aerobic granular activated carbon expanded bed reactor which receives the wastewater collected in the Campus of USP/São Carlos and from the surrounding neighborhood of the campus. The assays were carried out in batch with recirculation time of 4 hours. The photolysis (only solar radiation) and the catalyst adsorption (TiO₂ in the dark) in organic matter removal and disinfection were evaluated. The oxidation of organic matter (COD and TOC) and inactivation of indicators of fecal contamination (*Clostridium perfringens*, total coliforms, *E. coli*, and coliphages) were evaluated. The results shows that heterogeneous photocatalysis was more efficient in effluents disinfection than the photolysis. The resistance of the microorganisms to TiO₂/UV process was in decreasing order: *Clostridium perfringens*, total coliforms, *E. coli* and coliphages. The best operational conditions for microorganisms inactivation in Effluent 1 are: $\alpha = 2^\circ$ and $Q = 22.5$ L/h. TOC oxidation in Effluent 2 was more influenced by angle than by flow rate. The physical and chemical characteristics of the effluents had an important role in oxidation and disinfection. Initial *E. coli* concentration was more important than intensity of solar radiation during photocatalytic disinfection in the experimental conditions of this work. The reactors with immobilized TiO₂ open to solar radiation have to be closed to avoid excessive evaporation.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide; wastewater treatment; disinfection; solar radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2 .	6
Figura 3.2 - Espectro de absorção do TiO_2 comparado com o espectro solar.	8
Figura 3.3 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase e (b) rutilo.	10
Figura 3.4 - Velocidade da reação em função da intensidade luminosa.	11
Figura 3.5 - Coletor Cilíndrico Parabólico (PTR) instalado na Plataforma Solar de Almería.	36
Figura 3.6 - Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois fotorreatores catalíticos tipo TFFBR (Foto: D. Hufschmidt, Universidade de Hannover).	37
Figura 3.7 - Instalação experimental de um reator de placa plana utilizado pelo ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemanha) nas instalações da Plataforma Solar de Almería.	38
Figura 3.8 - Reflexão solar. (a) em um Coletor Cilíndrico Parabólico (PTR) (b) em um coletor Cilíndrico Parabólico Composto (CPC).	39
Figura 3.9 - Coletor Cilíndrico Parabólico Composto (CPC) sem concentração solar. (a) Plataforma Solar de Almería. (b) Planta experimental industrial de fotocatalise heterogênea com 100 m^2 de coletores CPC (Madrid).	39
Figura 4.1 - Instalação experimental.	44
Figura 4.2 - Detalhe do dispositivo de distribuição do líquido no topo da placa.	44
Figura 4.3 - Calha coletora de líquido no final da placa.	44
Figura 4.4 - Detalhe do "ajuste fino" para nivelamento da placa de vidro.	45
Figura 4.5 - Detalhe do sistema de articulação para ajuste do ângulo de inclinação da placa.	45
Figura 4.6 - Representação esquemática dos experimentos.	50
Figura 4.7 - Variação de absorvância com o comprimento de onda do Efluente 1.	55
Figura 5.1 - Redução nos valores da DQO em função do tempo de recirculação nos Experimentos 14, 15 e 17 (Efluente 1). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5 \text{ L/h}$.	74
Figura 5.2 - Redução nos valores de COT em função do tempo de recirculação nos Experimentos 14, 15 e 17 (Efluente 1). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5 \text{ L/h}$.	75

Figura 5.3 - Redução nos valores da DQO pelo processo TiO_2/UV em função da vazão. Efluente 2.	78
Figura 5.4 - Redução nos valores da DQO pelo processo TiO_2/UV em função da alcalinidade. Efluente 2.	79
Figura 5.5 - Superfície de resposta do modelo quadrático para determinação da degradação de COT em função de α e Q nos experimentos com o Efluente 2.	80
Figura 5.6 - Cruzamento dos percentuais de degradação de COT observados com os valores preditos pelo modelo.	81
Figura 5.7 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 1 (14/04/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 15 \text{ L/h}$.	82
Figura 5.8 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 2 (26/05/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 15 \text{ L/h}$.	83
Figura 5.9 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 3 (19/05/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$, $Q = 22,5 \text{ L/h}$.	83
Figura 5.10 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 4 (13/08/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 22,5 \text{ L/h}$.	84
Figura 5.11 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 5 (12/05/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30 \text{ L/h}$.	84
Figura 5.12 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 6 (08/09/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30 \text{ L/h}$.	85
Figura 5.13 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 7 (02/06/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15 \text{ L/h}$.	86
Figura 5.14 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 8 (14/12/2004). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15 \text{ L/h}$.	86
Figura 5.15 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 9 (10/06/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 22,5 \text{ L/h}$.	86

Figura 5.16 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 10 (23/06/2003). Efluente 1 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	87
Figura 5.17 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 11 (31/08/2004). Efluente 1 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	87
Figura 5.18 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 12 (30/06/2003). Efluente 1 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 15$ L/h.	88
Figura 5.19 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 13 (07/07/2003). Efluente 1 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	89
Figura 5.20 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 14 (14/02/2005). Efluente 1 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	89
Figura 5.21 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 15 (21/02/2005). Efluente 1 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	89
Figura 5.22 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 16 (28/07/2003). Efluente 1 (UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	90
Figura 5.23 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 17 (01/03/2005). Efluente 1 (TiO ₂). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	90
Figura 5.24 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 18 (14/07/2003). Efluente 1 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	91
Figura 5.25 - Superfície de resposta do modelo quadrático para determinação da inativação de coliformes totais em função de α e Q nos experimentos com o Efluente 1.	93
Figura 5.26 - Cruzamento dos percentuais de inativação de coliformes totais observados com os valores preditos pelo modelo. Efluente 1.	93
Figura 5.27 - Inativação de coliformes totais nos Experimentos 13, 14, 15 e 16 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	96
Figura 5.28 - Inativação de <i>E. coli</i> nos Experimentos 13, 14, 15 e 16 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	96

Figura 5.29 - Inativação de colifagos nos Experimentos 13, 14, 15 e 16 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	97
Figura 5.30 - Inativação de coliformes totais nos Experimentos 14, 15 e 17 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	98
Figura 5.31 - Inativação de <i>E. coli</i> nos Experimentos 14, 15 e 17 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	98
Figura 5.32 - Inativação de colifagos nos Experimentos 14, 15 e 17 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	98
Figura 5.33 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 19 (20/11/2003). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 15$ L/h.	100
Figura 5.34 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 20 (10/11/2003). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	100
Figura 5.35 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 21 (13/10/2003). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	100
Figura 5.36 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 22 (03/12/2003). Efluente 2 (UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	101
Figura 5.37 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 23 (13/09/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15$ L/h.	102
Figura 5.38 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 24 (23/08/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	102
Figura 5.39 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 25 (16/08/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	102
Figura 5.40 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 26 (20/09/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 15$ L/h.	103
Figura 5.41 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 27 (27/09/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	104
Figura 5.42 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 28 (05/10/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	104

Figura 5.43 - Inativação de coliformes totais, <i>E. coli</i> e colifagos nos Experimentos 21 e 22 em função do tempo de recirculação. Efluente 2. $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	106
Figura A.1 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 8 (14/12/2004).	132
Figura A.2 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 8 (14/12/2004).	132
Figura A.3 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 8 (14/12/2004).	133
Figura A.4 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 8 (14/12/2004). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15$ L/h.	133
Figura A.5 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 11 (31/08/2004).	135
Figura A.6 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 11 (31/08/2004).	135
Figura A.7 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 11 (31/08/2004).	136
Figura A.8 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 11 (31/08/2004). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	136
Figura A.9 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 14 (14/02/2005).	138
Figura A.10 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 14 (14/02/2005).	138
Figura A.11 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 14 (14/02/2005).	139
Figura A.12 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 14 (14/02/2005). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	139
Figura A.13 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 15 (21/02/2005).	141
Figura A.14 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 15 (21/02/2005).	141
Figura A.15 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 15 (21/02/2005).	142

Figura A.16 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 15 (21/02/2005). Efluente 1 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	142
Figura A.17 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 23 (13/09/2004).	144
Figura A.18 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 23 (13/09/2004).	144
Figura A.19 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 23 (13/09/2004).	145
Figura A.20 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 23 (13/09/2004). Efluente 2 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15$ L/h.	145
Figura A.21 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 24 (23/08/2004).	147
Figura A.22 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 24 (23/08/2004).	147
Figura A.23 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 24 (23/08/2004).	148
Figura A.24 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 24 (23/08/2004). Efluente 2 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	148
Figura A.25 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 25 (16/08/2004).	150
Figura A.26 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 25 (16/08/2004).	150
Figura A.27 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 25 (16/08/2004).	151
Figura A.28 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 25 (16/08/2004). Efluente 2 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	151
Figura A.29 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 26 (20/09/2004).	153
Figura A.30 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 26 (20/09/2004).	153
Figura A.31 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 26 (20/09/2004).	154

Figura A.32 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 26 (20/09/2004). Efluente 2 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 15$ L/h.	154
Figura A.33 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 27 (27/09/2004).	156
Figura A.34 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 27 (27/09/2004).	156
Figura A.35 - Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 27 (27/09/2004).	157
Figura A.36 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 27 (27/09/2004). Efluente 2 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.	157
Figura A.37 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 28 (05/10/2004).	159
Figura A.38 - Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 28 (05/10/2004).	159
Figura A.39 - Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 28 (05/10/2004).	160
Figura A.40 - Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 28 (05/10/2004). Efluente 2 (TiO ₂ /UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 30$ L/h.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características da luz solar em um dia sem nuvens.	9
Tabela 3.2 - Constantes cinéticas aparentes de 1ª ordem (K_{ap}) na decomposição de diferentes substratos, por fotocatalise heterogênea com TiO_2 .	19
Tabela 3.3 - Constantes cinéticas de desinfecção (k) por fotocatalise heterogênea com TiO_2 apresentadas na literatura.	26
Tabela 3.4 - Comparação de custos de diferentes processos de tratamento de efluentes.	41
Tabela 4.1 - Experimentos cruzados de acordo com o Planejamento Experimental adotado.	47
Tabela 4.2 - Condições de realização dos experimentos com o Efluente 1.	48
Tabela 4.3 - Condições de realização dos experimentos com o Efluente 2.	49
Tabela 4.4 - Medições da radiação solar no ensaio sem luz (Experimento 17).	51
Tabela 4.5 - Variáveis operacionais dos ensaios.	53
Tabela 4.6 - Análises físico-químicas.	55
Tabela 4.7 - Composição do TSA modificado.	58
Tabela 4.8 - Composição do meio diferencial para <i>Clostridium perfringens</i> (DRCM).	60
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.	63
Tabela 5.2 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 22,5$ L/h e Efluente 1.	63
Tabela 5.3 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.	64
Tabela 5.4 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 7 e 8), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 9) e $Q = 30$ L/h (Exp. 10 e 11) e Efluente 1.	64
Tabela 5.5 - Caracterização físico-química do esgoto no experimento realizado com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.	65
Tabela 5.6 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 22,5$ L/h e Efluente 1.	65

Tabela 5.7 - Caracterização físico-química do esgoto no experimento realizado com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.	66
Tabela 5.8 - Eficiência na remoção de cor verdadeira, turbidez, SST, SSF e SSV na fotocatalise (Exp. 13, 14 e 15) e fotólise (Exp.16).	67
Tabela 5.9 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 19), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 20) e $Q = 30$ L/h (Exp. 21 e Exp. 22) e Efluente 2.	68
Tabela 5.10 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 23), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 24) e $Q = 30$ L/h (Exp. 25) e Efluente 2.	69
Tabela 5.11 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 26), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 27) e $Q = 30$ L/h (Exp. 28) e Efluente 2.	70
Tabela 5.12 - Eficiência na remoção de cor verdadeira, turbidez, SST, SSF e SSV na fotocatalise (Exp. 21) e fotólise (Exp. 22).	71
Tabela 5.13 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.	71
Tabela 5.14 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 22,5$ L/h e Efluente 1.	71
Tabela 5.15 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.	72
Tabela 5.16 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.	72
Tabela 5.17 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 22,5$ L/h (Exp. 9), $Q = 30$ L/h (Exp.10 e Exp. 11) e Efluente 1.	72
Tabela 5.18 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp.12), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 13, 14 e 15) e Efluente 1.	72
Tabela 5.19 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 22,5$ L/h e Efluente 1.	73
Tabela 5.20 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.	73
Tabela 5.21 - Cinética de degradação da matéria orgânica por fotocatalise heterogênea no Efluente 1, e valores da constante cinética k.	76

Tabela 5.22 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 19), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 20) e $Q = 30$ L/h (Exp. 21 e Exp. 22) e Efluente 2.	76
Tabela 5.23 - Variações dos valores de DQO, DBO ₅ e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 23), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 24) e $Q = 30$ L/h (Exp. 25) e Efluente 2.	76
Tabela 5.24 - Variações dos valores de DQO, DBO ₅ e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 26), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 27) e $Q = 30$ L/h (Exp. 28) e Efluente 2.	77
Tabela 5.25 - Cinética de degradação da matéria orgânica por fotocatalise heterogênea no Efluente 2, e valores da constante cinética k.	81
Tabela 5.26 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.	82
Tabela 5.27 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 22,5$ L/h e Efluente 1.	83
Tabela 5.28 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.	84
Tabela 5.29 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 7 e 8), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 9) e $Q = 30$ L/h (Exp. 10 e 11) e Efluente 1.	85
Tabela 5.30 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 12) e Efluente 1.	87
Tabela 5.31 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 22,5$ L/h (Exp. 13, 14 e 15) e Efluente 1.	88
Tabela 5.32 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 22,5$ L/h (Exp. 16 e 17) e Efluente 1.	90
Tabela 5.33 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 30$ L/h (Exp. 18) e Efluente 1.	91
Tabela 5.34 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 19), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 20) e $Q = 30$ L/h (Exp. 21 e Exp. 22) e Efluente 2.	99
Tabela 5.35 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 23), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 24) e $Q = 30$ L/h (Exp. 25) e Efluente 2.	101
Tabela 5.36 - Decaimento de microrganismos indicadores dos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 26), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 27) e $Q = 30$ L/h (Exp. 28) e Efluente 2.	103

Tabela 5.37 - Constantes cinéticas (k) de desinfecção por fotocatalise heterogênea com TiO_2 observadas nos ensaios com os Efluentes 1 e 2.	109
Tabela 5.38 - Resultados dos experimentos com relação à radiação solar, energia radiante, inativação de microrganismos e redução de DQO e COT.	112
Tabela 5.39 - Comparação dos resultados de desinfecção com radiação UV e TiO_2/UV .	114
Tabela A.1 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 8 (14/12/2004).	131
Tabela A.2 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 11 (31/08/2004).	134
Tabela A.3 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 14 (14/02/2005).	137
Tabela A.4 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 15 (21/02/2005).	140
Tabela A.5 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 23 (13/09/2004).	143
Tabela A.6 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 24 (23/08/2004).	146
Tabela A.7 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 25 (16/08/2004).	149
Tabela A.8 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 26 (20/09/2004).	152
Tabela A.9 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 27 (27/09/2004).	155
Tabela A.10 - Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 28 (05/10/2004).	158

LISTA DE SIGLAS

ATCC	American Type Culture Collection
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
COT	Carbono Orgânico Total
CPC	Reator Cilíndrico Parabólico Composto
DBO₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRCM	Diferencial Reinforced Clostridium Medium
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
EE/O	Energia Elétrica por ordem de magnitude por m ³
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
HAAs	Ácidos Haloacéticos
IR A	Radiação Infra-Vermelho A
IR B	Radiação Infra-Vermelho B
IR C	Radiação Infra-Vermelho C
L-H	Langmuir-Hinshelwood
LTR	Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos
NMP	Número Mais Provável
OD	Oxigênio Dissolvido
PCB	Bifenila(s) Policlorada(s)
PET	Polietileno Tereftalato
POA	Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)
PSA	Plataforma Solar de Almería
PTR	Parabolic Trough Reactor
PVC	Cloreto de polivinila
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TFFBR	Thin-Film Fixed-Bed Reactor
THMs	Trihalometanos
TSA	Tryptic Soy Agar

TSB	Tryptic Soy Broth
UFC	Unidade Formadora de Colônia
UFP	Unidade Formadora de Placa
USEPA	United States Environmental Protection Agency
USP	Universidade de São Paulo
UV	Radiação Ultravioleta
UV A	Radiação Ultravioleta A
UV B	Radiação Ultravioleta B
UV C	Radiação Ultravioleta C
VIS	Visível
WHO	World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
e_{BC}^-	Elétron gerado na banda de condução
h_{BV}^+	Lacuna gerada na banda de valência
R	Substrato
R^+	Substrato oxidado
λ	Comprimento de onda
h	Constante de Planck
c	Velocidade da luz
h_v	Energia de ativação do TiO_2
eV	Elétron-volt
E_{bg}	Energia de “band gap”
e^-	Elétron
e^-/h^+	Elétron/lacuna
r	Taxa de oxidação fotocatalítica
k_r	Constante de taxa de reação
K_a	Constante de adsorção
S	Concentração do substrato
K_{ap}	Constante cinética aparente de 1ª ordem
I_0 e I	Intensidade de radiação
N	Concentração de microrganismos remanescentes no tempo t
N_0	Concentração inicial de microrganismos
k	Constante de desinfecção característica do microrganismo
α	Ângulo de inclinação da placa de vidro em relação à horizontal
Re	Número de Reynolds
Q	Vazão
C_0	Concentração inicial
C_f	Concentração final

V_0	Volume inicial
V_f	Volume final
θ	Tempo de detenção hidráulica
V_{reator}	Volume do reator
δ	Espessura da lâmina d'água
A	Área do reator
$t_{\text{irradiação}}$	Tempo de exposição do esgoto ao processo fotocatalítico
t_{total}	Tempo de recirculação
V_{total}	Volume do esgoto a ser tratado

SUMÁRIO

Resumo	v
Abstract	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Siglas	xix
Lista de Símbolos	xxi
1. Introdução	1
2. Objetivos	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1. Princípios básicos da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador	5
3.2. Fotocatalisador TiO_2	9
3.3. Principais fatores intervenientes no processo	11
3.3.1. Intensidade de luz	11
3.3.2. Concentração inicial do contaminante	12
3.3.3. Presença de oxigênio	13
3.3.4. Uso de oxidantes para acelerar as reações de fotocatalise	14
3.3.5. Temperatura	15
3.3.6. pH	15
3.3.7. Vazão	16
3.3.8. Presença de substâncias que prejudicam o desempenho do catalisador	16
3.4. Cinética da fotocatalise heterogênea na degradação de matéria orgânica	17
3.5. Alguns estudos sobre a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes	20
3.6. Aplicação da fotocatalise heterogênea na inativação de microrganismos	23
3.6.1. Desinfecção	23
3.6.2. Cinética da fotocatalise heterogênea na inativação de microrganismos	25
3.6.3. Estudos sobre inativação de microrganismos pelo processo TiO_2/UV	26
3.7. Outras aplicações	31

3.8. Formas de utilização do catalisador	32
3.9. Diminuição da atividade do catalisador ao longo do tempo de uso	33
3.10. Subprodutos gerados pela fotocatalise heterogênea com TiO_2	34
3.11. Tipos de reatores fotocatalíticos	35
3.11.1. Reator Cilíndrico Parabólico (PTR, do inglês, Parabolic Trough Reactor)	36
3.11.2. Reatores solares sem concentração de luz	37
3.11.3. Reator Cilíndrico Parabólico Composto (CPC)	38
3.12. Estudos sobre viabilidade econômica da técnica da fotocatalise heterogênea	39
3.13. Principais desvantagens da fotocatalise heterogênea	41
4. Material e Métodos	43
4.1. Descrição da instalação experimental	43
4.2. Fixação do TiO_2 na placa de vidro	45
4.3. Metodologia experimental	46
4.4. Efluentes utilizados	47
4.5. Condições experimentais	47
4.6. Descrição dos ensaios	49
4.7. Descrição do ensaio sem uso do TiO_2 (fotólise)	50
4.8. Descrição do ensaio com vedação de luz	51
4.9. Controle da evaporação	52
4.10. Determinação do tempo de detenção hidráulica e espessura da lâmina d'água ..	52
4.11. Determinação da radiação solar global	54
4.12. Caracterização do esgoto	54
4.12.1. Caracterização físico-química	54
4.12.2. Caracterização microbiológica	56
4.12.2.1. Coliformes totais e <i>E. coli</i>	56
4.12.2.2. Colifagos	57
4.12.2.3. <i>Clostridium perfringens</i>	59
4.13. Água de diluição para os exames microbiológicos	60
4.14. Tratamento dos dados	61
5. Resultados e Discussões	62
5.1. Considerações iniciais	62

5.2. Parâmetros físico-químicos do Efluente 1	62
5.3. Parâmetros físico-químicos do Efluente 2	68
5.4. Oxidação da matéria orgânica do Efluente 1	71
5.4.1. Comparação entre fotocatalise heterogênea e fotólise na degradação da matéria orgânica do Efluente1	73
5.4.2. Adsorção da matéria orgânica pelo TiO_2	74
5.4.3. Cinética da degradação de matéria orgânica no Efluente 1	75
5.5. Oxidação da matéria orgânica do Efluente 2	76
5.5.1. Comparação entre fotocatalise heterogênea e fotólise na degradação da matéria orgânica do Efluente 2	77
5.5.2. Redução nos valores de DQO no Efluente 2	77
5.5.3. Redução nos valores de COT no Efluente 2	79
5.5.4. Cinética de degradação de matéria orgânica no Efluente 2	81
5.6. Inativação de microrganismos indicadores no Efluente 1	81
5.6.1. <i>Clostridium perfringens</i>	91
5.6.2. Coliformes totais	92
5.6.3. <i>E. coli</i>	94
5.6.4. Colifagos	94
5.6.5. Efeito da concentração inicial de microrganismos, matéria orgânica, turbidez e SST na desinfecção fotocatalítica do Efluente 1	94
5.6.6. Comparação entre fotocatalise heterogênea e fotólise na desinfecção do Efluente 1	95
5.6.7. Efeito da adsorção do TiO_2 na desinfecção	97
5.7. Inativação de microrganismos indicadores no Efluente 2	99
5.7.1. Coliformes totais e <i>E. coli</i>	104
5.7.2. Colifagos	105
5.7.3. <i>Clostridium perfringens</i>	105
5.7.4. Comparação entre fotocatalise heterogênea e fotólise na desinfecção do Efluente 2	105
5.7.5. Influência da alcalinidade na desinfecção do Efluente 2	106
5.8. Efeito da temperatura na desinfecção dos Efluentes 1 e 2	107
5.9. Comparação da sensibilidade dos microrganismos à desinfecção pelo processo TiO_2/UV	108
5.10. Estudo da cinética de inativação de microrganismos nos Efluentes 1 e 2	108

5.11. Estudo da radiação solar aplicada à fotocatalise heterogênea nos Efluentes 1 e 2	110
6. Conclusões	116
7. Sugestões para trabalhos futuros	119
8. Referências Bibliográficas	120
ANEXO	130

1. INTRODUÇÃO

Os padrões não sustentáveis de produção e consumo aliados ao crescimento populacional têm causado sérias conseqüências ao meio ambiente, com a geração e o descarte de resíduos em quantidade e complexidade cada vez maiores (efluentes industriais, esgoto doméstico, resíduos sólidos, emissões gasosas, etc), sendo as reservas de águas as mais atingidas.

Com o objetivo de preservar os recursos naturais, a saúde humana, manter a saúde dos ambientes aquáticos e atender às normas e legislações sobre padrões de emissão de efluentes, que estão a cada dia mais restritivas, deve-se aliar a prevenção da poluição ou minimização da geração de resíduos na fonte ao desenvolvimento de tecnologias avançadas para o seu tratamento. Além disso, considerando a escassez de reservas de água potável no planeta, o esgoto sanitário não deve ser considerado rejeito a ser desprezado, mas bem reutilizável, dotado de valor econômico, após tratamento adequado.

Neste contexto surgem os Processos Oxidativos Avançados (POA), pelos quais se pode oxidar grande variedade de compostos orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação por via biológica. Os POA em associação com processos biológicos convencionais podem resultar em economia e eficiência no tratamento de efluentes com vistas a sua reutilização. Muitas vezes é a única solução técnica e economicamente viável.

O princípio dos POA consiste na geração de radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agentes altamente oxidantes (potencial de oxidação 2,8 V), gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O (SURI et al., 1993).

A grande vantagem dos POA é que durante o tratamento os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns processos de tratamento convencionais. Isto os coloca como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes.

Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações

redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 . As vantagens em se utilizar reações heterogêneas são: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, receptores adicionais de elétrons podem não ser necessários, o fotocatalisador pode ser reutilizado e a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI et al., 1993).

O TiO_2 tem a propriedade de atuar tanto como oxidante e como redutor, e isto diferencia a fotocatalise heterogênea dos demais processos nos quais apenas a oxidação da matéria orgânica é possível. A redução é importante para a remoção de metais dissolvidos na água, como é o caso do Ni, Cd, Pb, etc.

Dentre os compostos orgânicos passíveis de degradação fotocatalítica estão os alcanos, alcanos halogenados (clorofórmio, bromofórmio, diclorometano, dibromometano), alcenos halogenados (tricloroetileno, dicloroetileno, tetracloroetileno), compostos aromáticos (benzeno, fenol, tolueno, xileno, cresol), ácidos carboxílicos, álcoois, herbicidas, surfactantes, pesticidas e corantes (MATTHEWS, 1986; OLLIS; PELIZZETTI; SERPONE, 1991; NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997; NOGUEIRA; GUIMARÃES, 1998). Muitas dessas substâncias são resistentes à degradação biológica.

Vários estudos sobre a utilização da fotoxidação catalítica com TiO_2 foram realizados nos últimos anos, no tratamento de efluentes industriais, domésticos, chorume, na descontaminação do solo, e mais recentemente, de emissões gasosas. A maioria desses estudos está voltada para o tratamento de efluentes industriais, todavia, alguns pesquisadores utilizaram o processo para tratamento de esgoto sanitário.

Outra importante aplicação da fotocatalise heterogênea é na desinfecção de esgoto sanitário e água de abastecimento, operações importantes para o controle de doenças de veiculação hídrica, com a grande vantagem de não gerar subprodutos carcinogênicos tais como trihalometanos, como pode ocorrer na cloração.

A fotocatalise heterogênea com TiO_2 é considerada uma tecnologia de ponta que só nas duas últimas décadas vem sendo estudada como aplicação na remediação ambiental, o que torna o tema com grandes possibilidades de ser explorado. As principais características da fotocatalise heterogênea que a torna um processo interessante no tratamento de efluentes são (CIEMAT-PSA, 2005):

- o processo ocorre em temperatura ambiente;
- a oxidação de substâncias até CO_2 é completa;
- o oxigênio necessário para a reação é obtido da atmosfera;

- a redução de metais dissolvidos na água pode ocorrer ao mesmo tempo em que se dá a oxidação de contaminantes orgânicos;
- o catalisador é barato, inócuo e pode ser reutilizado;
- a pouca ou nenhuma seletividade do processo fotocatalítico permite tratar contaminantes perigosos que podem estar presentes em uma mistura complexa de outros compostos orgânicos.

Apesar de ser comprovado o potencial do processo de degradação fotocatalítica utilizando luz solar, seu emprego em escala industrial exige maiores estudos para torná-lo competitivo com os métodos convencionais estabelecidos no mercado (PARENT et al. 1996; FREUDENHAMMER et al. 1997; ZIOLLI; JARDIM, 1998; GOSWAMI et al. 2004).

No Brasil, a utilização da fotocatalise heterogênea com aproveitamento da radiação solar é plenamente justificada, pois seu território está localizado numa faixa privilegiada em relação à disponibilidade desta fonte de energia, com média de aproximadamente 4×10^{22} J/ano, já considerando a absorção atmosférica (LUIZ, 1985), o que viabiliza o processo com menores custos.

Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos sobre o tema por pesquisadores brasileiros em diversas universidades e centros de pesquisa.

Este trabalho compõe a linha de pesquisa dos Processos Oxidativos Avançados, sendo o primeiro em Fotocatalise Heterogênea com TiO_2 desenvolvido no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 imobilizado, irradiado por luz solar, no tratamento de esgoto sanitário secundário.

2.2. Objetivos Específicos

- Verificar a influência de parâmetros operacionais (vazão e ângulo de inclinação do fotorreator) sobre a eficiência da fotocatalise heterogênea no pós-tratamento de efluente secundário, com relação à oxidação de matéria orgânica e à desinfecção de esgoto.
- Estudar a cinética de desinfecção por fotocatalise heterogênea com TiO_2 .
- Avaliar a resistência de diferentes indicadores de contaminação fecal à desinfecção por fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Princípios básicos da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador

O termo fotocatalise (fotoquímica + catálise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador.

O mecanismo geral para a fotocatalise heterogênea ainda não está definitivamente esclarecido, e existem divergências entre os vários pesquisadores do assunto. De maneira geral, o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), no caso o TiO_2 , que absorve energia do fóton maior ou igual à energia do “band gap” (quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron) do semicondutor para provocar a transição eletrônica. O elétron, sob irradiação, é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOLLI; JARDIM, 1998). A Figura 3.1 ilustra o mecanismo para a fotoativação do TiO_2 .

Figura 3.1- Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2 .

As Equações (3.1) a (3.11) resumem as principais reações que ocorrem quando o dióxido de titânio é irradiado, onde é possível observar que várias espécies transientes de alta reatividade são formadas, além dos radicais hidroxila (DANIEL et al., 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

Fotoativação da partícula de semicondutor:

Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:

Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH^- na superfície da partícula do TiO_2 :

Formação de íon radical superóxido:

Formação de peróxido de hidrogênio:

Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:

Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radicais hidroxila:

Existem várias teorias para explicar os caminhos do processo, as quais são detalhadas por Ziolli e Jardim (1998), e mencionadas a seguir:

(i) oxidação direta na lacuna fotogerada na banda de valência (h_{BV}^+) e o substrato.

Esta teoria é a menos aceita.

(ii) oxidação indireta através do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) o qual é gerado pela lacuna na superfície do TiO_2 .

Neste caso são várias as possibilidades para a reação entre o substrato e os radicais hidroxila na superfície do catalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; pode difundir-se pela superfície e posteriormente reagir com o adsorvato ou molécula em solução; e pode, ainda, liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre. A maioria dos estudos sobre fotocatalise heterogênea com TiO_2 indica o ataque do radical hidroxila sobre o substrato como o primeiro passo no mecanismo oxidativo.

(iii) oxidação envolvendo tanto o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) quanto a lacuna fotogerada (h_{BV}^+). Esta teoria é mais recente e foi proposta por Richard e Boule (1995)¹ apud Ziolli e Jardim (1998).

(iv) oxidação envolvendo estados excitados do oxigênio, $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{O}_2^{\bullet 2-}$.

Para Chen et al. (1999a), o mecanismo de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos será via radicais em solução ou via direta sobre a superfície do catalisador, dependendo do substrato e das condições das reações. Segundo os autores, na maioria dos casos o que ocorre é a integração dos dois mecanismos, com um deles prevalecendo sobre

¹ RICHARD, C.; BOULE, P. (1995). *Sol. Energy Mater.* v. 38, p. 431.

o outro.

A energia (h_ν) necessária para ativar o TiO_2 é cerca de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm, conforme a Equação (3.12).

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h_\nu} \quad (3.12)$$

λ : comprimento de onda (nm)

h : Constante de Planck = $4,136 \times 10^{-15}$ (eV.s)

c : velocidade da luz = $2,998 \times 10^8$ (m/s)

h_ν : energia de ativação do TiO_2 = 3,2 (eV)

A Figura 3.2 ilustra o espectro de absorção de luz pelo dióxido de titânio.

Figura 3.2 – Espectro de absorção do TiO_2 comparado com o espectro solar.

Fonte: CIEMAT-PSA (2005).

A luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície terrestre, conforme apresentado na Tabela 3.1. O fluxo de radiação UV na faixa de 300-400 nm na superfície da Terra é de 20-30 W/m^2 , e é capaz de produzir 0,2-0,3 mol de fótons. $\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (GOSLICH; DILLERT; BAHNEMANN, 1997).

Tabela 3.1 - Características da luz solar em um dia sem nuvens.

Faixa	Comprimento de onda (nm)	Intensidade (W/m ²)	Proporção (%)
UV C	< 280	0	0
UV B	280-320	5	0,5
UV A	320-360	27	2,4
UV A2	360-400	38	3,2
VIS	400-800	580	51,8
IR A	800-1400	329	29,4
IR B	1400-3000	143	12,7
IR C	> 3000	-	-
Total		1120	100

IR: Radiação Infra-Vermelho

Fonte: Degussa (2003)

Para otimizar o processo com aproveitamento da radiação solar, um dos aspectos que devem ser aprofundados nas pesquisas sobre fotocatalise heterogênea é a ampliação do espectro de absorção de luz na região do visível, pelo catalisador. A incorporação de metais aos semicondutores tem sido utilizada com esse objetivo (NOGUEIRA, 1995; GOSWAMI et al., 2004).

3.2. Fotocatalisador TiO₂

Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna (GÁLVEZ et al., 2001a).

O dióxido de titânio (TiO₂) é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: natureza não tóxica, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997).

Apresenta-se na forma de um pó ultrafino, com tamanho de partícula variando de 50 a 100 nm. As matérias primas para sua produção são ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucoxeno e anatase natural. A ilmenita é encontrada em depósitos naturais na Noruega, Rússia, Finlândia, Canadá e Estados Unidos. Também podem ser encontradas em areias de fácil processamento na África do Sul, Austrália, Índia, Brasil, Malásia e Egito. A Austrália é o maior produtor do TiO₂ na forma cristalina rutilo. No Brasil são encontrados os depósitos mais ricos do mundo de anatase natural (CANDAL et al., 2001).

O dióxido de titânio é tido como o melhor fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso devido à elevada estabilidade e poder de oxidação. Entretanto, para a eliminação de poluentes inorgânicos a escolha do catalisador é mais complexa devido a fatores como solvatação, interações eletrostáticas de superfícies, etc, (DOMÈNECH, 1993).

De acordo com as faces cristalinas, o TiO_2 pode se apresentar na forma anatase ou rutilo (Figura 3.3). A obtenção de uma ou outra forma é função do pré-tratamento e preparação do TiO_2 (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Figura 3.3 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase e (b) rutilo.

Fonte: Candal, Bilmes e Blesa (2001).

A atividade de um catalisador é influenciada por diversos fatores tais como: morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação dos pares elétron/lacuna (SURI et al., 1993). Dentre as estratégias para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 estão a modificação da superfície específica e a dopagem com íons metálicos e substâncias capazes de transferir carga ao semiconductor (CANDAL, et al. 2001). SURI et al. 1993 avaliaram vários catalisadores comercialmente disponíveis e também preparados em laboratório, tais como TiO_2 , Pt-TiO_2 , SrTiO_3 , e NiO-SrTiO_3 utilizados na degradação de diferentes poluentes orgânicos. A deposição de platina e óxido de níquel na superfície externa do catalisador teve como função reduzir a recombinação elétron/lacuna. Ficou evidente o aumento da eficiência fotocatalítica com a deposição de íons metálicos. Foi observado que o tempo necessário para degradar 90% de uma solução com concentração inicial de 10 mg/L de tricloroetileno, sob luz solar, foi aproximadamente cinco vezes menor quando se utilizou Pt-TiO_2 em relação ao TiO_2 ,

isoladamente. Em relação aos diferentes tipos de catalisadores, segundo os pesquisadores, a melhor escolha depende do composto orgânico a ser degradado.

3.3. Principais fatores intervenientes no processo

3.3.1. Intensidade de luz

O aumento da intensidade de luz resulta no aumento das taxas de fotodegradação de compostos orgânicos (BEKBÖLET et al., 1996; NOGUEIRA; JARDIM, 1996; HERRMANN, 1999). Para baixas intensidades, observa-se dependência linear, enquanto que para elevadas intensidades, este comportamento não se mantém, e a taxa de degradação passa a ser função da raiz quadrada da intensidade de luz (VINCZE; KEMP, 1995; NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997; HERRMANN, 1999), conforme Figura 3.4. Isto indica a limitação causada pela recombinação dos pares elétron/lacuna, uma vez que as reações químicas são lentas e sob elevadas intensidades luminosas não usam os elétrons e lacunas na mesma velocidade em que são gerados. Como consequência, a rápida adição de fótons resulta em elevada concentração de pares elétron/lacuna no semiconductor e, portanto, elevadas taxas de recombinação (PARENT et al., 1996). Os autores afirmam, ainda, que a intensidade de luz a partir da qual a taxa de degradação diminui depende do sistema redox que está sendo investigado, todavia, para Nogueira, Alberici e Jardim (1997) este valor corresponde a intensidades acima de 6×10^{14} fótons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Figura 3.4 – Velocidade da reação em função da intensidade luminosa.
Fonte: Gálvez et al. (2001a).

No estudo da efetividade com que os fótons são utilizados para as reações fotocatalíticas dois conceitos são importantes: o rendimento quântico e a fotoeficiência ou eficiência fotônica. O primeiro é a razão da taxa de reação observada e a taxa de absorção de fótons. Neste caso apenas os fótons absorvidos pelo semicondutor e utilizados para a fotoexcitação são considerados. Já a eficiência fotônica refere-se à razão entre a taxa de reação observada e o fluxo de fótons que atinge o reator. Apesar de ser menos informativa, na prática, a eficiência fotônica tem validade devido aos fatores que dificultam a determinação do rendimento quântico como: espalhamento da luz por pequenas partículas do fotocatalisador, transmissão parcial e absorção da luz por componentes que não são fotoativos (OLLIS, 2000).

É importante ressaltar que a eficiência fotônica é maior para baixas intensidades luminosas (BEKBÖLET et al., 1996; FREUDENHAMMER et al., 1997). Estudando o assunto, Freudenhammer et al. (1997) observaram que o esgoto sanitário submetido ao tratamento fotocatalítico com TiO_2 , sob intensidade de radiação UV A artificial de 20-40 W/m^2 , apresentou taxa de redução inicial de aproximadamente 10 $\text{mg COT.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e eficiência fotônica de 5,2%. Com o aumento da intensidade de luz para 150 a 180 W/m^2 , a taxa de redução aumentou para 12 $\text{mg COT h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, porém a eficiência fotônica diminuiu para 1,8%.

Comportamento semelhante foi verificado por Bekbölet et al. (1996), quando do estudo da degradação de chorume por processo fotocatalítico utilizando reator com filme de TiO_2 e luz artificial representando a porção UV A do espectro solar. Para intensidade de radiação de 100 W/m^2 , a taxa de degradação foi de 40,2 mg COT/h e eficiência fotônica 0,45%, enquanto que intensidade de radiação de 50 W/m^2 resultou em menor taxa de degradação de matéria orgânica (34,4 mg COT/h), porém maior eficiência fotônica (0,76%).

3.3.2. Concentração inicial do contaminante

Na fotocatalise heterogênea a taxa de degradação de substâncias orgânicas segue o comportamento de saturação. Dessa forma, o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que aumenta a concentração inicial do poluente, até certo ponto, a partir do qual a taxa de degradação torna-se independente da concentração inicial, isto é, a cinética

da reação muda de 1ª ordem para ordem zero (OLLIS, 1991² apud BEKBÖLET et al., 1996).

Freudenhammer et al. (1997) sugerem que para elevadas concentrações iniciais dos poluentes a diminuição da taxa de degradação deve-se à competição do substrato e/ou dos produtos de oxidação, por sítios da superfície ativa do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade.

Para obter a máxima taxa de degradação, a concentração inicial de contaminantes deve ser otimizada antes do tratamento fotocatalítico, sempre que possível, sendo muitas vezes necessário recorrer à diluição.

3.3.3. Presença de oxigênio

A fotomineralização só ocorrerá na presença de O₂, de acordo com a Equação (3.13) (MILLS; HUNTE, 1997).

Com o objetivo de manter o processo oxidativo durante a absorção de fótons pelo semicondutor, o acúmulo de elétrons na banda de condução, que aumenta a recombinação do par elétron/lacuna (e⁻/h⁺), deve ser evitado na superfície do semicondutor. Então, o oxigênio age como receptor de elétron gerando íon superóxido, como mostrado na Equação (3.14) (NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997), e impedindo esta recombinação.

Geralmente o oxigênio é fornecido à reação mediante aeração, que, além de ser fonte econômica de oxigênio, também tem o papel de manter mistura uniforme no reator, quando o catalisador é utilizado na forma de suspensão (GOGATE; PANDIT, 2004).

²OLLIS, D. F. Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Eds.: Pelizzetti E. and Schiavello M. Kluwer, Dordrecht, p.593-622. 1991.

3.3.4. Uso de oxidantes para acelerar as reações de fotocatalise

O uso de peróxidos inorgânicos como, por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), peroximonossulfato (HSO_5^- ou oxone) e peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), tem demonstrado excelentes resultados no aumento das taxas de degradação fotocatalítica de diferentes contaminantes orgânicos, pois são considerados melhores reprodutores de elétrons que o oxigênio molecular. Isto resulta em tempos de residência bem menores, e, conseqüentemente, permite o tratamento de maior quantidade de efluente ou a operação de reatores de menor volume, o que pode ter implicações econômicas.

Sabe-se que um problema prático no uso de TiO_2 como fotocatalisador é a recombinação da lacuna de elétron, na ausência de receptores de elétrons apropriados. Uma estratégia para inibir a recombinação dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+) é adicionar outros receptores de elétrons à reação, que os aceitem de forma irreversível. Os aditivos devem satisfazer os seguintes critérios: dissociar-se em subprodutos inofensivos à saúde humana e ao meio ambiente e levar à formação de radicais $\bullet\text{OH}$ ou outros agentes oxidantes (MALATO et al., 1998). Esses oxidantes melhoram a eficiência do processo fotocatalítico em sistemas com elevada intensidade de luz, pela inibição da recombinação e^-/h^+ , e nos sistemas com baixa intensidade luminosa, induzem o aumento do rendimento quântico devido ao poder oxidante (CIEMAT- PSA, 2005).

Além do oxigênio, o peróxido de hidrogênio é a escolha mais viável, em termos práticos, como oxidante auxiliar para aumentar a taxa de fotomineralização de compostos orgânicos com TiO_2 , apesar de excelentes resultados obtidos com $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e íons Ag^+ (MILLS; DAVIES; WORSLEY, 1993).

Em estudos sobre a degradação de chorume por fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio Weichgrebe et al. (1993) constataram aumento na remoção de DQO de 40% para 60% quando o peróxido de hidrogênio foi adicionado como receptor de elétrons.

Com relação ao peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), sua ação na otimização da fotocatalise heterogênea ocorre por três razões: pelo papel de consumidor de elétrons, diminuindo a recombinação; pela geração de radicais $\bullet\text{OH}$ adicionais e pela produção de radicais $\bullet\text{SO}_4^-$ que participam diretamente nas reações de oxidação (Equações 3.15 e 3.16) (MALATO RODRIGUEZ et al., 1996; GÁLVEZ et al, 2001a).

Malato et al. (1998) relataram o aumento da taxa de mineralização fotocatalítica de pesticidas, em pelo menos 5 vezes, com o uso de peroxidissulfato.

3.3.5. Temperatura

A taxa de degradação aumenta com o aumento da temperatura, sem que este parâmetro influencie significativamente o processo fotocatalítico (FOX; DULAY, 1993). Devido à ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento, e a energia de ativação é muito pequena, de alguns kJ/mol na faixa de temperatura de 20°C a 80°C (HERRMANN, 1999).

Em geral, apesar de a energia de ativação da reação fotocatalítica ser ligeiramente afetada pela temperatura, a reação redox consecutiva pode ser bastante influenciada pela mesma, influenciando tanto a frequência de colisão das moléculas quanto o equilíbrio de adsorção. Logo, o efeito global da temperatura sobre o rendimento fotocatalítico dependerá da importância relativa desses fenômenos (WENHUA et al., 2000).

3.3.6. pH

A variação nos valores de pH acarreta alteração da interface semicondutor/líquido, levando a modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do catalisador (HOFSTADLER et al., 1994). Em alguns casos, o pH é o principal fator de influência sobre a taxa de degradação do substrato submetido ao processo fotocatalítico, como, por exemplo, o clorofenol (WANG, 1991³ apud WANG et al., 1999).

Bekbölet et al. (1996), pesquisando o tratamento de chorume por fotocatalise heterogênea com TiO₂ imobilizado sobre placa de vidro, verificaram que a maior taxa de degradação foi observada com pH 5, enquanto que para elevados valores de pH (9 e 11), a taxa de degradação foi muito menor. Para os pesquisadores, a influência do pH está relacionada à concentração de carbono inorgânico na solução. De acordo com o equilíbrio do sistema carbônico, Equação (3.17), para elevados valores de pH predominam as formas

³ WANG, K. H. (1991). *Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspension*. M. S. Thesis, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, 1991.

Chen, Zahraa e Bouchy (1997) relataram que íons inorgânicos inibiram a degradação fotocatalítica do dicloroetano de duas maneiras. A primeira e mais significativa, foi pela afinidade dos íons pelo TiO_2 e, conseqüentemente, a competição na adsorção do composto a ser degradado. A afinidade dos íons pelo TiO_2 em ordem crescente foi: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < (\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}) < \text{SO}_4^{2-} < (\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-})$. A segunda foi pela inibição das reações de fotodegradação na superfície do catalisador. Neste caso a ordem foi: $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < (\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}) < \text{SO}_4^{2-} < (\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-})$.

Para Rincón e Pulgarin (2004a), no processo de fotocatalise com TiO_2 , a presença de íons inorgânicos naturais é mais prejudicial quando o objetivo é a desinfecção do que a degradação de matéria orgânica. Em seus estudos sobre inativação de *E. coli* K12 (ATCC 23716) pelo processo TiO_2/UV determinaram que dentre os íons inorgânicos estudados ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ e K^+) os mais prejudiciais foram HPO_4^{2-} e HCO_3^- . Dois fatores são apontados para tal comportamento: a competição desses íons pelos radicais oxidantes, e a elevada adsorção na superfície ativa do catalisador, formando uma camada carregada negativamente que repele as bactérias.

Em estudo realizado por Selli et al. (1999) foi comprovado o efeito negativo de ácidos húmicos durante o processo de fotocatalise heterogênea do tetracloroetano, catalisado por TiO_2 . Os autores atribuíram a diminuição da taxa de degradação ao consumo das espécies oxidantes fotoproduzidas na superfície do catalisador, pelos ácidos húmicos.

Os bicarbonatos também são considerados inibidores da oxidação fotocatalítica por consumirem radicais hidroxila (BEKBÖLET et al., 1996) (ver item 3.3.6).

3.4. Cinética da fotocatalise heterogênea na degradação de matéria orgânica

A cinética do processo de fotocatalise heterogênea com TiO_2 tem sido estudada por vários pesquisadores, com diferentes substratos, e parece ser consenso geral que as reações ocorrem segundo o modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (PRUDEN; OLLIS, 1983; MATTHEWS, 1986; CHEN et al., 1999b; ILISZ; LÁSZLÓ; DOMBI, 1999; TOPALOV; MÓLNAR-GÁBOR; CSANÁDI, 1999; WANG et al., 1999; GALINDO; JACQUES; KALT, 2000; WENHUA, et al., 2000), conforme Equação (3.18):

$$r = -\frac{dS}{dt} = \frac{k_r \cdot K_a \cdot S}{(1 + K_a \cdot S)} \quad (3.18)$$

k_r : constante de taxa de reação

K_a : constante de adsorção

S: concentração do substrato

Para pequenas concentrações de substrato pode-se fazer a seguinte simplificação indicada na Equação 3.19 (HOUAS et al., 2001):

$$r = -\frac{dS}{dt} = \frac{k_r \cdot K_a \cdot S}{(1 + K_a \cdot S)} \approx k_r \cdot K_a \cdot S = K_{ap} \cdot S \quad (3.19)$$

K_{ap} : constante cinética aparente de 1ª ordem

A Equação de Langmuir-Hinshelwood é normalmente usada para modelos de processos catalíticos heterogêneos sobre interface sólido-gás, todavia, como uma simplificação, pode ser utilizada para descrever a fotocatalise heterogênea sobre interface sólido-líquido (CHEN et al., 1999b).

No estudo da cinética das reações, diferentes variáveis e parâmetros devem ser considerados simultaneamente. Para Giménez, Curcó e Marco (1997) devem ser levados em consideração: as características do meio de reação (concentração dos reagentes, pH e a capacidade de absorção da solução), o catalisador (natureza do semicondutor e sua concentração), as condições fluidodinâmicas (vazão de alimentação do reagente e de oxigênio), as características do reator e o campo de radiação (radiação que chega ao fotorreator e os espectros de comprimento de onda). A influência desses parâmetros está representada no valor de K_{ap} .

Na Tabela 3.2 estão as constantes cinéticas aparentes (K_{ap}) de 1ª ordem na decomposição de diferentes substratos por fotocatalise heterogênea, onde é possível observar a influência das condições experimentais nas taxas de degradação.

Tabela 3.2 - Constantes cinéticas aparentes de 1ª ordem (K_{ap}) na decomposição de diferentes substratos, por fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

K_{ap} (min^{-1})	Composto orgânico	Modelo Cinético	Condições do experimento	Referência
0,025	Azul de Metileno	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda \geq 340\text{nm}$; luz artificial; $I_0 = 6,94 \times 10^{-7}$ e $2,39 \times 10^{-7}$ Einstein/s; TiO_2 suspenso (2g/L)	Houas et al. (2001)
0,06	Azul de Metileno	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda \geq 290\text{nm}$; luz artificial; $I_0 = 6 \times 10^{-6}$ Einstein/s; TiO_2 suspenso (2 g/L)	Houas et al. (2001)
0,0044	Metalaxyl (fungicida)	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda > 345\text{nm}$; luz artificial; $I_0 = 1,5 \times 10^{-4}$ Einstein/min. cm^3 ; TiO_2 suspenso (2 mg/ cm^3); $S_0 = 0,7$ mmol/ dm^3	Topalov, Molnár-Gábor e Csanádi (1999)
0,0029	Metalaxyl (fungicida)	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda > 345\text{nm}$; luz artificial; $I_0 = 1,5 \times 10^{-4}$ Einstein/min. cm^3 TiO_2 suspenso (2 mg/ cm^3) $S_0 = 2,7$ mmol/ dm^3	Topalov, Molnár-Gábor e Csanádi (1999)
0,0020	Metalaxyl (fungicida)	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda > 345\text{nm}$; luz artificial; $I_0 = 1,5 \times 10^{-4}$ Einstein/min. cm^3 TiO_2 suspenso (2 mg/ cm^3); $S_0 = 5,4$ mol/ dm^3	Topalov, Molnár-Gábor e Csanádi (1999)
0,019	2-Clorofenol	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda = 365\text{nm}$; $I_0 = 2,25$ mW/ cm^2 TiO_2 suspenso (2 g/L) $S_0 = 0,1\text{mM}$; pH=7	Wang et al. (1999)
0,006	2-Clorofenol	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda = 365\text{nm}$; $I_0 = 2,25$ mW/ cm^2 TiO_2 suspenso (2 g/L) $S_0 = 0,1\text{mM}$; pH=11	Wang et al. (1999)
0,027	2-Nitrofenol	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda = 365\text{nm}$; $I_0 = 2,25$ mW/ cm^2 TiO_2 suspenso (2 g/L) $S_0 = 0,1\text{mM}$; pH=7	Wang et al. (1999)
0,018	2-Nitrofenol	Langmuir-Hinshelwood	$\lambda = 365\text{nm}$; $I_0 = 2,25$ mW/ cm^2 TiO_2 suspenso (2 g/L) $S_0 = 0,1\text{mM}$; pH=11	Wang et al. (1999)

A Equação Langmuir-Hinshelwood é útil para uma ampla faixa de concentração inicial do poluente e é necessária para dimensionamento de estações em projetos de engenharia mas a experimentação em escala piloto é essencial para obtenção dessas equações (CIEMAT -PSA, 2005).

Chang, Wu e Zhu (2000) apresentaram complexo modelo cinético para a degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos especificamente para reatores de fino

filme de TiO_2 . As bases conceituais para o desenvolvimento do modelo matemático foram: a adsorção de moléculas sobre o catalisador, a difusão das moléculas orgânicas dentro da camada do catalisador, a transferência líquido-filme de TiO_2 , a atenuação da radiação UV quando penetra na camada do fotocatalisador e a reação de oxidação das moléculas orgânicas pelos radicais livres ($\bullet\text{OH}$). Os resultados de simulação indicaram que não existe uma relação linear entre as propriedades do catalisador (atenuação da radiação UV, difusividade, capacidade de adsorção e espessura do filme de catalisador) e as taxas de degradação. Para os pesquisadores, a espessura do filme de TiO_2 mostrou o efeito mais interessante, indicando que existe uma espessura ideal para obtenção da máxima taxa de degradação.

Alexiadis, Baldi e Mazzarino (2001) também desenvolveram um modelo matemático para reator tubular com lâmpada UV axial e catalisador (TiO_2) imobilizado. Conhecimentos sobre a absorção de luz pelo catalisador, hidrodinâmica do reator e cinética das reações fotocatalíticas foram empregados na modelação matemática.

Outras configurações de reatores também foram modeladas para avaliar seu desempenho como reatores planos sem concentração de luz (MARCH; MARTIN; SALTIEL, 1995) e reatores planos com TiO_2 imobilizado sobre placa de aço inoxidável corrugado (ZHANG; ANDERSON; MOO-YUONG, 2003).

3.5. Alguns estudos sobre a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes

Um dos primeiros estudos sobre o uso da fotocatalise heterogênea com TiO_2 no tratamento de compostos orgânicos potencialmente tóxicos foi desenvolvido por Pruden e Ollis (1983), em que foi demonstrada a completa degradação de tricloroetileno até CO_2 , espécies inorgânicas e íon cloreto.

Matthews (1986) estudou a degradação de 21 compostos orgânicos considerados poluentes altamente resistentes à oxidação, utilizando fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio. Todos eles foram convertidos a CO_2 em taxas significativas.

Uma vantagem adicional da fotocatalise heterogênea é a presença de elétrons (os elétrons gerados na banda de condução do semiconductor) que podem reduzir íons metálicos nobres ou pesados e inclusive precipitá-los como metais sobre o semiconductor após terem sido reduzidos, conforme a Equação (3.23) (DOMÈNECH; JARDIM;

LITTER, 2001).

Prairie et al. (1993) estudaram o processo TiO_2/UV no tratamento de águas contaminadas com metais (Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e Pt) e compostos orgânicos (metanol, ácido fórmico, ácido salicílico, EDTA, fenol e nitrobenzeno), e descreveram as relações cinéticas e eletroquímicas entre os processos de oxidação da matéria orgânica e a redução de metais.

Ku e Jung (2001) investigaram a redução do Cr (VI), altamente tóxico, para Cr (III), em solução aquosa por meio de processo fotocatalítico com TiO_2 . Foi observada a maior eficiência na redução do cromo quando etanol foi adicionado ao meio, possivelmente porque a oxidação do etanol inibiu a recombinação dos pares elétron/lacunas.

Anheden, Goswami e Svedberg (1996) apresentaram alguns resultados experimentais sobre a oxidação fotocatalítica com TiO_2 para remoção de cor e redução de DQO de efluente de manufatura de um composto químico utilizado em quimioterapia para tratamento de câncer (5-fluorouracil).

A fotocatalise heterogênea também foi utilizada no tratamento de chorume, após tratamento biológico, em um reator com fino filme de TiO_2 , onde se verificou a redução de aproximadamente 70% do Carbono Orgânico Total após 5 horas de exposição (BEKBÖLET et al, 1996).

Freudenhämmer et al. (1997) utilizaram um reator fotocatalítico com dióxido de titânio imobilizado sobre placa de vidro, para o tratamento de três diferentes tipos de resíduos: ácido dicloroacético, esgoto sanitário e efluente de indústria têxtil. Neste estudo foram testadas radiações solar e artificial. O trabalho fez parte de um projeto de pesquisa conjunto com o objetivo de desenvolver um processo de oxidação simples e de baixo custo para a redução de DQO não biodegradável, com vistas ao reúso de esgoto sanitário na agricultura e de efluentes industriais na própria indústria. O processo fotocatalítico com radiação solar mostrou-se compensador e competitivo em relação a outros métodos de tratamento estabelecidos no mercado, tanto para o ácido dicloroacético quanto para o esgoto sanitário. Com relação ao efluente têxtil, os autores sugerem que o tratamento fotocatalítico seja utilizado após tratamento biológico, o qual elimina os produtos de mais fácil degradação, com vistas à diminuição do custo total de tratamento.

Uma desvantagem importante da fotocatalise heterogênea é que seus custos

operacionais são relativamente elevados quando comparados ao tratamento biológico. Mas seu uso como etapa de pré-tratamento para melhorar a biodegradabilidade de efluentes que contêm compostos recalcitrantes ou que inibem a biodegradação é justificado quando os produtos intermediários podem ser facilmente degradados num tratamento biológico (BOLDUC; ANDERSON, 1997). A associação da oxidação fotocatalítica com processos biológicos (reator com aeração prolongada intermitente e decantação) no tratamento de efluentes com elevada cor e DQO (900 – 3000 mg/L) foi estudada por Li e Zhao (1997). Os resultados da pesquisa demonstraram a eficiência do sistema, que levou à completa remoção da cor do esgoto e de mais de 90% da DQO.

Estudos realizados por Topalov, Molnár-Gábor e Csanádi (1999) demonstraram que a fotocatalise heterogênea utilizada para o tratamento do fungicida Metalaxyl é capaz de destruir não apenas o composto original, mas também produtos intermediários formados durante a oxidação.

Uma outra aplicação do processo fotocatalítico é a remoção de microcistina em águas naturais (SHEPHARD et al., 2002). Esta hepatotoxina produzida por cianobactérias pode causar danos à saúde humana, e, em casos extremos, pode levar à morte, a exemplo de pacientes de hemodiálise em Caruaru, Pernambuco, quando ficou comprovada a presença desta toxina na água utilizada na unidade de diálise.

Ainda é pequeno o número de estações de tratamento de efluentes que utilizam a fotoxidação catalítica com aproveitamento de luz solar. A literatura registra a Plataforma Solar de Almería na Espanha, em escala piloto, com área superficial do coletor solar de 384 m² e volume do fotorreator de 0,50 m³, que é considerada o maior laboratório de aplicações de energia solar da Europa (MALATO RODRÍGUEZ et al., 1996; MALATO et al. 1998; MALATO et al., 2002). Há ainda estações experimentais na Alemanha e nos Estados Unidos com vazão de 1 a 6 m³/h (ALPERT et al., 1991; TURCHI e MEHOS, 1994⁴ e GOSWAMI, 1995⁵ apud FREUDENHAMMER et al. 1997). Na Tunísia uma indústria têxtil adotou a tecnologia utilizando dois reatores com fino filme de catalisador, cada um com dimensões de 2,5 m x 10 m, com área total iluminada por radiação solar de 50 m², e vazão de 3 m³/h (BAHNEMANN, 2004). Em Wolfsburg, Alemanha, a fábrica da Volkswagen instalou uma planta piloto para pós-tratamento fotocatalítico de efluente

⁴ TURCHI, C. S. e MEHOS, M. S. (1994). Solar Detoxification of Groundwater: Developments in Reactor Design. *Chemical Oxidation: Technologies for Nineties*, vol.2, Technomic Publishing Company, Lancaster, Pens. USA. 1994.

⁵ GOSWAMI, D. Y. (1995) Engineering of Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes. Chapter 3 of *Advances in Solar Energy*. Editor: K. W. Böer, American Solar Energy Society, Inc. Boulder, Colorado, 165-209. 1995.

tratado biologicamente. A instalação é operada em batelada com recirculação, com área total irradiada de 27,6 m² (DILLERT et al., 1999⁶ apud ALFANO et al., 2000).

3.6. Aplicação da fotocatalise heterogênea na inativação de microrganismos

3.6.1. Desinfecção

Entende-se como desinfecção a redução do número de organismos patogênicos em objetos ou em materiais, para que eles não tragam ameaça de doenças (BLACK, 2002).

A cloração da água para consumo humano e de efluentes vem sendo utilizada como eficiente e econômico método de desinfecção, desempenhando importante papel no controle das doenças de veiculação hídrica.

O cloro é o desinfetante mais largamente utilizado, podendo ser aplicado na forma gasosa, hipoclorito ou compostos de cloraminas. Além de comprovada eficiência e baixo custo, o cloro deixa residuais que garantem a qualidade da água ao longo da rede de distribuição. Todavia, a partir da década de 70 do século XX foi descoberto que o cloro, ao reagir com matéria orgânica natural existente em fontes de água, gerava subprodutos tóxicos. Os subprodutos orgânicos halogenados (trialometanos –THMs, e ácidos haloacéticos – HAAs) são alguns dos subprodutos da cloração considerados como provavelmente/possivelmente carcinogênicos para o homem (USEPA, 1999) e danosos às comunidades aquáticas.

O descobrimento dos subprodutos formados quando da utilização do cloro levou à pesquisa de desinfetantes alternativos como, por exemplo, o dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação UV, e outros. A fotocatalise heterogênea também tem demonstrado ser um método alternativo ao cloro, ou mesmo auxiliar, na desinfecção de águas de abastecimento e esgoto doméstico, com menor possibilidade de geração de subprodutos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.

Os primeiros estudos neste sentido foram realizados por Ireland et al. (1993), todavia, Matthews (1986) já acenava com a possibilidade do uso da fotocatalise heterogênea com TiO₂ na inativação de microrganismos.

Um estudo detalhado sobre o efeito bactericida da fotocatalise utilizando TiO₂ como catalisador foi realizado por Huang et al. (2000). Segundo os pesquisadores, a

⁶ DILLERT, R.; VOLLMER, S.; GROSS, E.; SCHOBBER, M.; BAHNEMANN, D.; WIENEFELD, J.; PAHLMANN, K.; SCHMEDDING, T.; ARNTZ, H.-J.; SAGER, G. (1999). *Z. Phys. Chem.* v.213, p.141.

seqüência de eventos que resulta na inativação bacteriana é: danos oxidativos na parede celular; danos na membrana citoplasmática subjacente, o que aumenta, progressivamente, a permeabilidade celular e permite a saída do conteúdo intracelular resultando na morte da célula. Além disso, pode ocorrer o ataque direto das partículas livres de TiO_2 aos componentes intracelulares das células com membrana danificada, que acelera a morte da célula.

Kühn et al. (2003) investigando a desinfecção de superfícies pelo processo TiO_2 /UV-A também concluíram que o ataque inicial do radical $\bullet\text{OH}$ aos microrganismos ocorre na parede celular.

Para Cho et al. (2004), considerando que há uma correlação linear bem estabelecida entre a quantidade de radical $\bullet\text{OH}$ e a inativação de *E. coli*, as espécies primárias responsáveis pela inativação de microrganismos quando a desinfecção por TiO_2 /UV é empregada são os radicais $\bullet\text{OH}$. Ibañez, Litter e Pizarro (2003) também atribuíram ao radical $\bullet\text{OH}$ a inativação de bactérias por fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

Alguns aspectos positivos da fotocatalise heterogênea com TiO_2 como método de desinfecção são os seguintes (WEI et al., 1994):

- não há consumo de oxidantes caros: o oxidante é o oxigênio atmosférico, e o catalisador não é perigoso, nem caro;
- a luz necessária para ativar o catalisador pode ser a radiação solar, sem necessidade de fonte artificial de energia;
- a manutenção do sistema é praticamente nula;
- o oxidante produzido é poderoso e não seletivo, com o potencial de causar a morte de muitos microrganismos e mineralizar a maioria dos compostos orgânicos, incluindo os trialometanos;
- a tecnologia é simples para aplicação em áreas remotas e na zona rural. A eletricidade necessária para as tecnologias competitivas com a desinfecção fotocatalítica (ozônio e radiação UV) pode ser um obstáculo proibitivo nessas áreas.

A desvantagem da fotocatalise como método de desinfecção de água é que não deixa residual.

3.6.2. Cinética da fotocatalise heterogênea na inativação de microrganismos

Quanto ao modelo cinético de desinfecção a taxa de inativação dos microrganismos geralmente segue a reação de primeira ordem conhecida como Lei de Chick (Equação 3.21) (WATTS et al., 1995; VIDAL et al. 1999; MELIÁN et al. 2000):

$$N = N_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.21)$$

N : concentração de microrganismos remanescentes no tempo t (NMP ou UFC/100 mL)

N_0 : concentração inicial de microrganismos (NMP ou UFC/100 mL)

k : constante de desinfecção característica do microrganismo (min^{-1}).

Na Tabela 3.3 são apresentadas as constantes cinéticas de inativação de alguns microrganismos (k) quando a fotocatalise heterogênea com TiO_2 foi utilizada como método de desinfecção.

Tabela 3.3 - Constantes cinéticas de desinfecção (k) por fotocatalise heterogênea com TiO_2 apresentadas na literatura.

k (min ⁻¹)	Microorganismo	Modelo cinético	Condições do experimento	Referência
0,014	Coliformes totais	Lei de Chick	pH=8; luz artificial; $\text{TiO}_2 = 250 \text{ mg/L}$; esgoto secundário.	Watts et al. (1995)
0,016	Coliformes fecais	Lei de Chick	pH=8; luz artificial; $\text{TiO}_2 = 250 \text{ mg/L}$; esgoto secundário.	Watts et al. (1995)
0,0123	Coliformes totais	Lei de Chick	pH=7,8; luz artificial lâmpada UV 800 W; $\text{TiO}_2=250 \text{ mg/L}$; esgoto secundário.	Melián et al. (2000)
0,015	Coliformes totais	Lei de Chick	pH=7,8; luz solar; $\text{TiO}_2=250 \text{ mg/L}$; esgoto secundário.	Melián et al. (2000)
0,044	Poliovirus 1	Lei de Chick	pH=7; luz artificial; $\text{TiO}_2 = 250 \text{ mg/L}$; esgoto secundário.	Watts et al. (1995)
0,25 ⁽¹⁾	<i>E. coli</i>	Lei de Chick	pH=7,8; 0,05% TiO_2 ; luz solar; $I_0=25 \text{ W/m}^2$; água de abastecimento.	Vidal et al. (1999)
0,21 ⁽¹⁾	<i>Enterococcus faecalis</i>	Lei de Chick	pH=7,8; 0,05% TiO_2 ; luz solar; $I_0=25 \text{ W/m}^2$; água de abastecimento.	Vidal et al. (1999)
0,0178	<i>E. coli</i>	Lei de Chick	$\text{TiO}_2=1,0 \text{ mg/L}$; luz artificial; $320 \text{ nm} < \lambda < 420 \text{ nm}$ $I_0 = 67,9 \mu\text{E/s.m}^2$; $N_0=10^3 \text{ cel/mL}$; cultura pura de <i>E. coli</i> em água.	Bekbölet (1997)
0,0138	<i>E. coli</i>	Cinética de 1ª Ordem	TiO_2 fixo sobre placa de vidro $\alpha = 10^\circ$; luz artificial , $I_0=6,2 \times 10^{-9} \text{ Einstein/cm}^2\text{s}$; cultura pura de <i>E. coli</i>	Belháčová et al. (1999)
0,0432	Bacteriófago	Cinética de 1ª ordem	TiO_2 fixo sobre placa de vidro; $\alpha = 10^\circ$; luz artificial , $I_0=6,2 \times 10^{-9} \text{ Einstein/cm}^2\text{s}$ cultura pura de bacteriófago	Belháčová et al. (1999)
0,29 ⁽¹⁾	<i>E. coli</i> e <i>Salmonella typhimurium</i>	Cinética de 1ª ordem	$\text{TiO}_2=0,1 \text{ g/L}$; luz artificial; $I_0=5,5 \text{ mW/cm}^2$; $N_0=10^6\text{-}10^7$ UFC/mL; cultura pura	Ibáñez, Litter e Pizarro, 2003
0,23 ⁽¹⁾	<i>Enterobacter cloacae</i>			
0,23 ⁽¹⁾	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Cinética de 1ª ordem	$\text{TiO}_2=0,1 \text{ g/L}$; luz artificial; $I_0=1,4 \text{ mW/cm}^2$; $N_0=10^6\text{-}10^7$ UFC/mL; cultura pura	Ibáñez, Litter e Pizarro, 2003

(1) base e

3.6.3. Estudos sobre inativação de microrganismos pelo processo TiO_2/UV

A literatura registra vários estudos sobre a ação antimicrobiana do processo fotocatalítico com dióxido de titânio, em diferentes meios (água superficial, água de abastecimento, esgoto sanitário, ar, superfícies, culturas puras, etc) tendo como alvo

diferentes microrganismos (vírus, bactérias, fungos e protozoários). Sem dúvida a bactéria *Escherichia coli* é o microrganismo modelo mais estudado (MATSUNAGA et al., 1988; IRELAND et al., 1993; WEI et al., 1994; BEKBÖLET; ARAZ, 1996; LI, ZHANG, CHUA, 1996; HORIE et al., 1996; BEKBÖLET 1997; DILLERT; SIEMON, BAHNEMANN, 1998; HUANG et al.; 1998; BELHÁČOVA et al.; 1999; RODRIGUES et al., 2000; CHOI; KIM, 2000; HUANG et al., 2000; SALIH, 2002; IBÁÑEZ; LITTER; PIZZARRO, 2003; KÜHN et al.; 2003; RINCÓN; PULGARIN, 2003, 2004a, 2004b, 2004c; CHO et al., 2004; CORDEIRO; LEITE; DEZOTTI, 2004; DUFFY et al., 2004; McLOUGHLIN et al., 2004; SEVEN et al., 2004; LONNEN et al., 2005). Mas outros microrganismos também já foram investigados, tais como: coliformes totais (WATTS et al., 1995; LI, ZHANG, CHUA, 1996; MELIÁN et al. 2000), coliformes fecais (WATTS et al., 1995) a bactéria esporulada *Clostridium perfringens* (GUIMARÃES; BARRETO, 2003), *Staphylococcus aureus* (KÜHN et al., 2003; SEVEN et al., 2004), *Pseudomonas aeruginosa* (IBÁÑEZ; LITTER; PIZZARRO, 2003; KÜHN et al., 2003; SEVEN et al., 2004; LONNEN et al.; 2005), *Pseudomonas sp.* (CORDEIRO; LEITE; DEZOTTI, 2004) *Enterococcus faecium* (KÜHN et al., 2003), *Enterococcus faecalis* (VIDAL et al., 1999), *Enterobacter cloacae* e *Salmonella typhimurium* (IBÁÑEZ; LITTER; PIZZARRO, 2003) *Streptococcus faecalis* (MELIÁN et al., 2000), *Bacillus subtilis* (LONNEN et al.; 2005) poliovírus 1 (WATTS et al., 1995), colifagos (BELHÁČOVA et al., 1999; GUIMARÃES; BARRETO, 2003), fago Q β (LEE et al., 1997), *Candida albicans* (KÜHN et al., 2003; SEVEN et al., 2004; LONNEN et al., 2005), *Aspergillus niger* (SEVEN et al., 2004) *Fusarium solani* (LONNEN et al., 2005), *Saccharomyces cerevisiae* (HORIE et al., 1996; SEVEN et al., 2004), *Acanthamoeba polyphaga* (LONNEN et al., 2005), dentre outros. Alguns destes estudos serão comentados a seguir.

Ireland et al. (1993) demonstraram a viabilidade de aplicação da fotocatalise com TiO₂ para desinfecção de água. Na pesquisa foi avaliada a inativação de culturas puras de *Escherichia coli* em amostras de água de torneira previamente descloradas, e de coliformes totais em água superficial. Nas amostras com *E. coli*, em que o cloro foi removido por radiação UV, foi verificada inativação de 7 log (2 x 10⁹ UFC/100 mL para 2,6 x 10² UFC/100 mL) após 6 minutos de exposição ao processo fotocatalítico, e após 9 minutos de exposição foi detectado menos de 1 UFC/100 mL. Quando a descloração foi realizada com tiosulfato de sódio, pouca ou nenhuma inativação ocorreu, demonstrando que, provavelmente, os radicais hidroxila foram consumidos pelo tiosulfato inorgânico. Quanto aos coliformes totais nas amostras de águas superficiais com quantidade significativa de algas (lagoas) e COT em torno de 20 mg/L, a concentração de bactérias passou de 1,7 x 10²

para 1 UFC/100mL após 6 minutos de exposição. Os pesquisadores ressaltaram o efeito negativo da matéria orgânica que compete com as bactérias pelo radical hidroxila. Também foram realizados experimentos com a adição de peróxido de hidrogênio como receptor de elétrons, demonstrando a melhora significativa do processo de desinfecção.

Watts et al. (1995) investigaram a fotocatalise heterogênea com TiO_2 para eliminação de bactérias coliformes e vírus (poliovirus 1) em efluentes secundários de esgoto sanitário usando a luz solar ou luz artificial. Os resultados da pesquisa indicaram que o método é eficiente para a inativação desses microrganismos, todavia não tão prático quanto a cloração ou ozonização, devido ao longo tempo de contato necessário (acima de 150 minutos comparados com menos de 60 minutos na cloração). Entretanto, os pesquisadores ressaltaram a possibilidade do uso em regiões nas quais longos tempos de retenção são aceitos e a energia solar é abundante, como, por exemplo, áreas rurais com clima árido.

Li, Zhang e Chua (1996) também pesquisaram a aplicação do processo na desinfecção de efluentes secundários de estação de tratamento de esgoto sanitário com lodo ativado. Foi verificado o decaimento de *E. coli* de 3.500 para 59 organismos por 100 mL, após tempo de contato de 60 minutos com suspensão de TiO_2 (200 mg/L) e tendo como fonte de radiação luz artificial. Segundo os pesquisadores, a desinfecção causada pelas reações de fotoxidação depende da intensidade de luz, da concentração do TiO_2 , da concentração do oxigênio dissolvido, pH e temperatura.

Melián et al. (2000), em experimentos de desinfecção com o sobrenadante de esgoto sanitário após sedimentação, demonstraram que a total inativação fotocatalítica de coliformes totais e *Streptococcus faecalis* é possível tanto com luz solar quanto artificial. Neste trabalho também foi investigado o recrescimento de coliformes totais após o tratamento apenas com radiação UV e com TiO_2 /UV. Em ambos casos houve recrescimento, todavia nas amostras submetidas à fotocatalise, as taxas de recrescimento foram menores. Para os pesquisadores, um dos motivos para as elevadas taxas de recrescimento após tratamento fotolítico é que as bactérias ficam menos danificadas que aquelas submetidas à fotocatalise. Os autores destacaram ainda a necessidade de novos estudos para avaliar o efeito exato da fotocatalise com TiO_2 com propósitos de desinfecção, e apontam algumas limitações do processo, como longo tempo de exposição para obtenção de inativação segura dos microrganismos. Neste caso, a fotocatalise seria uma boa opção em associação à cloração no tratamento de água de abastecimento, auxiliando na remoção de matéria orgânica, redução da adição de cloro e conseqüente formação de compostos orgânicos halogenados.

Guimarães e Barreto (2003) realizaram estudo sobre inativação de *Clostridium perfringens* e colifagos em água, utilizando radiação UV e TiO_2/UV . Os colifagos foram totalmente inativados em apenas 89 segundos de exposição ao processo fotocatalítico quando a água não apresentava cor nem turbidez, e concentração inicial de colifagos igual a 13.180 UFP/100 mL. Com relação ao *Clostridium perfringens*, a eficiência obtida variou de 98 a 99,9 %, dependendo da cor e da turbidez da suspensão bacteriana, após tempo de irradiação de 159 segundos. De acordo com os autores, o processo combinado TiO_2/UV apresentou melhores resultados quando comparado à radiação UV.

Outras pesquisas foram desenvolvidas para avaliar a eficiência do processo de desinfecção TiO_2/UV com reatores em batelada construídos com materiais disponíveis nas comunidades mais carentes, como garrafas PET⁷ e vidro com aproveitamento da luz solar (LITTER, 2003; DUFFY et al, 2004; LONNEN et al., 2005).

Cordeiro, Leite e Dezotti (2004) investigaram a inativação fotocatalítica com TiO_2 de dois gêneros bacterianos: *E. coli* e *Pseudomonas sp.* O catalisador foi utilizado em suspensão sob irradiação UV artificial. Foram testadas diferentes concentrações de TiO_2 (0,1; 0,2; 0,4 e 1,0 mg/L), intensidades de radiação (8 e 108 W/m²), tempos de exposição (5, 10, 15 e 20 minutos) e concentrações iniciais de microrganismos (10⁴, 10⁶, 10⁹ e 10¹⁰ UFC/mL). A bactéria *E. coli* foi mais resistente ao processo de desinfecção que *Pseudomonas sp.* As taxas de sobrevivência dos microrganismos diminuíram para a menor concentração celular inicial, maior intensidade luminosa, maior tempo de irradiação e maior concentração de TiO_2 .

A *Enterobacter cloacae*, uma bactéria comum no solo e em ambientes aquáticos, bastante resistente à radiação UV-A, foi submetida ao processo TiO_2/UV em pesquisa realizada por Ibañez, Litter e Pizarro (2003). Após 40 minutos de exposição, foi observada a redução de quase quatro ordens de grandeza de *E. cloacae* (99,974%). Os resultados da pesquisa reforçaram a hipótese da participação dos radicais $\bullet\text{OH}$ na inativação celular, os quais são capazes de superar a resposta do sistema antioxidante de *E. cloacae*. Os pesquisadores também avaliaram a inativação de *E. coli*, *Salmonella typhimurium*, e *Pseudomonas aeruginosa* e obtiveram reduções de 99,999 %, 99,996 % e 99,943 %, respectivamente. Na pesquisa foi utilizada uma suspensão de 0,1 g/L de TiO_2 e lâmpada ultravioleta (365 nm) com intensidade de radiação de 5,5 mW/cm². Apenas o ensaio com *P. aeruginosa* foi realizado com 1,4 mW/cm² ao invés de 5,5 mW/cm², devido à grande sensibilidade deste microrganismo à radiação UV-A. Os pesquisadores tiveram o cuidado de utilizar doses

⁷ PET: polietileno tereftalato.

subletais de radiação UV-A, que, isoladamente, não produzem a morte dos microrganismos, para melhor avaliar os efeitos da inativação fotocatalítica.

Lonnen et al. (2005) avaliaram as respostas de uma variedade de microrganismos submetidos à desinfecção fotocatalítica, utilizando reatores com TiO_2 imobilizado ($25 \text{ mg TiO}_2/\text{m}^2$) e radiação UV artificial simulando luz solar (radiação global de 870 W/m^2), e compararam o processo com a fotólise. Os microrganismos investigados no estudo foram as bactérias *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus subtilis*, o protozoário *Acanthamoeba polyphaga* e os fungos *Candida albicans* e *Fusarium solani*. O protozoário *A. polyphaga* (ameba) é um patógeno de vida livre, de ampla dispersão ambiental, encontrado em água, no solo e no ar, e responsável por doenças como encefalite amebiana granulamentosa e úlcera de córnea (ceratite crônica). Em relação aos fungos os pesquisadores destacam que embora a água não seja uma rota primária para aquisição de infecções fúngicas pelos seres humanos, alguns fungos produzem micotoxinas associadas a problemas respiratórios e neurológicos. Em todos os casos, após 8 horas de exposição aos dois métodos de desinfecção a inativação dos microrganismos foi idêntica, dentro do erro experimental. Porém, para os trofozoítos⁸ de *A. polyphaga*, assim como *E. coli*, *Candida albicans* e *Fusarium solani*, o tempo para atingir a total inativação pelo processo fotocatalítico situou-se entre 33 e 66% do tempo gasto pelo processo fotolítico para alcançar a correspondente inativação. Os cistos⁹ de *A. polyphaga* não sofreram inativação significativa após 8 horas de exposição a ambos processos de desinfecção. Outro microrganismo bastante resistente à fotocatalise foi a bactéria esporulada *B. subtilis*. Após 8 horas de exposição à radiação UV na presença de TiO_2 (dose acumulada de UV de aproximadamente 2300 J) houve redução de 1,7 log, para uma concentração inicial de $9,2 \times 10^6$ células/mL. Foi verificado, entretanto, que após a primeira hora de exposição ao processo TiO_2/UV , houve redução de 1,1 log de *B. subtilis*, comparada com 0,3 log quando apenas radiação UV foi empregada. Os resultados do estudo indicaram que a sensibilidade dos microrganismos à fotocatalise, em ordem decrescente, foi a seguinte: *E. coli* > *P. aeruginosa* > *A. Polyphaga* (trofozoíto) > *C. albicans* > *F. solani* > *B. subtilis* (esporo) > *A. polyphaga* (cistos).

Estes estudos demonstram o potencial de aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e esgoto sanitário secundário visando reúso, em que a inativação de patógenos é de essencial importância como barreira de proteção para garantir a saúde pública.

⁸ Trofozoíto: forma vegetativa da célula.

⁹ Cistos: representam a forma de resistência.

3.7. Outras aplicações

Além do tratamento de efluentes industriais, desinfecção de água de abastecimento e de esgoto doméstico, outras aplicações potenciais da fotocatalise heterogênea são: remediação de águas subterrâneas, descontaminação do solo, descontaminação do ar em recintos fechados, tratamento de gases, superfícies autolimpantes e auto-esterilizantes, etc.

Sobre as superfícies autolimpantes e auto-esterilizantes impregnadas com fotocatalisadores e submetidas à irradiação, sabe-se que tem sido objeto de estudos principalmente no Japão. As principais aplicações nessa área são em azulejos, janelas, vidros de automóveis e espelhos retrovisores. Neste caso camadas ultrafinas (transparentes) de TiO_2 , são utilizadas (OLLIS, 2000).

Os ambientes que exigem extrema higiene como hospitais, salas de cirurgia, laboratórios farmacêuticos, etc, podem se beneficiar com a tecnologia. A empresa japonesa TOTO, principal fabricante de materiais cerâmicos no país, vem desenvolvendo azulejos auto-esterilizantes impregnados com TiO_2 , em que o efeito bactericida se mantém enquanto houver iluminação (TRYK; FUJISHIMA; HONDA, 2000). Kühn et al. 2003 investigaram a desinfecção de superfícies impregnadas com TiO_2 recebendo radiação UV-A. Neste estudo foram utilizados os seguintes microrganismos: *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium*, e *Candida albicans*. Foram obtidas reduções de 6 log para as bactérias e de 2 log para *C. albicans* após 60 minutos de exposição ao processo fotocatalítico.

Kondo et al (2003) avaliaram a eficiência de um sistema fotocatalítico com TiO_2 e radiação UV na descontaminação do ar ambiente, em que foi verificada a inativação de 98% das bactérias e 99% dos fungos (bolores e leveduras).

O tratamento de gases também tem sido amplamente relatado como potencial aplicação do processo fotocatalítico em ambientes industriais e residenciais onde são detectadas concentrações significativas de compostos orgânicos voláteis. Dentre as substâncias em forma de vapor que foram comprovadamente destruídas pelo processo TiO_2 /UV estão álcoois, cetonas, compostos aromáticos, substâncias nitrogenadas e hidrocarbonetos halogenados (SÁNCHEZ et al., 2001).

Ultrapassando a área ambiental, o processo TiO_2 /UV foi aplicado com êxito na destruição de células cancerígenas (CAI et al., 1992¹⁰ apud MILLS; HUNTE, 1997).

¹⁰ CAI, R.; HASHIMOT, K.; KUBOTA, Y., FUJISHIMA, A. (1992). *Chem.Lett.* 427.

3.8. Formas de utilização do catalisador

O catalisador pode ser usado de duas maneiras: em suspensão na solução (lama) ou aderido sobre um material suporte como vidro, membranas cerâmicas, alumínio, aço inoxidável, sílica gel, fibras óticas e outros. Dentre as modalidades de uso do catalisador suportado, pode-se distinguir dois grupos: fotocatalisadores dispersos em uma matriz que serve de suporte e fotocatalisadores em forma de recobrimentos ou películas (CANDAL et al., 2001).

O uso do catalisador em suspensão resulta em maior eficiência do que o mesmo catalisador imobilizado (PARENT et al., 1996). Isto ocorre porque o transporte de massa é mais efetivo com o catalisador na forma suspensa, por se tratar de uma reação de superfície. Rincón e Pulgarin (2003) citam alguns fatores que influenciam a atividade fotocatalítica do TiO_2 imobilizado quando utilizado na desinfecção, mas que pode ser extrapolado quando o alvo é a degradação de matéria orgânica:

- diminuição da superfície específica do catalisador acessível à luz e às bactérias;
- o material suporte do catalisador pode aumentar a recombinação dos pares elétron/lacuna fotogerados;
- a trajetória da luz para atingir as camadas de TiO_2 que estão em contato com a suspensão bacteriana aumenta com a concentração de TiO_2 fixo, porque a fonte de luz é externa ao sistema de reação;
- limitação da difusão de oxigênio nas camadas mais profundas de TiO_2 ;
- o catalisador imobilizado está menos exposto às forças de fricção que evitam sua desativação;
- o aumento da distância média entre as bactérias e o TiO_2 que diminui a probabilidade de ataque pelo radical $\bullet\text{OH}$ quando comparado ao TiO_2 suspenso.

Gálvez et al. (2001b) acrescentam ainda limitações na transferência de massa para pequenas vazões. Segundo os mesmos autores o catalisador imobilizado aumenta a perda de carga do reator, que tem como consequência incremento nos custos energéticos e de capital pela necessidade de instalação de bombas de maior potência.

Portanto, no projeto de reatores com catalisador suportado, alguns aspectos devem ser observados, tais como (CANDAL et al., 2001):

- garantir adequada velocidade do líquido no reator, pois a área superficial exposta é muito menor em relação aos reatores em que o catalisador se apresenta em

suspensão;

- o material suporte não deve reagir com o meio reacional;
- a aderência do catalisador ao suporte deve ser de boa qualidade, principalmente no tratamento de líquidos, pois a abrasão provocada pela água em circulação é importante;
- a interação do material suporte com o catalisador deve ser benéfica, ou pelo menos produzir uma diminuição mínima da atividade do catalisador;
- a estabilidade do filme de catalisador deve ser adequada, de forma a manter uma atividade mesmo após processar grandes volumes de água contaminada.

Pozzo, Baltanás e Cassano (1999) avaliaram o desempenho do TiO_2 (P-25, Degussa) com duas configurações de reatores, na degradação de ácido oxálico. Um deles consistiu em um reator de leito fluidizado de areia de quartzo utilizado como material suporte do TiO_2 . No outro reator, o TiO_2 foi utilizado em suspensão. Para obter comparação significativa de formas distintas do catalisador, ambos reatores foram operados com as mesmas condições e completamente irradiados. Os resultados da pesquisa indicaram que a eficiência do processo TiO_2/UV foi cerca de cinco vezes maior no reator com o catalisador em suspensão quando comparada à eficiência do reator com o catalisador imobilizado.

Funken et. al. (2001) afirmaram que as técnicas até então disponíveis para fixação do catalisador em superfícies deveriam ser melhoradas para uso comercial, pois não eram alternativas para o uso do catalisador em suspensão.

Se por um lado os reatores com catalisador em suspensão ganham em eficiência, por outro lado, é necessário que o mesmo seja mantido em suspensão por meio de agitação ou por fluxo turbulento (número de Reynolds (Re) acima de 4000, GÁLVEZ et al.; 2001b), e que, ao final do processo, seja recuperado por filtração, centrifugação ou coagulação, aumentando os custos e a complexidade do sistema de tratamento. Xi e Geissen (2001) propuseram a técnica de microfiltração tangencial para recuperar o TiO_2 (P-25, Degussa) da fase aquosa.

3.9. Diminuição da atividade do catalisador ao longo do tempo de uso

Um problema prático que pode ocorrer em longo prazo é a diminuição da atividade catalítica do TiO_2 durante o processo de fotocatalise. Os catalisadores em sistemas

heterogêneos podem ser desativados principalmente devido ao “envenenamento” (saturação pelo acúmulo de subprodutos da oxidação) e lixiviação. A perda da atividade catalítica dependerá do catalisador, do suporte e das características da água a ser tratada (PIRKANNIEMI; SILLAPÄÄ, 2002).

Rao, Subrahmanyam e Boule (2004) investigaram a atividade do dióxido de titânio como catalisador na degradação de corante e de esgoto secundário (pré-tratado biologicamente). O TiO_2 foi imobilizado em diferentes materiais suportes e também utilizado em suspensão. Observou-se que após quatro semanas de uso o dióxido de titânio diminuiu sua eficiência como catalisador cerca de 4, 5 e 10 vezes quando o suporte foi filme de polímero, fibras orgânicas e pedra-pomes, respectivamente. Dois fatores contribuíram para tal fato: o arraste de partículas de TiO_2 durante o uso e o acúmulo de subprodutos da degradação na superfície do catalisador. Este último fenômeno também foi observado quando o catalisador foi usado em suspensão, mas sua capacidade catalítica foi parcialmente recuperada após exposição a longo tempo de radiação. Dessa forma o catalisador, presumivelmente, completa a oxidação de adsorvatos e ocorre a autolimpeza. A eliminação de subprodutos acumulados na superfície do catalisador também pode se dar por calcinação, mas há prejuízos das propriedades fotocatalíticas quando o catalisador é usado em suspensão. O desenvolvimento de algas sobre o material suporte também foi apontado pelos autores como fator prejudicial à fotocatalise quando o substrato utilizado foi esgoto pré-tratado biologicamente.

Guimarães e Barreto (2003) afirmam que a superfície ativa do TiO_2 nos reatores fotocatalíticos pode ser reduzida pela adsorção de material particulado, inclusive agregados de micorganismos.

3.10. Subprodutos gerados pela fotocatalise heterogênea com TiO_2

Como comentado anteriormente, a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio começou a ser investigada como alternativa à cloração da água devido aos trihalometanos, subprodutos formados na desinfecção da água de abastecimento com cloro. Porém, Richardson et al. (1996) realizaram pesquisa para identificar subprodutos potencialmente perigosos em água superficial (Mill Creek, Cincinnati, Ohio, USA), após ultrafiltração e tratamento com TiO_2/UV e TiO_2/UV seguido de cloração. Foi encontrado um único subproduto da desinfecção quando o tratamento foi apenas com fotocatalise,

tentativamente identificado como 3-metil-2,4-hexanodiona e sua concentração foi de, aproximadamente, 50 ppt (ng/L). Este subproduto também estava presente quando o tratamento foi fotocátalise seguido de cloração. Segundo os autores, um dos mais interessantes compostos foi formado apenas pela combinação TiO_2/UV e cloração, tentativamente identificado como dihidro-4,5-dicloro-2(3*H*) furanona. O estudo demonstrou que embora muitos subprodutos clorados tenham sido formados quando o cloro foi usado como um desinfetante secundário, após tratamento fotocatalítico, o número e as concentrações desses subprodutos clorados da desinfecção foram menores quando comparados ao uso do cloro como único desinfetante.

Jardim, Moraes e Takiyama (1997) apresentaram estudo sobre toxicidade de produtos intermediários formados durante a degradação fotocatalítica de compostos aromáticos clorados (pentaclorofenol, 2,4,-diclorofenol, 3,5,-diclorofenol, e 2,3,5,-triclorofenol). Foram identificados vários subprodutos intermediários, dependendo do composto original. Na degradação do pentaclorofenol os compostos intermediários foram identificados como: 2,3,5,6-tetracloro-1,4,-hidroquinona, 2,3,5,6,-tetracloro-1,4,-benzoquinona e 2,3,5,6,-tetraclorofenol. Na degradação de 2,3,5,-triclorofenol e 3,5,-diclorofenol, os intermediários identificados foram 2,3,5,-tricloro-1,4-hidroquinona e 2,5,-dicloro-1,4,-hidroquinona, respectivamente. Quanto aos subprodutos da degradação fotocatalítica de 2,4,-diclorofenol, não foram identificados. Os testes de toxicidade aguda com *E. coli* indicaram que os subprodutos intermediários durante a degradação do pentaclorofenol foram mais tóxicos que o composto original.

3.11. Tipos de reatores fotocatalíticos

Os principais desafios no desenvolvimento de reatores fotocatalíticos em escala industrial são a distribuição uniforme de luz em todo o reator e garantir elevadas áreas superficiais para o catalisador, por unidade de volume do reator (MUKHERJEE; RAY, 1999).

Os primeiros reatores fotocatalíticos foram desenvolvidos nos Laboratórios Nacionais da Sandia (Sandia National Laboratories), Estados Unidos, 1989, (ALPERT et al., 1991) seguidos dos reatores da Plataforma Solar de Almería, Espanha, 1990. Considera-se que estes foram os passos iniciais para a industrialização da tecnologia (GÁLVEZ et al., 2001a, 2001b).

Considerando que a principal demanda de custos na operação de reatores fotocatalíticos no tratamento de efluentes é a geração artificial de fótons, serão apresentadas algumas configurações de reatores que utilizam a luz solar como fonte de radiação.

3.11.1. Reator Cilíndrico Parabólico (PTR, do inglês, Parabolic Trough Reactor)

Este tipo de reator concentra a luz solar em uma linha focal por meio de espelhos parabólicos e utiliza apenas a radiação direta (Figura 3.5). Foi originalmente projetado para aplicações térmicas e é composto, basicamente, por concentrador/reflector, tubo absorvedor transparente de vidro (fotorreator), sistema para acompanhamento da posição solar e estrutura suporte (GÁLVEZ et al., 2001a, 2001b).

A vazão neste tipo de reator pode variar de 500 a 3000 L/h, sendo que o volume total do tubo (reator) é de 838 L (GOSLICH; DILLERT; BAHNEMANN, 1997).

As vantagens desses reatores são: fluxo turbulento que favorece a transferência de massa e ausência de vaporização dos compostos voláteis. Como desvantagens pode-se citar elevado custo, apenas a radiação direta é aproveitada, baixa eficiência ótica e quântica, necessidade de adicionar oxigênio e superaquecimento do líquido a ser tratado (GOSLICH; DILLERT; BAHNEMANN, 1997; GÁLVEZ et al., 2001b).

Figura 3.5 - Coletor Cilíndrico Parabólico (PTR) instalado na Plataforma Solar de Almería.
Fonte: Gálvez et al. (2001b)

3.11.2. Reatores solares sem concentração de luz

Não concentram radiação e podem usar a radiação difusa e direta. Em princípio são mais baratos que os anteriores por possuírem estruturas mais simples e baixo custo de construção e manutenção. Além disso, a área necessária para instalação é menor uma vez que estes reatores são estáticos, e as sombras que projetam são menores que as dos reatores com acompanhamento solar, para a mesma superfície de coletor (GÁLVEZ et al., 2001b). Como exemplo pode-se citar o reator composto por uma placa plana sobre a qual o catalisador é imobilizado e por onde o efluente a ser tratado escoar (Figuras 3.6 e 3.7), também conhecido como TFFBR (do inglês, Thin-Film Fixed-Bed Reactor).

As vantagens desses reatores são: aproveitamento da radiação global, elevada eficiência óptica, efetiva transferência de oxigênio atmosférico para a lâmina d'água, não há necessidade de separação do catalisador da fase líquida, construção simples e baixo custo. As desvantagens são: possível limitação de transferência de massa por se tratar de fluxo laminar, vaporização de compostos voláteis, necessidade de grande área de catalisador para tratar grande volume de líquido e catalisador não protegido das intempéries e poluição (GOSLICH; DILLERT; BAHNEMANN, 1997).

Figura 3.6 – Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois fotorreatores catalíticos tipo TFFBR (Foto: D. Hufschmidt, Universidade de Hannover).

Fonte: Bahnemann (2004).

Figura 3.7 – Instalação experimental de um reator de placa plana utilizado pelo ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemanha) nas instalações da Plataforma Solar de Almería.

Fonte: Gálvez et al. (2001b).

3.11.3. Reator Cilíndrico Parabólico Composto (CPC)

São coletores estáticos com superfície reflectiva (geralmente alumínio polido) em que praticamente toda a radiação UV que chega à área de abertura do coletor (direta e difusa) é refletida para o reator, iluminando a parte inferior do tubo em virtude da forma da superfície refletora (Figura 3.8). Os reatores solares tipo CPC constituem uma das melhores opções para os processos fotocatalíticos com luz solar, pois reúnem as vantagens dos reatores PTR e sem concentração de luz (GÁLVEZ et al., 2001b). Algumas instalações são apresentadas na Figura 3.9.

Figura 3.8 – Reflexão solar. (a) em um Coletor Cilíndrico Parabólico (PTR)
(b) em um coletor Cilíndrico Parabólico Composto (CPC).
Fonte: Adaptado de Alfano et al. (2000).

Figura 3.9 – Coletor Cilíndrico Parabólico Composto (CPC) sem concentração solar.
(a) Plataforma Solar de Almería. (b) Planta experimental industrial de fotocatalise heterogênea com 100 m² de coletores CPC (Madrid).
Fonte: Gálvez et al. (2001a).

Outras variações de reatores fotocatalíticos solares são apresentadas com detalhes nas seguintes referências já citadas: Gálvez et al. (2001a, 2001b), Bahnemann (2004) e Goslich, Dillert e Bahnemann (1997).

3.12. Estudos sobre viabilidade econômica da técnica da fotocatalise heterogênea

Embora as pesquisas científicas sobre o uso da fotocatalise com TiO₂ no tratamento de efluentes tenham sido iniciadas há aproximadamente duas décadas, ainda são poucas as aplicações industriais/comerciais desta tecnologia.

A grande dificuldade para utilização do processo em tratamento de águas residuárias, com uso de energia solar, é a baixa velocidade das reações que resulta em

grande exigência de energia/tempo de residência. Assim sendo, é essencial que o consumo de energia seja considerado quando da avaliação da fotocatalise em aplicações específicas. Neste sentido, para viabilizar a comercialização da técnica, os estudos devem ser centrados na melhoria da foto-eficiência do processo (PARENT et al., 1996). Segundo os pesquisadores, o setor industrial estima que para obter aceitação no mercado, o custo da tecnologia solar para tratamento de efluentes deverá ser menos do que a metade do custo das tecnologias convencionais. Para Bahnemann (2004) a geração artificial de fótons é a maior fonte de custos durante a operação de estações de tratamento fotocatalítico de esgotos. Portanto, a utilização da luz solar é uma alternativa sensata tanto do ponto de vista econômico quanto ecológico.

Alaton, Balcioglu e Bahnemann (2002) avaliaram três Processos Oxidativos Avançados (O_3 , H_2O_2 /UV-C e TiO_2 /UV-A) no tratamento de efluentes típicos da indústria têxtil, ou seja, com elevada cor. As necessidades energéticas para os três processos foram avaliadas em termos de energia elétrica por ordem de grandeza de contaminante (cor) removido em 1 m^3 de efluente tratado — $EE/O = \text{kWh}/(\text{m}^3 \times \text{ordem})$. Do ponto de vista econômico, o processo H_2O_2 /UV-C é o mais atrativo sistema de oxidação avançado para o tratamento do efluente em questão, em termos de completa remoção de cor ($EE/O = 0,633 \text{ kWh}/\text{m}^3 \times \text{ordem}$), muito próximo ao processo de ozonização ($EE/O = 0,684 \text{ kWh}/\text{m}^3 \times \text{ordem}$). Segundo os autores, a fotocatalise heterogênea (TiO_2 /UV-A) apresentou taxas de degradação relativamente lentas. Considerando os custos operacionais, o processo fotocatalítico só pode competir com a ozonização ou H_2O_2 /UV-C quando a luz solar for usada ao invés da luz artificial UV-A.

Mills, Davis e Wosley (1993) compararam os custos operacionais para a remoção de PCB¹¹ de efluentes, utilizando três processos de tratamento: carvão ativado, ozônio/UV e TiO_2 /UV, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.4.

¹¹ PCB : Bifenilas Policloradas – nome genérico dado à classe de compostos organoclorados resultante da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador. Considerado um poluente orgânico persistente (PENTEADO; VAZ, 2001).

Tabela 3.4 – Comparação de custos de diferentes processos de tratamento de efluentes.

Capacidade de Tratamento ^(a)		Custo (U\$)	
m ³ /h	Carvão Ativado ^(b)	UV/O ₃ ^(c)	Fotocatálise
5,0	7.79	13.00	9.85
18,0	4.25	6.32	4.36
36,0	3.19	4.92	3.21
145,0	2.21	3.83	2.32
385,0	1.95	3.10	2.00

Fonte: Adaptado de Mills; Davies; Wosley (1993).

(a) horas de trabalho para manutenção: 2,4 h/dia

(b) regeneração por incineração incluída apenas para larga escala. Não foram considerados os custos com disposição do carvão nas pequenas unidades.

(c) Processo UV/O₃ sem a geração/dissolução do ozônio.

Vidal et al. (1999) realizaram um detalhado estudo de custos do processo fotocatalítico no tratamento de água de abastecimento, e segundo os autores, para uma instalação de 500 m² e capacidade de tratamento de 42 L/h.m² o custo total é competitivo com as tecnologias convencionais, e estimado em, aproximadamente, US\$ 0.70/m³. Este cálculo foi baseado no tempo necessário para remoção de pesticidas (EPTC – S-etil-N,N-dipropil tiocarbamato, Butiphos – S,S,S-tributil-fosforotritonato e Lindane – γ -hexaclorociclohexano) numa concentração inicial de 500 μ g/L para níveis máximos permitidos de 0,1 μ g/L, além da redução de 4,0 log de microrganismos indicadores de contaminação fecal (*E. coli* e *Enterococcus faecalis*). Na pesquisa foi considerada a luz solar como fonte de radiação e o uso do TiO₂ em suspensão com separação posterior do meio líquido realizada por ultrafiltração (assumindo perdas de 10 %).

3.13. Principais desvantagens da fotocatalise heterogênea

As principais desvantagens da fotocatalise heterogênea que dificultam sua aplicação no tratamento de efluentes em escala industrial são (GOGATE; PANDIT, 2004):

- dificuldade de projetar reatores em que a distribuição de luz seja uniforme em toda a superfície do catalisador. O que ocorre são perdas da radiação incidente devido à opacidade, espalhamento da luz, absorção pelo líquido a ser tratado, etc;
- as reações fotocatalíticas geralmente são lentas quando comparadas às taxas de reações químicas convencionais, principalmente quando o catalisador é fixo;
- quando o catalisador está em suspensão sua separação da fase líquida no final do processo implica em custos elevados e consumo de tempo. Além disso, há o

bloqueio da luz incidente pelas partículas de catalisador e absorção por espécies orgânicas;

- poucos exemplos de aplicações com efluentes reais com elevadas taxas de oxidação fotocatalítica, uma vez que consumidores de radicais certamente estarão presentes nesses efluentes;
- perda de atividade do catalisador ao longo do tempo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Descrição da instalação experimental

Os ensaios foram realizados utilizando um reator constituído de placa de vidro jateado de 6 mm de espessura e dimensões de 1,20 m de comprimento por 0,54 m de largura sobre a qual foi imobilizado o catalisador dióxido de titânio em área de aproximadamente 0,48 m² (0,96 m x 0,50 m), Figura 4.1.

Para a distribuição, sobre a placa de vidro, do líquido a ser tratado, foi confeccionado um canal em acrílico no qual foram adaptados 25 registros de agulha que possibilitaram a distribuição do esgoto em toda a extensão do reator (Figura 4.2). Para coleta do líquido no final da placa, utilizou-se uma pequena calha coletora, também confeccionada em acrílico (Figura 4.3). Para garantir nivelamento horizontal da placa de vidro, foi utilizado um sistema de "ajuste fino" tanto na parte anterior quanto posterior da referida placa, conforme ilustrado na Figura 4.4. Também foi utilizado um sistema de articulação para obter as inclinações desejadas para o estudo do melhor posicionamento do reator (ângulo α referente à inclinação da placa de vidro em relação à horizontal), Figura 4.5.

Para o bombeamento do esgoto foi utilizada bomba helicoidal, Weatherford modelo HD – 10 A., provida de inversor de frequência para ajuste de vazão.

Figura 4.1 - Instalação experimental.

Figura 4.2 - Detalhe do dispositivo de distribuição do líquido no topo da placa.

Figura 4.3 - Calha coletora de líquido no final da placa

Figura 4.4 - Detalhe do "ajuste fino" para nivelamento da placa de vidro.

Figura 4.5 - Detalhe do sistema de articulação para ajuste do ângulo de inclinação da placa.

4.2. Fixação do TiO_2 na placa de vidro

Nesta pesquisa foi dada preferência pela utilização do catalisador imobilizado, para evitar o processo de separação no final do tratamento.

O catalisador escolhido foi o TiO_2 P-25 da Degussa, considerando a possibilidade de comparação dos resultados com a maioria dos trabalhos apresentados na literatura. O produto foi fornecido pela Degussa, São Paulo, e apresenta as seguintes características: pó branco e inodoro, área superficial (método BET) $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio das partículas 21 nm. Quanto à estrutura das partículas, é predominantemente anatase.

Para a fixação do dióxido de titânio, foi utilizada a metodologia proposta por Nogueira e Jardim (1996). A primeira etapa do processo consistiu na lavagem da placa de vidro com detergente e depois com ácido nítrico a 10%. Em seguida foi aplicada suspensão de TiO_2 a 10 % (pH 3,68), deixando o excesso escoar por gravidade. Depois, com ajuda de um soprador térmico (Steinel-Comala, 220V, 1400W, vazão de ar 240-400 L/min, temperatura 300-500°C), a camada de catalisador foi seca. Este procedimento foi repetido quatro vezes, obtendo-se, dessa forma, concentração de 10 g TiO_2/m^2 . Após a última aplicação a placa de vidro foi colocada em estufa a 103 °C por uma hora. Uma camada fina e homogênea de catalisador foi obtida após esse procedimento. Para assegurar que a concentração obtida fosse de 10 g TiO_2/m^2 , foi realizado teste com uma amostra de vidro jateado com dimensões de 16,2 cm x 20,4 cm. A pequena placa de vidro foi pesada antes e depois de cada aplicação da suspensão de TiO_2 , e a concentração foi obtida dividindo-se a diferença de massa pela área. Foi observado que após a aplicação da quarta camada, a concentração de TiO_2 desejada foi obtida. Após a secagem em estufa a pequena placa de vidro não teve sua massa alterada.

4.3. Metodologia experimental

Para estudar a influência da vazão e ângulo de inclinação da placa contendo TiO_2 , os experimentos foram realizados de acordo com Planejamento Experimental do Tipo Fatorial 3^2 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996). Para cada variável foram utilizados três níveis.

Foram estudados os seguintes ângulos de inclinação da placa em relação à horizontal: 2°, 12° e 22°. O ângulo de referência foi 22°, tendo em vista a latitude da cidade de São Carlos que é 22° 00' 39,5" S. Ângulo acima de 22° foi testado por Nogueira (1995), que pesquisou o uso de reator fotocatalítico com TiO_2 imobilizado na fotodegradação de azul de metileno. Neste estudo foram avaliadas inclinações de 22° e 25°, sendo que os melhores resultados foram obtidos com 22°. O referido estudo foi desenvolvido na cidade de Campinas, SP, Brasil, a 23° de latitude Sul. O ângulo de inclinação da placa terá influência sobre o processo fotocatalítico de duas maneiras: na espessura da lâmina d'água sobre a placa de vidro e na intensidade de radiação que atinge a placa.

Quanto à vazão, partiu-se do valor de 15 L/h que demonstrou resultados satisfatórios em ensaios preliminares, sobretudo na desinfecção do esgoto. As outras

vazões escolhidas foram 30 L/h, o dobro da primeira, e 22,5 L/h, valor intermediário.

A Tabela 4.1 apresenta o Planejamento Experimental utilizado.

Tabela 4.1 – Experimentos cruzados de acordo com o Planejamento Experimental adotado.

Ângulo (α)	Vazão (Q)		
	$Q_1 = 15 \text{ L/h}$	$Q_2 = 22,5 \text{ L/h}$	$Q_3 = 30 \text{ L/h}$
$\alpha_1 = 22^\circ$	$\alpha_1 Q_1$	$\alpha_1 Q_2$	$\alpha_1 Q_3$
$\alpha_2 = 12^\circ$	$\alpha_2 Q_1$	$\alpha_2 Q_2$	$\alpha_2 Q_3$
$\alpha_3 = 2^\circ$	$\alpha_3 Q_1$	$\alpha_3 Q_2$	$\alpha_3 Q_3$

4.4. Efluentes utilizados

Os experimentos foram realizados em duas etapas com efluentes provenientes de dois tipos de tratamento. O primeiro efluente foi de um reator anaeróbio compartimentado instalado no laboratório de Tratamento Resíduos Orgânicos (LTR) da EESC/USP, que trata esgoto doméstico da rede coletora da cidade de São Carlos. Este foi denominado de Efluente 1.

O segundo efluente foi proveniente de um reator anaeróbio/aeróbio de leito expandido constituído de carvão ativado o qual trata o esgoto do Campus I da USP em São Carlos e também de contribuições domésticas das imediações (MENDONÇA et al., 2005). Este foi denominado Efluente 2.

4.5. Condições experimentais

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são apresentadas as condições em que os ensaios foram realizados, no que se refere à vazão, ângulo de inclinação da placa com relação à horizontal, vedação do sistema e presença ou ausência do fotocatalisador TiO_2 e de luz.

No total foram realizados 28 experimentos sendo dezoito com o Efluente 1 (primeira etapa) e dez com o Efluente 2 (segunda etapa). Dentre eles, dois na ausência do catalisador (fotólise) e um sem a presença de luz, porém com TiO_2 .

Alguns experimentos da primeira fase foram realizados duas ou três vezes, para obter dados não analisados. Ressalta-se aqui que a apresentação das duas etapas não seguiu

uma ordem cronológica, assim como a sequência dos ensaios em cada etapa.

Tabela 4.2 - Condições de realização dos experimentos com o Efluente 1.

Experimento Data	Vazão Ângulo (α)	Vedação do sistema	TiO₂	Luz
1 14/04/2003	15 L/h 22°	Não	Presente	Presente
2 26/05/2003	15 L/h 22°	Não	Presente	Presente
3 19/05/2003	22,5 L/h 22°	Não	Presente	Presente
4 13/08/2003	22,5 L/h 22°	Não	Presente	Presente
5 12/05/2003	30 L/h 22°	Não	Presente	Presente
6 08/09/2003	30 L/h 22°	Sim	Presente	Presente
7 02/06/2003	15 L/h 12°	Não	Presente	Presente
8 14/12/2004	15 L/h 12°	Sim	Presente	Presente
9 10/06/2003	22,5 L/h 12°	Não	Presente	Presente
10 23/06/2003	30 L/h 12°	Não	Presente	Presente
11 31/08/2004	30 L/h 12°	Sim	Presente	Presente
12 30/06/2003	15 L/h 2°	Não	Presente	Presente
13 07/07/2003	22,5 L/h 2°	Não	Presente	Presente
14 14/02/2005	22,5 L/h 2°	Sim	Presente	Presente
15 21/02/2005	22,5 L/h 2°	Sim	Presente	Presente
16 28/07/2003	22,5 L/h 2°	Não	Ausente	Presente
17 01/03/2005	22,5 L/h 2°	Sim	Presente	Ausente
18 14/07/2003	30 L/h 2°	Não	Presente	Presente

Efluente 1: Reator anaeróbio compartimentado

Tabela 4.3 - Condições de realização dos experimentos com o Efluente 2.

Experimento	Vazão	Vedação do	TiO₂
Data	Ângulo (α)	sistema	
19	15 L/h		
20/11/2003	22°	Sim	Presente
20	22,5 L/h		
10/11/2003	22°	Sim	Presente
21	30 L/h		
13/10/2003	22°	Sim	Presente
22	30 L/h		
03/12/2003	22°	Sim	Ausente
23	15 L/h		
13/09/2004	12°	Sim	Presente
24	22,5 L/h		
23/08/2004	12°	Sim	Presente
25	30 L/h		
16/08/2004	12°	Sim	Presente
26	15 L/h		
20/09/2004	2°	Sim	Presente
27	22,5 L/h		
27/09/2004	2°	Sim	Presente
28	30 L/h		
05/10/2004	2°	Sim	Presente

Efluente 2: Reator anaeróbio/aeróbio de leito expandido com carvão ativado

4.6. Descrição dos ensaios

O fotorreator foi instalado na Estação de Tratamento de Esgotos do Campus I da USP/São Carlos, voltado para o Norte. O seu posicionamento levou em consideração a não existência de sombreamento ocasionado por edificações próximas, para assegurar a utilização de luz solar como fonte de radiação.

Os experimentos consistiram no bombeamento do esgoto para o topo da placa e sua distribuição uniforme, de modo a obter uma lâmina de água delgada. O esgoto era coletado no final da placa e recirculado (Figura 4.6). O volume inicial era de 2 litros.

Figura 4.6 - Representação esquemática dos experimentos.

Os experimentos eram do tipo batelada, com duração de 4 horas, com início às 9h30min e término às 13h30min. Nos ensaios realizados no horário brasileiro de verão, o período foi de 10h30min às 14h30min. Todos os experimentos foram realizados em dias de céu claro (sem nuvens na maior parte do tempo). Além das amostras do afluente e efluente final, eram coletadas amostras pontuais após 1, 2 e 3h de recirculação. A aferição da vazão foi efetuada a cada hora, durante os ensaios.

4.7. Descrição dos ensaios sem uso do TiO₂ (fotólise)

Está amplamente relatado na literatura que a luz solar é capaz de inativar microrganismos devido a dois efeitos sinérgicos: a radiação UV e o aquecimento da água por radiação infravermelha (RINCÓN, PUGARÍN, 2004b).

Para avaliar o efeito da radiação solar, isoladamente, foram realizados dois experimentos (16 e 22) sem uso do catalisador TiO₂. Utilizou-se uma placa de vidro jateado com as mesmas dimensões e espessura daquela utilizada nos ensaios com fotocatalise, porém sem o catalisador. Os ensaios foram realizados conforme descrito no item 4.5.

4.8. Descrição do ensaio com vedação de luz

Para avaliar o efeito isolado de adsorção pelo TiO_2 , foi realizado um ensaio (Experimento 17) com vedação de luz. A escolha das condições experimentais do ensaio na ausência de luz foram as mesmas dos Experimentos 14 e 15, ou seja $\alpha = 2^\circ$ (ângulo de inclinação da placa com TiO_2 em relação à horizontal) e $Q = 22,5 \text{ L/h}$. A razão desta escolha foi devido à elevada eficiência na redução de *E. coli* apresentada nesses dois experimentos.

O ensaio sem luz foi realizado no dia 01/03/2005, no período de 9h30min às 13h30min. A vedação da luz foi feita com lona preta que recobriu toda a instalação experimental. Para evitar o aumento excessivo da temperatura pela absorção de luz, foi colocado plástico branco leitoso sobre a lona. Desta forma a temperatura do esgoto variou de 27 a 45°C, não sendo muito diferente da faixa de temperatura dos Experimentos 14 e 15, com os quais se desejava comparar.

O sensor de radiação foi colocado sobre o vidro de recobrimento da placa com o TiO_2 , sob a lona. Assim, foi possível medir alguma radiação que chegasse ao reator conforme dados apresentados na Tabela 4.4. A radiação solar nesse ensaio foi considerada nula.

Tabela 4.4 - Medições da radiação solar no ensaio sem luz (Experimento 17).

Hora (hora:min)	Radiação solar (W/m ²)	Hora (hora:min)	Radiação solar (W/m ²)	Hora (hora:min)	Radiação solar (W/m ²)
9:30	0	10:55	0	12:20	0,011
9:35	0	11:00	0,011	12:25	0
9:40	0	11:05	0	12:30	0
9:45	0	11:10	0	12:35	0
9:50	0	11:15	0	12:40	0
9:55	0	11:20	0	12:45	0
10:00	0	11:25	0	12:50	0
10:05	0	11:30	0	12:55	0
10:10	0,011	11:35	0	13:00	0
10:15	0	11:40	0	13:05	0
10:20	0	11:45	0	13:10	0
10:25	0	11:50	0	13:15	0
10:30	0	11:55	0	13:20	0
10:35	0	12:00	0	13:25	0
10:40	0	12:05	0	13:30	0
10:45	0	12:10	0	-	-
10:50	0	12:15	0	-	-

4.9. Controle da evaporação

Considerando o elevado índice de evaporação verificado nos primeiros experimentos, a partir de determinado momento os mesmos foram realizados com o sistema fechado. Para isto, foi colocada uma placa de vidro liso de 3 mm de espessura sobre a placa contendo TiO_2 , mantendo afastamento de aproximadamente 2 cm entre as mesmas. Também foi feita a vedação do sistema de distribuição do esgoto e do reservatório de armazenamento com filme de PVC transparente. Após este procedimento observou-se significativa redução da evaporação do esgoto sem que a eficiência do processo ficasse comprometida pela absorção de radiação solar pelo vidro de cobertura. A oxigenação do esgoto, sem a qual o processo fotocatalítico seria inviável, também não foi comprometida com a vedação do sistema.

Vale ressaltar que todos os cálculos de eficiência de remoção para os parâmetros físico-químicos foram realizados considerando-se o volume de esgoto evaporado, embora este volume não tenha sido repostado (Equação 4.1):

$$\text{Eficiência}(\%) = \left(1 - \frac{C_f \cdot V_f}{C_0 \cdot V_0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

C_0 e C_f : concentração inicial e final

V_0 e V_f : volume inicial e final

4.10. Determinação do tempo de detenção hidráulica e espessura da lâmina d'água

O tempo de detenção hidráulica (θ) refere-se ao tempo médio de escoamento do esgoto desde o topo até o final da placa. A partir dele é possível calcular o tempo de contato do esgoto com a placa impregnada por TiO_2 , quando o mesmo é submetido ao processo fotocatalítico. Este tempo foi medido para as diferentes vazões e ângulos de estudo, cronometrando-se o tempo gasto desde o instante em que o esgoto inicia o escoamento sobre a placa até o final de sua extensão. Foram realizadas 60 medições para cada vazão e ângulo, e o resultado final obtido a partir da média aritmética. As Equações 4.2, 4.3 e 4.4 apresentadas por Nogueira e Jardim (1996), foram usadas para estimar o tempo de exposição do esgoto ao processo de tratamento ao longo das 4 horas de

experimento.

$$\theta = \frac{V_{\text{reator}}}{Q} \quad (4.2)$$

$$\delta = \frac{V_{\text{reator}}}{A} \quad (4.3)$$

$$t_{\text{irradiação}} = t_{\text{total}} \cdot \frac{V_{\text{reator}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.4)$$

θ : tempo de detenção hidráulica [T]

Q : vazão [L]³·[T]⁻¹

V_{reator} : volume do reator [L]³

δ : espessura da lâmina d'água [L]

A : área do reator [L]²

$t_{\text{irradiação}}$: tempo de exposição do esgoto ao processo fotocatalítico [T]

t_{total} : tempo de recirculação [T]

V_{total} : volume do esgoto a ser tratado [L]³

As variáveis operacionais dos ensaios, tais como, tempo de detenção hidráulica, volume do reator, espessura da lâmina d'água sobre a placa, tempo de exposição do esgoto à radiação solar e vazão de recirculação estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Variáveis operacionais dos ensaios.

α	Vazão (L/h)	θ (s)	V_{reator} (L)	δ (μm)	$t_{\text{irradiação}}$ (min)	$t_{\text{irradiação}}$ (s)
22°	15	4,967	0,0207	43	2,484	149,04
22°	22,5	4,800	0,0300	62	3,60	216,0
22°	30	4,250	0,0354	74	4,248	254,88
12°	15	6,953	0,0290	60	3,48	208,8
12°	22,5	5,883	0,0368	77	4,416	264,96
12°	30	5,292	0,0441	92	5,292	317,52
2°	15	27,604	0,1150	240	13,80	828,0
2°	22,5	23,466	0,1467	306	17,604	1056,24
2°	30	20,030	0,1669	348	20,028	1201,68

Deve-se destacar que o tempo real de exposição do esgoto às reações de fotocatalise ($t_{\text{irradiação}}$), neste caso, é maior que o calculado, tendo em vista a evaporação do

esgoto e a retirada de amostras no decorrer dos experimentos. O menor volume resulta num maior número de passagens do esgoto pela placa contendo o TiO_2 .

4.11. Determinação da radiação solar global

A radiação solar global é composta pela radiação direta (sem interferência da atmosfera, e portanto de direção conhecida) e pela radiação difusa (tem interferência de partículas da atmosfera e atinge a superfície terrestre com direção aleatória) (CIEMAT – PSA, 2005). É um parâmetro de grande importância para monitorar os processos fotomediados.

A intensidade de radiação solar durante os experimentos foi medida com o sensor de radiação SP- LITE SILICON PYRANOMETER da CABBELL SCIENTIFIC, INC., instalado próximo ao reator.

Os valores de radiação solar eram fornecidos a cada 5 minutos, baseados na média da radiação a cada 20 segundos.

4.12. Caracterização do esgoto

4.12.1. Caracterização físico-química

As análises para caracterização físico-química do esgoto foram realizadas no Laboratório de Saneamento e no Laboratório de Processos Biológicos da EESC/USP, de acordo com os procedimentos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Na Tabela 4.4 estão indicados os métodos analíticos e equipamentos utilizados.

Tabela 4.6 – Análises físico-químicas.

Parâmetro	Método analítico e equipamento utilizado
pH (unidades de pH)	Potenciométrico - pHmetro DM-20 – DIGIMED
Temperatura (°C)	Leitura direta - Termômetro de mercúrio INCOTERM
OD (mg/L)	Eletrodo com membrana seletiva de oxigênio.
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Titulação potenciométrica com ácido sulfúrico - pHmetro e bureta
Cor verdadeira (uC)	Centrifugação da amostra por 30 minutos a 3500 RPM e Espectrofotometria $\lambda = 455\text{nm}$ - DR 2010 – HACH.
Turbidez (uT)	Nefelométrico - Turbidimeter 2100P - HACH
SST (mg/L)	Gravimétrico - Filtração em membrana, porosidade de 1,2 μm
SSF (mg/L)	Gravimétrico - Filtração em membrana, porosidade de 1,2 μm
SSV (mg/L)	Gravimétrico - Filtração em membrana, porosidade de 1,2 μm
DBO ₅ (mg/L)	Frascos padrões
DQO (mg/L)	Colorimétrico – DR 2000 - HACH
COT (mg/L)	Infravermelho não dispersivo - TOC1200 - Euroglas
Absorvância	Espectrofotometria - Espectrofotômetro UV-160A-SCHIMADZU.

Para avaliar a interferência do esgoto efluente a ser tratado na absorção de luz pelo TiO₂, foi realizada uma varredura nos espectros de absorção de radiação de 180 a 386 nm, com intervalos de 2 nm, no Efluente 1. Os resultados indicaram que o esgoto afluente apresentou pico de absorção no comprimento de onda de 200 nm com absorvância de 3,025. Os resultados dessa varredura estão ilustrados na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Variação de absorvância com o comprimento de onda do Efluente 1.

4.12.2. Caracterização microbiológica

Os organismos indicadores de contaminação fecal avaliados foram os coliformes totais e *Escherichia coli* (como indicadores de bactérias), *Clostridium perfringens* (indicadores de protozoários) e colifagos (indicadores de vírus entéricos). Os exames microbiológicos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos da EESC/USP.

4.12.2.1. Coliformes totais e *E. coli*

As bactérias do grupo coliforme, que incluem a *E. coli*, são Gram-negativas, não formadoras de esporos, aeróbias ou anaeróbias facultativas que fermentam lactose, produzindo ácido e gás (BLACK, 2002).

Para a quantificação de coliformes foi utilizada a técnica de filtração em membrana usando como meio de cultura Chromocult® Coliform Agar (Merck - Cat. 1.10426). Este meio permite a determinação simultânea de coliformes totais e *E. coli*. Para a preparação do meio 26,5 g do Chromocult® Coliform Agar eram dissolvidos em 1000 mL de água destilada, aquecendo-se em banho-maria, sem que a temperatura ultrapassasse 70°C. Em seguida volumes de 10 mL eram distribuídos em placas de Petri. Após solidificação do meio, as placas eram mantidas sob refrigeração até o uso. Considerando que este meio de cultura não deve ser autoclavado, toda a vidraria utilizada no seu preparo era esterilizada (autoclavada a 121°C por 15 minutos), além de se realizar uma rigorosa desinfecção na bancada de trabalho.

O procedimento para quantificação dos microrganismos consistiu na filtração de 100 mL de amostra diluída através de membrana de 0,45 µm (Gelman GN6). Após a filtração, a membrana contendo bactérias era colocada em placa de Petri sobre o meio de cultura, e incubada a 36°C ± 1°C por 24 h ± 1h. Após o tempo de incubação, a contagem das unidades formadoras de colônias (UFC) era realizada baseada na seguinte coloração para identificação dos microrganismos: azul escuro a violeta para *E. coli* e vermelho a salmão para coliformes totais. Os resultados foram expressos em UFC/100 mL.

O princípio do método utilizando o meio Chromocult® Coliform Agar baseia-se na detecção de três enzimas, sendo uma específica do grupo coliforme total (β -galactosidase), e duas características de *E. coli* (β -glucuronidase e tryptophanase). Para detectar a enzima β -galactosidase, o meio contém substrato cromogênico 6-cloro-3-indolil-

3- β -D-galactopiranoside (SALMON-GAL). Em hidrólise por β -D-galactosidase, SALMON-GAL libera um composto cromogênico (cloroindigo) que forma colônias de coloração salmão a vermelho. Para a detecção de β -glucuronidase, o meio de cultura possui um outro substrato cromogênico, ácido 5-bromo-4-cloro-3-indoxil- β -D-glucurônico, sal ciclohexilamônio (X-GLUC). Em hidrólise por β -glucuronidase, X-GLUC libera um composto cromogênico (bromocloroindigo) que forma colônias azul claro a turquesa. *E. coli* produz tanto β -galactosidase quanto β -glucuronidase que penetram em SALMON-GAL e X-GLUC, respectivamente. A hidrólise simultânea desses substratos cromogênicos forma colônias de cor azul escuro a violeta, facilmente diferenciadas de outras colônias de coliformes (USEPA, 2002).

4.12.2.2. Colifagos

Os colifagos são vírus que infectam bactérias do grupo coliformes, e são utilizados como indicadores de vírus entéricos. Quando os colifagos infectam e se reproduzem em cepas de *E. coli*, provocam a lise celular de sua hospedeira que, em placa de agar, é caracterizada pelo surgimento de zonas transparentes denominadas placas de lise. A quantificação dos colifagos baseia-se na contagem das unidades formadoras de placa (UFP) em Placa de Petri, e foi realizada seguindo o método de ensaio CETESB/L5.225 (CETESB, 1990).

Preparação da suspensão da *E. coli* hospedeira

Como bactéria hospedeira dos colifagos foi utilizada cepa de *Escherichia coli* CIP 55.30 (meio NA – agar nutriente) adquirida da Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello", em Campinas, SP.

O meio de cultura utilizado para o crescimento e manutenção da bactéria hospedeira foi o TSB (Tryptic Soy Broth), Difco 0370-17. Para cada 30 g do meio TSB eram adicionados 1000 mL de água destilada, levando ao aquecimento em bico de Bunsen até completa dissolução, sem atingir a temperatura de ebulição. Após o preparo do meio, transferia-se volumes de 10 mL para tubos de ensaio, e volumes de 90 mL para erlenmeyers, autoclavando-se em seguida a 121°C por 15 minutos. O meio TSB, após autoclavado, era mantido em geladeira até seu uso para preparação da suspensão da

bactéria *E. coli*, hospedeira dos fagos.

As etapas para a repicagem da *E. coli* hospedeira dos fagos para o meio TSB são apresentadas a seguir:

- com uma alça de platina previamente esterilizada (com a chama do bico de Bunsen) transferia-se uma pequena porção da cultura estoque de *E. coli* (CIP 55.30) para o tubo de ensaio contendo 10 mL de TSB, levando-se para estufa a 36°C por 18 a 24 horas;
- após a incubação, o conteúdo do tubo de ensaio com a *E. coli* repicada era transferido para o meio TSB (90 mL) do erlenmeyer, e depois homogeneizado e levado para estufa a 36°C por 1 hora;
- após este período, adicionava-se 10 mL de glicerol (previamente autoclavado a 121°C por 15 minutos) ao conteúdo do erlenmeyer, e, sob agitação, transferia-se alíquotas de 1,0 mL para flaconetes estéreis. Os flaconetes com a suspensão de *E. coli* hospedeira eram mantidos em congelador até seu uso.

Quantificação dos colifagos

Para os exames de colifagos o meio de cultura utilizado foi o TSA (Tryptic Soy Agar) modificado, com a seguinte composição (Tabela 4.7):

Tabela 4.7 – Composição do TSA modificado.

Componentes	Quantidades
TSA (Difco)	40,0 g
Nitrato de amônia – NH_4NO_3 p.a.	1,6 g
Nitrato de estrôncio – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,21 g

Aos componentes da Tabela 4.7 eram adicionados 1000 mL de água destilada, levando ao aquecimento em bico de Bunsen até total dissolução, sem atingir a temperatura de ebulição. O meio era então distribuído em tubos de ensaio (16x150 mm), em volumes de 5,5 mL, e autoclavado a 121°C por 15 minutos. Os tubos de ensaio com o TSA modificado eram conservados em geladeira, até o momento dos exames.

Para a quantificação dos colifagos, o seguinte procedimento foi adotado:

- para cada amostra de esgoto eram tomados quatro tubos de TSA modificado, os quais eram fundidos em banho-maria a 44,5°C;
- as amostras a serem examinadas eram levadas ao banho-maria a 44,5°C por 5

minutos. Para aquelas em que se esperava acima de 1000 colifagos/100 mL eram feitas diluições;

- para cada um dos quatro tubos contendo TSA modificado eram transferidos 5 mL da amostra ou de sua diluição, mais 1 mL da suspensão de *E. coli* contida nos flaconetes;
- o conteúdo de cada tubo era então homogeneizado e vertido em placa de Petri;
- novamente efetuava-se a homogeneização do meio vertido na placa, com movimentos circulares em forma de 8;
- após a solidificação do meio, as placas eram incubadas a $36^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 4 a 6 horas.

Todo o procedimento era realizado próximo à chama do bico de Bunsen.

Leitura e expressão dos resultados

Após o período de incubação a contagem das placas de lise formadas no agar era efetuada. O número de colifagos era obtido multiplicando-se por cinco a somatória das placas de lise nas quatro placas de Petri utilizadas por amostra, e pela diluição quando necessário. O resultado é expresso como número de unidades formadoras de placas por 100 mL (UFP/100 mL).

4.12.2.3. *Clostridium perfringens*

Clostridium perfringens é uma bactéria anaeróbia obrigatória, Gram-positiva, formadora de esporos, de origem exclusivamente fecal, patogênica, podendo causar gangrena gasosa e intoxicação alimentar (BLACK, 2002). Devido à característica de formar esporos, é bastante resistente às condições ambientais adversas (calor, dessecação, congelamento, radiação) e aos desinfetantes, e por isso utilizada como indicador de protozoários.

A metodologia utilizada para determinação da concentração de *Clostridium perfringens* foi baseada na técnica de tubos múltiplos, descrita no método de ensaio CETESB/L5.213 (CETESB, 1993).

Utilizou-se o meio diferencial enriquecido para clostrídios de concentração simples - DRCM (Diferencial Reinforced Clostridium Medium) na fase presuntiva (Tabela 4.8), em

que os clostrídios presentes na amostra reduzem o sulfito (sulfito de sódio) adicionado ao meio, formando sulfeto de hidrogênio (H_2S) que provoca a turvação ou enegrecimento do meio de cultura. Na fase confirmativa foi utilizado como meio de cultura o leite tornassolado (Litmus Milk) composto por leite desnatado e um indicador, no caso o tornassol. Os clostrídios sulfito-redutores têm a propriedade de fermentar o leite tornassolado de forma característica, provocando a coagulação do caseinogênio. No processo, a lactose é fermentada produzindo ácido e gás, causando o rompimento dos coágulos. A produção de ácido é responsável pela mudança da coloração do meio de lilás para rosa devido ao indicador de pH, o tornassol.

Tabela 4.8 - Composição do meio diferencial para *Clostridium perfringens* (DRCM).

Componentes	Quantidades
Peptona	10,0 g
Extrato de carne purificado em pó	10,0 g
Acetato de sódio hidratado	5,0 g
Extrato de levedura	1,5 g
Amido solúvel	1,0 g
Glicose	1,0 g
L-cisteína	0,5 g
Água destilada	1000 mL

Os meios de cultura DRCM e leite tornassolado, após preparo, eram autoclavados a 121°C por 15 minutos e conservados em geladeira até o momento de uso.

Os resultados são apresentados como número mais provável por 100 mL (NMP/100 mL).

4.13. Água de diluição para os exames microbiológicos

A água de diluição utilizada nos exames microbiológicos foi preparada de acordo com metodologia descrita no método de ensaio CETESB/L5.213 (CETESB, 1993). Após seu preparo, volumes de 90 ± 2 mL eram distribuídos em frascos de diluição os quais eram levados à autoclave a 121 °C por 15 minutos.

4.14. Tratamento dos dados

Os dados relativos à oxidação de matéria orgânica (DQO e COT) e desinfecção foram testados com o software STATISTICA[®] versão 7.0 da StatSoft, considerando as variáveis de estudo — vazão e ângulo de inclinação da placa, de acordo com Planejamento Experimental do Tipo Fatorial 3^2 detalhado no item 4.3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Considerações iniciais

Esta pesquisa foi dividida em duas etapas ou fases. Na primeira os ensaios foram realizados com o Efluente 1 (reator anaeróbio compartimentado), e na segunda utilizou-se o Efluente 2 (reator anaeróbio/aeróbio de leito expandido).

Os resultados serão apresentados de acordo com a seqüência constante nas Tabelas 4.2 e 4.3.

5.2. Parâmetros físico-químicos do Efluente 1

Nas Tabelas 5.1 a 5.7 é apresentada a caracterização físico-química do esgoto antes e depois dos experimentos realizados com o efluente do reator anaeróbio (Efluente 1).

Tabela 5.1 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.

Parâmetro	Exp. 1		Exp. 2	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	22,0	27,0	19,0	24,5
OD (mg/L)	1,0	8,4	1,2	7,6
pH	7,45	7,79	7,02	7,13
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	172	157	134	121
Cor aparente (uC)	528	810	NR	NR
Cor verdadeira (uC)	180	187	121	103
Turbidez (uT)	53,0	82,0	22,5	33,8
SST (mg/L)	49,0	84,0	19,3	32,0
SSF (mg/L)	2,0	3,0	1,3	5,3
SSV (mg/L)	47,0	81,0	18,0	26,7
Evaporação (%)	66		51	

Afl: afluente; Efl: efluente; NR: não realizado.

Tabela 5.2 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 22,5$ L/h e Efluente 1.

Parâmetro	Exp. 3		Exp. 4	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	22,0	27,5	21,0	28,5
OD (mg/L)	3,6	6,7	0,0	5,4
pH	6,93	6,92	6,78	7,70
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	181	143	142	104
Cor aparente (uC)	450	844	NR	NR
Cor verdadeira (uC)	170	132	179	171
Turbidez (uT)	36,0	95,0	67,6	160,0
SST (mg/L)	35,0	81,0	40,0	59,3
SSF (mg/L)	1,0	11,0	3,0	4,6
SSV (mg/L)	34,0	70,0	37,0	54,7
Absorvância 386 nm	NR	NR	0,403	0,756
Absorvância 254 nm	NR	NR	0,710	1,274
Evaporação (%)	64		64	

Afl: afluente; Efl: efluente; NR: não realizado.

Tabela 5.3 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.

Parâmetro	Exp. 5		Exp. 6	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	20,0	28,0	23,5	37,0
OD (mg/L)	1,6	10,3	0,0	5,8
pH	6,96	7,06	6,73	7,77
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	200	146	129	84
Cor aparente (uC)	608	1098	NR	NR
Cor verdadeira (uC)	229	233	133	92
Turbidez (uT)	52,6	114,6	38,2	47,8
SST (mg/L)	60,0	68,0	26,5	27,5
SSF (mg/L)	5,0	7,0	3,5	3,5
SSV (mg/L)	55,0	61,0	23,0	24,0
Absorvância 386 nm	NR	NR	0,318	0,356
Absorvância 254 nm	NR	NR	0,866	0,953
Evaporação (%)	73		22	

Afl: afluente; Efl: efluente; NR: não realizado.

Tabela 5.4 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 7 e 8), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 9) e $Q = 30$ L/h (Exp. 10 e 11) e Efluente 1.

Parâmetro	Exp. 7		Exp. 8		Exp. 9		Exp. 10		Exp. 11	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	22,0	26,0	29,0	46,0	23,0	27,0	23,0	25,0	24,0	47,0
OD (mg/L)	5,0	8,8	0,0	5,1	0,1	9,0	0,0	2,7	0,0	5,4
pH	6,96	7,51	7,25	7,50	6,76	7,40	6,58	7,58	7,09	8,24
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	158	126	132	43	128	113	142	129	212	136
Cor verdadeira (uC)	149	145	141	55	153	135	145	147	144	52
Turbidez (uT)	29,8	68,1	54,9	27,1	27,2	70,6	29,5	79,2	46,1	14,4
SST (mg/L)	30,0	40,0	71,0	25,0	20,0	43,0	27,5	44,5	28,0	14,8
SSF (mg/L)	4,0	6,0	18,0	0,5	1,0	5,0	1,5	3,1	3,0	1,6
SSV (mg/L)	26,0	34,0	53,0	24,5	19,0	38,0	26,0	41,4	25,0	13,2
Absorvância 386 nm	0,237	0,422	0,293	0,185	0,223	0,438	0,229	0,475	0,188	0,104
Absorvância 254 nm	0,697	1,196	0,771	0,448	0,717	1,265	0,694	1,314	0,545	0,363
Evaporação (%)	62		13		63		64		13	

Afl: afluente; Efl: efluente.

Tabela 5.5 - Caracterização físico-química do esgoto no experimento realizado com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.

Parâmetro	Exp. 12	
	Afl.	Efl.
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	21,0	25,0
OD (mg/L)	0,0	8,0
pH	6,61	7,44
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	158	118
Cor verdadeira (uC)	198	203
Turbidez (uT)	46,5	70,7
SST (mg/L)	31,3	45,3
SSF (mg/L)	1,3	3,3
SSV (mg/L)	30,0	42,0
Absorvância 386 nm	0,299	0,473
Absorvância 254 nm	0,830	1,129
Evaporação (%)	48	

Afl.: afluente; Efl.: efluente.

Tabela 5.6 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 22,5$ L/h e Efluente 1.

Parâmetro	Exp. 13 ⁽¹⁾		Exp. 14		Exp. 15		Exp. 16 ⁽²⁾		Exp. 17 ⁽³⁾	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	22,0	21,5	30,0	38,5	26,5	46,0	22,0	21,0	27,0	45,0
OD (mg/L)	0,0	4,1	0,0	6,1	0,0	6,1	0,0	2,5	0,0	0,6
pH	6,57	7,81	7,32	7,97	6,95	7,57	7,01	7,61	7,01	8,12
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	142	133	208	99	158	82	117	139	168	133
Cor verdadeira (uC)	127	152	109	15	206	58	120	194	179	124
Turbidez (uT)	21,6	46,7	11,2	5,17	65,2	23,4	47,5	94,3	65,0	26,3
SST (mg/L)	14,5	26,0	8,6	6,0	55,0	22,1	19,5	47,4	45,8	40,0
SSF (mg/L)	1,0	3,0	1,3	1,0	8,0	2,0	1,6	12,9	2,8	2,0
SSV (mg/L)	13,5	23,0	7,3	5,0	47,0	20,1	17,9	34,5	43,0	38,0
Absorvância 386 nm	0,168	0,325	0,088	0,033	0,310	0,150	0,198	0,402	0,279	0,199
Absorvância 254 nm	0,551	0,998	0,324	0,114	0,843	0,435	0,544	1,115	0,734	0,582
Evaporação (%)	67		16		17		56		5	

Afl.: afluente; Efl.: efluente.

(1) Experimento interrompido após 3 horas de recirculação;

(2) Experimento sem uso do catalisador TiO_2 (fotólise);(3) Experimento sem luz, com TiO_2 .

Tabela 5.7 - Caracterização físico-química do esgoto no experimento realizado com $\alpha = 2^\circ$, $Q=30$ L/h e Efluente 1.

Parâmetro	Exp. 18	
	Afl.	Efl.
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	18,5	20,5
OD (mg/L)	0,0	2,6
pH	6,89	7,27
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	126	94
Cor verdadeira (uC)	126	99
Turbidez (uT)	44,3	74,5
SST (mg/L)	26,5	42,5
SSF (mg/L)	2,0	6,0
SSV (mg/L)	24,5	36,5
Absorvância 386 nm	0,298	0,438
Absorvância 254 nm	0,849	1,184
Evaporação (%)	48	

Afl.: afluente; Efl.: efluente.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 5.1 a 5.7, observa-se um elevado índice de evaporação nos experimentos realizados com o sistema aberto (total de 12), que variou de 48 a 73 %, com média de $60,5 \pm 7,6$ %. O Experimento 13, por exemplo, precisou ser interrompido após 3 horas de recirculação, pois o reservatório atingiu nível crítico, a ponto de comprometer o bombeamento do esgoto devido à intensa evaporação. Comparando os Experimentos 5 e 6, realizados sem vedação e com vedação do sistema, respectivamente, e mesmas condições operacionais do reator ($\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30$ L/h), houve diminuição significativa da evaporação que passou de 73 para 22 %. Estes dois experimentos foram realizados em dias de céu claro, sem nuvens. A vedação do sistema, por sua vez, contribuiu para elevar a temperatura do esgoto ao longo do tempo de recirculação, chegando a 47°C (Experimento 11).

Ainda com relação aos resultados apresentados nas Tabelas 5.1 a 5.7 houve, aparentemente, aumento nos valores de algumas variáveis como cor, turbidez e a série de sólidos suspensos (SST, SSF e SSV). Todavia, este aparente aumento deve-se à concentração do esgoto como consequência da perda de água por evaporação. Na realidade, nos experimentos com fotocatalise o cálculo da eficiência demonstra remoções de 33 % (Exp. 3) a 51 % (Exp. 5) para cor aparente, 46 % (Exp. 6 e 12) a 88 % (Exp. 14)

para cor verdadeira, 3 % (Exp. 6 e 10) a 73 % (Exp. 11) para turbidez, 16 % (Exp. 18) a 69% (Exp. 5 e 8) para SST e 19 % (Exp. 6) a 70 % (Exp. 5) para SSV. Vale ressaltar que todos os cálculos de eficiência foram feitos considerando-se o volume de esgoto evaporado, de acordo com a Equação 4.1. Quanto aos SSF, houve um aumento real em alguns experimentos (Exp. 2, 3, 9, 12 e 18) que pode ser atribuído ao contato do esgoto com partículas de poeira do ar durante o período de recirculação, quando não foi utilizado o vidro de cobertura para vedação do sistema. Nos demais experimentos a remoção de SSF variou de 0,2 % (Exp. 13) a 98 % (Exp. 8).

Com relação ao valor do pH, houve um aumento em todos os ensaios com o processo TiO_2/UV , exceto no Experimento 3. Já a alcalinidade sofreu um decréscimo em todos os ensaios.

Comparando-se o Experimento 16 (fotólise) com os Experimentos 13, 14 e 15 (fotocatálise), conclui-se que a melhoria da qualidade do efluente final com relação à cor verdadeira, turbidez e sólidos suspensos, foi superior quando o catalisador foi utilizado em associação à radiação solar (Tabela 5.8).

Tabela 5.8 - Eficiência na remoção de cor verdadeira, turbidez, SST, SSF e SSV na fotocatalise (Exp. 13, 14 e 15) e fotólise (Exp.16).

Parâmetro	Exp. 13	Exp. 14	Exp. 15	Exp. 16
Cor verdadeira	60 %	88 %	77 %	29 %
Turbidez	28 %	61 %	70 %	13 %
SST	40 %	41 %	67 %	aumento
SSF	0,2 %	35 %	79 %	aumento
SSV	43 %	42 %	64 %	15 %

Com relação ao Experimento 17, sem a presença de luz, também se observa a redução dos valores da cor verdadeira (34 %), da turbidez (62 %), dos SST (17 %), dos SSF (32 %) e dos SSV (16 %). Isto sugere que houve adsorção destes componentes do esgoto na superfície do catalisador TiO_2 . A diminuição da absorvância a 254 nm de 0,734 para 0,582 (Tabela 5.6) também é um indício da adsorção da matéria orgânica pelo filme de catalisador.

Foi observado ainda que no Experimento 17 a concentração de OD quase não sofreu alteração, ficando em torno do valor nulo, uma vez que a lona responsável pela vedação da luz restringiu a entrada de oxigênio atmosférico no reator.

5.3. Parâmetros físico-químicos do Efluente 2

Nas Tabelas 5.9 a 5.11 estão os resultados da caracterização físico-química do esgoto antes e depois da fotocatalise heterogênea ou da fotólise, nos experimentos realizados com o Efluente 2.

Tabela 5.9 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 19), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 20) e $Q = 30$ L/h (Exp. 21 e Exp. 22) e Efluente 2.

Parâmetro	Exp. 19		Exp. 20		Exp. 21		Exp. 22 ⁽¹⁾	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura (°C)	25,0	43,0	28,0	48,5	22,0	42,0	26,5	40,0
OD (mg/L)	0,0	5,2	0,0	6,4	5,7	5,2	0,0	3,0
pH	6,64	7,41	6,88	8,02	6,93	8,57	6,81	7,73
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	166	103	173	92	260	153	152	129
Cor verdadeira (uC)	163	105	188	118	178	101	150	129
Turbidez (uT)	121,0	50,9	129,0	76,3	43,4	30,5	123,0	57,4
SST (mg/L)	75,0	36,4	118,1	56,0	34,0	24,0	88,0	67,8
SSF (mg/L)	15,0	6,8	15,3	7,0	6,0	3,0	8,5	6,7
SSV (mg/L)	60,0	29,6	102,8	49,0	28,0	21,0	79,5	61,1
Absorvância 386 nm	0,354	0,230	0,437	0,350	0,240	0,183	0,404	0,358
Absorvância 254 nm	0,838	0,621	0,993	0,900	0,745	0,653	0,897	0,903
Evaporação (%)	17		28		13		13	

Afl.: afluente; Efl.: efluente.

(1) Experimento sem uso do catalisador TiO₂ (fotólise).

Tabela 5.10 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 23), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 24) e $Q = 30$ L/h (Exp. 25) e Efluente 2.

Parâmetro	Exp. 23		Exp. 24		Exp. 25	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	26,0	38,0	27,0	45,5	23,0	40,0
OD (mg/L)	4,8	6,0	1,1	6,0	2,7	6,2
pH	8,01	8,62	7,15	7,90	6,92	7,89
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	221	177 ⁽¹⁾	164	103	160	92
Cor verdadeira (uC)	131	49	179	110	206	165
Turbidez (uT)	14,7	12,9	68,3	51,0	132	86,3
SST (mg/L)	15,5	11,0	45,3	28,0	85,0	43,3
SSF (mg/L)	3,0	1,5	9,3	5,0	22,5	4,7
SSV (mg/L)	12,5	9,5	36,0	23,0	62,5	38,6
Absorvância 386 nm	0,122	0,083	0,276	0,238	0,369	0,328
Absorvância 254 nm	0,414	0,309	0,685	0,629	0,879	0,804
Evaporação (%)	10		13		22	

Afl.: afluentes; Efl.: efluente.

(1) Alcalinidade de hidróxido: 0 mg CaCO_3/L

Alcalinidade de carbonatos: 35 mg CaCO_3/L

Alcalinidade de bicarbonatos: 142 mg CaCO_3/L

Tabela 5.11 - Caracterização físico-química do esgoto nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 26), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 27) e $Q = 30$ L/h (Exp. 28) e Efluente 2.

Parâmetro	Exp. 26		Exp. 27		Exp. 28	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura (°C)	31,0	47,5	26,0	43,0	27,0	42,0
OD (mg/L)	0,0	5,4	2,5	5,8	6,0	6,0
pH	7,33	8,57	7,26	8,08	7,40	8,14
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	188	103 ⁽¹⁾	172	83	158	85
Cor verdadeira (uC)	157	91	167	99	96	33
Turbidez (uT)	57,8	36,8	50,6	33,4	13	10,4
SST (mg/L)	45,0	27,0	43,3	26,5	13,5	10,0
SSF (mg/L)	8,0	4,5	9,2	3,5	3,5	2,0
SSV (mg/L)	37,0	22,5	34,1	23,0	10,0	8,0
Absorvância 386 nm	0,247	0,189	0,217	0,184	0,092	0,069
Absorvância 254 nm	0,642	0,529	0,593	0,549	0,331	0,262
Evaporação (%)	14		20		11	

Afl.: afluente; Efl.: efluente.

(1) Alcalinidade de hidróxido: 0,0 mg CaCO₃/L

Alcalinidade de carbonatos: 18 mg CaCO₃/L

Alcalinidade de bicarbonatos: 85 mg CaCO₃/L

Observa-se das Tabelas 5.9 a 5.11 que nos experimentos realizados com o sistema fechado, a evaporação foi controlada, e variou de 10 a 28 %, com média de $16,1 \pm 5,4$ %.

Como era esperado, o efluente final apresentou melhora nas características físico-químicas nos experimentos com fotocatalise heterogênea.

A remoção de cor verdadeira foi de 38 % (Exp. 25) a 70 % (Exp. 28). Quanto à turbidez a redução variou de 21 % (Exp. 23) a 65 % (Exp. 19). Para a série de sólidos, no geral, o melhor resultado foi apresentado no Experimento 20 com eficiência de remoção em torno de 66 % para os SST e SSV. Entretanto os SSF foram eliminados com maior eficiência no Experimento 25 (84 %). Deve-se considerar que a oxidação da matéria orgânica favorece a coagulação e floculação, e que a configuração do reator contribuiu para a sedimentação desse material no canal de distribuição do líquido sobre a placa de vidro (Figura 4.2). Isto está refletido nas eficiências de remoção de sólidos.

Comparando-se os Experimentos 21 (fotocatalise) e 22 (fotólise), ambos realizados com mesma vazão e ângulo de inclinação da placa, houve maior redução dos sólidos e cor

verdadeira na presença do catalisador (TiO_2/UV), entretanto, a remoção da turbidez foi mais eficiente no Experimento 22, conforme apresentado na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Eficiência na remoção de cor verdadeira, turbidez, SST, SSF e SSV na fotocatalise (Exp. 21) e fotólise (Exp. 22).

Parâmetro	Exp. 21	Exp. 22
Cor verdadeira	51 %	25 %
Turbidez	39 %	60 %
SST	39 %	33 %
SSF	56 %	32 %
SSV	36 %	33 %

5.4. Oxidação da matéria orgânica do Efluente 1

Nas Tabelas 5.13 a 5.20 são apresentadas as variações de DQO e das concentrações de COT nos experimentos da primeira etapa, em que foi utilizado o Efluente 1.

Tabela 5.13 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15 \text{ L/h}$ e Efluente 1.

Amostra	Exp. 1		Exp. 2	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	175	43	132	32
1h	NR	NR	143	42
2h	NR	52	150	44
3h	NR	NR	166	44
Efluente (4h)	318	88	172	43
Eficiência	37 %	29 %	36 %	34 %

NR: não realizado.

Tabela 5.14 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 22,5 \text{ L/h}$ e Efluente 1.

Amostra	Exp. 3		Exp. 4	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	144	45	199	53
1h	175	53	202	46
2h	198	56	217	49
3h	231	59	293	59
Efluente (4h)	291	92	317	76
Eficiência	28 %	27 %	42 %	48 %

Tabela 5.15 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.

Amostra	Exp. 5		Exp. 6	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	206	72	138	41
1h	211	60	146	42
2h	254	51	142	43
3h	316	110	136	39
Efluente (4h)	405	120	133	37
Eficiência	47 %	55 %	25 %	30 %

Tabela 5.16 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.

Amostra	Exp. 7		Exp. 8	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	158	40	200	59
1h	179	46	126	38
2h	194	48	106	34
3h	201	60	82	26
Efluente (4h)	259	78	91	22
Eficiência	38 %	26 %	60 %	68 %

Tabela 5.17 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 22,5$ L/h (Exp. 9), $Q = 30$ L/h (Exp. 10 e Exp. 11) e Efluente 1.

Amostra	Exp. 9		Exp. 10 ⁽¹⁾		Exp. 11 ⁽¹⁾	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	147	32	151	34	132	35
1h	155	44	152	34	108	22
2h	175	45	170	37	100	32
3h	187	40	193	44	100	31
Efluente (4h)	239	71	242	72	96	27
Eficiência	40 %	18 %	42 %	24 %	36 %	33 %

Tabela 5.18 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp.12), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 13, 14 e 15) e Efluente 1.

Amostra	Exp. 12		Exp. 13 ⁽¹⁾		Exp. 14		Exp. 15	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	170	36	144	33	109	36	220	67
1h	174	42	150	18	81	30	167	57
2h	180	37	174	33	73	24	161	50
3h	192	42	214	46	63	22	148	45
Efluente (4h)	220	49	-	-	43	21	131	32
Eficiência	32 %	28 %	50 %	54 %	67 %	51 %	50 %	60 %

(1) Experimento interrompido após 3 horas de recirculação.

Tabela 5.19 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 22,5$ L/h e Efluente 1.

Amostra	Exp. 16 ⁽¹⁾		Exp. 17 ⁽²⁾	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	107	51	189	62
1h	121	58	170	51
2h	137	62	156	55
3h	166	70	139	52
Efluente (4h)	213	79	122	49
Eficiência	12 %	32 %	39 %	25 %

(1) Experimento sem uso do catalisador TiO_2 (fotólise).

(2) Experimento com catalisador, sem luz.

Tabela 5.20 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.

Amostra	Exp. 18	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	128	65
1h	121	56
2h	136	48
3h	146	54
Efluente (4h)	173	55
Eficiência	29 %	56 %

Como comentado anteriormente, o aumento das concentrações de DQO e COT, ao longo das 4 horas de recirculação, nos experimentos sem vedação do sistema, deve ser entendido como o efeito da intensa evaporação da água, que provoca a concentração do esgoto. Ainda assim, observa-se que houve oxidação de matéria orgânica em todos os experimentos em que o TiO_2 foi utilizado na presença de radiação solar. A remoção média de DQO e COT foi de $41 \pm 11\%$ e $40 \pm 15\%$, respectivamente. Os melhores resultados na oxidação de DQO ocorreram nos Experimentos 8, 13, 14 e 15, com eficiências iguais ou acima de 50% (Tabelas 5.16 e 5.18). Quanto ao COT, as eficiências de remoção iguais ou superiores a 50% também foram alcançadas nos Experimentos 8, 13, 14 e 15, além dos Experimentos 5 e 18 (Tabelas 5.15, 5.16, 5.18 e 5.20).

5.4.1. Comparação entre fotocatalise heterogênea e fotólise na degradação da matéria orgânica do Efluente 1

Comparando os Experimentos 13, 14 e 15, (Tabela 5.18) em que foi empregada fotocatalise, com o Experimento 16, apenas com uso da radiação solar (Tabela 5.19), para

as mesmas condições operacionais ($Q = 22,5$ L/h e $\alpha = 2^\circ$), verifica-se que a remoção de matéria orgânica, aqui representada pela DQO e pelo COT, foi maior na presença do catalisador, como era esperado.

5.4.2. Adsorção da matéria orgânica pelo TiO_2

O efeito de adsorção de matéria orgânica pelo filme de TiO_2 pôde ser observado ao analisar os resultados dos Experimentos 14, 15 e 17 (Tabelas 5.18 e 5.19), ilustrados nas Figuras 5.1 e 5.2. Estes experimentos foram realizados com mesma vazão e ângulo de inclinação, e com vedação do sistema. Verifica-se que no Experimento 17 ocorreu diminuição nos valores da DQO e do COT ao longo do tempo, embora em menor proporção em relação aos Experimentos 14 e 15, conforme indicado pelos coeficientes angulares das retas. Assim como aconteceu com outros parâmetros físico-químicos (cor verdadeira, turbidez e sólidos), no Experimento 17 houve adsorção de matéria orgânica na superfície do TiO_2 , com diminuição de 39 % de DQO e 25 % de COT. Estas eficiências são inferiores às dos experimentos com fotocatalise, mas não são desprezíveis.

Figura 5.1 – Redução nos valores da DQO em função do tempo de recirculação nos Experimentos 14, 15 e 17 (Efluente 1). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.2 – Redução nos valores de COT em função do tempo de recirculação nos Experimentos 14, 15 e 17 (Efluente 1). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

A adsorção de poluentes orgânicos pelo TiO₂ na ausência de luz foi comprovada por Bekbölet et al. (1996). Os pesquisadores constataram que houve redução de 3% do COT de chorume de aterro sanitário quando foi utilizado TiO₂ P-25 da Degussa (área superficial ~ 50 m²/g) numa concentração de 5 g/L. Após ajuste de pH para 3, o efeito de adsorção aumentou e houve redução de 43 % de COT. Em outro experimento os pesquisadores utilizaram TiO₂ Hombikat UV100 (área superficial > 250 m²/g) e a adsorção de COT do chorume foi de 23 e 68 %, respectivamente, antes e após ajuste do pH para 3. Além de comprovarem a adsorção de matéria orgânica pelo catalisador, os pesquisadores constataram que a capacidade de adsorção do TiO₂ depende da área superficial e do pH do meio.

5.4.3. Cinética da degradação de matéria orgânica no Efluente 1

O estudo da cinética de degradação da matéria orgânica (COT e DQO) foi realizado considerando os experimentos com fotocatalise heterogênea nos quais houve vedação do sistema para controle da evaporação (Exp 6, 8, 11, 14 e 15). Os resultados são apresentados na Tabela 5.21, na qual é possível observar que dentre cinco experimentos avaliados, em apenas três foi identificada cinética de degradação de matéria orgânica de

primeira ordem ou de ordem zero.

Tabela 5.21 – Cinética de degradação da matéria orgânica por fotocatalise heterogênea no Efluente 1, e valores da constante cinética k.

Exp.	Parâmetro		Ordem da reação	k	R ²
	COT	DQO			
8 (14/12/04)	x		1	0,0019 (min ⁻¹)	0,9358
14 (14/02/05)	x		1	0,0011 (min ⁻¹)	0,9168
14 (14/02/05)		x	0	0,25 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,9547
15 (21/02/05)	x		0	0,1367 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,9790

5.5. Oxidação da matéria orgânica do Efluente 2

Nas Tabelas 5.22 a 5.24 são apresentadas as variações da DQO, concentração de COT e, eventualmente, DBO₅, nos experimentos com o Efluente 2.

Tabela 5.22 - Variações dos valores de DQO e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, Q = 15 L/h (Exp. 19), Q = 22,5 L/h (Exp. 20) e Q = 30 L/h (Exp. 21 e Exp. 22) e Efluente 2.

Amostra	Exp. 19		Exp. 20		Exp. 21		Exp. 22 ⁽¹⁾	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	382	72	314	79	159	39	282	66
1h	289	72	295	72	140	36	260	62
2h	279	71	281	70	147	36	245	59
3h	257	69	278	71	131	39	249	62
Efluente (4h)	237	62	271	70	134	35	220	70
Eficiência	48 %	28 %	38 %	36 %	27 %	22 %	32 %	8 %

(1) Experimento sem uso do catalisador TiO₂ (fotólise).

Tabela 5.23 - Variações dos valores de DQO, DBO₅ e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, Q = 15 L/h (Exp. 23), Q = 22,5 L/h (Exp. 24) e Q = 30 L/h (Exp. 25) e Efluente 2.

Amostra	Exp. 23		Exp. 24		DQO (mg/L)	Exp. 25	
	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)		DBO ₅ (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	106	44	159	54	253	181	60
1h	88	38	133	39	178	NR	52
2h	104	25	136	40	177	NR	57
3h	90	39	134	53	179	NR	55
Efluente (4h)	96	28	130	44	173	109	46
Eficiência	18 %	43 %	29 %	29 %	47 %	53 %	40 %

NR: não realizado.

Tabela 5.24 - Variações dos valores de DQO, DBO₅ e COT nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 26), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 27) e $Q = 30$ L/h (Exp. 28) e Efluente 2.

Amostra	Exp. 26			Exp. 27		Exp. 28		
	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	COT (mg/L)
Afluente	141	104	48	140	53	99	78	33
1h	117	NR	34	140	34	76	NR	15
2h	120	NR	26	132	40	72	NR	16
3h	116	NR	34	121	31	71	NR	15
Efluente (4h)	114	88	29	117	22	69	57	15
Eficiência	31 %	28 %	48 %	33 %	67 %	38 %	35 %	60 %

NR: não realizado.

5.5.1. Comparação entre fotocatalise heterogênea e fotólise na degradação da matéria orgânica do Efluente 2

Comparando-se os Experimentos 21 e 22 (Tabela 5.22), ambos realizados com vazão de 30 L/h e $\alpha = 22^\circ$, observa-se que a eficiência na remoção da DQO apenas com fotólise (32 %) foi comparável e até superior ao resultado obtido com fotocatalise (27 %). Quanto ao COT, a oxidação foi visivelmente favorecida pela presença do TiO₂. A remoção de COT foi de 22 e 8 %, respectivamente, com e sem catalisador. Foi possível observar que os dados relativos à concentração de COT foram mais coerentes que os de DQO, e, portanto, mais adequados para o acompanhamento da oxidação fotocatalítica.

5.5.2. Redução nos valores de DQO no Efluente 2

A redução média de DQO nos experimentos com fotocatalise heterogênea foi de $34,3 \pm 9,0$ %.

Avaliando os Experimentos 19, 20 e 21, em que foi utilizado o processo de fotocatalise, as remoções foram de 48, 38 e 27 %, respectivamente. Nesses experimentos com ângulo da placa igual a 22° e vazões iguais a 15 L/h (Exp. 19), 22,5 L/h (Exp. 20) e 30 L/h (Exp. 21), observa-se que a vazão pode ter sido fator limitante na diminuição de DQO, conforme apresentado na Figura 5.3. Quanto maior a vazão, maior a espessura do filme líquido, o que pode interferir na difusão da matéria orgânica presente no esgoto. Entretanto, verificando os Experimentos 23 a 28 ($\alpha = 12^\circ$ e $\alpha = 2^\circ$, Figura 5.3) observa-se que quanto maior a vazão, maior a degradação de DQO, de onde se deduz que o aumento

da vazão não foi fator limitante nestes experimentos. Uma vez que ângulos menores (neste caso 2° e 12°) produzem menores velocidades de fluxo, maiores vazões possibilitam maior turbulência e melhor transferência de massa. Freudenhaimer et al. (1997) afirmam que quando reatores fotocatalíticos são operados em modo de recirculação, o aumento de vazão melhora os parâmetros hidrodinâmicos e portanto, aumenta a taxa de degradação.

Figura 5.3 – Redução nos valores da DQO pelo processo TiO_2/UV em função da vazão. Efluente 2.

É possível ainda que a alcalinidade tenha influenciado na degradação da DQO. Conforme ilustrado na Figura 5.4, nos experimentos com o Efluente 2, para mesmo ângulo de inclinação a degradação de DQO foi inversamente proporcional à alcalinidade, independente da vazão. Este comportamento pode ser atribuído à reação do radical hidroxila com íons HCO_3^- e CO_3^{2-} que ocorre nos processos de oxidação baseados na geração de radicais $\bullet\text{OH}$, conforme Equações 5.1 e 5.2 (LEGRINI et al., 1993):

Figura 5.4 - Redução nos valores da DQO pelo processo TiO₂/UV em função da alcalinidade. Efluente 2.

Nos ensaios em que a DBO₅ foi analisada (Exp. 25, 26 e 28) em dois deles parece ter havido aumento da relação DBO₅/DQO. No Experimento 26 a relação passou de 0,74 para 0,77 e no Experimento 28 de 0,79 para 0,83. Nestes dois ensaios houve aumento da degradabilidade do efluente após processo de fotocatalise.

5.5.3. Redução nos valores de COT no Efluente 2

Em relação aos experimentos com fotocatalise, o melhor desempenho do reator ocorreu para $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h, com remoção de 67 % (Exp. 27) de COT. A eficiência média de redução deste parâmetro, nos experimentos com TiO₂/UV, foi de $41,4 \pm 14,1$ %.

Após análise dos dados de oxidação de matéria orgânica (DQO e COT) e desinfecção com o software STATISTICA[®] versão 7.0 da StatSoft, foi observado que apenas a resposta relativa ao parâmetro COT foi sensível às diferentes combinações das variáveis de estudo consideradas. A Figura 5.5 ilustra a superfície de resposta da degradação de COT em função de α e Q .

Figura 5.5 - Superfície de resposta do modelo quadrático para determinação da degradação de COT em função de α e Q nos experimentos com o Efluente 2.

De acordo com a Figura 5.5 é possível observar que os melhores resultados na degradação fotocatalítica de COT com o Efluente 2 corresponde às seguintes condições operacionais: menor ângulo de inclinação da placa ($\alpha = 2^\circ$) e vazão de intermediária a máxima ($Q = 22,5$ a 30 L/h). Também é possível inferir dos dados da Figura 5.5 que o ângulo de inclinação da placa tem mais influência no resultado final de degradação de COT que a vazão. O ajuste dos dados de degradação de COT em função das variáveis de estudo está representado na Equação 5.1:

$$\text{Degradação de COT (\%)} = 14,368 - 1,613\alpha + 0,062\alpha^2 + 3,853Q - 0,068Q^2 - 0,060 \cdot \alpha Q \quad (5.1)$$

α : ângulo de inclinação da placa em relação à horizontal ($^\circ$)

Q : vazão (L/h)

A comparação da porcentagem da degradação de COT observada e predita pelo modelo (Figura 5.6) indica que cinco pontos dos nove obtidos experimentalmente situaram-se na faixa de ± 10 %. Quando a faixa é ampliada para ± 15 %, o número de pontos sobe para sete.

Figura 5.6 - Cruzamento dos percentuais de degradação de COT observados com os valores preditos pelo modelo.

5.5.4. Cinética de degradação de matéria orgânica no Efluente 2

Com relação à cinética de degradação da matéria orgânica (DQO e COT) do Efluente 2 apenas dois experimentos foram considerados apresentar cinética de ordem zero na degradação de DQO, conforme apresentado na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 - Cinética de degradação da matéria orgânica por fotocatalise heterogênea no Efluente 2, e valores da constante cinética k.

Exp.	Parâmetro COT	Parâmetro DQO	Ordem da reação	k (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
20 (10/11/03)		x	0	0,1717	0,9124
27 (27/09/04)		x	0	0,1083	0,9306

5.6. Inativação de microrganismos indicadores no Efluente 1

Nas Tabelas 5.26 a 5.33 são apresentados os resultados do decaimento na concentração de microrganismos no efluente do reator anaeróbio, e nas Figuras 5.7 a 5.24 este comportamento é ilustrado. As eficiências de inativação dos microrganismos foram

calculadas sem considerar o volume de água evaporado.

Tabela 5.26 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h e Efluente 1.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
1	Afl	$2,4 \times 10^9$	4×10^6	NR	NR
	2h	1×10^7	ND	NR	NR
	3h	2×10^5	3×10^5	NR	NR
	Efl. (4h)	3×10^5	8×10^2	NR	NR
	Redução	3,90 log	3,70 log	NR	NR
2	Afl.	$3,6 \times 10^8$	1×10^6	4×10^2	$1,3 \times 10^4$
	1h	5×10^6	6×10^4	3×10^2	8×10^3
	2h	$2,2 \times 10^7$	2×10^5	5×10^2	$1,4 \times 10^4$
	3h	2×10^5	2×10^4	5×10^1	$1,4 \times 10^4$
	Efl. (4h)	2×10^5	1×10^4	$1,5 \times 10^1$	$1,1 \times 10^4$
	Redução	3,26 log	2,00 log	1,42 log	0,07 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado.

Figura 5.7 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 1 (14/04/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 15$ L/h.

Figura 5.8 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 2 (26/05/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 15 \text{ L/h}$.

Tabela 5.27 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 22,5 \text{ L/h}$ e Efluente 1.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
3	Afl.	2×10^6	1×10^6	5×10^3	NR
	1h	1×10^6	2×10^4	2×10^3	NR
	2h	1×10^6	2×10^6	$1,45 \times 10^3$	NR
	3h	4×10^5	8×10^3	$1,5 \times 10^3$	NR
	Efl. (4h)	1×10^5	1×10^4	4×10^2	NR
	Redução	1,30 log	2,00 log	1,10 log	NR
4	Afl.	2×10^8	1×10^7	$3,5 \times 10^2$	3×10^5
	1h	1×10^7	2×10^6	4×10^1	NR
	2h	$1,3 \times 10^6$	4×10^5	$3,5 \times 10^1$	NR
	3h	2×10^6	2×10^4	5×10^1	NR
	Efl. (4h)	1×10^6	2×10^4	5×10^1	5×10^4
	Redução	2,30 log	2,70 log	0,84 log	0,78 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado.

Figura 5.9 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 3 (19/05/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 22,5 \text{ L/h}$.

Figura 5.10 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 4 (13/08/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 22,5$ /h.

Tabela 5.28 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 30$ L/h e Efluente 1.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
5	Afl.	3×10^8	1×10^7	$3,5 \times 10^3$	3×10^4
	1h	1×10^6	1×10^5	2×10^3	3×10^4
	2h	1×10^6	1×10^5	1×10^3	5×10^4
	3h	7×10^5	1×10^2	5×10^2	$1,7 \times 10^4$
	Efl. (4h)	3×10^5	1×10^3	5×10^2	3×10^4
	Redução	3,00 log	4,00 log	0,84 log	0,00 log
6	Afl.	1×10^8	1×10^6	NR	$2,4 \times 10^5$
	1h	6×10^7	1×10^6	NR	NR
	2h	3×10^7	2×10^3	NR	NR
	3h	2×10^7	1×10^5	NR	NR
	Efl. (4h)	1×10^7	1×10^2	NR	2×10^3
	Redução	1,00 log	4,00 log	NR	2,08 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado.

Figura 5.11 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 5 (12/05/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

Figura 5.12 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 6 (08/09/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30 \text{ L/h}$.

Tabela 5.29 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15 \text{ L/h}$ (Exp. 7 e 8), $Q = 22,5 \text{ L/h}$ (Exp. 9) e $Q = 30 \text{ L/h}$ (Exp. 10 e 11) e Efluente 1.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
7	Afl.	3×10^8	1×10^7	NR	$1,3 \times 10^4$
	1h	3×10^6	1×10^5	NR	NR
	2h	3×10^6	3×10^4	NR	NR
	3h	$4,2 \times 10^6$	1×10^5	NR	NR
	Efl. (4h)	3×10^5	5×10^3	NR	$2,3 \times 10^4$
	Redução	3,00 log	3,30 log	NR	-
8	Afl.	4×10^7	1×10^7	$6,5 \times 10^3$	9×10^5
	1h	2×10^6	2×10^4	4×10^2	NR
	2h	7×10^4	1×10^4	< 1	NR
	3h	2×10^3	3×10^2	< 1	NR
	Efl. (4h)	2×10^3	1×10^2	< 1	$1,3 \times 10^4$
	Redução	4,30 log	5,00 log	100%	1,84 log
9	Afl.	2×10^8	1×10^7	$1,3 \times 10^3$	$2,6 \times 10^4$
	1h	5×10^6	1×10^5	$7,5 \times 10^2$	NR
	2h	7×10^6	1×10^5	2×10^2	NR
	3h	2×10^5	$2,2 \times 10^4$	6×10^1	NR
	Efl. (4h)	$4,8 \times 10^5$	1×10^5	5×10^1	3×10^4
	Redução	2,62 log	2,00 log	1,41 log	-
10	Afl.	3×10^8	1×10^6	2×10^3	$1,7 \times 10^5$
	1h	3×10^6	2×10^5	NR	NR
	2h	1×10^5	$< 10^5$	NR	NR
	3h	4×10^4	1×10^4	NR	NR
	Efl. (4h)	2×10^5	2×10^3	$1,25 \times 10^2$	$1,4 \times 10^4$
	Redução	3,18 log	2,70 log	1,20 log	1,08 log
11	Afl.	$1,9 \times 10^7$	2×10^6	$6,15 \times 10^3$	$1,3 \times 10^4$
	1h	1×10^6	1×10^6	$1,045 \times 10^3$	NR
	2h	3×10^5	1×10^5	$2,3 \times 10^2$	NR
	3h	7×10^2	4×10^1	1×10^1	NR
	Efl. (4h)	$1,2 \times 10^3$	1×10^1	< 1	9×10^3
	Redução	4,20 log	5,30 log	100%	0,16 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado.

Figura 5.13 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 7 (02/06/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15 \text{ L/h}$.

Figura 5.14 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 8 (14/12/2004). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15 \text{ L/h}$.

Figura 5.15 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 9 (10/06/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 22,5 \text{ L/h}$.

Figura 5.16 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 10 (23/06/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

Figura 5.17 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 11 (31/08/2004). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

Tabela 5.30 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 12) e Efluente 1.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
12	Afl.	1×10^7	2×10^6	$1,5 \times 10^2$	5×10^4
	1h	2×10^6	1×10^5	1×10^2	NR
	2h	$8,7 \times 10^5$	2×10^4	1×10^2	NR
	3h	4×10^4	1×10^4	3×10^1	NR
	Efl. (4h)	1×10^6	1×10^4	$4,5 \times 10^1$	8×10^3
	Redução	1,00 log	2,30 log	0,52 log	0,80 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado.

Figura 5.18 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 12 (30/06/2003). Efluente 1 (TiO₂/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 15$ L/h.

Tabela 5.31 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 22,5$ L/h (Exp. 13, 14 e 15) e Efluente 1.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
13 ⁽¹⁾	Afl.	1×10^8	1×10^8	$4,5 \times 10^2$	8×10^3
	1h	310^7	1×10^6	$1,5 \times 10^2$	NR
	2h	2×10^4	1×10^5	5×10^1	NR
	3h (Efl)	4×10^3	1×10^3	7×10^1	$2,2 \times 10^3$
	Redução	4,40 log	5,00 log	0,81 log	0,56 log
14	Afl.	$4,3 \times 10^7$	8×10^4	$1,1 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$
	1h	9×10^3	6×10^1	5	NR
	2h	3×10^3	3×10^1	< 1	NR
	3h	4×10^2	1×10^1	< 1	NR
	Efl. (4h)	4×10^2	< 1	< 1	4×10^3
	Redução	5,03 log	100%	100%	0,44 log
15	Afl.	1×10^7	$1,1 \times 10^6$	$1,75 \times 10^3$	$1,7 \times 10^5$
	1h	1×10^6	5×10^3	$1,5 \times 10^2$	NR
	2h	2×10^4	1×10^3	< 1	NR
	3h	1×10^3	1×10^1	< 1	NR
	Efl. (4h)	1×10^3	2	< 1	4×10^3
	Redução	4,00 log	5,74 log	100%	1,63 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado.

(1) Experimento interrompido após 3 horas de recirculação.

Figura 5.19 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 13 (07/07/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.20 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 14 (14/02/2005). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.21 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 15 (21/02/2005). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Tabela 5.32 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 22,5$ L/h (Exp. 16 e 17) e Efluente 1.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
16 ⁽¹⁾	Afl.	2×10^6	7×10^5	$7,5 \times 10^2$	$1,4 \times 10^4$
	1h	1×10^5	1×10^5	$4,75 \times 10^2$	NR
	2h	3×10^6	2×10^4	$3,5 \times 10^2$	NR
	3h	$1,1 \times 10^7$	1×10^5	$2,5 \times 10^2$	NR
	Efl. (4h)	1×10^7	1×10^6	$4,5 \times 10^2$	$2,2 \times 10^4$
	Redução	Sem redução	37 %	0,22 log	-
17 ⁽²⁾	Afl.	1×10^7	$2,6 \times 10^6$	$1,265 \times 10^4$	9×10^5
	1h	5×10^6	$2,2 \times 10^6$	$1,25 \times 10^4$	NR
	2h	$5,2 \times 10^6$	$1,9 \times 10^6$	$1,03 \times 10^4$	NR
	3h	3×10^6	4×10^5	$1,085 \times 10^4$	NR
	Efl. (4h)	6×10^5	9×10^4	$1,05 \times 10^4$	$2,4 \times 10^5$
	Redução	1,22 log	1,46 log	0,08 log	0,57 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado;

(1) Experimento sem TiO_2 , com luz (fotólise); (2) Experimento sem luz, com TiO_2 .

Figura 5.22 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 16 (28/07/2003). Efluente 1 (UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.23 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 17 (01/03/2005). Efluente 1 (TiO_2). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Tabela 5.33 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 30$ L/h (Exp. 18) e Efluente 1.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
18	Afl.	1×10^7	5×10^5	$4,5 \times 10^2$	$2,7 \times 10^4$
	1h	1×10^7	6×10^5	2×10^2	NR
	2h	2×10^5	7×10^4	$2,5 \times 10^2$	NR
	3h	1×10^6	1×10^4	$1,5 \times 10^2$	NR
	Efl. (4h)	5×10^3	1×10^2	5×10^1	6×10^3
	Redução	3,30 log	3,70 log	0,95 log	0,65 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado;

Figura 5.24 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 18 (14/07/2003). Efluente 1 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

5.6.1. *Clostridium perfringens*

A concentração inicial de *Clostridium perfringens* variou da ordem de 10^3 a 10^5 NMP/100 mL nos ensaios com o Efluente 1. Apenas nos Experimentos 2 e 5 (Figuras 5.8 e 5.11) a concentração de *Clostridium perfringens* foi determinada nas amostras coletadas após 1, 2 e 3h de recirculação, além das amostras do afluente e efluente. Os resultados demonstraram que este microrganismo é bastante resistente ao processo de desinfecção fotocatalítica, sem grandes variações ao longo do tempo. Com base nesta observação, nos demais experimentos os exames de *Clostridium perfringens* só foram realizados no afluente e no efluente final.

No Experimento 5 (Tabela 5.28 e Figura 5.11), observa-se que, aparentemente, não houve inativação de *Clostridium perfringens*, e nos Experimentos 7, 9 e 16 (Tabelas 5.29 e 5.32), houve até um aumento na concentração sobrevivente. Todavia, considerando que

estes ensaios foram realizados com o sistema aberto, assim como ocorreu com alguns parâmetros físico-químicos, o aumento aparente deve-se à concentração do esgoto pelo efeito da evaporação. O cálculo da eficiência considerando o volume evaporado (Equação 4.1) resulta em remoções de 73 , 33 , 57 e 31 %, respectivamente nos Experimentos 5, 7, 9 e 16, sendo este último experimento apenas com radiação solar. O melhor resultado foi verificado no Experimento 6, com redução de 2,08 log na concentração de *Clostridium perfringens* (Tabela 5.28).

5.6.2. Coliformes totais

Nos ensaios com o Efluente 1 a concentração inicial de coliformes totais variou de 10^6 a 10^9 UFC/100 mL, e a inativação pelo processo TiO_2/UV variou de 1,0 log (Exp. 6 e Exp. 12) a 5,03 log (Exp. 14).

Os resultados de desinfecção do Efluente 1 após fotocatalise heterogênea foram testados com o software STATISTICA[®] versão 7.0 da StatSoft, considerando as variáveis de estudo (α e Q) e o Planejamento Experimental adotado (Fatorial 3^2). Para os ensaios realizados com mesmas condições operacionais, considerou-se a média aritmética dos resultados. De acordo com os dados obtidos, somente os coliformes totais foram sensíveis às diferentes combinações das variáveis de estudo. A Figura 5.25 ilustra a superfície de resposta da eficiência de inativação de coliformes totais, em função de α e Q, quando o modelo quadrático foi adotado. Este modelo está representado na Equação 5.2. O cruzamento dos valores observados experimentalmente com os preditos pelo modelo estão ilustrados na Figura 5.26, e indica que sete pontos obtidos experimentalmente situaram-se na faixa de $\pm 1,5$ % em relação aos valores preditos. Todos os pontos observados estão na faixa de -2,5% a +2,0%.

$$\begin{array}{l} \text{Inativação de} \\ \text{C. totais (\%)} \end{array} = 66,5426 + 1,8487\alpha - 0,02872\alpha^2 + 1,9397Q - 0,0274Q^2 - 0,0499\alpha Q \quad (5.2)$$

α : ângulo de inclinação da placa em relação à horizontal (°)

Q : vazão (L/h)

A superfície apresentada indica que a inativação de coliformes totais aumentou com a vazão para pequenos ângulos, e diminuiu com o aumento da vazão para os ângulos maiores. A interação de valores extremos (máximo ou mínimo) de α e Q não apresentaram

bons resultados na eliminação de coliformes totais.

Figura 5.25 - Superfície de resposta do modelo quadrático para determinação da inativação de coliformes totais em função de α e Q nos experimentos com o Efluente1.

Figura 5.26 - Cruzamento dos percentuais de inativação de coliformes totais observados com os valores preditos pelo modelo. Efluente 1.

5.6.3. *E. coli*

A redução na concentração de *E. coli* variou de 2,0 log (Experimentos 2, 3, e 9) a 5,74 log (Exp. 15). A inativação de 100 % deste microrganismo foi observada apenas no Experimento 14 dentre todos os realizados na presente pesquisa. Neste ensaio, a concentração inicial de *E. coli* foi de 8×10^4 UFC/100 mL, sendo a menor verificada no Efluente 1. Já no Experimento 15 que também apresentou excelente resultado, a concentração inicial de $1,1 \times 10^6$ UFC/100 mL após fotocátalise resultou em uma concentração remanescente de apenas 2 UFC/100 mL de *E. coli*. Este indicador mostrou-se mais sensível ao processo fotocatalítico que *Clostridium perfringens* e coliformes totais.

De acordo com os resultados apresentados nos ensaios realizados com fotocátalise heterogênea, ainda com relação ao indicador *E. coli*, o efluente final dos Experimentos 1, 5, 6, 8, 11, 13, 14, 15 e 18 poderiam ser reutilizados para irrigação irrestrita, segundo os padrões da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000), ou seja, concentração de coliformes fecais menor ou igual a 1000/100 mL.

5.6.4. Colifagos

Quanto aos colifagos, apresentaram-se como os microrganismos mais sensíveis à desinfecção fotocatalítica, com 100 % de inativação nos Experimentos 8, 11, 14 e 15. Para as condições operacionais dos referidos experimentos, o tempo de irradiação para que os colifagos não fossem mais detectados foi de 1,74 minuto para o Experimento 8; 5,29 minutos para o Experimento 11 e 8,80 minutos para os Experimentos 14 e 15. Estes tempos foram calculados com a Equação 4.4.

5.6.5. Efeito da concentração inicial de microrganismos, matéria orgânica, turbidez e SST na desinfecção fotocatalítica do Efluente 1

Para avaliar a influência da concentração inicial de *E. coli* na eficiência do processo de desinfecção fotocatalítica foi feita uma comparação entre os Experimentos 14 ($N_0 = 8 \times 10^4$ UFC/100 mL) e 15 ($N_0 = 1,1 \times 10^6$ UFC/100 mL). Foi constatado que após a primeira hora de recirculação, que corresponde a 4,401 minutos de irradiação, a redução de *E. coli* foi de 3,12 e 0,34 log, respectivamente, nos Experimentos 14 e 15. A energia radiante acumulada considerando o tempo de irradiação foi de 232 kW.s/m² (Exp.14) e 211

kW.s/m² (Exp. 15). Comportamento semelhante foi observado por Donaire (2001) que constatou que para concentrações iniciais de *E. coli* em água sintética de $8,7 \times 10^3$; $2,0 \times 10^6$ e $2,1 \times 10^7$ NMP/100 mL, as remoções foram de 3,68; 2,00 e 1,92 log, respectivamente, após fotocatalise com TiO₂ imobilizado e dose de radiação em torno de 24 mW.s/cm².

A explicação para tal comportamento pode ser a competição do material intracelular, excretado com a morte da bactéria, pelos radicais fotogerados e/ou a formação de uma barreira que impede a penetração de luz e protege as bactérias ativas remanescentes (RINCÓN; PULGARÍN, 2004c). Por outro lado, Dunlop et al. (2002) afirmam que o aumento da concentração inicial de bactérias aumenta a probabilidade de interação entre os radicais •OH e os microrganismos e isto reduz as limitações de transferência de massa, sobretudo quando o catalisador está imobilizado. Como consequência ocorre o aumento da taxa de desinfecção.

Ainda com relação ao Experimento 14, é possível que a inativação de 100 % de *E. coli* tenha sido decorrente da baixa concentração de matéria orgânica (DQO = 109 mg/L e COT = 36 mgC/L), em relação ao Experimento 15 (DQO = 220 mg/L e COT = 67 mgC/L) fazendo com que os radicais livres gerados na fotocatalise ficassem mais disponíveis para o processo de desinfecção. A redução da eficiência de desinfecção fotocatalítica também foi observada por outros pesquisadores quando matéria orgânica estava presente no meio (CORDEIRO; LEITE; DEZOTTI, 2004).

Além disso, a baixa turbidez (11,2 uT) e concentração de SST (8,6 mg/L) do afluente no Experimento 14 comparadas às do Experimento 15 (turbidez = 65,2 uT e SST = 55,0 mg/L) contribuíram para otimizar o processo de desinfecção. A turbidez pode causar efeitos negativos na desinfecção fotocatalítica pela competição de partículas orgânicas e microrganismos pelos radicais hidroxila (•OH) assim como pode causar a redução da penetração de luz pelo efeito de dispersão (RINCÓN; PULGARIN, 2003).

5.6.6. Comparação entre fotocatalise heterogênea e fotólise na desinfecção do Efluente 1

Comparando os Experimentos 13, 14, 15 (TiO₂/UV) e 16 (UV) (Figuras 5.27 a 5.29), realizados com mesma vazão e ângulo de inclinação, para todos os indicadores pesquisados a fotocatalise foi mais eficiente que a fotólise. Destaca-se inclusive o aumento de coliformes totais no Experimento 16, mesmo levando em consideração o volume de água perdido por evaporação. Neste experimento, com relação aos indicadores *E. coli* e

Clostridium perfringens, as reduções situaram-se em torno de 37 % e 31 %, respectivamente.

Ressalta-se, entretanto, que os Experimentos 16 (fotólise) e 13 foram realizados nos dias 07 e 28 de julho/2003, respectivamente, mês típico de inverno, em que a radiação UV é menor. Já os Experimentos 14 e 15 foram realizados no mês de fevereiro quando a radiação UV é maior.

Figura 5.27 - Inativação de coliformes totais nos Experimentos 13, 14, 15 e 16 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.28 - Inativação de *E. coli* nos Experimentos 13, 14, 15 e 16 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.29 - Inativação de colifagos nos Experimentos 13, 14, 15 e 16 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5 \text{ L/h}$.

5.6.7. Efeito da adsorção do TiO_2 na desinfecção

Comparando-se agora os Experimentos 14 e 15 com o Experimento 17 (Figuras 5.30 a 5.32), observa-se que neste último ocorreu pequena redução na concentração de coliformes totais (1,22 log ou 94,0 %) e *E. coli* (1,46 log ou 96,538 %) quando apenas o TiO_2 sem irradiação foi utilizado. Quanto aos colifagos a inativação pode ser considerada insignificante (0,08 log ou 16,996 %). A concentração remanescente de coliformes totais, *E. coli* e colifagos no efluente do Experimento 17 foi de $6 \times 10^5 \text{ UFC/100 mL}$, $9 \times 10^4 \text{ UFC/100 mL}$ e $1,05 \times 10^4 \text{ UFP/100 mL}$, respectivamente.

O decaimento de microrganismos, ainda que pequeno, no Experimento 17, não deve ser atribuído a efeito bactericida do catalisador, mas à adsorção na superfície impregnada com TiO_2 . Estudos realizados por Rincón e Pulgarin (2004a) não detectaram nenhum efeito bactericida do TiO_2 quando utilizado em uma suspensão com cultura pura de *E. coli* K12 (ATCC 23716), sob agitação por 180 minutos, na ausência de luz. Belháčová et al. (1999), estudando a desinfecção de culturas puras de *E. coli* e bacteriófagos utilizando reator composto por placa de vidro (60 cm x 30 cm, $\alpha = 10^\circ$, $Q = 62 \text{ cm}^3/\text{s}$) sobre a qual foi fixada uma camada de TiO_2 , não detectaram inativação de microrganismos após 6 horas de recirculação, em experimentos realizados também na ausência de luz.

Com relação aos *Clostridium perfringens*, no Experimento 17 a remoção foi de 73,33%, ou seja menos de 1 log, resultado da adsorção sobre a superfície do TiO_2 .

Figura 5.30 - Inativação de coliformes totais nos Experimentos 14, 15 e 17 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.31 - Inativação de *E. coli* nos Experimentos 14, 15 e 17 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.32 - Inativação de colifagos nos Experimentos 14, 15 e 17 em função do tempo de recirculação. Efluente 1. $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

5.7. Inativação de microrganismos indicadores no Efluente 2

Nas Tabelas 5.34 a 5.36 são apresentados os resultados da inativação de microrganismos nos ensaios com o Efluente 2, e nas Figuras 5.33 a 5.42 as curvas de inativação.

Tabela 5.34 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 22^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 19), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 20) e $Q = 30$ L/h (Exp. 21 e Exp. 22) e Efluente 2.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
19	Afl.	$5,3 \times 10^9$	1×10^6	$1,115 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$
	1h	$1,7 \times 10^7$	3×10^4	$3,25 \times 10^3$	NR
	2h	5×10^6	1×10^3	3×10^2	NR
	3h	7×10^3	2×10^2	5×10^1	NR
	Efl. (4h)	2×10^5	2×10^1	1×10^2	$1,1 \times 10^4$
	Redução	4,42 log	4,70 log	2,05 log	1,07 log
20	Afl.	1×10^8	7×10^6	$5,05 \times 10^3$	9×10^4
	1h	1×10^5	3×10^3	$1,8 \times 10^3$	NR
	2h	1×10^3	$1,2 \times 10^1$	1×10^2	NR
	3h	5×10^3	$1,1 \times 10^1$	< 1	NR
	Efl. (4h)	1×10^4	1×10^2	< 1	3×10^4
	Redução	4,00 log	4,84 log	100 %	0,48 log
21	Afl.	1×10^8	3×10^6	$3,65 \times 10^3$	$1,1 \times 10^5$
	1h	2×10^5	$1,2 \times 10^5$	$8,5 \times 10^2$	NR
	2h	1×10^5	2×10^4	5×10^1	NR
	3h	1×10^5	5×10^3	< 1	NR
	Efl. (4h)	1×10^5	4×10^2	< 1	5×10^4
	Redução	3,00 log	3,88 log	100%	0,34 log
22 ⁽¹⁾	Afl.	$1,1 \times 10^9$	4×10^6	5×10^3	7×10^3
	1h	3×10^7	8×10^5	$2,35 \times 10^3$	NR
	2h	1×10^7	1×10^4	$9,5 \times 10^2$	NR
	3h	1×10^6	1×10^5	$6,5 \times 10^2$	NR
	Efl. (4h)	2×10^7	3×10^4	$3,5 \times 10^2$	$2,7 \times 10^3$
	Redução	1,74 log	2,12 log	1,15 log	0,41 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado

(1) Experimento sem TiO_2 .

Figura 5.33 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 19 (20/11/2003). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 15$ L/h.

Figura 5.34 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 20 (10/11/2003). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.35 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 21 (13/10/2003). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

Figura 5.36 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 22 (03/12/2003). Efluente 2 (UV). $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

Tabela 5.35 - Decaimento de microrganismos indicadores nos experimentos realizados com $\alpha = 12^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 23), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 24) e $Q = 30$ L/h (Exp. 25) e Efluente 2.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
23	Afl.	$2,2 \times 10^6$	4×10^5	$3,5 \times 10^3$	3×10^4
	1h	7×10^4	1×10^4	$3,5 \times 10^2$	NR
	2h	5×10^4	5×10^3	1×10^2	NR
	3h	$2,1 \times 10^4$	$1,9 \times 10^3$	5	NR
	Efl. (4h)	2×10^4	1×10^3	5	$2,4 \times 10^4$
	Redução	2,04 log	2,60 log	2,84 log	0,10 log
24	Afl.	1×10^8	$1,7 \times 10^6$	$3,65 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$
	1h	$1,1 \times 10^8$	5×10^5	$5,25 \times 10^3$	NR
	2h	8×10^4	2×10^4	$1,31 \times 10^3$	NR
	3h	1×10^3	1×10^4	$1,25 \times 10^3$	NR
	Efl. (4h)	1×10^4	1×10^3	4×10^2	$1,3 \times 10^4$
	Redução	4,00 log	3,23 log	1,96 log	0,43 log
25	Afl.	$2,2 \times 10^7$	1×10^7	$2,7 \times 10^3$	$3,3 \times 10^4$
	1h	1×10^7	1×10^6	$1,15 \times 10^3$	NR
	2h	1×10^6	2×10^4	6×10^2	NR
	3h	3×10^3	1×10^3	5×10^1	NR
	Efl. (4h)	1×10^4	4×10^2	$1,5 \times 10^1$	$1,7 \times 10^4$
	Redução	3,34 log	4,40 log	2,26 log	0,29 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado.

Figura 5.37 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 23 (13/09/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15$ L/h.

Figura 5.38 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 24 (23/08/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.39 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 25 (16/08/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

Tabela 5.36 - Decaimento de microrganismos indicadores dos experimentos realizados com $\alpha = 2^\circ$, $Q = 15$ L/h (Exp. 26), $Q = 22,5$ L/h (Exp. 27) e $Q = 30$ L/h (Exp. 28) e Efluente 2.

Exp.	Amostra	Coliformes totais (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Colifagos (UFP/100 mL)	<i>Clostridium perfringens</i> (NMP/100 mL)
26	Afl.	1×10^8	3×10^6	$1,25 \times 10^4$	$1,4 \times 10^5$
	1h	1×10^5	1×10^4	8×10^2	NR
	2h	1×10^4	2×10^3	4×10^2	NR
	3h	$6,2 \times 10^2$	1×10^2	$5,5 \times 10^2$	NR
	Efl. (4h)	1×10^4	1×10^1	6×10^2	$2,3 \times 10^4$
	Redução	4,00 log	5,48 log	1,32 log	0,78 log
27	Afl.	1×10^8	1×10^6	$1,15 \times 10^4$	$1,6 \times 10^5$
	1h	$4,3 \times 10^5$	2×10^4	$8,87 \times 10^2$	NR
	2h	3×10^4	1×10^3	$2,51 \times 10^2$	NR
	3h	2×10^3	1×10^2	1×10^2	NR
	Efl. (4h)	2×10^3	1×10^2	$1,5 \times 10^2$	3×10^4
	Redução	4,70 log	4,00 log	1,88 log	0,73 log
28	Afl.	1×10^7	1×10^6	$8,7 \times 10^3$	8×10^3
	1h	1×10^5	3×10^3	5×10^2	NR
	2h	5×10^3	1×10^1	1×10^2	NR
	3h	7×10^2	9×10^1	$1,5 \times 10^2$	NR
	Efl. (4h)	1×10^3	3×10^1	5×10^1	2×10^3
	Redução	4,00 log	4,52 log	2,24 log	0,60 log

Afl.: afluente; Efl.: efluente; NR: não realizado.

Figura 5.40 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 26 (20/09/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 15$ L/h.

Figura 5.41 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 27 (27/09/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Figura 5.42 - Inativação de microrganismos em função do tempo de recirculação durante o Experimento 28 (05/10/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

5.7.1. Coliformes totais e *E. coli*

Nos experimentos com o Efluente 2, a concentração inicial de coliformes totais variou de $2,2 \times 10^6$ a $5,3 \times 10^9$ UFC/100 mL, e a inativação nos ensaios com TiO_2/UV foi de 2,04 log (Exp. 23) a 4,7 log (Exp. 27). A concentração remanescente de coliformes totais foi de 2×10^5 (Exp. 19) a 1×10^3 UFC/100 mL (Exp. 28).

Quanto à *E. coli*, a concentração inicial situou-se entre 4×10^5 e 1×10^7 UFC/100 mL, e a remanescente, após fotocatalise, entre 10 e 1000 UFC/100 mL. Todos os ensaios realizados com o Efluente 2 apresentaram efluente final com concentração de *E. coli* inferior ou igual a 1000 UFC/100 mL, compatível com os padrões da Organização Mundial da Saúde para reúso em agricultura na irrigação irrestrita (WHO, 2000).

A seguir serão apresentados alguns resultados da desinfecção de esgoto secundário pelo processo TiO_2/UV encontrados na literatura. Watts et al. (1995) utilizaram o processo de desinfecção fotocatalítica com esgoto secundário, com concentração inicial de coliformes fecais e coliformes totais de 1×10^6 UFC/100 mL e 5×10^7 UFC/100 mL, respectivamente, e obtiveram redução de duas ordens de grandeza após 150 minutos (2,5 h) de tempo de contato do esgoto com uma suspensão de TiO_2 (250 mg/L), utilizando luz artificial como fonte de radiação. Melián et al. (2000), também utilizaram esgoto secundário e suspensão de TiO_2 (250 mg/L) irradiado (luz artificial). Após 3 horas, os coliformes totais diminuíram de 205.000 UFC/100 mL para 900 UFC/100 mL (2,36 log). Estes resultados foram obtidos com tempos de contato muito maiores que os utilizados neste trabalho.

5.7.2. Colifagos

Os colifagos foram os únicos microrganismos totalmente eliminados pela fotocatalise heterogênea (Exp. 20 e 21) nos ensaios com o Efluente 2.

Apesar das elevadas temperaturas ocorridas nestes dois experimentos (Exp. 20 - 49,5 °C (3h), resultado não apresentado neste trabalho e Exp. 21 - 42 °C (efluente final) (Tabela 5.9)), a completa inativação dos colifagos provavelmente não é atribuída a este fator, visto que no Experimento 19, por exemplo, foi registrada temperatura de 44 °C (3h, resultado não apresentado neste trabalho), mas os colifagos ainda foram detectados no efluente final. O efeito da temperatura na eliminação de microrganismos será discutido mais detalhadamente no item 5.8.

5.7.3. *Clostridium perfringens*

Os ensaios com o Efluente 2 apresentaram baixa redução de *Clostridium perfringens* como já era esperado, com resultados inferiores a 1 log de redução, exceto no Experimento 19 que eliminou 1,07 log deste indicador.

5.7.4. Comparação entre fotocatalise heterogênea e fotólise na desinfecção do Efluente 2

Comparando-se os Experimentos 21 e 22 (Figura 5.43), observa-se que a desinfecção apenas com radiação solar (fotólise), como era esperado, apresentou resultados

bem inferiores ao experimento com fotocatalise, exceto para o indicador *Clostridium perfringens* (Tabela 5.34). A inativação de coliformes totais, *E. coli* e colifagos no Experimento 22 foi de 1,74 log (98,182 %), 2,12 log (99,250 %) e 1,15 log (93,0 %), respectivamente. No Experimento 21 a inativação foi de 3,0 log (99,9 %), 3,88 log (99,987%) e 100 %, respectivamente para coliformes totais, *E. coli* e colifagos.

Com relação às flutuações das concentrações de *E. coli* e coliformes totais no decorrer do Experimento 22, comportamento semelhante foi observado por Rincón e Pulgarín (2004b) em experimentos com o objetivo de inativar *E. coli* por meio de fotólise utilizando luz solar. Os autores atribuem este comportamento aos seguintes fatores: (i) quando algumas espécies de bactérias são sujeitas a estresse prolongado podem entrar num estado de sobrevivência de modo que não são detectadas nos testes de cultura; (ii) possibilidade de reprodução das células remanescentes.

Figura 5.43 - Inativação de coliformes totais, *E. coli* e colifagos nos Experimentos 21 e 22 em função do tempo de recirculação. Efluente 2. $\alpha = 22^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

5.7.5. Influência da alcalinidade na desinfecção do Efluente 2

O pior desempenho do reator na desinfecção do Efluente 2 foi observado no Experimento 23 (Tabela 5.35), em que foram registradas baixas eficiências na inativação de *E. coli* (99,75 %), coliformes totais (99,09 %) e *Clostridium perfringens* (20 %). Este baixo desempenho também ocorreu com relação à degradação de DQO (19 %). Para a faixa de

pH do referido experimento (8,01 a 8,62, Tabela 5.10), é possível que tenha havido influência da alcalinidade afluente, que apresentou um dos maiores valores em relação aos demais experimentos realizados com o Efluente 2 (221 mgCaCO₃/L, Tabela 5.10), só sendo inferior à alcalinidade do Experimento 21 (260 mgCaCO₃/L, Tabela 5.9). Conforme comentado anteriormente, a alcalinidade está associada ao consumo dos radicais •OH, um dos responsáveis pela desinfecção e degradação da matéria orgânica na fotocatalise heterogênea. Estudos realizados por Rincón e Pulgarín (2004a) concluíram que a presença de HCO₃⁻ inibe a inativação de *E. coli* pelo processo TiO₂/UV. Três fatores foram apontados para tal comportamento: (i) geração de cargas negativas na superfície do TiO₂, que se torna menos positiva e diminui a adsorção de bactérias, (ii) pela reação com o radical hidroxila e (iii) pela fotoabsorção, principalmente na faixa de 340 nm a 380 nm, que inibe a penetração de luz.

5.8. Efeito da temperatura na desinfecção dos Efluentes 1 e 2

A máxima temperatura do esgoto registrada nos ensaios com os Efluentes 1 e 2 foi 49,5 °C, verificada após três horas de recirculação no Experimento 20 (resultado não apresentado neste trabalho). Apesar das elevadas temperaturas ocorridas nos ensaios em que o reator foi vedado, a completa inativação dos colifagos em alguns experimentos (8, 11, 14, 15, 20 e 21) não deve ser atribuída a este fator. Segundo Feachem et al. (1983) há uma combinação entre temperatura e tempo de exposição para a eliminação segura dos microrganismos pelo calor, e para temperaturas de 40°C a 50°C, o tempo de exposição deve ser de duas semanas e um dia, respectivamente, para eliminação de enterovírus, reovírus e adenovírus. Portanto, para a faixa de temperatura e o tempo de exposição observados nos experimentos da presente pesquisa, a temperatura não deve ter sido o motivo da eliminação dos colifagos.

Para Vidal et al. (1999), em experimentos de desinfecção fotocatalítica com radiação solar utilizando *E. coli* e *Enterococcus faecalis*, temperaturas até 40°C não tiveram um papel significativo na inativação bacteriana. Entretanto, segundo Rincón e Pulgarín (2003), o aumento de temperatura de 23°C para 45°C contribuiu para aumentar a taxa de inativação de *E. coli*, coliformes fecais e outros coliformes em esgoto sanitário secundário submetido à fotocatalise com TiO₂. McGuigan et al. (1998) afirmam que para a temperatura da água acima de 45°, há um forte efeito sinérgico entre os mecanismos óptico e térmico na

inativação de microrganismos. Wei et al. (1994) observaram este efeito em experimentos de desinfecção fotocatalítica com TiO_2 em que *E. coli* foi o microrganismo alvo. A temperatura da água atingiu valores acima de 40°C e a fonte de radiação foi a luz solar.

Portanto, isoladamente, as elevadas temperaturas verificadas no esgoto durante os ensaios não são suficientes para a inativação de microrganismos, mas geram um efeito combinado com os radicais $\bullet\text{OH}$ que acelera o processo (RICÓN; PULGARIN, 2003).

5.9. Comparação da sensibilidade dos microrganismos à desinfecção pelo processo TiO_2/UV

Dentre os microrganismos indicadores avaliados nesta pesquisa, para os Efluentes 1 e 2, o mais resistente à fotocatalise foi *Clostridium perfringens*, seguido dos coliformes totais, *E. coli* e colifagos. Este resultado está de acordo com dados da literatura que apresentam os vírus como os mais sensíveis à fotocatalise heterogênea com TiO_2 , seguidos de bactérias e bactérias esporuladas. Isto sugere que diferentes microrganismos respondem diferentemente ao processo TiO_2/UV em função de suas diferenças estruturais, particularmente, da complexidade e espessura do envelope celular (HUANG et al., 2000).

5.10. Estudo da cinética de inativação de microrganismos nos Efluentes 1 e 2

O estudo da cinética de desinfecção, com todos os experimentos realizados, demonstrou que a inativação de microrganismos seguiu a Lei de Chick, em alguns casos, conforme apresentado na Tabela 5.37. Apenas são apresentados os resultados com R^2 maior ou igual a 0,9.

Tabela 5.37 - Constantes cinéticas (k) de desinfecção por fotocatalise heterogênea com TiO_2 observadas nos ensaios com os Efluentes 1 e 2.

Experimento	Condições do experimento	Modelo cinético	Microrganismo	k (min^{-1}) base 10	R ²
1	$\alpha = 22^\circ$; Q=15 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Coliformes totais	0,0187	0,9187
4	$\alpha = 22^\circ$; Q=22,5 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	<i>E. coli</i>	0,0124	0,9472
5	$\alpha = 22^\circ$; Q=30 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Colifagos	0,004	0,9408
6	$\alpha = 22^\circ$; Q=30 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Coliformes totais	0,0041	0,9946
8	$\alpha = 12^\circ$; Q=15 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Coliformes totais	0,0205	0,9403
9	$\alpha = 12^\circ$; Q=22,5 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Colifagos	0,0064	0,9557
10	$\alpha = 12^\circ$; Q=30 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	<i>E. coli</i>	0,0112	0,9998
11	$\alpha = 12^\circ$; Q=30 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Coliformes totais Colifagos	0,0194 0,0143	0,9060 0,9672
13	$\alpha = 2^\circ$; Q=22,5 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Coliformes totais <i>E. coli</i>	0,0251 0,0274	0,9013 0,9835
14	$\alpha = 2^\circ$; Q=22,5 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Colifagos	0,0390	1
15	$\alpha = 2^\circ$; Q=22,5 L/h; Efluente 1	Lei de Chick	Coliformes totais <i>E. coli</i> Colifagos	0,0191 0,0258 0,0178	0,9346 0,9522 1
19	$\alpha = 22^\circ$; Q=15 L/h; Efluente 2	Lei de Chick	<i>E. coli</i>	0,0208	0,9695
20	$\alpha = 22^\circ$; Q=22,5 L/h; Efluente 2	Lei de Chick	Colifagos	0,0128	0,9164
21	$\alpha = 22^\circ$; Q=30 L/h; Efluente 2	Lei de Chick	<i>E. coli</i> Colifagos	0,0164 0,0145	0,9708 0,9602
23	$\alpha = 12^\circ$; Q=15 L/h; Efluente 2	Lei de Chick	Colifagos	0,0133	0,9389
24	$\alpha = 12^\circ$; Q=22,5 L/h; Efluente 2	Lei de Chick	<i>E. coli</i>	0,0133	0,9694
25	$\alpha = 12^\circ$; Q=30 L/h; Efluente 2	Lei de Chick	<i>E. coli</i> Colifagos	0,0200 0,0088	0,9686 0,9368
26	$\alpha = 2^\circ$; Q=15 L/h; Efluente 2	Lei de Chick	<i>E. coli</i>	0,0245	0,9295

Embora nesta pesquisa as condições experimentais e linhagens de microrganismos tenham sido diferentes dos trabalhos pesquisados na literatura, alguns resultados das constantes cinéticas de 1ª ordem serão confrontados.

Nos Experimentos 19, 21 e 25 as constantes cinéticas de inativação de *E. coli* foram próximas às obtidas por Watts et al. (1995) ($k = 0,016 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,92$) e Bekbölet (1997)

($k = 0,0178 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,936$) na desinfecção por fotocatalise de coliformes fecais e *E. coli*, respectivamente, para as condições apresentadas na Tabela 3.3 (Capítulo 3).

Os valores das constantes cinéticas de inativação de *E. coli* nos Experimentos 4 e 24 foram compatíveis com aquele encontrado por Belháčová et al. (1999) ($0,0138 \text{ min}^{-1}$) ao investigarem o decaimento de uma cultura pura de *E. coli* com fotorreator composto por placa de vidro com filme de TiO_2 , iluminado com luz artificial.

Quanto aos Experimentos 16 e 22 em que a fotólise foi utilizada como método de desinfecção, não houve ajuste dos dados com o modelo cinético de Chick, e por isso não serão apresentadas as constantes cinéticas de decaimento dos microrganismos, exceto para colifagos no Experimento 22 cujo valor foi $k = 0,005 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9789$).

5.11. Estudo da radiação solar aplicada à fotocatalise heterogênea nos Efluentes 1 e 2

Os dados de radiação solar global coletados durante os experimentos estão apresentados nas Tabelas A.1 a A.10, em anexo. Ressalta-se, porém, que nem todos os ensaios foram monitorados quanto à radiação solar em virtude da falta de equipamento para tal finalidade no início da pesquisa. Também são apresentados dados sobre a energia radiante disponível e a efetivamente utilizada no processo fotocatalítico, considerando o tempo de recirculação e de irradiação, respectivamente.

O tempo de exposição do esgoto ao processo fotocatalítico após as 4 horas de experimento, ou tempo de irradiação ($t_{\text{irradiação}}$), foi estimado por meio das Equações 4.2, 4.3 e 4.4 (NOGUEIRA; JARDIM, 1996), conforme indicado na Tabela 4.5 (Capítulo 4).

Nas Figuras A.1 a A.40, em anexo, são apresentadas as variações da radiação solar ao longo do tempo de recirculação e do tempo de irradiação, energia radiante efetivamente utilizada na fotocatalise heterogênea, assim como o decaimento de microrganismos em função da energia acumulada no decorrer dos ensaios.

Na Tabela 5.38 pode-se observar a compilação dos dados relativos à radiação solar, desinfecção e degradação de matéria orgânica nos experimentos em que a radiação solar foi mensurada.

De acordo com os dados obtidos, para os dois efluentes estudados, dependendo das condições operacionais e da intensidade de radiação solar a energia radiante efetivamente utilizada nos ensaios com fotocatalise heterogênea variou de $10,45 \text{ kW.h/m}^3$

(Exp. 23) a 72,30 kW.h/m³ (Exp. 28). A energia radiante acumulada no final dos experimentos variou de 75,238 kJ (Exp. 23) a 520,591 kJ (Exp. 28).

O Experimento 23, com menor quantidade de energia utilizada e acumulada foi o que apresentou a menor taxa de inativação de microrganismos (exceto para colifagos) e degradação de matéria orgânica. Além dos fatores já mencionados anteriormente, o curto tempo de exposição ao processo fotocatalítico (apenas 3,48 minutos) e a energia acumulada (75,238 kJ) não foram suficientes para uma inativação segura dos microrganismos. Neste experimento a população remanescente de coliformes totais, *E. coli* e *Clostridium perfringens* foi de 2×10^4 UFC/100 mL, 1×10^3 UFC/100 mL e $2,4 \times 10^4$ NMP/100 mL, respectivamente.

Por outro lado, o Experimento 28 com maior tempo de irradiação (20,028 minutos) e a maior energia acumulada (520,591 kJ) não foi o que apresentou melhor rendimento do reator.

Conforme comentado anteriormente, para as mesmas condições operacionais o Experimento 14 apresentou melhor resultado na degradação de matéria orgânica e uma ligeira vantagem em relação à desinfecção, comparado ao Experimento 15. Embora no Experimento 14 a intensidade média de radiação solar ($686,59 \pm 269,96$ W/m²) tenha sido inferior à do Experimento 15 ($937,08 \pm 94,76$ W/m²), e conseqüentemente a energia utilizada e acumulada ao longo do tempo, o melhor resultado tanto na desinfecção quanto na oxidação de matéria orgânica (DQO) pode ser atribuído aos fatores já mencionados como baixa concentração de sólidos e de matéria orgânica, e baixa turbidez. Além disso, Rincón e Pulgarin (2003), investigando o efeito da intensidade de radiação no processo de desinfecção fotocatalítica, demonstraram que não há uma correlação linear entre a intensidade de luz e a morte de bactérias pelo fato de que a geração excessiva de radical •OH em elevadas intensidades luminosas leva a sua auto recombinação causando uma diminuição no ataque ao organismo alvo. Segundo os autores, isto é válido não só para a desinfecção, mas para a degradação de matéria orgânica. Em outro trabalho Rincón e Pulgarín (2004b) reforçam a afirmativa de que a aplicação de elevado fluxo fotônico gera elevada concentração de elétrons e lacunas no semicondutor e isto resulta em elevada taxa de recombinação.

Tabela 5.38 - Resultados dos experimentos com relação à radiação solar, energia radiante, inativação de microrganismos e redução de DQO e COT.

Exp.	Efl.	Q α δ	Tempo total de irradiação (min)	Radiação solar média (W/m²)	Energia utilizada (kW.h/m³)	Energia acumulada após 4 horas (kJ)	Inativação de microrganismos				Redução	
							C. totais	<i>E. coli</i>	Colifagos	<i>C. perfringens</i>	DQO	COT
8	Efluente 1	15 L/h 12° 60 μm	3,48	958,69 ± 98,62	13,36	96,184	4,30 log	5,00 log	100 %	1,84 log	60 %	68 %
11		30 L/h 12° 92 μm	5,292	813,64 ± 73,76	17,26	124,266	4,20 log	5,30 log	100 %	0,16 log	36 %	33 %
14		22,5 L/h 2° 306 μm	17,604	686,59 ± 269,96	48,58	349,804	5,03 log	100%	100 %	0,44 log	67 %	51 %
15		22,5 L/h 2° 306 μm	17,604	937,08 ± 94,76	66,13	476,121	4,00 log	5,74 log	100 %	1,63 log	50 %	60 %
23	Efluente 2	15 L/h 12° 60 μm	3,48	750,88 ± 113,48	10,45	75,238	2,04 log	2,60 log	2,84 log	0,10 log	18 %	43 %
24		22,5 L/h 12° 77 μm	4,416	708,03 ± 102,31	12,59	90,675	4,00 log	3,23 log	1,96 log	0,43 log	29 %	29 %
25		30 L/h 12° 92 μm	5,292	761,45 ± 78,73	16,15	116,308	3,34 log	4,40 log	2,26 log	0,29 log	47 %	40 %

Tabela 5.38 - Resultados dos experimentos com relação à radiação solar, energia radiante, inativação de microrganismos e redução de DQO e COT.

Exp.	Efl.	Q α δ	Tempo total de irradiação (min)	Radiação solar média (W/m ²)	Energia utilizada (kW.h/m ³)	Energia acumulada após 4 horas (kJ)	Inativação de microrganismos				Redução	
							C. totais	<i>E. coli</i>	Colifagos	<i>C. perfringens</i>	DQO	COT
26	Efluente 2	15 L/h 2° 240 μ m	13,80	838,23 $\pm$ 69,31	46,37	333,874	4,00 log	5,48 log	1,32 log	0,78 log	31 %	48 %
27		22,5 L/h 2° 306 μ m	17,604	773,26 $\pm$ 126,71	54,81	394,658	4,70 log	4,00 log	1,88 log	0,73 log	33 %	67 %
28		30 L/h 2° 348 μ m	20,028	897,88 $\pm$ 86,62	72,30	520,591	4,00 log	4,52 log	2,24 log	0,60 log	38 %	60 %

Para efeito de comparação, na Tabela 5.39 estão alguns resultados de inativação de microrganismos que utilizam radiação UV ou TiO₂/UV.

Tabela 5.39 – Comparação dos resultados de desinfecção com radiação UV e TiO₂/UV.

Método de desinfecção	Condições experimentais	Tempo de exposição	Energia ou dose	Eficiência	Referência
UV	Água inoculada com <i>E. coli</i> (DH5 α); luz artificial (870 W/m ² em comprimentos de onda simulando a luz solar)	2,5 horas	725 J	5,4 log (N ₀ =3x10 ⁵ células/mL)	Lonnen et al. (2005)
TiO ₂ /UV	Água inoculada com <i>E. coli</i> (DH5 α); TiO ₂ fixo; luz artificial (870 W/m ² em comprimentos de onda simulando a luz solar)	1,5 hora	430 J	5,4 log (N ₀ =3x10 ⁵ células/mL)	Lonnen et al. (2005)
TiO ₂ /UV	Água de lago natural inoculada com <i>E. coli</i> K12 (ATCC23716); Reator CPC; α =46°; TiO ₂ em suspensão (20 mg/L); luz solar	2,5 horas	12,5 kJ/L	100% N ₀ =10 ³ UFC/mL N < 1 UFC/mL	Rincón e Pulgarin (2004b)

CPC: Compound Parabolic Collector

N₀: concentração inicial de microrganismos

N: concentração final

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.39, na pesquisa de Lonnen et al. (2005) para a inativação de 5,4 log de *E. coli* pelo processo TiO₂/UV foram necessários 430 J de energia e 1,5 hora de exposição. Comparando com os Experimentos 11 (N₀ = 2x10⁶ UFC/100mL) e 26 (N₀ = 3x10⁶ UFC/100 mL) com inativação de 5,3 log e 5,48 log, utilizou-se 124,266 kJ e 333,874 kJ de energia, respectivamente. Apesar dos elevados valores de energia efetivamente utilizada nestes dois experimentos deve-se considerar que se trata de energia calculada com base na radiação solar global, e que apenas uma pequena parcela, em torno de 3%, é aproveitada para a fotocatalise com TiO₂. Já os tempos de exposição nos Experimentos 11 e 26 de 5,292 e 13,80 minutos, respectivamente, foram muito inferiores ao tempo de exposição de 1,5 hora utilizado por Lonnen et al. (2005) para inativação semelhante (em torno de 5,4 log) de *E. coli*.

Com relação ao resultado obtido por Rincón e Pulgarin (2004b) (Tabela 5.39) pode ser comparado com o Experimento 14 (N₀ = 8x10⁴ UFC/100 mL). Neste ensaio a energia

efetivamente utilizada foi de 48,58 kW.h/m³ ou 175 kJ/L para inativação de 100 % de *E. coli* com tempo de contato de 17,604 minutos. Apesar da energia ser elevada em relação à utilizada por Rincón e Pulgarin (2004b), o tempo de contato (17,604 minutos) foi cerca de 8,5 vezes menor.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que:

- A fotocatalise heterogênea foi mais eficiente como método de desinfecção quando comparada à fotólise.
- A fotocatalise heterogênea com TiO_2 e aproveitamento da radiação solar mostrou ser uma alternativa promissora no tratamento de esgoto sanitário secundário, principalmente como método de desinfecção. Em 73% dos ensaios realizados com o processo fotocatalítico, o efluente final atendeu aos padrões para reúso de efluentes em irrigação irrestrita da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000), com relação ao indicador *E. coli*.
- *Clostridium perfringens* foi o microrganismo indicador mais resistente à desinfecção fotocatalítica, para os dois efluentes testados, com inativação de 0 a 99,167%. A concentração remanescente de *Clostridium perfringens* foi da ordem de 10^3 a 10^4 NMP/100 mL para os dois efluentes estudados.
- Os microrganismos indicadores estudados apresentaram a seguinte ordem de resistência à fotocatalise heterogênea: *Clostridium perfringens* > coliformes totais > *E. coli* > colifagos. Este resultado está de acordo com dados apresentados na literatura, e é resultado das diferenças estruturais dos microrganismos, particularmente ao que se refere à complexidade e espessura do envelope celular.
- Alguns dados de inativação de microrganismos se ajustaram ao modelo cinético de 1ª ordem, conhecido como Lei de Chick. Nestes casos as constantes cinéticas foram bastante variáveis e oscilaram entre 0,0041 a 0,0251 min^{-1} para coliformes totais, 0,0112 a 0,0274 min^{-1} para *E. coli* e 0,004 a 0,0390 min^{-1} para colifagos.

- Para as condições dos ensaios realizados, a concentração inicial de *E. coli* teve maior influência na inativação por fotocatalise heterogênea que a intensidade de radiação solar.
- Foi constatado o efeito isolado de adsorção de matéria orgânica do esgoto pelo catalisador TiO_2 , inclusive de microrganismos.
- Em geral, para o Efluente 1, as condições operacionais que levaram aos melhores resultados na inativação de coliformes totais e *E. coli* foram as seguintes: ângulo de inclinação da placa em relação à horizontal igual a 2° e vazão de 22,5 L/h.
- Para o Efluente 2, as condições operacionais que resultaram em maior eficiência de degradação de COT foram: ângulo igual a 2° e vazão de 22,5 a 30 L/h. Para inativação de coliformes totais e *E. coli*, as condições operacionais mais adequadas foram: ângulo de 2° e vazão de 15 a 22,5 L/h. A combinação dessas variáveis operacionais irá determinar o tempo de exposição do esgoto ao processo fotocatalítico e a espessura da lâmina d'água sobre o reator.
- Dentre as variáveis de estudo a vazão interferiu menos na degradação de COT do Efluente 2 que o ângulo de inclinação da placa.
- Além das variáveis operacionais, as características físico-químicas do esgoto afluente terão influência no resultado final da fotocatalise heterogênea, como alcalinidade, sólidos suspensos totais, turbidez e concentração inicial de matéria orgânica. Isto é válido tanto na oxidação da matéria orgânica quanto na desinfecção.
- Nos experimentos de oxidação de DQO pelo processo TiO_2/UV com o Efluente 2 a alcalinidade influenciou no rendimento do reator já que a presença de carbono inorgânico na solução consome os radicais $\bullet\text{OH}$ responsáveis pela oxidação fotocatalítica.

- Os dados de absorvância a 386 nm mostram que os efluentes estudados (esgoto sanitário secundário) não absorvem fortemente a luz neste comprimento de onda, o que é interessante para possibilitar a passagem de luz pela lâmina d'água e atingir a superfície impregnada de TiO_2 .
- Para os reatores em que o catalisador será fixo sobre uma superfície plana e exposta à radiação solar, ficou evidente a necessidade de vedar o sistema para evitar a evaporação excessiva da água.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Considerando que a fotocatalise heterogênea com TiO_2 não possui efeito residual, recomenda-se realizar estudos para avaliar o recrescimento de microrganismos para obter as condições para uma desinfecção segura.
- Utilizar outras cepas de *E. coli* hospedeira dos fagos, para avaliar a resistência de outros enterovírus ao processo fotocatalítico.
- Estudar a resposta de protozoários (giárdia, entamoeba, etc) à desinfecção por fotocatalise heterogênea com TiO_2 e comparar com a de *Clostridium perfringens*.
- Estudar qual as condições mais favoráveis para inativação segura de *Clostridium perfringens* já que este indicador de protozoários foi pouco sensível às condições operacionais adotadas nesta pesquisa.
- Estudar, isoladamente, a influência dos seguintes fatores que interferem na fotocatalise heterogênea: intensidade de radiação, alcalinidade, turbidez, concentração inicial de matéria orgânica e concentração inicial de microrganismos.
- Relacionar as constantes cinéticas de inativação de microrganismos com a energia recebida.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. (2002). Advanced oxidation of reactive dye bath effluent: comparison of O_3 , H_2O_2 /UV-C and TiO_2 /UV-A processes. *Water Research*, v.36, n.5, p.1143-54. Mar.

ALEXIADIS, A.; BALDI, G.; MAZZARINO, I. (2001). Modelling of a photocatalytic reactor with fixed bed supported catalyst. *Catalysis Today*, v.66, p.467-74.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, v.58, n.2-3, p.199-230. May.

ALPERT, D. J.; SPRUNG, J. L.; PACHECO, J. E.; PRAIRIE, M. R.; REILLY, H. E.; MILNE, T. A.; NIMLOS, M. R. (1991). Sandia National Laboratories' work in solar detoxification of hazardous wastes. *Solar Energy Materials*, v.24, p.594-607.

ANHEDEN, M.; GOSVAMI, D. Y.; SVEDBERG, G. (1996). Photocatalytic treatment of wastewater from 5-Fluorouracil manufacturing. *Journal of Solar Energy Engineering*, v.118, n.1, p.2-8, Feb.

APHA, AWWA, WPCF. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 20th edition. Washington.

ARAÑA, J.; MELIÁN, J. A. H.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; DÍAZ, O. G.; VIERA, A.; PEÑA, J. P.; SOSA, P. M. M.; JIMÉNEZ, V. E. (2002). TiO_2 -photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated Wastewater. *Catalysis Today*, v.76, n.2-4, p.279-89. Nov.

BAHNEMANN, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, v.77, p.445-59.

BEKBÖLET, M. (1997). Photocatalytic bactericidal activity of TiO_2 in aqueous suspensions of *E. coli*. *Water Science and Technology*, v. 35. n. 11-12, p. 95-100.

BEKBÖLET, M.; ARAZ, C. V. (1996). Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, v.32, n.5, p.959-65. March

BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHGREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. (1996). Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO_2 -photocatalyst. *Solar Energy*, v.56, n.5, p.455-69.

- BELHÁČOVÁ, L.; KRÝSA, J.; GERYK, J.; JIRKOVSKÝ, J. (1999). Inactivation of microorganisms in a flow-through photoreactor with an immobilized TiO_2 layer. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.74, p.149-54.
- BLACK, J. G. (2002). *Microbiologia: Fundamentos e Perspectivas*. 4ª edição. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan.
- BOLDUC, L.; ANDERSON, W. A. (1997). Enhancement of the biodegradability of model wastewater containing recalcitrant or inhibitory chemical compounds by photocatalytic pre-oxidation. *Biodegradation*, v.8, p.237-49.
- CANDAL, R. J.; BILMES, S. A.; BLESA, M. A. (2001). Semicondutores con actividad fotocatalítica. . In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Ed. Miguel A. Blesa. Red CYTED VIII-G. Cap.4, p. 79-101.
- CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; CÓLON, G.; GELOVER, S.; SANTOS, E. V.; GONZÁLEZ, A. J.; BLESA, M. A. (2001). Materiales para fotocátalisis y electrofotocatálisis. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Ed. Miguel A. Blesa. Red CYTED VIII-G. Cap.7, p. 143-63.
- CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT). Plataforma Solar de Almería (PSA). Disponível em <<http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs>>. Acesso em 24 abr.2005.
- CHANG, H. T.; WU, N-M.; ZHU, F. (2000). A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO_2 catalyst. *Water Research*, v.34, n.2, p.407-16. Feb.
- CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. (1999a). Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in presence of native TiO_2 and metallized TiO_2 suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms. *Water Research*, v.33, n.3, p.669-76.
- CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. (1999b). Knetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. *Water Research*, v.33, n.5, p.1173-80.
- CHEN, H. Y.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. (1997). Inhibition of adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in aqueous suspension of TiO_2 by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.108, p.37-44.
- CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J. (2004). Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO_2 photocatalytic disinfection. *Water Research*, v.38, p.1069-77.
- CHOI, Y-S; KIM, B-W. (2000). Photocatalytic disinfection of *E. coli* in a UV/ TiO_2 -immobilised optical-fiber reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v75, n.12, p.1145-50. Dec.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1990). Determinação de colifagos em amostras de água. Método de ensaio L5/225. São Paulo: CETESB, 1990. 24p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1993). *Clostridium perfringens*: determinação em amostras de água pela técnica dos tubos múltiplos. Método de ensaio L5/213. São Paulo: CETESB, julho, 1993. 27p.

CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. (2004). Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* *Química Nova*, v.27, n.5, p.689-94.

DANIEL, L. A. (coordenador) (2001). *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Rio de Janeiro: RiMa, ABES.

DEGUSSA. (2003). Titanium Dioxide P25 as Photocatalyst. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 2., 2003, Campinas. CD-ROM.

DILLERT, R.; SIEMON, U.; BAHNEMANN, D. (1998). Photocatalytic Disinfection of Municipal Wastewater. *Chemical Engineering and Technology*, v.21, p.356-58. Apr.

DOMÈNECH, X. (1993). Photocatalysis for aqueous phase decontamination: Is TiO₂ the better choice? In: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Trace Metals in the Environment 3, p. 337-51. Editors: D. F. Ollis and H. Al-Ekabi. Elsevier Science Publishers B. V.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 1, p.2-26.

DONAIRE, P. P. R. (2001). *Desinfecção de águas utilizando Radiação Ultravioleta e Fotocatálise Heterogénea*. 130p. Dissertação – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

DUFFY, E.F.; AL TOUATI, F.; KEHOE, S.C.; McLOUGHLIN, O.A; GILL, L.W.; GERNJAK, W.; OLLER, I.; MALDONADO, M.I.; MALATO, S.; CASSIDY, J.; REED, R.H.; McGUIGAN, K.G. (2004). A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries, *Solar Energy*, v.77, p.649-55.

DUNLOP, P.S.M.; BYRNE, J.A.; MANGA, N.; EGGINS, B.R. (2002). The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 148, p.355-63.

FEACHEM, R. G.; BRADLEY, D. J.; GARELICK, H.; MARA, D. D. (1983). *Sanitation and Disease: Health Aspects of Excreta and Wastewater Management*. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: Jonh Wiley & Sons.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v.93, p.341-57.

FREUDENHAMMER, H.; BAHNEMANN, D.; BOUSSELMI, L.; GEISSEN, S. U.; GHRABI, A.; SALEH, F.; SI-SALAH, A.; SIMEÓN, U.; VOGELPOHL, A. (1997). Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p.149-56.

- FUNKEN, K.-H.; SATTLER, C.; MILOW, B.; OLIVEIRA, L.; BLANCO, J.; FERNÁNDEZ, P.; MALATO, S.; BRUNOTTE, M.; DISCHINGER, N.; TRATZKY, S.; MUSCI, M.; OLIVEIRA, J. C. (2001) A comparison of prototype compound parabolic collector-reactors (CPC) on the road to SOLADETOX technology. *Water Science and Technology*, v.44, n.5, p.271-8.
- GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. (2000). Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.130, p.35-47.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. (2001a). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa.. Cap. 3, p.51-76.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; PERAL, J.; SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I. (2001b). Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 11, p.243-66.
- GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; MARCO, P. (1997). Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater. *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p.207-13.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v.8, n.3-4, p.501-51, Mar.
- GOSLICH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. (1997). Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p.137-48.
- GOSWAMI, D. Y.; VIJAYARAGHAVAN, S.; LU, S.; TAMM, G. (2004). New and emerging developments in solar energy. *Solar Energy*, v.76, p.33-43.
- GUIMARÃES, J. R.; BARRETO, A. S. (2003). Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.20, n.4, p.403-11.
- HAGER, S.; BAUER, R. (1999). Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide. *Chemosphere*, v.38, n.7, p.1549-59.
- HERRMANN, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, n.1, p.115-29.
- HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HELSLER, G. (1994). New reactor design photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. *Environmental Science and Technology*, v.28, n.4, p.670-74, Apr.
- HORIE, Y.; DAVID, D. A.; TAYA, M.; TONE, S. (1996). Effects of light intensity and titanium dioxide concentration on photocatalytic sterilization rates of microbial cells. American Chemical Society. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.35, n.11, p.3920-6.

- HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.-M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.31, n.2, p.145-57. May.
- HUANG, Z.; MANESS, P.-C.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; SMOLINSKI, S. L. S.; JACOBY, W. A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.130, n.2-3, p.163-70. Jan.
- HUANG, N.; XIAO, Z.; HUANG, D.; YUAN, C. (1998). Photochemical disinfection of *Escherichia coli* with TiO₂ colloid solution and a self-assembled TiO₂ thin film. *Supramolecular Science*, v.5, n.5-6, p.559-64. Oct.-Dec
- IBÁÑEZ, J. A.; LITTER, M. I.; PIZARRO, R. A. (2003). Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae*: Comparative study with other Gram (-) bacteria. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.157, p.81-5.
- ILISZ, I.; LÁSZLÓ, Z.; DOMBI, A. (1999). Investigation of photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. I: Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics. *Applied Catalysis A: General*, v. 118, p.25-33.
- IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E. W.; CLARK, R. M. (1993). Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, v.59, n.5, p.1668-70, May.
- JARDIM, W. F.; MORAES, S. G.; TAKIYAMA, M. M. K. (1997). Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates. *Water Research*, v.31, n.7, p.1728-32.
- KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FERREIRA, M. G. A. B.; GRASSI, M. T. (2003). Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. *Química Nova*, v.26, n.1, p.133-5.
- KU, Y.; JUNG, I.-L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, v.35, n.1, p.135-42. Jan.
- KÜHN, K. P.; CHABERNY, I. F.; MASSHOLDER, K.; STICHLER, M.; BENZ, V. W.; SONNTAG, H.-G.; ERDINGER, L. (2003) Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere*, v.53, p.71-77.
- LEE, S.; NISHIDA, K.; OTAKI, M.; OHGAKI, S. (1997). Photocatalytic inactivation of phage Q β by immobilized titanium dioxide mediated photocatalyst. *Water Science and Technology*, v.35, n.11-12, p.101-6.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, v.93, n.2, p.671-98.
- LI, X. Z.; ZHANG, M.; CHUA, H. (1996). Disinfection of municipal wastewater by sensitized photooxidation. *Water Science and Technology*, v.33, n.3, p.111-18.

LI, X. Z.; ZHAO, Y. G. (1997). On-site treatment of dyeing wastewater by a biophotoreactor system. *Water Science and Technology*, v.36, n.2-3, p.165-72.

LITTER, M. I. (2003). El proyecto OEA: tecnologías económicas para la desinfección y descontaminación de aguas en zonas rurales de América Latina. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 2, 2003, Campinas. *Resumos...* p.43-6.

LONNEN, J.; KILVINGTON, S.; KEHOE, S.C.; AL-TOUATI, F.; K.G.McGUIGAN. (2005). Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Research*, v.39, p.877-83.

LUIZ, A. M. *Como Aproveitar a Energia Solar*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1985. 191p.

MALATO RODRÍGUEZ, S.; RICHTER, C.; GÁLVEZ, J. B.; VINCENT, M. (1996). Photocatalytic degradation of residual waters. *Solar Energy*, v.56, n.5, p.401-10.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; BRAUN, B.; MALDONADO M. I. (1998). Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.17, n. 4, p.347-56. Aug.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.37, n.1, p. 1-15.

MARCH, M.; MARTIN, A.; SALTIEL, C.; (1995). Performance modeling of nonconcentrating solar detoxification systems. *Solar Energy*, v.54, n.3, p.143-51.

MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; NAKAMURA, N.; KOMINE, T. (1988). Continuous sterilization system that uses photosemiconductor powders. *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, p.1330-33. Jun.

MATTHEWS, R. W. (1986). Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Research*, v.20, n.5, p.569-78.

McGUIGAN, K.G.; JOYCE, T.M.; CONROY, R.M.; GILLESPIE, J.B.; ALMORE-MEEGAN, M. (1998). Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process *Journal of Applied Microbiology*, v.84, p.1138-48.

McLOUGHLIN, O.A; IBÁÑEZ, P.F.; GERNJAK, W.; RODRÍGUEZ, S.M.; GILL, L.W. (2004). Photocatalytic disinfection of water using low cost compound parabolic collectors. *Solar Energy*, v.77, p.625-33.

MELIÁN, J. A. H.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; SUÁREZ, A. V.; RENDÓN, E. T., CAMPO, C. V.; ARANA, J.; PEÑA, J. P. (2000). The photocatalytic disinfection of urban waste waters. *Chemosphere*, v.41, p.323-27.

- MENDONÇA, N. M.; SIMAN, R. R.; NICIURA, C. L.; CAMPOS, J. R. (2005). Behaviour of a full scale expanded bed reactor with overlaid anaerobic and aerobic zones for domestic wastewater treatment. In: LATIN AMERICAN WORKSHOP AND SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION (IWA), VIII, 2005, Punta del Este. *Anais eletrônicos...*
- MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. (1993). Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, p. 417-25.
- MILLS, A.; HUNTE, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.108, n.1, p.1-35. Jul.
- MUKHERJEE, P. S.; RAY, A. K. (1999). Major Challenges in the Desing of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. Research News. *Chemical Engineering and Technology*, v.22, n.3, p.253-60.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. (1996). *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 2ª edição. Editora da UNICAMP, 299p.
- NOGUEIRA, R. F. P. (1995). *Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar*. 87p. Tese - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. (1997). Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Environmental Impact, Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v.49, n.1-2, p.14-24. Jan/Apr.
- NOGUEIRA, R.; GUIMARÃES, J. R. (1998). Processos Oxidativos Avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.3, n.3 (jul/set) e n.4 (out/dez), p.97-100.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. (1996). TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Solar Energy*, v.56, n.5, p.471-77.
- OLLIS, D. F. (2000). Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. Académie de Sciences. Paris, Série IIc, *Chimie/Chemistry* 3, p.405-11.
- OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, v.25, n.9, p.1522-29.
- PARENT, Y; BLAKE, D.; MAGRINI-BAIR, K.; LYONS, C.; TURCHI, C.; WATT, A.; WOLFRUM, E.; PRAIRIE, M. (1996). Solar photocatalytic processes for the purification of water: state of development and barriers to commercialization. *Solar Energy*, v.56, n.5, p.429-37.
- PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. (2001). O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Química Nova*, v.24, n.3, p.390-8.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v.48, p.1047-60.

POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. (1999). Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water detoxification processes. *Catalysis Today*, v.54, n.1, p.143-57.

PRAIRIE, M. R.; EVANS, L. R.; STANG, B. M.; MARTINEZ, S. L. (1993). An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, v.27, n.9, p.1776-82. Sep.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. (1983). Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, v.82, p.404-17.

RAO, K. V. S.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. (2004). Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, n.4, p.239-49, Jun.

RICHARDSON, S. D.; THRUSTON JR., A. D.; COLLETTE, T. W.; PATTERSON, K. S.; LYKINS, B. W. JR.; IRELAND, J. C. (1996). Identification of TiO₂/UV Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environmental Science and Technology*, v.30, n.11, p.3327-34. Nov.

RINCÓN, A. G.; PULGARÍN, C. (2003). Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.44, n.3, p.263-84, Aug.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. (2004a). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.51, p.283-302.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. (2004b). Field solar *E. Coli* inactivation in the absence and presence of TiO₂: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection? *Solar Energy*, v. 77, p.635-38.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. (2004c). Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bactericidal consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.49, n.2, p.99-112. 10 May.

RODRIGUES, C. P.; ZIOLLI, R. L.; GUIMARÃES, J. R.; FIGUEIREDO, R. F. (2000). Descontaminação bacteriológica de água de abastecimento por meio de fotocatalise heterogênea utilizando luz solar. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, Porto Alegre, RS, II-006, p. 1-8.

SALIH, F. M. (2002). Enhancement of solar inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Journal of Applied Microbiology*, v.92, n.5, p.920-6.

SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I.; PERAL, J.; LITTER, M. (2001). Purificación de gases por fotocatalisis heterogênea. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea*. Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap.2. p.27-50.

SELLI, E.; BAGLIO, D.; MONTANARELLA, L.; BIDOGLIO, G. (1999). Role of humic acids in the TiO_2 -photocatalyzed degradation of tetrachloroethene in water. *Water Research*, v.33, n.8, p.1827-36.

SEVEN, O.; DINDAR, B.; AYDEMIR, S.; METIN, D.; OZINEL, M.A; ICLI, S. (2004). Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO_2 , ZnO and Sahara desert dust. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.165, p.103-7.

SHEPHARD, G.; STOCKENSTRÖM, S.; VILLIERS, D.; ENGELBRECHT, W. J.; WESSELS, G. F. S. (2002). Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. *Water Research*, v.36, n.1, p. 140-46. Jan.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. (1993). Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental Research*, v.65, n.5, p.665-73. Jul./Aug.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. (2004). *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos*. Caderno Temático v. 3. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Ago. 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em 06 jun. 2005.

TOPALOV, A.; MOLNÁR-GÁBOR, D.; CSANÁDI, J. (1999). Photocatalytic oxidation of the fungicide Metalaxyl dissolved in water over TiO_2 . *Water Research*, v.33, n.6, p.1371-76.

TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A.; HONDA, K. (2000). Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochimica Acta*, v.45, p.2363-76.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999). *Alternative Disinfectants and Oxidants*. Guidance Manual. 815-R-99-014. Apr.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2002). Federal Register: Proposed Rules, v.67, n.45, p.1057-58. Mar. Disponível em: <<http://www.epa.gov/0gwdw000/standard/ucmr/aliomonas030702.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2003.

VIDAL, A.; DÍAZ, A. I.; EL HRAIKI, A.; ROMERO, M.; MUGURUZA, I.; SENHAJI, F.; GONZÁLEZ, J. (1999). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. *Catalysis Today*, v.54, n.2-3, p. 283-90. Dec.

VINCZE, L.; KEMP, T. J. (1995). Light flux and light flux density dependence of the photomineralization rate of 2,4-dichlorophenol and chloroacetic acid in the presence of TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.87, p.257-60.

WANG, K-H.; HSIEH, Y-H.; CHOU, M-Y; CHANG, C-Y. (1999). Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.21, n.1, p.1-8. May.

- WATTS, R. J.; KONG, S.; ORR, M. P.; MILLER, G. C.; HENRY, B. E. (1995). Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. *Water Research*, v.29, n.1, p.95-100, Jan.
- WEI, C.; LIN, W-Y.; ZAINAL, Z.; WILLIAMS, N. E.; ZHU, K.; KRUZIC, A. P. (1994). Bactericidal Activity of TiO₂ Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar-Assisted Water Disinfection System. *Environmental Science and Technology*, v.28, n.5, p.934-8.
- WEICHGREBE, D.; VOGELPOHL, A.; BOCKELMANN, D.; BAHNEMANN, D. (1993). Treatment of Landfill Leachates by Photocatalytic Oxidation using TiO₂: A Comparison with Alternative Photochemical Technologies. In: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air: Trace Metals in the Environment 3*, p. 579-84. Editors: D. F. Ollis and H. Al-Ekabi. Elsevier Science Publishers B. V.
- WENHUA, L.; HONG, L.; SAO'AN, C; JIANQING, Z.; CHUNAN, C. (2000). Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.131, p.125-32.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (2000). Guidelines for the microbiological quality of treated wastewater used in agriculture: recommendations for revising WHO guidelines. *Bulletin of the World Health Organization*, v.78, n.9, p. 1104-16.
- XI, W.; GEISSEN, S-U. (2001) Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Water Research*, v.35, n.5., p.1256-62. Apr.
- ZHANG, Z.; ANDERSON, W. A.; MOO-YOUNG, M. (2003). Modeling of corrugated plate photocatalytic reactors and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, v.58, p.911-14.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. (1998). Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-25.

ANEXO – Tabelas e gráficos relativos à radiação solar

Tabela A.1 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 8 (14/12/2004).

Hora:min (*)	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (s)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
10:30	0	0	808	-	-	-
10:35	5	4,35	822	4075	3545,25	1701,72
10:40	10	8,7	836	4145	3606,15	1730,952
10:45	15	13,05	849	4212,5	3664,875	1759,14
10:50	20	17,4	862	4277,5	3721,425	1786,284
10:55	25	21,75	873	4337,5	3773,625	1811,34
11:00	30	26,1	884	4392,5	3821,475	1834,308
11:05	35	30,45	893	4442,5	3864,975	1855,188
11:10	40	34,8	906	4497,5	3912,825	1878,156
11:15	45	39,15	914	4550	3958,5	1900,08
11:20	50	43,5	920	4585	3988,95	1914,696
11:25	55	47,85	928	4620	4019,4	1929,312
11:30	60	52,2	939	4667,5	4060,725	1949,148
11:35	65	56,55	946	4712,5	4099,875	1967,94
11:40	70	60,9	954	4750	4132,5	1983,6
11:45	75	65,25	960	4785	4162,95	1998,216
11:50	80	69,6	967	4817,5	4191,225	2011,788
11:55	85	73,95	977	4860	4228,2	2029,536
12:00	90	78,3	983	4900	4263	2046,24
12:05	95	82,65	982	4912,5	4273,875	2051,46
12:10	100	87	987	4922,5	4282,575	2055,636
12:15	105	91,35	994	4952,5	4308,675	2068,164
12:20	110	95,7	995	4972,5	4326,075	2076,516
12:25	115	100,05	1001	4990	4341,3	2083,824
12:30	120	104,4	1004	5012,5	4360,875	2093,22
12:35	125	108,75	1009	5032,5	4378,275	2101,572
12:40	130	113,1	943	4880	4245,6	2037,888
12:45	135	117,45	1023	4915	4276,05	2052,504
12:50	140	121,8	972	4987,5	4339,125	2082,78
12:55	145	126,15	975	4867,5	4234,725	2032,668
13:00	150	130,5	759	4335	3771,45	1810,296
13:05	155	134,85	1021	4450	3871,5	1858,32
13:10	160	139,2	1039	5150	4480,5	2150,64
13:15	165	143,55	967	5015	4363,05	2094,264
13:20	170	147,9	1062	5072,5	4413,075	2118,276
13:25	175	152,25	1068	5325	4632,75	2223,72
13:30	180	156,6	741	4522,5	3934,575	1888,596
13:35	185	160,95	778	3797,5	3303,825	1585,836
13:40	190	165,3	712	3725	3240,75	1555,56
13:45	195	169,65	1124	4590	3993,3	1916,784
13:50	200	174	1116	5600	4872	2338,56
13:55	205	178,35	1030	5365	4667,55	2240,424
14:00	210	182,7	1054	5210	4532,7	2175,696
14:05	215	187,05	1085	5347,5	4652,325	2233,116
14:10	220	191,4	1111	5490	4776,3	2292,624
14:15	225	195,75	1098	5522,5	4804,575	2306,196
14:20	230	200,1	1067	5412,5	4708,875	2260,26
14:25	235	204,45	1024	5227,5	4547,925	2183,004
14:30	240	208,8	1014	5095	4432,65	2127,672
				$\Sigma = 230325$	$\Sigma = 200382,75$	$\Sigma = 96183,72$

(*) Horário brasileiro de verão

Figura A.1 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 8 (14/12/2004).

Figura A.2 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 8 (14/12/2004).

Figura A.3 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 8 (14/12/2004).

Figura A.4 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 8 (14/12/2004). Efluente 1 (TiO₂/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15$ L/h.

Tabela A.2 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 11 (31/08/2004).

Hora:min	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (s)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
9:30	0	0	631,7	-	-	-
9:35	5	6,615	646,2	3194,75	4226,65425	2028,79404
9:40	10	13,23	660,1	3265,75	4320,58725	2073,88188
9:45	15	19,845	669,4	3323,75	4397,32125	2110,7142
9:50	20	26,46	682,4	3379,5	4471,0785	2146,11768
9:55	25	33,075	695,6	3445	4557,735	2187,7128
10:00	30	39,69	704	3499	4629,177	2222,00496
10:05	35	46,305	716	3550	4696,65	2254,392
10:10	40	52,92	726	3605	4769,415	2289,3192
10:15	45	59,535	738	3660	4842,18	2324,2464
10:20	50	66,15	748	3715	4914,945	2359,1736
10:25	55	72,765	759	3767,5	4984,4025	2392,5132
10:30	60	79,38	770	3822,5	5057,1675	2427,4404
10:35	65	85,995	777	3867,5	5116,7025	2456,0172
10:40	70	92,61	785	3905	5166,315	2479,8312
10:45	75	99,225	799	3960	5239,08	2514,7584
10:50	80	105,84	809	4020	5318,46	2552,8608
10:55	85	112,455	821	4075	5391,225	2587,788
11:00	90	119,07	824	4112,5	5440,8375	2611,602
11:05	95	125,685	835	4147,5	5487,1425	2633,8284
11:10	100	132,3	836	4177,5	5526,8325	2652,8796
11:15	105	138,915	844	4200	5556,6	2667,168
11:20	110	145,53	849	4232,5	5599,5975	2687,8068
11:25	115	152,145	855	4260	5635,98	2705,2704
11:30	120	158,76	862	4292,5	5678,9775	2725,9092
11:35	125	165,375	864	4315	5708,745	2740,1976
11:40	130	171,99	870	4335	5735,205	2752,8984
11:45	135	178,605	870	4350	5755,05	2762,424
11:50	140	185,22	866	4340	5741,82	2756,0736
11:55	145	191,835	874	4350	5755,05	2762,424
12:00	150	198,45	874	4370	5781,51	2775,1248
12:05	155	205,065	876	4375	5788,125	2778,3
12:10	160	211,68	877	4382,5	5798,0475	2783,0628
12:15	165	218,295	881	4395	5814,585	2791,0008
12:20	170	224,91	888	4422,5	5850,9675	2808,4644
12:25	175	231,525	882	4425	5854,275	2810,052
12:30	180	238,14	882	4410	5834,43	2800,5264
12:35	185	244,755	886	4420	5847,66	2806,8768
12:40	190	251,37	887	4432,5	5864,1975	2814,8148
12:45	195	257,985	865	4380	5794,74	2781,4752
12:50	200	264,6	871	4340	5741,82	2756,0736
12:55	205	271,215	874	4362,5	5771,5875	2770,362
13:00	210	277,83	865	4347,5	5751,7425	2760,8364
13:05	215	284,445	863	4320	5715,36	2743,3728
13:10	220	291,06	850	4282,5	5665,7475	2719,5588
13:15	225	297,675	854	4260	5635,98	2705,2704
13:20	230	304,29	843	4242,5	5612,8275	2694,1572
13:25	235	310,905	832	4187,5	5540,0625	2659,23
13:30	240	317,52	832	4160	5503,68	2641,7664
				Σ = 195682,75	Σ = 258888,2783	Σ = 124266,3736

Figura A.5 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 11 (31/08/2004).

Figura A.6 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 11 (31/08/2004).

Figura A.7 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 11 (31/08/2004).

Figura A.8 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 11 (31/08/2004). Efluente 1 (TiO₂/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

Tabela A.3 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 14 (14/02/2005).

Hora:min (*)	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (min)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
10:30	0	0	882	-	-	-
10:35	5	0,36675	900	4455	19606,455	9411,0984
10:40	10	0,7335	897	4492,5	19771,4925	9490,3164
10:45	15	1,10025	939	4590	20200,59	9696,2832
10:50	20	1,467	895	4585	20178,585	9685,7208
10:55	25	1,83375	676,3	3928,25	17288,22825	8298,34956
11:00	30	2,2005	964	4100,75	18047,40075	8662,75236
11:05	35	2,56725	982	4865	21410,865	10277,2152
11:10	40	2,934	992	4935	21718,935	10425,0888
11:15	45	3,30075	902	4735	20838,735	10002,5928
11:20	50	3,6675	507,5	3523,75	15508,02375	7443,8514
11:25	55	4,03425	974	3703,75	16300,20375	7824,0978
11:30	60	4,401	975	4872,5	21443,8725	10293,0588
11:35	65	4,76775	215,1	2975,25	13094,07525	6285,15612
11:40	70	5,1345	878	2732,75	12026,83275	5772,87972
11:45	75	5,50125	607,7	3714,25	16346,41425	7846,27884
11:50	80	5,868	1067	4186,75	18425,88675	8844,42564
11:55	85	6,23475	410,3	3693,25	16253,99325	7801,91676
12:00	90	6,6015	796	3015,75	13272,31575	6370,71156
12:05	95	6,96825	199,1	2487,75	10948,58775	5255,32212
12:10	100	7,335	964	2907,75	12797,00775	6142,56372
12:15	105	7,70175	593,1	3892,75	17131,99275	8223,35652
12:20	110	8,0685	934	3817,75	16801,91775	8064,92052
12:25	115	8,43525	709	4107,5	18077,1075	8677,0116
12:30	120	8,802	256,8	2414,5	10626,2145	5100,58296
12:35	125	9,16875	600,7	2143,75	9434,64375	4528,629
12:40	130	9,5355	757	3394,25	14938,09425	7170,28524
12:45	135	9,90225	751	3770	16591,77	7964,0496
12:50	140	10,269	426,6	2944	12956,544	6219,14112
12:55	145	10,63575	646,2	2682	11803,482	5665,67136
13:00	150	11,0025	351,3	2493,75	10974,99375	5267,997
13:05	155	11,36925	842	2983,25	13129,28325	6302,05596
13:10	160	11,736	1007	4622,5	20343,6225	9764,9388
13:15	165	12,10275	291,2	3245,5	14283,4455	6856,05384
13:20	170	12,4695	844	2838	12490,038	5995,21824
13:25	175	12,83625	388,8	3082	13563,882	6510,66336
13:30	180	13,203	1169	3894,5	17139,6945	8227,05336
13:35	185	13,56975	753	4805	21146,805	10150,4664
13:40	190	13,9365	232,5	2463,75	10842,96375	5204,6226
13:45	195	14,30325	673,6	2265,25	9969,36525	4785,29532
13:50	200	14,67	390,2	2659,5	11704,4595	5618,14056
13:55	205	15,03675	354,8	1862,5	8196,8625	3934,494
14:00	210	15,4035	554,8	2274	10007,874	4803,77952
14:05	215	15,77025	415,5	2425,75	10675,72575	5124,34836
14:10	220	16,137	1043	3646,25	16047,14625	7702,6302
14:15	225	16,50375	544,8	3969,5	17469,7695	8385,48936
14:20	230	16,8705	765	3274,5	14411,0745	6917,31576
14:25	235	17,23725	557	3305	14545,305	6981,7464
14:30	240	17,604	168	1812,5	7976,8125	3828,87
				Σ = 165589,5	Σ = 728759,3895	Σ = 349804,507

(*) Horário brasileiro de verão

Figura A.9 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 14 (14/02/2005).

Figura A.10 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 14 (14/02/2005).

Figura A.11 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 14 (14/02/2005).

Figura A.12 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 14 (14/02/2005). Efluente 1 (TiO₂/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Tabela A.4 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 15 (21/02/2005).

Hora:min	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (min)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
9:30	0	0	713	-	-	-
9:35	5	0,36675	729	3605	15865,605	7615,4904
9:40	10	0,7335	742	3677,5	16184,6775	7768,6452
9:45	15	1,10025	754	3740	16459,74	7900,6752
9:50	20	1,467	773	3817,5	16800,8175	8064,3924
9:55	25	1,83375	786	3897,5	17152,8975	8233,3908
10:00	30	2,2005	801	3967,5	17460,9675	8381,2644
10:05	35	2,56725	811	4030	17736,03	8513,2944
10:10	40	2,934	827	4095	18022,095	8650,6056
10:15	45	3,30075	842	4172,5	18363,1725	8814,3228
10:20	50	3,6675	858	4250	18704,25	8978,04
10:25	55	4,03425	868	4315	18990,315	9115,3512
10:30	60	4,401	882	4375	19254,375	9242,1
10:35	65	4,76775	892	4435	19518,435	9368,8488
10:40	70	5,1345	903	4487,5	19749,4875	9479,754
10:45	75	5,50125	908	4527,5	19925,5275	9564,2532
10:50	80	5,868	919	4567,5	20101,5675	9648,7524
10:55	85	6,23475	926	4612,5	20299,6125	9743,814
11:00	90	6,6015	931	4642,5	20431,6425	9807,1884
11:05	95	6,96825	940	4677,5	20585,6775	9881,1252
11:10	100	7,335	950	4725	20794,725	9981,468
11:15	105	7,70175	957	4767,5	20981,7675	10071,2484
11:20	110	8,0685	962	4797,5	21113,7975	10134,6228
11:25	115	8,43525	970	4830	21256,83	10203,2784
11:30	120	8,802	977	4867,5	21421,8675	10282,4964
11:35	125	9,16875	981	4895	21542,895	10340,5896
11:40	130	9,5355	990	4927,5	21685,9275	10409,2452
11:45	135	9,90225	996	4965	21850,965	10488,4632
11:50	140	10,269	999	4987,5	21949,9875	10535,994
11:55	145	10,63575	1001	5000	22005	10562,4
12:00	150	11,0025	1005	5015	22071,015	10594,0872
12:05	155	11,36925	1013	5045	22203,045	10657,4616
12:10	160	11,736	1018	5077,5	22346,0775	10726,1172
12:15	165	12,10275	1024	5105	22467,105	10784,2104
12:20	170	12,4695	1020	5110	22489,11	10794,7728
12:25	175	12,83625	1022	5105	22467,105	10784,2104
12:30	180	13,203	1043	5162,5	22720,1625	10905,678
12:35	185	13,56975	1046	5222,5	22984,2225	11032,4268
12:40	190	13,9365	1049	5237,5	23050,2375	11064,114
12:45	195	14,30325	1040	5222,5	22984,2225	11032,4268
12:50	200	14,67	1034	5185	22819,185	10953,2088
12:55	205	15,03675	1028	5155	22687,155	10889,8344
13:00	210	15,4035	1023	5127,5	22566,1275	10831,7412
13:05	215	15,77025	1018	5102,5	22456,1025	10778,9292
13:10	220	16,137	1008	5065	22291,065	10699,7112
13:15	225	16,50375	1001	5022,5	22104,0225	10609,9308
13:20	230	16,8705	991	4980	21916,98	10520,1504
13:25	235	17,23725	979	4925	21674,925	10403,964
13:30	240	17,604	967	4865	21410,865	10277,2152
				Σ = 225385	Σ = 991919,385	Σ = 476121,3048

Figura A.13 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 15 (21/02/2005).

Figura A.14 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 15 (21/02/2005).

Figura A.15 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 15 (21/02/2005).

Figura A.16 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 15 (21/02/2005). Efluente 1 (TiO₂/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Tabela A.5 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 23 (13/09/2004).

Hora:min	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (s)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
9:30	0	0	629,6	-	-	-
9:35	5	4,35	647,5	3192,75	2777,6925	1333,2924
9:40	10	8,7	663,2	3276,75	2850,7725	1368,3708
9:45	15	13,05	675,8	3347,5	2912,325	1397,916
9:50	20	17,4	682,9	3396,75	2955,1725	1418,4828
9:55	25	21,75	689,9	3432	2985,84	1433,2032
10:00	30	26,1	702	3479,75	3027,3825	1453,1436
10:05	35	30,45	718	3550	3088,5	1482,48
10:10	40	34,8	728	3615	3145,05	1509,624
10:15	45	39,15	736	3660	3184,2	1528,416
10:20	50	43,5	745	3702,5	3221,175	1546,164
10:25	55	47,85	750	3737,5	3251,625	1560,78
10:30	60	52,2	759	3772,5	3282,075	1575,396
10:35	65	56,55	768	3817,5	3321,225	1594,188
10:40	70	60,9	784	3880	3375,6	1620,288
10:45	75	65,25	791	3937,5	3425,625	1644,3
10:50	80	69,6	789	3950	3436,5	1649,52
10:55	85	73,95	689,5	3696,25	3215,7375	1543,554
11:00	90	78,3	778	3668,75	3191,8125	1532,07
11:05	95	82,65	828	4015	3493,05	1676,664
11:10	100	87	832	4150	3610,5	1733,04
11:15	105	91,35	837	4172,5	3630,075	1742,436
11:20	110	95,7	832	4172,5	3630,075	1742,436
11:25	115	100,05	847	4197,5	3651,825	1752,876
11:30	120	104,4	797	4110	3575,7	1716,336
11:35	125	108,75	874	4177,5	3634,425	1744,524
11:40	130	113,1	851	4312,5	3751,875	1800,9
11:45	135	117,45	838	4222,5	3673,575	1763,316
11:50	140	121,8	880	4295	3736,65	1793,592
11:55	145	126,15	896	4440	3862,8	1854,144
12:00	150	130,5	885	4452,5	3873,675	1859,364
12:05	155	134,85	818	4257,5	3704,025	1777,932
12:10	160	139,2	729	3867,5	3364,725	1615,068
12:15	165	143,55	676,3	3513,25	3056,5275	1467,1332
12:20	170	147,9	888	3910,75	3402,3525	1633,1292
12:25	175	152,25	808	4240	3688,8	1770,624
12:30	180	156,6	710	3795	3301,65	1584,792
12:35	185	160,95	829	3847,5	3347,325	1606,716
12:40	190	165,3	929	4395	3823,65	1835,352
12:45	195	169,65	745	4185	3640,95	1747,656
12:50	200	174	520	3162,5	2751,375	1320,66
12:55	205	178,35	509	2572,5	2238,075	1074,276
13:00	210	182,7	665,7	2936,75	2554,9725	1226,3868
13:05	215	187,05	576,9	3106,5	2702,655	1297,2744
13:10	220	191,4	582,1	2897,5	2520,825	1209,996
13:15	225	195,75	829	3527,75	3069,1425	1473,1884
13:20	230	200,1	345,5	2936,25	2554,5375	1226,178
13:25	235	204,45	820	2913,75	2534,9625	1216,782
13:30	240	208,8	889	4272,5	3717,075	1784,196
				Σ = 180168	Σ = 156746,16	Σ = 75238,1568

Figura A.17 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 23 (13/09/2004).

Figura A.18 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 23 (13/09/2004).

Figura A.19 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 23 (13/09/2004).

Figura A.20 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 23 (13/09/2004). Efluente 2 (TiO₂/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 15$ L/h.

Tabela A.6 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 24 (23/08/2004).

Hora:min	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (s)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
9:30	0	0	526,6	-	-	-
9:35	5	5,52	539	2664	2941,056	1411,70688
9:40	10	11,04	552,5	2728,75	3012,54	1446,0192
9:45	15	16,56	571,4	2809,75	3101,964	1488,94272
9:50	20	22,08	578,8	2875,5	3174,552	1523,78496
9:55	25	27,6	526,4	2763	3050,352	1464,16896
10:00	30	33,12	536,3	2656,75	2933,052	1407,86496
10:05	35	38,64	631,2	2918,75	3222,3	1546,704
10:10	40	44,16	643,2	3186	3517,344	1688,32512
10:15	45	49,68	676,9	3300,25	3643,476	1748,86848
10:20	50	55,2	710	3467,25	3827,844	1837,36512
10:25	55	60,72	640,5	3376,25	3727,38	1789,1424
10:30	60	66,24	695,6	3340,25	3687,636	1770,06528
10:35	65	71,76	697,5	3482,75	3844,956	1845,57888
10:40	70	77,28	701	3496,25	3859,86	1852,7328
10:45	75	82,8	726	3567,5	3938,52	1890,4896
10:50	80	88,32	736	3655	4035,12	1936,8576
10:55	85	93,84	742	3695	4079,28	1958,0544
11:00	90	99,36	750	3730	4117,92	1976,6016
11:05	95	104,88	757	3767,5	4159,32	1996,4736
11:10	100	110,4	758	3787,5	4181,4	2007,072
11:15	105	115,92	771	3822,5	4220,04	2025,6192
11:20	110	121,44	777	3870	4272,48	2050,7904
11:25	115	126,96	781	3895	4300,08	2064,0384
11:30	120	132,48	785	3915	4322,16	2074,6368
11:35	125	138	791	3940	4349,76	2087,8848
11:40	130	143,52	797	3970	4382,88	2103,7824
11:45	135	149,04	800	3992,5	4407,72	2115,7056
11:50	140	154,56	802	4005	4421,52	2122,3296
11:55	145	160,08	805	4017,5	4435,32	2128,9536
12:00	150	165,6	812	4042,5	4462,92	2142,2016
12:05	155	171,12	816	4070	4493,28	2156,7744
12:10	160	176,64	818	4085	4509,84	2164,7232
12:15	165	182,16	826	4110	4537,44	2177,9712
12:20	170	187,68	819	4112,5	4540,2	2179,296
12:25	175	193,2	818	4092,5	4518,12	2168,6976
12:30	180	198,72	833	4127,5	4556,76	2187,2448
12:35	185	204,24	593,2	3565,5	3936,312	1889,42976
12:40	190	209,76	612,9	3015,25	3328,836	1597,84128
12:45	195	215,28	727	3349,75	3698,124	1775,09952
12:50	200	220,8	658	3462,5	3822,6	1834,848
12:55	205	226,32	599	3142,5	3469,32	1665,2736
13:00	210	231,84	775	3435	3792,24	1820,2752
13:05	215	237,36	710	3712,5	4098,6	1967,328
13:10	220	242,88	679,9	3474,75	3836,124	1841,33952
13:15	225	248,4	817	3742,25	4131,444	1983,09312
13:20	230	253,92	827	4110	4537,44	2177,9712
13:25	235	259,44	732	3897,5	4302,84	2065,3632
13:30	240	264,96	415,4	2868,5	3166,824	1520,07552
				$\Sigma = 171111,5$	$\Sigma = 188907,096$	$\Sigma = 90675,40608$

Figura A.21 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 24 (23/08/2004).

Figura A.22 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 24 (23/08/2004).

Figura A.23 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 24 (23/08/2004).

Figura A.24 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 24 (23/08/2004). Efluente 2 (TiO₂/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Tabela A.7 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 25 (16/08/2004).

Hora:min	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (s)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
9:30	0	0	564,6	-	-	-
9:35	5	6,615	577,9	2856,25	3778,81875	1813,833
9:40	10	13,23	591	2922,25	3866,13675	1855,74564
9:45	15	19,845	607,8	2997	3965,031	1903,21488
9:50	20	26,46	621,4	3073	4065,579	1951,47792
9:55	25	33,075	635,7	3142,75	4157,85825	1995,77196
10:00	30	39,69	646,7	3206	4241,538	2035,93824
10:05	35	46,305	661,2	3269,75	4325,87925	2076,42204
10:10	40	52,92	672,9	3335,25	4412,53575	2118,01716
10:15	45	59,535	682,4	3388,25	4482,65475	2151,67428
10:20	50	66,15	693,3	3439,25	4550,12775	2184,06132
10:25	55	72,765	704	3493,25	4621,56975	2218,35348
10:30	60	79,38	714	3545	4690,035	2251,2168
10:35	65	85,995	727	3602,5	4766,1075	2287,7316
10:40	70	92,61	732	3647,5	4825,6425	2316,3084
10:45	75	99,225	742	3685	4875,255	2340,1224
10:50	80	105,84	752	3735	4941,405	2371,8744
10:55	85	112,455	757	3772,5	4991,0175	2395,6884
11:00	90	119,07	767	3810	5040,63	2419,5024
11:05	95	125,685	779	3865	5113,395	2454,4296
11:10	100	132,3	789	3920	5186,16	2489,3568
11:15	105	138,915	795	3960	5239,08	2514,7584
11:20	110	145,53	795	3975	5258,925	2524,284
11:25	115	152,145	804	3997,5	5288,6925	2538,5724
11:30	120	158,76	811	4037,5	5341,6125	2563,974
11:35	125	165,375	813	4060	5371,38	2578,2624
11:40	130	171,99	816	4072,5	5387,9175	2586,2004
11:45	135	178,605	818	4085	5404,455	2594,1384
11:50	140	185,22	820	4095	5417,685	2600,4888
11:55	145	191,835	823	4107,5	5434,2225	2608,4268
12:00	150	198,45	827	4125	5457,375	2619,54
12:05	155	205,065	828	4137,5	5473,9125	2627,478
12:10	160	211,68	830	4145	5483,835	2632,2408
12:15	165	218,295	829	4147,5	5487,1425	2633,8284
12:20	170	224,91	829	4145	5483,835	2632,2408
12:25	175	231,525	828	4142,5	5480,5275	2630,6532
12:30	180	238,14	831	4147,5	5487,1425	2633,8284
12:35	185	244,755	831	4155	5497,065	2638,5912
12:40	190	251,37	831	4155	5497,065	2638,5912
12:45	195	257,985	829	4150	5490,45	2635,416
12:50	200	264,6	824	4132,5	5467,2975	2624,3028
12:55	205	271,215	820	4110	5437,53	2610,0144
13:00	210	277,83	820	4100	5424,3	2603,664
13:05	215	284,445	818	4095	5417,685	2600,4888
13:10	220	291,06	813	4077,5	5394,5325	2589,3756
13:15	225	297,675	808	4052,5	5361,4575	2573,4996
13:20	230	304,29	805	4032,5	5334,9975	2560,7988
13:25	235	310,905	800	4012,5	5308,5375	2548,098
13:30	240	317,52	797	3992,5	5282,0775	2535,3972
				$\Sigma = 183150,5$	$\Sigma = 242308,1115$	$\Sigma = 116307,8935$

Figura A.25 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 25 (16/08/2004).

Figura A.26 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 25 (16/08/2004).

Figura A.27 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 25 (16/08/2004).

Figura A.28 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 25 (16/08/2004). Efluente 2 (TiO₂/UV). $\alpha = 12^\circ$ e $Q = 30$ L/h.

Tabela A.8 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 26 (20/09/2004).

Hora:min	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (min)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
9:30	0	0	654	-	-	-
9:35	5	0,2875	670,4	3311	11422,95	5483,016
9:40	10	0,575	685,6	3390	11695,5	5613,84
9:45	15	0,8625	696,5	3455,25	11920,6125	5721,894
9:50	20	1,15	711	3518,75	12139,6875	5827,05
9:55	25	1,4375	726	3592,5	12394,125	5949,18
10:00	30	1,725	738	3660	12627	6060,96
10:05	35	2,0125	749	3717,5	12825,375	6156,18
10:10	40	2,3	763	3780	13041	6259,68
10:15	45	2,5875	773	3840	13248	6359,04
10:20	50	2,875	788	3902,5	13463,625	6462,54
10:25	55	3,1625	799	3967,5	13687,875	6570,18
10:30	60	3,45	810	4022,5	13877,625	6661,26
10:35	65	3,7375	817	4067,5	14032,875	6735,78
10:40	70	4,025	826	4107,5	14170,875	6802,02
10:45	75	4,3125	840	4165	14369,25	6897,24
10:50	80	4,6	850	4225	14576,25	6996,6
10:55	85	4,8875	847	4242,5	14636,625	7025,58
11:00	90	5,175	853	4250	14662,5	7038
11:05	95	5,4625	856	4272,5	14740,125	7075,26
11:10	100	5,75	853	4272,5	14740,125	7075,26
11:15	105	6,0375	866	4297,5	14826,375	7116,66
11:20	110	6,325	875	4352,5	15016,125	7207,74
11:25	115	6,6125	882	4392,5	15154,125	7273,98
11:30	120	6,9	888	4425	15266,25	7327,8
11:35	125	7,1875	892	4450	15352,5	7369,2
11:40	130	7,475	893	4462,5	15395,625	7389,9
11:45	135	7,7625	893	4465	15404,25	7394,04
11:50	140	8,05	897	4475	15438,75	7410,6
11:55	145	8,3375	904	4502,5	15533,625	7456,14
12:00	150	8,625	900	4510	15559,5	7468,56
12:05	155	8,9125	886	4465	15404,25	7394,04
12:10	160	9,2	891	4442,5	15326,625	7356,78
12:15	165	9,4875	889	4450	15352,5	7369,2
12:20	170	9,775	882	4427,5	15274,875	7331,94
12:25	175	10,0625	897	4447,5	15343,875	7365,06
12:30	180	10,35	905	4505	15542,25	7460,28
12:35	185	10,6375	904	4522,5	15602,625	7489,26
12:40	190	10,925	891	4487,5	15481,875	7431,3
12:45	195	11,2125	884	4437,5	15309,375	7348,5
12:50	200	11,5	878	4405	15197,25	7294,68
12:55	205	11,7875	890	4420	15249	7319,52
13:00	210	12,075	896	4465	15404,25	7394,04
13:05	215	12,3625	890	4465	15404,25	7394,04
13:10	220	12,65	880	4425	15266,25	7327,8
13:15	225	12,9375	852	4330	14938,5	7170,48
13:20	230	13,225	858	4275	14748,75	7079,4
13:25	235	13,5125	858	4290	14800,5	7104,24
13:30	240	13,8	847	4262,5	14705,625	7058,7
				Σ = 201615	Σ = 695571,75	Σ = 333874,44

Figura A.29 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 26 (20/09/2004).

Figura A.30 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 26 (20/09/2004).

Figura A.31 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 26 (20/09/2004).

Figura A.32 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 26 (20/09/2004). Efluente 2 (TiO_2/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 15 \text{ L/h}$.

Tabela A.9 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 27 (27/09/2004).

Hora:min	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (min)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
9:30	0	0	623,6	-	-	-
9:35	5	0,36675	627,7	3128,25	13767,42825	6608,36556
9:40	10	0,7335	646,1	3184,5	14014,9845	6727,19256
9:45	15	1,10025	654,8	3252,25	14313,15225	6870,31308
9:50	20	1,467	674,2	3322,5	14622,3225	7018,7148
9:55	25	1,83375	689	3408	14998,608	7199,33184
10:00	30	2,2005	699,4	3471	15275,871	7332,41808
10:05	35	2,56725	709	3521	15495,921	7438,04208
10:10	40	2,934	721	3575	15733,575	7552,116
10:15	45	3,30075	731	3630	15975,63	7668,3024
10:20	50	3,6675	740	3677,5	16184,6775	7768,6452
10:25	55	4,03425	751	3727,5	16404,7275	7874,2692
10:30	60	4,401	763	3785	16657,785	7995,7368
10:35	65	4,76775	774	3842,5	16910,8425	8117,2044
10:40	70	5,1345	780	3885	17097,885	8206,9848
10:45	75	5,50125	790	3925	17273,925	8291,484
10:50	80	5,868	801	3977,5	17504,9775	8402,3892
10:55	85	6,23475	807	4020	17692,02	8492,1696
11:00	90	6,6015	815	4055	17846,055	8566,1064
11:05	95	6,96825	825	4100	18044,1	8661,168
11:10	100	7,335	832	4142,5	18231,1425	8750,9484
11:15	105	7,70175	833	4162,5	18319,1625	8793,198
11:20	110	8,0685	841	4185	18418,185	8840,7288
11:25	115	8,43525	841	4205	18506,205	8882,9784
11:30	120	8,802	847	4220	18572,22	8914,6656
11:35	125	9,16875	848	4237,5	18649,2375	8951,634
11:40	130	9,5355	851	4247,5	18693,2475	8972,7588
11:45	135	9,90225	857	4270	18792,27	9020,2896
11:50	140	10,269	862	4297,5	18913,2975	9078,3828
11:55	145	10,63575	865	4317,5	19001,3175	9120,6324
12:00	150	11,0025	867	4330	19056,33	9147,0384
12:05	155	11,36925	870	4342,5	19111,3425	9173,4444
12:10	160	11,736	872	4355	19166,355	9199,8504
12:15	165	12,10275	874	4365	19210,365	9220,9752
12:20	170	12,4695	870	4360	19188,36	9210,4128
12:25	175	12,83625	871	4352,5	19155,3525	9194,5692
12:30	180	13,203	873	4360	19188,36	9210,4128
12:35	185	13,56975	867	4350	19144,35	9189,288
12:40	190	13,9365	866	4332,5	19067,3325	9152,3196
12:45	195	14,30325	857	4307,5	18957,3075	9099,5076
12:50	200	14,67	859	4290	18880,29	9062,5392
12:55	205	15,03675	855	4285	18858,285	9051,9768
13:00	210	15,4035	852	4267,5	18781,2675	9015,0084
13:05	215	15,77025	853	4262,5	18759,2625	9004,446
13:10	220	16,137	850	4257,5	18737,2575	8993,8836
13:15	225	16,50375	700	3875	17053,875	8185,86
13:20	230	16,8705	444,4	2861	12591,261	6043,80528
13:25	235	17,23725	263,6	1770	7789,77	3739,0896
13:30	240	17,604	426,9	1726,25	7597,22625	3646,6686
				Σ = 186822,25	Σ = 822204,7223	Σ = 394658,2667

Figura A.33 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 27 (27/09/2004).

Figura A.34 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 27 (27/09/2004).

Figura A.35 – Energia radiante ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 27 (27/09/2004).

Figura A.36 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 27 (27/09/2004). Efluente 2 (TiO₂/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 22,5$ L/h.

Tabela A.10 – Dados de radiação solar e energia radiante. Experimento 28 (05/10/2004).

Hora:min	Tempo de recirculação (min)	Tempo de irradiação (min)	Radiação solar (W/m ²)	Energia radiante disponível (W.min/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J/m ²)	Energia radiante efetivamente utilizada (J)
9:30	0	0	720	-	-	-
9:35	5	0,41725	731	3627,5	18162,8925	8718,1884
9:40	10	0,8345	747	3695	18500,865	8880,4152
9:45	15	1,25175	773	3800	19026,6	9132,768
9:50	20	1,669	780	3882,5	19439,6775	9331,0452
9:55	25	2,08625	798	3945	19752,615	9481,2552
10:00	30	2,5035	823	4052,5	20290,8675	9739,6164
10:05	35	2,92075	823	4115	20603,805	9889,8264
10:10	40	3,338	832	4137,5	20716,4625	9943,902
10:15	45	3,75525	851	4207,5	21066,9525	10112,1372
10:20	50	4,1725	849	4250	21279,75	10214,28
10:25	55	4,58975	849	4245	21254,715	10202,2632
10:30	60	5,007	866	4287,5	21467,5125	10304,406
10:35	65	5,42425	883	4372,5	21893,1075	10508,6916
10:40	70	5,8415	890	4432,5	22193,5275	10652,8932
10:45	75	6,25875	904	4485	22456,395	10779,0696
10:50	80	6,676	913	4542,5	22744,2975	10917,2628
10:55	85	7,09325	918	4577,5	22919,5425	11001,3804
11:00	90	7,5105	921	4597,5	23019,6825	11049,4476
11:05	95	7,92775	930	4627,5	23169,8925	11121,5484
11:10	100	8,345	935	4662,5	23345,1375	11205,666
11:15	105	8,76225	929	4660	23332,62	11199,6576
11:20	110	9,1795	927	4640	23232,48	11151,5904
11:25	115	9,59675	937	4660	23332,62	11199,6576
11:30	120	10,014	942	4697,5	23520,3825	11289,7836
11:35	125	10,43125	955	4742,5	23745,6975	11397,9348
11:40	130	10,8485	968	4807,5	24071,1525	11554,1532
11:45	135	11,26575	979	4867,5	24371,5725	11698,3548
11:50	140	11,683	980	4897,5	24521,7825	11770,4556
11:55	145	12,10025	773	4382,5	21943,1775	10532,7252
12:00	150	12,5175	934	4267,5	21367,3725	10256,3388
12:05	155	12,93475	992	4815	24108,705	11572,1784
12:10	160	13,352	981	4932,5	24697,0275	11854,5732
12:15	165	13,76925	993	4935	24709,545	11860,5816
12:20	170	14,1865	997	4975	24909,825	11956,716
12:25	175	14,60375	1008	5012,5	25097,5875	12046,842
12:30	180	15,021	991	4997,5	25022,4825	12010,7916
12:35	185	15,43825	925	4790	23983,53	11512,0944
12:40	190	15,8555	1004	4822,5	24146,2575	11590,2036
12:45	195	16,27275	947	4877,5	24421,6425	11722,3884
12:50	200	16,69	1008	4887,5	24471,7125	11746,422
12:55	205	17,10725	978	4965	24859,755	11932,6824
13:00	210	17,5245	816	4485	22456,395	10779,0696
13:05	215	17,94175	943	4397,5	22018,2825	10568,7756
13:10	220	18,359	925	4670	23382,69	11223,6912
13:15	225	18,77625	943	4670	23382,69	11223,6912
13:20	230	19,1935	935	4695	23507,865	11283,7752
13:25	235	19,61075	922	4642,5	23244,9975	11157,5988
13:30	240	20,028	627,9	3874,75	19400,87325	9312,41916
				Σ = 216609,75	Σ = 1084565,018	Σ = 520591,2088

Figura A.37 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 28 (05/10/2004).

Figura A.38 – Radiação solar ao longo do tempo de irradiação durante o Experimento 28 (05/10/2004).

Figura A.39 – Radiação solar ao longo do tempo de recirculação durante o Experimento 28 (05/10/2004).

Figura A.40 – Decaimento de microrganismos em função da energia acumulada durante o Experimento 28 (05/10/2004). Efluente 2 (TiO₂/UV). $\alpha = 2^\circ$ e $Q = 30$ L/h.