Campus de São Carlos

ESTUDO COMPARATIVO DA AÇÃO DO OZÔNIO
E RADIAÇÃO UV NA DESINFECÇÃO DE
ESGOTO SANITÁRIO

Patrícia Bilotta

Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 30/11/00

Ass.:

ESTUDO COMPARATIVO DA AÇÃO DO OZÔNIO E RADIAÇÃO UV NA DESINFECÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO

Patrícia Bilotta

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil na Área de Hidráulica e Saneamento

ORIENTADOR: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli

DEDALUS - Acervo - EESC

31100017108

Classe.	TESE
Cut.	0932
Tombo	046/01

at 1128899

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

B599e Bilotta, Patrícia
Estudo comparativo da ação do ozônio e radiação UV
na desinfecção de esgoto sanitário / Patrícia Bilotta.
-- São Carlos, 2000.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli.

1. Desinfecção de esgoto sanitário. 2. Ozônio.
3. Radiação ultravioleta. I. Título.

Ainda que singela, esta conquista dedico aos meus pais, Maria Célia e Dagoberto, a quem palavras jamais serão suficientes para agradecer o carinho e a dedicação que me devotaram ao longo de toda minha vida, e que têm sido o meu esteio.

Dedico este trabalho também aos meus amigos de todos os dias, companheiros nesta caminhada de alegrias e dificuldades que é a vida, a Deus e seus mensageiros.

E, especialmente, com todo o meu amor, ao Francisco, que compartilha comigo cada passo dessa jornada, me incentivando e me fazendo feliz.

Ao Professor Jurandyr Povinelli pela confiança em mim depositada para o desenvolvimento deste trabalho, e pela sua sábia orientação que me possibilitou realizá-lo.

Ao Professor Luiz Antonio Daniel pelo importante apoio que tão generosamente me proporcionou durante todo o decorrer desse período.

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento, da Secretaria e da Oficina Mecânica do SHS, cuja solicitude muitas vezes superou suas atribuições profissionais.

Aos colegas e professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento pela colaboração e amizade.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES - pela concessão da bolsa de estudos que permitiu minha dedicação integral a este projeto.

Aos meus irmãos Marcel e Kelly, e o sobrinho Renato, por todas as alegrias que me proporcionam.

Aos amigos Heloísa, Geraldo e Fabíola Monaco, minha família em São Carlos, por ter me acolhido com tanto carinho.

À minha grande amiga Patrícia Campos, pelos bons momentos que compartilhamos durante a vida universitária e os que ainda viveremos.

Aos profissionais e voluntários em todo mundo que têm se dedicado ao desenvolvimento de software livre, cujos resultados foram de grande valia na realização deste trabalho, em especial aos que suportam o projeto GNU, o sistema operacional GNU/Linux e o processador de textos L^AT_EX.

Às pessoas que têm lutado pelo ensino superior público e de qualidade, pela valorização da educação e da pesquisa, das quais nosso país tanto necessita.

Sumário

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
1 Introdução	1
2 Objetivo	3
3 Revisão Bibliográfica	4
3.1 Considerações Gerais	4
3.2 Ozônio	6
3.2.1 Propriedades Químicas	6
3.2.2 Gerador de Ozônio	8
3.2.3 Câmara de Ozonização	9
3.2.4 Transferência de Massa Gás-Líquido	11
3.2.5 Análise das Fases Gasosa e Líquida	14
3.2.6 Mecanismo de Decomposição	15
3.2.7 Mecanismo de Inativação	18
3.2.8 Dosagem de Ozônio	19
3.3 Radiação Ultravioleta	20
3.3.1 Propriedades	20
3.3.2 Fontes de Emissão	22
3.3.3 Reator Fotoquímico	24
3.3.4 Transmissão de Radiação	25
3.3.5 Intensidade de Energia Radiante	27
3.3.6 Mecanismo de Inativação	29

3.3.7	Dosagem de Radiação	32
3.4	Modelo Cinético de Inativação	32
3.5	Efeito da Resistência Microbiana	37
4	O Estado da Arte	40
4.1	Ozônio	40
4.2	Radiação UV	42
5	Metodologia	47
5.1	Organograma de Atividades	47
5.2	Etapa 1 - Ozonização	47
5.2.1	Unidade Piloto	47
5.2.2	Determinação da Produção de Ozônio	52
5.2.3	Dosagem de O_3	53
5.2.4	Ensaio de Desinfecção	54
5.3	Etapa 2 - Desinfecção com Radiação UV	55
5.3.1	Unidade Piloto	55
5.3.2	Determinação da Intensidade de radiação	57
5.3.3	Dosagem de Radiação UV	59
5.3.4	Ensaio de Desinfecção	59
5.4	Análises e Exames	60
6	Resultados e Discussões	61
6.1	Ozonização	61
6.2	Radiação Ultravioleta	75
6.3	Análise Comparativa	84
7	Conclusões	88
8	Recomendações	89
	Referências Bibliográficas	91

Lista de Figuras

FIGURA 3.1	Representação das estruturas de ressonância da molécula de ozônio.	7
FIGURA 3.2	Esquema simplificado do equipamento gerador de ozônio. . . .	8
FIGURA 3.3	Relação entre a taxa de decomposição do gás ozônio e a temperatura do ozonizador.	9
FIGURA 3.4	Esquema simplificado de um sistema de transferência gás-líquido por contra-corrente.	10
FIGURA 3.5	Influência da pressão parcial do ozônio na taxa de transferência gás-líquido.	12
FIGURA 3.6	Influência da temperatura e pH na concentração de ozônio absorvido.	12
FIGURA 3.7	Influência da agitação e fluxo de gás na taxa de absorção do ozônio.	13
FIGURA 3.8	Ação direta do ozônio gasoso na transformação da matéria dissolvida.	16
FIGURA 3.9	Ação direta das espécies radicalares na oxidação da matéria dissolvida.	17
FIGURA 3.10	Efeito da variação no tempo de contato e concentração de O_3 na taxa de <i>Giardia lamblia</i> removida.	19
FIGURA 3.11	Espectro eletromagnético.	20

FIGURA 3.12 Espectro de irradiação da lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio.	23
FIGURA 3.13 Esquema simplificado de um reator fotoquímico de configuração anular com lâmpada imersa.	24
FIGURA 3.14 Representação de um reator fotoquímico de lâmpada emersa com uma única fonte de radiação.	25
FIGURA 3.15 Dose de radiação UV em 253,7 nm requerida na inativação de bactérias heterótrofas.	27
FIGURA 3.16 Influência da área superficial da partícula na transmissão de radiação UV.	28
FIGURA 3.17 Representação de uma lesão nas bases adenosina e timina no DNA celular.	30
FIGURA 3.18 Influência da resistência microbiana na desinfecção com radiação UV.	39
FIGURA 4.1 Influência da qualidade do efluente na taxa de inativação microbiana.	43
FIGURA 4.2 Influência da concentração de sólidos suspensos na taxa de microrganismos removidos.	44
FIGURA 5.1 Representação esquemática da unidade piloto utilizada nos ensaios de ozonização.	48
FIGURA 5.2 Esquema da câmara de contato gás-líquido utilizada nos ensaios de desinfecção com O_3	51
FIGURA 5.3 Esquema da unidade piloto utilizada nos ensaios com radiação ultravioleta.	56
FIGURA 5.4 Reator fotoquímico empregado nos ensaios de desinfecção com radiação ultravioleta.	56
FIGURA 5.5 Representação simplificada da cúpula refletora.	57

FIGURA 6.1	Curva de calibração da produção média de ozônio gerada pelo equipamento.	63
FIGURA 6.2	Influência da intensidade do fluxo de ar na concentração de <i>off-gas</i> detectado.	65
FIGURA 6.3	Distribuição da concentração de partículas em suspensão nas amostras ozonizados.	70
FIGURA 6.4	Inativação de coliformes totais e fecais para as diferentes dosagens de O_3 e tempos de contato - Ensaio 1.	72
FIGURA 6.5	Inativação de coliformes totais e fecais para as diferentes dosagens de O_3 e tempos de contato - Ensaio 2.	73
FIGURA 6.6	Inativação de coliformes totais e fecais para as diferentes dosagens de O_3 e tempos de contato - Ensaio 3.	74
FIGURA 6.7	Distribuição da concentração de partículas em suspensão nas amostras irradiadas.	81
FIGURA 6.8	Inativação de coliformes totais e fecais para os diferentes tempos de contato avaliados nos ensaios com radiação UV.	83

Lista de Tabelas

TABELA 3.1	Potencial de Oxidação.	5
TABELA 3.2	Espécies iniciadoras, promotoras e inibidoras de reações em cadeia na decomposição do ozônio.	18
TABELA 3.3	Energia de ligação de importantes sistemas microbiológicos. .	22
TABELA 3.4	Influência da fotorreativação na taxa de sobrevivência microbiana.	31
TABELA 3.5	Dose de radiação UV requerida na redução de 90% de vários microrganismos.	33
TABELA 3.6	Organismos patogênicos mais comumente encontrados em esgotos sanitários.	38
TABELA 4.1	Dosagem de O_3 requerida para remover 99% de alguns microrganismos.	41
TABELA 4.2	Associação partícula-microrganismo para vários efluentes secundários.	44
TABELA 5.1	Descrição sucinta das diversas fases de investigação experimental.	48
TABELA 5.2	Características técnicas do gerador de ozônio modelo laboratorial.	50
TABELA 5.3	Análises e exames realizados com o esgoto sanitário.	60
TABELA 6.1	Determinação da produção de ozônio para diferentes vazões de ar empregando o método iodométrico.	62

TABELA 6.2	Vazão de ar determinada para dosagens e tempos de contato específicos.	63
TABELA 6.3	Dose efetiva de ozônio determinada para as diferentes condições experimentais.	64
TABELA 6.4	Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 1 - O_3 . .	67
TABELA 6.5	Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 2 - O_3 . .	68
TABELA 6.6	Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 3 - O_3 . .	69
TABELA 6.7	Resultados experimentais dos ensaios actinométricos realizados em triplicata.	76
TABELA 6.8	Dados experimentais empregados na construção da curva de calibração para correlacionar absorbância à concentração de Fe^{2+}	77
TABELA 6.9	Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 1 - UV. .	78
TABELA 6.10	Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 2 - UV. .	79
TABELA 6.11	Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 3 - UV. .	80
TABELA 6.12	Fração de coliformes totais e fecais sobreviventes para diferentes tempos de exposição à radiação UV.	82
TABELA 6.13	Análise comparativa da eficiência dos métodos investigados para inativar coliformes totais e coliformes fecais.	85

Resumo

A desinfecção é sem dúvida uma das etapas mais importantes no tratamento de águas residuárias. Dentre as técnicas em uso na inativação de microrganismos presentes em águas de abastecimento e esgoto sanitário, destaca-se a ozonização e a radiação ultravioleta, tanto pela eficiência de ação como pela não geração de subprodutos como trihalometanos, potencialmente cancerígenos.

O presente trabalho buscou investigar e interpretar, de modo comparativo, aspectos relevantes do desempenho da ozonização e da radiação UV na remoção de coliformes totais e coliformes fecais, quando aplicados ao esgoto sanitário efluente de tratamento anaeróbio.

A fase experimental foi dividida em duas etapas principais. Na primeira delas deu-se a avaliação da técnica de ozonização, exigindo para tanto a elaboração e construção da estação piloto, bem como a instalação de unidades adicionais responsáveis pelo pré-tratamento do ar atmosférico anteriormente à sua entrada no equipamento gerador de ozônio. Nesta fase foram avaliadas as dosagens de 5, 8 e 10mg O_3/L , para os tempos de contato de 5, 10 e 15 minutos.

Na etapa seguinte buscou-se examinar a inativação de microrganismos mediante a aplicação de radiação ultravioleta, o que demandou o projeto e construção do reator fotoquímico empregado nos ensaios. Nesta etapa experimental a intensidade de radiação incidente, bem como a espessura de lâmina líquida, foram mantidas constantes, para os diferentes tempos de exposição investigados (10, 20, 40 e 60 segundos).

Os ensaios de desinfecção foram seguidos de análises e exames da concentração de sólidos suspensos totais (SST), determinação do número mais provável de coliformes totais (CT) e coliformes fecais (CF), alcalinidade, pH e temperatura, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT).

No contexto dos aspectos observados ao longo desta pesquisa, concluiu-se, para as condições avaliadas, a superioridade da inativação de coliformes totais e coliformes fecais com o uso da radiação ultravioleta. Além disso, a técnica demonstrou vantagens, em relação a ozonização, no que concerne ao modo de operação, influência da qualidade do efluente bruto, controle do processo, entre outras.

Abstract

Disinfection is certainly among the most important phases in wastewater treatment. From the techniques in use today for inactivation of microorganisms present in either water supply of sanitary sewer, the ozonization and the ultraviolet radiation are worthy to be noticed due to both their action efficiency and the non generation of byproducts such as trihalomethanes, potentially cancerous.

In this work we aim to investigate and interpret, in a comparative basis, relevant aspects on both ozonization and UV radiation performance in total and fecal coliform remotion when applied to sanitary sewer effluent from anaerobic treatment.

The experimental phase comprises of two main steps. The first one was devoted to the evaluation of ozonization technique, for which it was necessary to build the pilot-station, as well as to set up additional unities responsible for the pre-treatment of atmospheric air prior to its entrance into the ozone generator. In this phase doses of 5, 8 and 10mg O₃/L were essayed for contact times of 5, 10 and 15 minutes.

The second step's goal was to examine microorganism inactivation through application of UV radiation, for which the design and implementation of the photochemical reactor used during the essays were necessary. In the experimental procedures the incident-radiation intensity, as well as the liquid layer thickness were kept constant for the several exposition time investigated (10, 20, 40 and 60 seconds).

The disinfection essays were followed by exams and analysis of total suspended solid (TSS), most probable number of total (TC) and fecal (FC) coliforms, alkalinity, pH and temperature, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC).

In the context of the observed aspects during this research work it was possible to notice, for the evaluated conditions, the UV radiation superiority in the total and fecal coliform inactivation. Also, this technique has shown to offer advantages when likened

to ozonization regarding to operational complexity, influence of raw effluent quality, process control and other parameters.

Capítulo 1

Introdução

A água, elemento essencial à manutenção da vida, é notoriamente um dos mais importantes recursos naturais. Além de biologicamente importante para os seres vivos, tem papel fundamental em quase todos os processos industriais, quer como matéria-prima, quer na limpeza de equipamentos ou na geração de energia elétrica, enfim, tem participação indispensável na sociedade.

Não obstante, quando a água não atende à padrões de qualidade mínimos necessários, torna-se perigoso meio de transmissão e disseminação de doenças.

Diariamente são lançados em corpos d'água cargas elevadas de despejos, notadamente de origem orgânica, sem qualquer critério. Em muitos casos, a quantidade de resíduos transferidos supera em muito a capacidade de autodepuração do corpo receptor, favorecendo a proliferação de agentes patogênicos, a destruição de espécies aquáticas, a poluição visual, o odor, e outros problemas que afetam o meio ambiente direta ou indiretamente.

A atenção às questões de natureza ecológica aliada à necessidade de viabilizar estratégias de desenvolvimento sustentável têm incentivado pesquisas em busca de técnicas adequadas de tratamento e controle da qualidade dos efluentes.

As legislações vigentes em vários países definem padrões e limites máximos permitidos de poluentes lançados em sistemas abertos como rios e lagos. No Brasil, a RESOLUÇÃO CONAMA 20 de 18 de junho de 1986, inserida na legislação ambiental, define padrões de emissão de efluentes segundo o enquadramento do corpo d'água. Nesta resolução são estabelecidos parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade

requeridos [CONAMA (1986)].

A desinfecção é uma das principais etapas no tratamento de águas residuárias. Além de promover a destruição ou inativação de microrganismos, oxida a matéria orgânica, remove ferro e manganês, bem como elimina odor e gosto [BITTON (1994)].

Escherichia coli, *Streptococcus faecalis*, *Salmonella typhi*, *Shigella spp*, entre outros, presentes em águas residuárias, podem ser satisfatoriamente reduzidos a valores adequados com a aplicação de agentes apropriados [SAMPAIO (1985)].

Por muitas décadas a cloração têm sido o método de desinfecção mais amplamente utilizado. Além de eficiente germicida, seu uso requer baixo custo e relativa facilidade de aplicação [DANIEL (1989)].

Entretanto, pesquisas recentes têm relatado a potencialidade mutagênica e cancerígena de certos compostos organoclorados, como trihalometanos, clorofórmio, diclorometano, entre outros, gerados como subprodutos da cloração. Além disso, outro aspecto discutido é a ação tóxica do cloro residual nos seres aquáticos [SAMPAIO (1985)] [EVANS (1972)].

Nesse contexto, outras técnicas como a ozonização e radiação ultravioleta têm se destacado como métodos promissores na desinfecção de esgoto sanitário.

Capítulo 2

Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é comparar a ação do ozônio e da radiação ultravioleta como agentes de desinfecção, utilizando amostras de esgoto sanitário efluente de tratamento anaeróbio.

Posteriormente, avaliar a influência da matéria orgânica e sólidos em suspensão na inativação de microrganismos em ambos os métodos.

Pertence também ao escopo deste trabalho, investigar a remoção da matéria orgânica decorrente da oxidação química, promovida por radicais livres na ozonização, e absorção de energia na técnica de radiação UV.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Nas últimas décadas têm havido uma crescente preocupação com os efeitos decorrentes do lançamento de efluentes brutos em sistemas abertos como rios e lagos. Notadamente, vários países sofrem com a elevada contaminação de seus rios e a conseqüente redução das fontes de água potável disponíveis.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), grande parte das doenças contraídas pelo homem são adquiridas no contato com águas contaminadas, fruto do lançamento indiscriminado de poluentes, a exemplo do esgoto sanitário.

A remoção de organismos patogênicos presentes em águas residuárias, além da questão da saúde, viabiliza, em termos biológicos, seu reaproveitamento. Nesse contexto, a desinfecção de efluentes de esgotos sanitários ocupa papel importante.

3.1 Considerações Gerais

A desinfecção pode ser promovida basicamente por três mecanismos: 1) adição de produtos químicos — processo químico; 2) aplicação de radiação — processo físico; 3) via calor — processo físico.

Os agentes químicos ou oxidantes empregados em sistemas de desinfecção, compreendem uma ampla variedade de compostos como os halogênios (cloro, bromo e iodo), permanganato de potássio, ozônio e peróxido de hidrogênio [FAIR et al. (1971)].

Tabela 3.1: Potencial de Oxidação. [Fonte: FAIR et al. (1971)]

Reação de Oxi-redução	$E^0(V)$
$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_{2(g)} + H_2O$	+2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 2H_2O$	+1.69
$HOCl + H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	+1.49
$Cl_{2(g)} + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36
$OCl^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	+0.88

Cloração

Desde o início do século, o cloro têm sido empregado no tratamento de águas de abastecimento. Comprovadamente eficaz na inativação de microrganismos, a cloração apresenta também outras vantagens como relativo baixo custo e facilidade de uso [DANIEL (1989)].

A reação de hidrólise do gás cloro à 25°C é descrita pela equação 3.1.

Em meio aquoso o ácido hipocloroso ($HOCl$) se dissocia fracamente e forma uma solução em equilíbrio entre o ácido e o íon hipoclorito (OCl^-), conforme equação 3.2. A dissociação em OCl^- é quase total quando o pH do meio excede 8.5 e próxima de zero em pH inferior a 6.0, onde apenas a espécie $HOCl$ está presente [WEF (1996)].

Dentre as espécies formadas, o ácido hipocloroso é o principal responsável pela ação germicida do cloro, devido ao seu superior potencial de oxidação, como pode ser observado na Tabela 3.1 [FAIR et al. (1971)] [HARRIS (1995)].

Hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio também são empregados como agente de desinfecção, pois em meio aquoso se dissociam em íons hipoclorito, como ilustram as equações 3.3 e 3.4 [WEF (1996)].

Não obstante a comprovada eficiência na inativação de microrganismos, limitações

têm sido associadas à cloração. A principal delas está relacionada a potencialidade mutagênica e cancerígena de certos subprodutos formados como clorofórmio e diclorometano. Outro aspecto igualmente negativo é o contato de espécies aquáticas com o cloro residual altamente tóxico [WEF (1996)] [MILTNER et al. (1992)].

Nesse contexto, pesquisas científicas desenvolvidas em vários países buscam métodos alternativos de desinfecção. Dentre as técnicas em uso destaca-se a ozonização e a aplicação de radiação ultravioleta.

3.2 Ozônio

O ozônio molecular foi identificado pela primeira vez pelo físico holandês van Marum no final do século XVIII.

As primeiras unidades de ozonização foram implantadas na França em meados do século XX para o tratamento de águas de abastecimento. Mais tarde, por volta dos anos 70, a técnica passou a ser aplicada também na desinfecção de esgoto sanitário [GLAZE (1987)].

3.2.1 Propriedades Químicas

O ozônio molecular possui geometria triangular, ou seja, cada vértice é ocupado por um átomo de oxigênio, com ângulo de ligação $116^{\circ}49'$ e comprimento de ligação de 0.1278nm.

A molécula apresenta 4 modos de ressonância, ou híbridos de ressonância, representados na Figura 3.1. As estruturas (1) e (4), com apenas 6 elétrons no átomo de oxigênio terminal, são as principais responsáveis pelo caráter reativo do ozônio. A tendência eletrofílica, ou deficiente em elétrons, aliada a elevada eletronegatividade do átomo de oxigênio conferem ao ozônio molecular comportamento altamente oxidante¹.

A natureza fortemente oxidante do ozônio lhe possibilita reagir com uma grande variedade de grupos funcionais orgânicos e organometálicos originando subprodutos de menor peso molecular, muitas vezes mais biodegradáveis que seus precursores. De

---

¹A Tabela 3.1 compara o caráter oxidante do gás ozônio com outros agentes oxidantes [FAIR et al. (1971)].

Figura 3.1: Representação das estruturas de ressonância da molécula de ozônio. [Fonte: EVANS (1972)]

modo geral, a reação ocorre mediante a quebra da dupla ligação carbono-carbono, onde a ligação π age como espécie nucleofílica, isto é, ligação provedora de elétrons capaz de transferi-los para o átomo de oxigênio deficiente [GLAZE (1987)] [EVANS (1972)].

Na presença de ozônio, os metais de transição são levados a seus mais altos estados de oxidação, nos quais, em geral, são menos solúveis em meio aquoso e podem ser removidos por filtração. Um exemplo da ação oxidante do ozônio pode ser observado nas equações 3.5 e 3.6.

Outros metais passíveis de serem removidos são: o chumbo, a prata, o cádmio, o mercúrio e o níquel.

A oxidação da amônia em meio aquoso depende principalmente do pH e da presença de outras espécies oxidáveis, pois a cinética de reação da matéria orgânica com o ozônio, em esgoto sanitário, é muito mais favorável que a taxa de reação com a amônia. Além da amônia, ânions nitrogenados como nitrito, cianeto, cianato e tiocianato podem ser oxidados pelo O_3 [JOHNSON (1975)] [BALL et al. (1997)].

Entretanto, a presença de substâncias como ferro e manganês, turbidez pela presença de matéria orgânica e inorgânica, gás sulfídrico e compostos inorgânicos e orgânicos nitrogenados, interferem sensivelmente na eficiência da inativação microbiana. A matéria particulada, dependendo do seu tamanho, pode associar-se com o microrganismo a ponto de impossibilitar o contato deste com o agente oxidante [GELDREICH et al. (1978) *apud* BITTON (1994)] [WEF (1996)].

O ozônio pode remover substâncias responsáveis pela cor, gosto e odor, no tratamento de águas de abastecimento, bem como microrganismos diversos, incluindo algumas

Figura 3.2: Esquema simplificado do equipamento gerador de ozônio. [Fonte: EVANS (1972)]

espécies resistentes a outras técnicas de desinfecção [MAUSTELLER (1989)].

3.2.2 Gerador de Ozônio

O ozônio gasoso ocorre na natureza como produto de reações fotoquímicas na estratosfera terrestre. Artificialmente, pode ser obtido por meio de várias técnicas, dentre elas o método denominado descarga corona, amplamente empregado na geração de ozônio. A Figura 3.2 esquematizada o princípio de conversão do O_2 em O_3 [GLAZE (1987)] [BITTON (1994)].

Como ilustra a figura, o gás é produzido na passagem de oxigênio entre dois eletrodos, aos quais é aplicada uma alta tensão que varia entre 8 e 20kV. Quando o gás de alimentação é o próprio ar atmosférico pressurizado, a produção de ozônio permanece em torno de 2% em peso. Frações maiores podem ser obtidas misturando-se oxigênio puro ao ar na entrada do sistema (cerca de 3% em peso de ozônio). A relativa instabilidade do gás gerado determina a necessidade de sua produção nas imediações do local onde será consumido.

A descarga corona produzida entre os eletrodos é composta de elétrons com energia suficiente para promover a dissociação das moléculas de oxigênio em seus átomos constituintes, como indica a equação 3.7 [MAUSTELLER (1989)] [GLAZE (1987)].

Figura 3.3: Relação entre a taxa de decomposição do gás ozônio e a temperatura do ozonizador. [Fonte: MAUSTELLER (1989)]

A taxa de oxigênio dissociado depende principalmente da distribuição de energia na descarga corona, da temperatura e da taxa de fluxo do gás na entrada do ozonizador. Cada átomo de oxigênio livre reage rapidamente com uma molécula de O_2 para formar o ozônio molecular (equação 3.8) [WEF (1996)] [EVANS (1972)]

O efeito da temperatura na taxa de decomposição do O_3 pode ser observado na Figura 3.3. Para evitar o super aquecimento do gerador de ozônio, o qual favoreceria a regeneração do O_2 , o equipamento deve incluir um sistema eficiente de refrigeração.

Segundo MAUSTELLER (1989), são necessários cerca de 16.5kW.h para produzir cerca de 1kg de O_3 (para 1% em peso de oxigênio na entrada do sistema). Aproximadamente 5% da energia requerida é consumida na geração de O_3 , enquanto a maior parte é dissipada na forma de calor, e uma fração menor como energia luminosa.

3.2.3 Câmara de Ozonização

O desempenho global da etapa de desinfecção depende em grande parte da taxa de transferência da fase gasosa (gás de alimentação) para a fase líquida (efluente). O contato entre ambas ocorre na câmara de ozonização, onde se desenvolvem as reações

Figura 3.4: Esquema simplificado de um sistema de transferência gás-líquido por contra-corrente. [Fonte: EVANS (1972)]

com os microrganismos e as substâncias orgânicas e inorgânicas presentes [SOTELO et al. (1989)] [AWWA (1991)].

Dentre as várias configurações de câmaras de contato gás-líquido em uso pode-se destacar: a difusão convencional de bolhas, a mistura por turbina, o injetor e misturador estático, a coluna empacotada, a câmara vaporizada, o tubo em U e a turbina radial estática submersa.

O projeto do reator deve observar aspectos como o grau de distribuição de bolhas do difusor, a concentração de ozônio no gás de alimentação, o tempo de contato requerido, o modo de coleta do *off-gas*², e limitações como a taxa de transferência de massa e o espaço físico disponível. Além disso, o projeto pode incluir modificações no número de estágios, direção dos fluxos líquido e gasoso (contra-corrente, corrente no mesmo sentido), método de aplicação do ozônio (difusor de bolhas, injetor externo, turbinas) e altura da unidade [WEF (1996)].

A conformação mais comumente utilizada em unidades de desinfecção é a coluna líquida com injeção de gás em contra-corrente (contrária à direção do fluxo líquido) e dispersão através de bolhas. Uma representação simplificada do sistema com fluxo de gás ascendente e fluxo líquido descendente está ilustrada na Figura 3.4 [GLAZE (1987)] [FERGUSON et al. (1991)].

A principal dificuldade associada à elaboração de uma câmara de contato é a for-

²Excedente do gás ozônio não consumido na coluna líquida.

mação de regiões de curto-circuito hidráulico, isto é, caminhos preferenciais de escoamento. Nestes casos, o tempo de retenção real é significativamente inferior ao teórico. De acordo com WEF (1996), estas regiões preferenciais estão associadas principalmente ao tipo e configuração do reator, como é o caso de câmaras de contato em coluna com elevadas taxas de fluxo de ar.

Investigações realizadas por STOVER (1986) *apud* WEF (1996) confirmaram o aumento do número de bactérias do grupo coliforme sobreviventes à ozonização em sistemas submetidos a rotas preferenciais de circulação de gás.

3.2.4 Transferência de Massa Gás-Líquido

Embora altamente solúvel em água³, a baixa pressão parcial do ozônio no gás de alimentação (2 a 3% em peso⁴) limita sua disponibilidade na solução.

De acordo com a Lei de Henry, descrita pela equação 3.9, a concentração de ozônio dissolvido é diretamente proporcional⁵ à sua pressão parcial na fase gasosa.

$$P_{O_3} = H.[O_3] \quad (3.9)$$

Assim, frações elevadas de O_3 na fase gasosa favorecem a desinfecção, pois permitem reduzir o tempo de contato necessário para promover as reações de oxidação. A influência da pressão parcial do ozônio na taxa de absorção do gás pelo meio líquido está ilustrada na Figura 3.5.

Variações na temperatura e pH do efluente, bem como na velocidade de agitação e fluxo de gás interferem consideravelmente na transferência de massa gás-líquido. Embora a diminuição da temperatura e pH do meio resultem em aumento na taxa de ozônio absorvido, o aumento da temperatura e pH reduz a fração residual e, assim, acelera a decomposição do O_3 favorecendo a ozonização (Figura 3.6) [MAUSTELLER (1989)] [SOTELO et al. (1989)] [WEF (1996)].

O efeito dos parâmetros fluxo de gás e agitação do meio líquido na taxa de decomposição do O_3 está representado na Figura 3.7. Essas variáveis favorecem a transferência

³Aproximadamente 13 vezes mais solúvel que o O_2 , sob a mesma pressão parcial.

⁴Geradores específicos podem alcançar valores superiores.

⁵A proporcionalidade é dada pela constante de Henry H , expressa em *unidade de pressão/unidade de concentração*.

Figura 3.5: Influência da pressão parcial do ozônio na taxa de transferência gás-líquido. [Fonte: SOTELO et al. (1989)]

(a) Influência da temperatura na solubilidade do O_3 .

(b) Influência do pH na solubilidade do O_3 .

Figura 3.6: Influência da temperatura e pH na concentração de ozônio absorvido. [Fonte: SOTELO et al. (1989)]

(a) Influência do fluxo de gás de alimentação.

(b) Influência da velocidade de agitação do sistema.

Figura 3.7: Influência da agitação e fluxo de gás na taxa de absorção do ozônio. [Fonte: SOTELO et al. (1989)]

de massa gasosa pela diminuição da resistência gás-líquido e aumento da área interfacial de contato [SOTELO et al. (1989)].

Investigações recentes realizadas por CHIANG et al. (1999) com reator em coluna e dispersão gasosa em contra-corrente confirmam a influência do fluxo de gás na concentração de ozônio dissolvido. As bolhas produzidas no difusor devem ser pequenas para permitir um melhor contato entre o ar ozonizado e as substâncias dissolvidas no líquido. Além disso, bolhas menores percorrem a câmara de ozonização mais lentamente, aumentando o tempo de contato [WEF (1996)].

MAUSTELLER (1989) relata a influência da pressão de entrada do gás, na câmara de contato, na solubilidade do O_3 . A otimização pode ser alcançada empregando-se um reator pressurizado ou um sistema com elevada altura de coluna líquida acima do difusor, neste caso, prolongando o contato entre as bolhas e a água. A faixa ideal de altura da coluna líquida está entre 3,7 e 5,5m. Alturas superiores a 5,5m não são indicadas pois seria demasiadamente elevada a pressão exercida pela coluna d'água contra o sistema de injeção de gás.

A mistura vigorosa também deve ser evitada pois diminui a concentração de ozônio

dissolvido, implicando em sensível diminuição na taxa de inativação.

A presença de matéria oxidável, em determinadas condições, também favorece a decomposição do ozônio e, como consequência, a transferência gás-líquido. Por outro lado, as reações de oxidação podem levar à redução da fração de O_3 disponível, competindo com as reações de inativação [WEF (1996)] [SOTELO et al. (1989)].

3.2.5 Análise das Fases Gasosa e Líquida

O monitoramento da concentração de ozônio nas fases gasosa e líquida, em unidades de desinfecção, é fundamental para avaliar o desempenho do processo. Durante as análises, variáveis como pH, alcalinidade (HCO_3^- e CO_3^{2-}), tempo de reação e presença de oxidantes, podem interferir consideravelmente nos resultados.

Fase Gasosa

(Off-gas)

Para avaliar a quantidade de O_3 transferida para o líquido, é necessário conhecer sua fração correspondente no gás de alimentação. As técnicas analíticas em uso são: absorção ultravioleta, quimioluminescência, colorimetria e iodometria. Dentre elas, destaca-se aqui a iodometria [GORDON (1992) *apud* WEF (1996)].

O princípio teórico do procedimento iodométrico se baseia na alteração do estado de oxidação do iodo de -1 para 0, seguida pela mudança de coloração da solução. A reação de oxi-redução envolvida é descrita pela equação 3.10 [AWWA (1991)].

O iodo formado pode ser detectado quantitativamente, na ausência de outros íons coloridos, por titulação com agente redutor como tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), conforme equação 3.11. O ponto correspondente a conversão de todo iodo em iodeto é caracterizado pelo desaparecimento da coloração azul⁶ da solução.

Além do método titulométrico, a fração de I_2 liberado pode ser determinada por

⁶A cor azul se deve a formação do complexo iodo-solução indicadora de amido.

colorimetria com absorção em 352nm para concentrações acima de $2 \cdot 10^{-7} \text{M}$ ($10 \mu\text{g/L}$) [STANLEY & JOHNSON (1991)] [WEF (1996)].

Fase Líquida

A análise quantitativa de ozônio residual em solução é um importante aspecto a ser observado para estimar a dose efetiva de O_3 requerida no processo.

Todavia, a elevada instabilidade do gás na fase líquida pode dificultar sua determinação. Além disso, as técnicas em uso promovem reações de oxi-redução não-seletivas, envolvendo tanto o ozônio quanto outros agentes oxidantes⁷ presentes no efluente, resultando, em muitos casos, no aumento aparente da fração residual.

De modo geral, os métodos analíticos são classificados em: eletroquímicos (amperométrico), colorimétricos (oxidação iodométrica, cristal leuco-violeta, DPD⁸, indigo-blue, cromo-violeta K) e absorção de radiação, descritos por STANLEY & JOHNSON (1991) e WEF (1996).

O método colorimétrico DPD, bastante utilizado, se baseia na reação direta entre o ozônio e o indicador DPD, originando uma solução avermelhada, cuja concentração pode ser determinada por fotometria em comprimento de onda 515nm. Para concentrações acima de 2mg/L o indicador torna-se instável e o método não obedece a Lei de Beer.

Os principais interferentes do método são traços de peróxido de hidrogênio ou oxidante similar produzidos durante a ozonização, manganês oxidado e halogênios livres, os quais concorrem com o reagente DPD nas reações de oxi-redução [STANLEY & JOHNSON (1991)] [PALIN (1989)].

3.2.6 Mecanismo de Decomposição

O entendimento do mecanismo de decomposição do ozônio em meio aquoso é fundamental para a compreensão do processo de inativação, particularmente quando na presença de espécies orgânicas e inorgânicas que competem nas reações de oxi-redução.

As reações podem ocorrer mediante dois mecanismos: 1) via oxidação direta das

---

⁷Como os intermediários reativos formados durante a decomposição do O_3 .

⁸Dietil-p-fenilenediamina

Figura 3.8: Ação direta do ozônio gasoso na transformação da matéria dissolvida. [Fonte: STAEHELIN & HOLGNÉ (1985)]

espécies dissolvidas; 2) via oxidação indireta das espécies dissolvidas. A cinética de reação em cada caso difere pela diversidade de produtos da oxidação. O mecanismo de reação predominante dependerá sobretudo das características do efluente.

A oxidação direta envolve reações seletivas, relativamente lentas (cerca de alguns minutos) quando comparadas ao mecanismo indireto. Na ausência de decomposição, a concentração de ozônio permanece praticamente constante por um curto espaço de tempo [STAEHELIN & HOLGNÉ (1985)] [BALL et al. (1997)].

O esquema representado na Figura 3.8 descreve o mecanismo de ação direta do ozônio na transformação da matéria dissolvida. Em (a), a reação resulta na oxidação da matéria M , e em (b), na transferência de elétron.

No mecanismo indireto, a oxidação é o resultado de reações entre oxidantes secundários menos seletivos que o ozônio e substâncias dissolvidas na fase líquida. Nesse caso, a decomposição do O_3 se processa por meio de reações radiculares em cadeia divididas basicamente em três fases: iniciação, propagação e inibição.

A iniciação é a fase determinante da taxa de decomposição do ozônio. Nesse estágio, iniciadores de reação, por exemplo, íons hidroxila (OH^-), convertem o O_3 em ânion superóxido ($O_2^{\cdot-}$) e radical hidroperóxil⁹ (HO_2^*), conforme equação 3.12.

Na presença de O_3 , o ânion $O_2^{\cdot-}$ perde uma molécula de oxigênio e libera o íon radicalar $O_3^{\cdot-}$ com taxa de reação $1,6 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$.

⁹O ânion superóxido e o radical hidroperóxil estão em equilíbrio ácido-base, $pK_a = 4.8$.

Figura 3.9: Ação direta das espécies radiculares na oxidação da matéria dissolvida. [Fonte: STAEHELIN & HOLGNÉ (1985)]

Além dos íons OH^- , radiação ultravioleta e substâncias húmicas, dentre outros, podem agir como iniciadores da reação de decomposição do ozônio.

Na seqüência são formados radicais livres, espécies altamente reativas responsáveis pela oxidação da matéria dissolvida. A Figura 3.9 ilustra as etapas envolvidas na formação da hidroxila radicalar ($\text{OH}^- \cdot$), principal oxidante secundário, a partir do íon radicalar $\text{O}_3^- \cdot$. As constantes de reação k_1 e k_2 , são respectivamente, $5.10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ e $1,4.10^5 \text{s}^{-1}$, e k_3 entre 10^8 e $10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [STAEHELIN & HOLGNÉ (1985)] [AWWA (1991)] [WEF (1996)].

Alguns grupos funcionais presentes na molécula M reagem prontamente com o radical $\text{OH}^- \cdot$ eliminando o íon superóxido. Altamente seletivo, o íon $\text{O}_2^- \cdot$ reage preferencialmente com o ozônio livre¹⁰ promovendo reações em cadeia. O radical $\text{OH}^- \cdot$ é formado enquanto substâncias promotoras, isto é, regeneradoras de superóxido, estiverem presentes em concentrações adequadas.

A inibição tem início quando os íons superóxido são consumidos e não são regenerados. Vários compostos orgânicos e inorgânicos, tais como o bicarbonato (HCO_3^-) e o carbonato (CO_3^{2-}), agem como inibidores. Em elevadas concentrações, essas espécies podem interromper totalmente as reações em cadeia dos radicais livres, reduzindo a taxa de decomposição do ozônio [GLAZE (1987)] [STAEHELIN & HOLGNÉ (1985)].

A equação 3.13 exemplifica a remoção de radicais $\text{OH}^- \cdot$ pela simples transferência de elétron.

¹⁰ $k=1,6.10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Tabela 3.2: Espécies iniciadoras, promotoras e inibidoras de reações em cadeia na decomposição do ozônio. [Fonte: AWWA (1991)]

<i>Iniciador</i>	<i>Promotor</i>	<i>Inibidor</i>
OH^-	$R_2 - CH - OH$	$CH_3 - CO - O^-$
H_2O_2/HO_2^-	Aril-(R)	Alquil-(R)
TOC	O_3	TOC
Húmicos	Húmicos	Húmicos
Fe^{2+}		HCO_3^-/CO_3^{2-}

A Tabela 3.2 relaciona espécies tipicamente iniciadoras, promotoras e inibidoras de reações em cadeia na decomposição do ozônio [AWWA (1991)].

3.2.7 Mecanismo de Inativação

A inativação microbiana envolve vários fenômenos heterogêneos complexos que inclui etapas de transferência de massa do agente oxidante através da membrana e citoplasma da célula, bem como reações químicas diversas. Além disso, a taxa de transferência de massa pode ser afetada por reações intra e extracelular com biomoléculas específicas. Assim, a inativação do microrganismo é atingida quando seus constituintes vitais sofrerem níveis de destruição irreversíveis [HUNT & MARIÑAS (1999)].

Alguns autores acreditam que o mecanismo de inativação está relacionado principalmente à capacidade oxidante dos radicais livres formados, capazes de modificar a permeabilidade da membrana celular, e, atingindo seu interior, agir sobre as bases purina e pirimidina ali encontradas. Por fim, as bases nitrogenadas podem sofrer rompimento de ligações químicas levando a alterações microbiológicas, as quais, muitas vezes, resultam em lesões irreversíveis e letais ao microrganismo [BITTON (1994)] [AWWA (1991)].

WEF (1996) descreve a ação da molécula de ozônio na quebra de ligações nitrogênio-carbono entre açúcares e bases nitrogenadas, além de ligações de hidrogênio no DNA, induzindo à polimerização de cromossomos e o rompimento de ligações fosfato em açúcares.

Pesquisadores tem relatado que proteínas e lipídios insaturados presentes na membrana celular microbiana são alvos preferenciais [MAUSTELLER (1989)]. O ataque

Figura 3.10: Efeito da variação no tempo de contato e concentração de O_3 na taxa de *Giardia lamblia* removida. [Fonte: BITTON (1994)]

do ozônio, como sugere HUNT & MARIÑAS (1999), produz o rompimento de ligações químicas ao longo da molécula de DNA resultando em perda de viabilidade celular.

✖Em vírus o mecanismo de inativação não é bem compreendido. Alguns pesquisadores acreditam ser o ozônio responsável pela destruição de proteínas essenciais à sobrevivência viral. Outros estudos, entretanto, relatam que o mecanismo envolve também a inativação do RNA viral. SHINRIKI (1980) *apud* WEF (1996) em pesquisa realizada com o vírus mosaico do tabaco, constatou o ataque à base guanina no RNA viral.

3.2.8 Dosagem de Ozônio

✖O desempenho global da ozonização depende em grande parte da eficiência de geração e transferência do gás para o meio líquido. A concentração de O_3 deve atender a demanda das rápidas reações de oxidação das espécies orgânicas e inorgânicas, bem como as reações com os vários microrganismos presentes.

✖Além da quantidade de ozônio disponível, o tempo de contato entre o microrganismo e o agente oxidante também é fator limitante no processo de desinfecção. A *concentração de ozônio* transferida à fase líquida ao longo do *tempo de contato* é definida como dosagem aplicada [AWWA (1991)] [HUNT & MARIÑAS (1999)] [WEF (1996)]. O efeito da variação na concentração de ozônio aplicada ou no tempo de exposição ao reagente na taxa de inativação está exemplificado na Figura 3.10 [BITTON (1994)].

Figura 3.11: Espectro eletromagnético. [Fonte: BRAUN et al. (1986)]

✱Segundo WEF (1996), doses em torno de 10mg/L são eficazes para remover cerca de 99% de bactérias coliformes em efluentes secundários. Além de bactérias, o ozônio é efetivo na redução de vários outros grupos de microrganismos como cistos de *Giardia lamblia* e *Cryptosporidium parvum*, e vírus como MS2 colifago, extremamente resistentes a outras técnicas de desinfecção.

3.3 Radiação Ultravioleta

O uso da radiação solar na inativação de microrganismos foi observado pela primeira vez por DOWNES e BLUNT em 1877 [KOLLER (1958)]. Por volta do início do século XX fontes artificiais de radiação na região do ultravioleta passaram a ser aplicadas na desinfecção de águas de abastecimento, e posteriormente em águas residuárias. Atualmente, várias instalações localizadas principalmente na Europa, particularmente na França, utilizam-se desta tecnologia no tratamento de águas de abastecimento e residuárias [BITTON (1994)] [LOGE et al. (1996)].

3.3.1 Propriedades

A radiação ultravioleta compreende a região do espectro eletromagnético entre os raios-X e a luz visível, entre os limites 40 e 400nm. As faixas de comprimento de onda do espectro estão ilustradas na Figura 3.11, sendo que apenas uma estreita fração situada no visível é perceptível ao olho humano [SKOOG et al. (1994)].

A energia associada a cada comprimento de onda pode ser determinada pela teoria

desenvolvida por Einstein em 1905, a qual estabelece uma relação de proporcionalidade inversa entre a energia E e o comprimento de onda λ da radiação emitida, descrita pela equação 3.14 [BRAUN et al. (1986)].

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} A \quad (3.14)$$

E : Energia radiante associada ao comprimento de onda, em $kcal/einstein^{11}$;

h : Constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$);

c : Velocidade da radiação no vácuo ($3,00 \cdot 10^8 m/s$);

λ : Comprimento de onda da radiação, em nm ;

A : Número de avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} fótons/einstein$).

Quando uma molécula absorve fótons (quanta discretos de luz) sua energia é aumentada podendo resultar em alterações moleculares reversíveis ou não, dependendo da intensidade de energia absorvida.

A absorção de radiação emitida na faixa do microondas estimula movimentos rotacionais moleculares. Similarmente, o infravermelho e a luz visível promovem vibrações na molécula resultante do aumento da energia do orbital. Os raios-X e a radiação ultravioleta de curto comprimento de onda provocam, em geral, o rompimento de ligações químicas e a ionização da molécula [SKOOG et al. (1994)].

Os efeitos biológicos da radiação UV, com algumas exceções, são mais acentuados na região entre 190 e 380nm, atingindo eficiência máxima próximo a 254nm. Comprimentos de onda inferiores a 190nm não são aplicáveis à desinfecção, pois a água e o ar absorvem mais intensamente a radiação, tornando necessária a irradiação no vácuo [HARM (1980)].

O comprimento de onda de 253,7nm com energia de 472,3kJ/einstein revela ser suficientemente energético para induzir mudanças fotoquímicas. A Tabela 3.3 ilustra a energia necessária à dissociação de importantes ligações químicas encontradas em sistemas biológicos [WEF (1996)].

Segundo WEF (1996), os ácidos desoxirribonucleico (DNA) e ribonucleico (RNA), assim como as proteínas, são os principais responsáveis pela absorção de radiação ultravioleta, particularmente na faixa de 240 a 260nm.

¹¹Em reações fotoquímicas 1einstein corresponde a 1mol de fótons [WEF (1996)].

Tabela 3.3: Energia de ligação de importantes sistemas microbiológicos. [Fonte: WEF (1996)]

Ligação	Energia (kJ/mol)
N-H	389,3
O-H	460,5 – 464,7
C-H	401,9 – 414,5
C-C	347,5 – 355,9
C-N	288,9 – 314,0
C=O	724,3 – 757,8
C=C	611,2 – 632,2

3.3.2 Fontes de Emissão

A única fonte natural de radiação ultravioleta é a luz solar. Artificialmente pode ser obtida por meio de lâmpadas emissoras de radiação em comprimentos de onda específicos [WEF (1996)].

O modo de operação das lâmpadas geradoras de UV, em geral, se baseia no efeito arco¹² resultante do deslocamento de elétrons entre dois eletrodos separados por um gás ou vapor.

A princípio, a lâmpada distribui radiação uniformemente em todas as direções perpendicularmente ao seu eixo; entretanto, na prática surgem áreas de maior incidência de emissão [PHILLIPS (1983)] [BRAUN et al. (1986)].

Para o efeito germicida as lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio são particularmente indicadas, pois cerca de 85% da energia luminosa emitida (aproximadamente 50% da potência nominal) corresponde a 254nm¹³, efetivo na inativação de microrganismos.

A Figura 3.12 ilustra o espectro de irradiação da lâmpada germicida com baixa pressão de vapor de mercúrio [WEF (1996)].

¹²Algumas utilizam fontes incandescentes, porém, neste caso, a emissão de UV é significativamente inferior.

¹³Uma lâmpada de 30W emite de 10 a 15W em 254nm.

Figura 3.12: Espectro de irradiação da lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio. [Fonte: WEF (1996)]

Lâmpadas Germicidas

As lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio, comercialmente denominadas lâmpadas germicidas, são fabricadas em quartzo¹⁴ ou material de semelhante transmitância para permitir máxima irradiação, e preenchidas com uma mistura de vapor de mercúrio e argônio.

O vapor de mercúrio é bastante empregado em lâmpadas germicidas devido a sua capacidade de emitir radiação essencialmente na faixa do ultravioleta. Além disso, o mercúrio não sofre interação com os eletrodos ou o invólucro da lâmpada [PHILLIPS (1983)] [BRAUN et al. (1986)].

De modo geral, a quantidade de energia emitida é limitada pela temperatura da lâmpada, variações de tensão na rede elétrica e idade da lâmpada [KOLLER (1958)] [WEF (1996)].

Nos casos de contato direto da fonte luminosa com o meio líquido, o invólucro de quartzo deve ser limpo periodicamente pois seu uso contínuo diminui a transmissão de radiação decorrente do acúmulo de resíduos [HARM (1980)].

Segundo WEF (1996), as lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio têm vida útil longa, cerca de 7.500 horas, e sua deterioração está associada principalmente ao desgaste dos eletrodos.

¹⁴BITTON (1994) relata o uso do teflon como alternativa, entretanto, a taxa de transmissão nesse caso é inferior ao quartzo.

Figura 3.13: Esquema simplificado de um reator fotoquímico de configuração anular com lâmpada imersa. [Fonte: BRAUN et al. (1986)]

3.3.3 Reator Fotoquímico

Os reatores fotoquímicos, ou câmaras de reação, disponíveis para sistemas de desinfecção, podem apresentar configurações bem adversas quanto à sua geometria e posicionamento da fonte luminosa.

As câmaras fotoquímicas comumente utilizadas na desinfecção de efluentes podem ser classificadas segundo o posicionamento da lâmpada (emersa ou imersa no meio líquido) e a orientação da lâmpada (horizontal ou vertical, isto é paralela ou perpendicularmente ao fluxo líquido). Na configuração horizontal, a fonte luminosa é ordenada paralelamente à direção do fluxo líquido, em relação ao seu eixo, e no modo vertical, perpendicularmente ao fluxo.

Em sistemas com lâmpadas imersas anulares a fonte luminosa e o reator cilíndrico são coaxiais e concêntricos, como ilustra a Figura 3.13. A parede interna do reator deve ser construída com material que permita máxima transmitância para o comprimento de onda de interesse. Além disso, o contato constante com o meio líquido exige remoção da lâmpada e limpeza periódica da parede interna do reator, a fim de remover material depositado [BRAUN et al. (1986)] [KOLLER (1958)].

No reator com lâmpada emersa, ilustrado na Figura 3.14, a fonte luminosa não permanece em contato direto com o efluente, ao contrário, é fixada na cúpula da câmara distante alguns centímetros da lâmina líquida. O refletor nesse tipo de reator pode ser parabólico ou paralelepípedo reto-retangular. Para este último, o cálculo da intensidade de radiação na superfície líquida é mais difícil, pois o padrão de reflexão é complexo, principalmente em sistemas com mais de uma lâmpada [DANIEL (1993)].

Figura 3.14: Representação de um reator fotoquímico de lâmpada emersa com uma única fonte de radiação. [Fonte: BRAUN et al. (1986)]

Segundo KOLLER (1958), a absorção de radiação pelo ar em reatores de lâmpada emersa é considerada desprezível pois as distâncias entre a fonte luminosa e a lâmina líquida normalmente são pequenas.

Além dos aspectos descritos, o projeto do reator fotoquímico deve incluir um mecanismo eficiente de mistura do meio líquido, e material de revestimento do reator de elevado grau de refletividade para a radiação ultravioleta [PHILLIPS (1983)].

KOLLER (1958) relata que placas de alumínio são eficientes refletores de radiação UV, e além disso, o metal apresenta alta resistência à corrosão quando em contato com o esgoto sanitário, em reatores de lâmpada imersa.

Variações na configuração de unidades fotoquímicas, além das descritas, têm sido amplamente relatada na literatura [ANDREADAKIS et al. (1999)] [HO et al. (1998)] [BRAUN et al. (1986)].

De acordo com WEF (1996), atualmente grande parte das unidades de desinfecção de grande porte em funcionamento na Europa e Estados Unidos utilizam sistemas de canais abertos (*open-channel*). Este tipo de configuração consiste de dois reservatórios abertos unidos entre si por tubulações adequadamente projetadas contendo várias lâmpadas de alta intensidade dispostas paralelamente ao escoamento líquido.

3.3.4 Transmissão de Radiação

Quando um feixe de radiação atravessa um meio absorvente uma fração constante de radiação é absorvida por unidade de distância. Assim, a intensidade de radiação diminui com o aumento da espessura de lâmina líquida percorrida [KOLLER (1958)].

O mecanismo de absorção de radiação pelo meio líquido é definido pela lei de *Beer – Lambert* como sendo:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-a.c.L} \quad (3.15)$$

I : intensidade de radiação após percorrer espessura L , em mW/cm^2 ;

I_0 : intensidade de radiação na superfície, em mW/cm^2 ;

a : coeficiente de extinção molar¹⁵, em $mol/L.cm$;

c : concentração da substância absorvente, em mol/L ;

L : espessura da lâmina líquida, em cm .

A relação I/I_0 é denominada transmitância (T) e a absorbância (A) é definida pela equação 3.16. A combinação das equações 3.15 e 3.16 resulta na expressão 3.17 [BRAUN et al. (1986)].

$$A = -\log T \quad (3.16)$$

$$A = a.c.L \quad (3.17)$$

A influência da variação da concentração de matéria particulada na fração de microrganismos sobreviventes pode ser observada na Figura 3.15. A dose de radiação necessária para inativar bactérias heterótrofas em esgoto bruto é muito superior à requerida no efluente secundário. A diferença provavelmente está relacionada ao efeito de proteção decorrente da formação de agregados partículas-microrganismos no efluente bruto, limitando a ação do UV [OLIVER & COSGROVE (1975) *apud* DANIEL (1993)].

Esta proposta tem sido comprovada pelo aumento da sensibilidade do organismo a radiação UV em ensaios com amostras dispersas em ultrassom [BITTON (1994)].

WEF (1996) relata resultados semelhantes quando comparadas amostras filtradas em membranas de diferentes porosidades com amostras não filtradas. JANEX et al. (1998) descrevem influência similar da filtração na dose de radiação requerida na inativação de coliformes fecais. HO et al. (1998), em estudo recente, avaliou a influência

¹⁵Seu valor depende da substância absorvente, da temperatura e do comprimento de onda emitido.

Figura 3.15: Dose de radiação UV em 253,7 nm requerida na inativação de bactérias heterótrofas. [Fonte: OLIVER & COSGROVE (1975) *apud* DANIEL (1993)]

da área superficial da partícula na porcentagem de transmissão de radiação UV. Os resultados podem ser observados na Figura 3.16.

3.3.5 Intensidade de Energia Radiante

A distribuição de energia na lâmpada não é uniforme em toda sua extensão, entretanto pode ser estimada por meio de técnicas que empregam princípios físicos ou químicos de determinação.

Na radiometria física detectores específicos transformam a energia radiante em sinal elétrico, cuja intensidade varia em função da radiação incidente. Já no método químico são promovidas reações fotossensíveis, em geral irreversíveis, decorrentes da adição de substâncias actinométricas [PHILLIPS (1983)] [BRAUN et al. (1986)].

Actinometria

O método se baseia na medida da concentração de reagente actinômetro submetido a mudança de estado de oxidação pela incidência de radiação UV. De acordo com PHILLIPS (1983), a solução de ferrioxalato de potássio atende os requisitos necessários para um bom actinômetro químico.

A reação fotoquímica é iniciada com a absorção de radiação pela solução ferrioxalato

Figura 3.16: Influência da área superficial da partícula na transmissão de radiação UV. [Fonte: HO et al. (1998)]

de potássio¹⁶, promovendo a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , conforme equação 3.18.

A análise espectrofotométrica da solução ferrioxalato de potássio irradiada fornece a concentração de Fe^{2+} gerada, expressa em mg/L . A dose de radiação incidente na lâmina líquida pode ser determinada substituindo-se na equação 3.19 as concentrações de Fe^{2+} antes e após a irradiação [HARRIS et al. (1987) *apud* DANIEL (1993)].

$$D = \frac{Fe_d^{2+} - Fe_a^{2+}}{\Phi_{Fe}} \times 4,719.10^5 \quad (3.19)$$

D : Dose de radiação UV em 254nm, em $mW.s/cm^3$;

Fe_d^{2+} : Concentração de Fe^{2+} na solução após a irradiação, em mol/L ;

Fe_a^{2+} : Concentração de Fe^{2+} na solução antes da irradiação, em mol/L ;

Φ_{Fe} : Rendimento quântico, em $íons-grama/einstein$;

$4,719.10^5$: Fator de conversão.

Substituindo a dosagem D na expressão 3.20 obtem-se a intensidade média de radiação incidente na lâmina líquida.

¹⁶Preparada segundo metodologia descrita por HATCHARD & PARKER (1956) *apud* DANIEL (1993).

$$I_0 = \frac{D.L}{t} \quad (3.20)$$

I_0 : Intensidade média de radiação UV na lâmina líquida, em mW/cm^2 ;

L : Espessura da lâmina líquida, em cm ;

t : Tempo de contato, em s .

Segundo HARRIS et al. (1987) *apud* DANIEL (1993), para o cálculo da intensidade média de radiação são assumidas duas condições: 1) toda a radiação emitida pela lâmpada tem comprimento de onda 254nm; 2) o rendimento quântico para 254nm corresponde a 1,26 íons-grama de Fe^{2+} /einstein.

Radiometria

A radiometria é composta basicamente de um seletor de radiação e um detector fotossensível. O ajuste do seletor, que pode ser um filtro, permite a passagem do comprimento de onda de interesse e rejeita os demais por absorção ou dispersão.

Os detectores instrumentais normalmente utilizam resposta física como a medida de corrente elétrica, tensão ou temperatura [BRAUN et al. (1986)].

Método da Somatória de Fontes Pontuais

Alguns trabalhos publicados recentemente relatam a utilização da técnica *point-source summation* (PSS) na determinação da intensidade de irradiação da lâmpada [LOGE et al. (1996)] [ANDREADAKIS et al. (1999)] [BLATCHLEY et al. (1998)].

O método estima a intensidade média através de cálculos matemáticos, assumindo que a energia emitida é o resultado da somatória de emissores pontuais de radiação situados colinearmente ao longo do eixo da fonte, considerando emissão uniforme da radiação em todas as direções [WEF (1996)].

3.3.6 Mecanismo de Inativação

A energia absorvida por um complexo químico pode provocar basicamente quatro tipos de alterações molecular: rotação, vibração, excitação eletrônica e quebra de ligação

Figura 3.17: Representação de uma lesão nas bases adenosina e timina no DNA celular. [Fonte: PELCZAR et al. (1980)]

ou ionização. Os efeitos da absorção de radiação dependem sobretudo do comprimento de onda da fonte radiante e da configuração energética das ligações intramoleculares.

Dentre as faixas de radiação do espectro eletromagnético, a região do ultravioleta possui energia mais favorável ao rompimento de ligações químicas [SKOOG et al. (1994)].

O princípio germicida da radiação UV se baseia na destruição de ácidos nucleicos, proteínas e outras moléculas biologicamente importantes aos microrganismos, através de alterações fotobioquímicas letais.

Os efeitos microbiológicos mais importantes induzidos pela radiação ultravioleta entre 240 e 260nm são os resultantes de alterações do código genético do DNA e RNA da célula.

As consequências biológicas decorrentes de modificações do RNA são menos expressivas, pois este é encontrado em várias cópias no interior da célula, como RNA mensageiro, transportador e ribossômico, possibilitando sua reparação.

Por outro lado, a unicidade do DNA como material genético o torna alvo importante de lesões, em geral, irreversíveis originando organismos não hábeis à replicação.

As lesões provocadas no DNA celular são basicamente devidas à dimerização de bases nitrogenadas — predominantemente pirimidinas — e subsequente ligação com bases timina ou citosina vizinhas. A Figura 3.17 exemplifica o efeito da radiação ultravioleta no segmento de bases nitrogenadas do DNA celular microbiano.

Os dímeros formados, a menos que possam ser reparados por enzimas intracelula-

Tabela 3.4: Influência da fotorreativação na taxa de sobrevivência microbiana. [Fonte: HARRIS et al. (1987b) *apud* DANIEL (1989)]

	Dose ($\mu W.s/cm^2$)	Fotorreativação ($\log N/N_0$)	
		Ausente	Presente
<i>E. coli</i>	2,5	-1,01	-0,22
	5,0	-4,00	-0,53
	7,5	-4,64	-1,29
	10,0	-5,26	-3,18
	15,0	-5,98	-3,24
<i>S. faecalis</i>	2,5	-0,17	-0,21
	5,0	-0,80	-0,47
	7,5	-2,68	-1,33
	10,0	-4,26	-1,82
	15,0	-5,41	-3,04

res específicas, induzem mutações resultantes de rearranjos entre bases nitrogenadas adjacentes, impedindo a duplicação do DNA [PELCZAR et al. (1980)] [WEF (1996)] [BITTON (1994)].

Fotorreativação

Os microrganismos desenvolveram ao longo de seu processo evolutivo mecanismos bioquímicos próprios capazes de regenerar lesões quando expostos a radiação entre 310 e 490nm. O fenômeno é denominado fotorreativação e foi descoberto em 1949 por Kelner e Dulbecco [WEF (1996)] [PELCZAR et al. (1980)].

O mecanismo da fotorreativação varia nas diferentes espécies microbianas de acordo com sua estrutura biológica e a extensão da lesão sofrida. A influência da reabilitação microbiana na fração de bactérias *Escherichia coli* e *Streptococcus faecalis* sobreviventes pode ser observada na Tabela 3.4 [WEF (1996)] [BITTON (1994)] .

A recuperação depende sobretudo da dose inicial de radiação inativante, da dose fotorreativante e das características biológicas da espécie irradiada [WEF (1996)]. Expostos a elevadas dosagens, os microrganismos acumulam prejuízos diversos, na forma de dímeros de pirimidina, os quais, muitas vezes, impedem seu restabelecimento.

Segundo DANIEL (1989), os microrganismos presentes em efluentes submetidos à desinfecção com UV podem, em determinadas condições, sofrer sensível reabilitação quando lançados em sistemas abertos como rios e lagos.

3.3.7 Dosagem de Radiação

A eficácia de inativação microbiana está associada principalmente a uniformidade de distribuição da radiação na lâmina líquida. Os microrganismos no interior do reator fotoquímico são expostos, em muitos casos, a um número fixo de fontes luminosas, ou seja intensidade de radiação constante, e período de exposição variável [LOGE et al. (1996)].

O produto *intensidade de radiação e tempo de exposição* é definido como *dose de radiação*, expressa em mJ/cm^2 . A influência da dosagem de energia radiante na remoção de microrganismos pode ser observada graficamente plotando-se o log da fração sobrevivente ($\log N/N_0$) em relação à dose aplicada [WEF (1996)]. Segundo LOGE et al. (1996), unidades de desinfecção de águas residuárias operam normalmente com log da fração sobrevivente em torno de -3.

A dose de radiação UV requerida na remoção dos diversos grupos de microrganismos encontrados em esgoto sanitário varia de acordo com as características biológicas das diferentes espécies. A dosagem requerida para inativar algumas espécies pode ser observada na Tabela 3.5.

3.4 Modelo Cinético de Inativação

O controle efetivo da fração de microrganismos presentes tanto em águas de abastecimento quanto residuárias requer não apenas o emprego de agentes químicos ou físicos adequados, mas também o planejamento criterioso da unidade de tratamento.

Leis e modelos cinéticos de inativação compreendem os fundamentos básicos para avaliar o desempenho da desinfecção e elaborar projetos de sistemas de contato. Esses modelos genéricos representam tanto agentes químicos como físico (radiação), sendo necessário apenas adaptá-los em razão da técnica empregada [GYÜREK & FINCH (1998)] [WEF (1996)].

Tabela 3.5: Dose de radiação UV requerida na redução de 90% de vários microrganismos. [Fonte: BITTON (1994)]

Microrganismo	Dose ($\mu W.s/cm^2$)
Bactéria	
<i>E.coli</i>	3.000
<i>Salmonella typhi</i>	2.500
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	5.500
<i>Salmonella enteritis</i>	4.000
<i>Shigella dysenteriae</i>	2.200
<i>Shigella paradysenteriae</i>	1.700
<i>Shigella flexneri</i>	1.700
<i>Staphylococcus aureus</i>	4.500
<i>Legionella pneumophila</i>	380
<i>Vibrio cholerae</i>	3.400
Vírus	
Poliovírus 1	5.000
Coliphage	3.600
Hepatite A	3.700
Rotavírus SA 11	8.000
Protozoários ^a	
<i>Giardia muris</i>	82.000
<i>Giardia lamblia</i>	63.000
<i>Acanthamoeba castellanii</i>	35.000

[^a] Cistos de protozoários.

Ozônio

O modelo Chick, postulado no início do século XX, descreve a taxa de inativação microbiana por meio de uma expressão cinética de primeira ordem, com reações monomoleculares (equação 3.21).

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

N : Concentração de microrganismos após ação do agente oxidante, em $NMP/100mL$;

N_0 : Concentração inicial de microrganismos, em $NMP/100mL$;

k : Constante de reação, em min^{-1} ;

t : Tempo de contato, em min .

A relação N/N_0 corresponde a fração de microrganismos sobreviventes à desinfecção.

O modelo Watson, postulado no mesmo período, estabelece uma relação logarítmica entre a constante de reação e a concentração do oxidante, em termos do fator diluição (equação 3.22).

$$k = k'.C^n \quad (3.22)$$

C : Concentração de agente oxidante, em mg/L ;

k' : Correção da taxa de remoção.

n : Coeficiente de diluição;

A combinação das equações 3.21 e 3.22 resulta na expressão cinética de pseudo primeira ordem de Chick-Watson, descrita pela equação 3.23. O modelo assume que os microrganismos envolvidos são geneticamente semelhantes, e que as lesões são únicas decorrentes de alvos únicos¹⁷ [HUNT & MARINHAS (1999)] [GYÜREK & FINCH (1998)].

$$\frac{N}{N_0} = e^{(-k'.C^n.t)} \quad (3.23)$$

Além da influência do fator diluição na fração de microrganismos sobreviventes, a variação da temperatura também interfere na lei de Chick-Watson, na constante de

¹⁷Considerando distribuição uniforme do agente oxidante em regime de batelada ou pistão perfeito.

inativação k' . Para prever os efeitos da temperatura, o parâmetro k' pode ser substituído na expressão de Arrhenius, descrita pela equação 3.24 [WEF (1996)] [AWWA (1991)].

$$k'_T = k' \cdot B^{(T-20)} \quad (3.24)$$

k'_T : Taxa de correção a temperatura T, em °C;

k' : Taxa de remoção a 20 °C;

B : Constante empírica relacionada a energia de ativação e constante universal dos gases.

A concentração efetiva de agente oxidante na inativação microbiana está associada ao fator n , definido como a inclinação da reta no gráfico logarítmico da concentração C versus tempo t .

Nos processos de desinfecção com agente químico, a fração de reagente consumida nas reações com as várias espécies redutoras presentes no efluente é denominada *demanda*, enquanto o remanescente corresponde ao residual. Assim, a dose aplicada não está totalmente disponível para a remoção de microrganismos, sendo antes, em parte, consumida nas reações químicas diversas [WEF (1996)].

Segundo GYÜRÉK & FINCH (1998), o modelo cinético de Chick-Watson é comumente adotado em projetos de sistemas de desinfecção química.

Vários outros modelos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, buscando expressões matemáticas que descrevam, de modo menos simplificado e mais real, a cinética de desinfecção química [WEF (1996)] [GYÜRÉK & FINCH (1998)].

Radiação UV

A expressão cinética que descreve a taxa de microrganismos inativados pela ação da radiação UV é dada pela equação 3.23 reescrita em termos da concentração C como sendo a intensidade de radiação incidente I :

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k \cdot I \cdot t} \quad (3.25)$$

N : concentração de microrganismos após irradiação, em NMP/100mL;

N_0 : concentração inicial de microrganismos, em NMP/100mL;

k : constante de inativação, em $cm^2/mW.s$;

I : intensidade de radiação ultravioleta, em mW/cm^2 ;

t : tempo de exposição, em s .

A expressão, entretanto, não é extritamente verdadeira para os casos de intensidade muito reduzida, uma vez que a reprodução microbiana ocorre mesmo durante sua destruição dado o longo período de exposição que seria necessário [SAMPAIO (1985)].

A intensidade média de radiação I_M distribuída no meio líquido pode ser determinada pela equação 3.26, que resulta da integração da lei de *Beer-Lambert* (equação 3.15) em relação a espessura de lâmina líquida L [WEF (1996)].

$$I_M = \frac{I_0}{a.c.L} \times (1 - e^{-a.c.L}) \quad (3.26)$$

A equação 3.25 permite prever a taxa de microrganismos sobreviventes à radiação quando obedecidas as seguintes condições [DANIEL (1989)]:

- distribuição uniforme de radiação na camada líquida;
- reator descontínuo ou regime de escoamento a pistão;
- inativação com lesão única;
- inativação proporcional à dose de radiação aplicada;
- população homogênea de microrganismos quanto à sensibilidade a radiação.

Tais condições, entretanto, não são satisfeitas em sistemas reais, sendo necessário adaptar a expressão de primeira ordem para um modelo cinético mais adequado [LOGE et al. (1996)] [ANDREADAKIS et al. (1999)].

Considerando a não uniformidade de distribuição de radiação no meio líquido, pela presença de matéria em suspensão e a diversidade de espécies microbianas, a expressão 3.25 é reescrita como sendo [SCHEIBLE (1987) *apud* LOGE et al. (1996)]:

$$N = N_0.exp\left(\frac{v.x}{2D}\left[1 - \left(1 + \frac{4k.D}{v^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right) + N_P \quad (3.27)$$

v : velocidade de escoamento do esgoto sanitário, em cm/s ;

x : comprimento característico do reator, em cm ;

D : coeficiente de dispersão, em cm^2/s ;

N_P : densidade de associação microrganismo-partícula, em $NMP/100mL$.

O parâmetro k é definido como constante de inativação microbiana, expressa em s^{-1} , relacionado a intensidade de radiação UV pela equação 3.28, sendo a e b dados empíricos.

$$k = a.I^b \quad (3.28)$$

O termo N_P é estimado a partir da concentração de sólidos suspensos totais (SST), expressa em mg/L , pela relação:

$$N_P = c.SST^m \quad (3.29)$$

Os coeficientes c e m são obtidos graficamente, plotando a função logarítmica N_P versus SST , onde m é a inclinação da reta e c a intersecção da reta com o eixo das ordenadas [SCHEIBLE (1987) *apud* LOGE et al. (1996)].

A velocidade de escoamento do esgoto sanitário é definida como sendo [SCHEIBLE (1987) *apud* DANIEL (1989)]:

$$v = \frac{x.Q}{V} \quad (3.30)$$

V : volume efetivo do reator, em m^3 ;

Q : vazão de escoamento do efluente, em m^3/s .

Alguns autores avaliam a fração de microrganismos inativados em termos da expressão cinética 3.31, a qual resulta da combinação da equação 3.25 com o fator N_P [HO et al. (1998)] [ANDREADAKIS et al. (1999)].

$$N = N_0.e^{-k.I.t} + N_P \quad (3.31)$$

3.5 Efeito da Resistência Microbiana

De acordo com suas características gerais, os microrganismos podem ser classificados em: bactérias, vírus, protozoários, algas, fungos e vermes. Uma grande variedade

Tabela 3.6: Organismos patogênicos mais comumente encontrados em esgotos sanitários. [Fonte: SAMPAIO (1985)]

Bactérias	Vírus	Protozoários	Vermes
<i>Vibrio cholerae</i>	Poliovirus	<i>Entamoeba histolytica</i>	<i>Ascaris lumbricoides</i>
<i>Salmonella typhi</i>	Coxsackie	<i>Giardia lamblia</i>	<i>Schistosoma mansoni</i>
<i>Salmonella paratyphi</i>	Echovirus	<i>Balantidium coli</i>	<i>Taenia solium</i>
<i>Shigella spp</i>	Adenovirus	<i>Ancilostonia duodenale</i>	
<i>Brucela spp</i>	Hepatite A		

deles esta presente no esgoto sanitário, incluindo os organismos patogênicos ao homem (Tabela 3.6).

A diversidade de microrganismos, por sua vez, resulta em características biológicas diferentes entre as várias espécies, implicando em divergências quanto a resistência à desinfecção [SAMPAIO (1985)] [WEF (1996)].

Segundo BITTON (1994), em geral, a resistência microbiana a ação de agentes químicos ou físicos segue a ordenação:

$$\text{Bactérias} < \text{Vírus} < \text{Protozoários}$$

Tal aspecto é confirmado quando comparadas as porcentagens de inativação de diferentes espécies expostas ao mesmo agente desinfetante e tempo de contato. Populações mais suscetíveis à desinfecção exigem menor tempo de reação, enquanto que populações mais resistentes necessitam de maior tempo de contato para atingir a mesma taxa de remoção.

A influência da resistência microbiana na eficiência de desinfecção com UV pode ser observada na Figura 3.18, que ilustra as variações na dose de radiação para remover 99% de diversos microrganismos [CHANG et al. (1985) *apud* BITTON (1994)].

Figura 3.18: Influência da resistência microbiana na desinfecção com radiação UV.
[Fonte: CHANG et al. (1985) *apud* BITTON (1994)]

Capítulo 4

O Estado da Arte

A prática da desinfecção no tratamento de esgotos sanitários objetiva reduzir os elevados índices de contaminação por microrganismos do efluente antes de seu lançamento nos corpos d'água, evitando assim a disseminação de microrganismos patogênicos, veiculados pela água.

A inativação de microrganismos é o resultado de uma série de modificações bioquímicas, cuja natureza depende sobretudo do potencial de ação do agente químico ou físico, da população de microrganismos e da qualidade do efluente [BLATCHLEY et al. (1997)].

Tratamentos convencionais como sedimentação, lodos ativados, entre outros, são citados na literatura por reduzir a presença de certos microrganismos. Tais processos, entretanto, não são suficientes para remover as elevadas cargas de contaminação microbiana do esgoto sanitário, sendo necessário nesses casos etapas específicas de desinfecção [LAZAROVA et al. (1999)].

Nos últimos anos, métodos alternativos à cloração como o emprego de ozônio e radiação ultravioleta têm sido amplamente pesquisados e aplicados.

4.1 Ozônio

Na Europa, a desinfecção de águas de abastecimento por ozonização remonta ao início do século XX. A técnica, entretanto, tornou-se aplicável no tratamento de águas residuárias apenas em meados da década de 70 [LAZAROVA et al. (1999)].

Tabela 4.1: Dosagem de O_3 requerida para remover 99% de alguns microrganismos. [Fonte: MAGARA et al. (1995)]

Microrganismo	Ct_{99} (mg/L.min)
<i>Escherichia coli</i>	0,01
<i>Streptococcus faecalis</i>	0,01
<i>Polio virus</i>	0,01
<i>Entamoeba histolytica</i>	1
<i>Bacillus megatherium</i>	0,3
<i>Mycobacterium tuberculosam</i>	0,05

A natureza fortemente oxidante do ozônio lhe confere habilidade para remover diversos tipos de bactérias [HUNT & MARÍÑAS (1999)] [TYRRELL et al. (1995)] [LAZAROVA et al. (1998)], cistos de parasitas como *Giardia* e *Cryptosporidium*, e viroses particularmente resistentes à cloração [RENNECKER et al. (1999)] [TYRRELL et al. (1995)].

A qualidade do efluente afeta consideravelmente a eficiência da ozonização. Reações diversas que ocorrem simultaneamente à inativação microbiana, como oxidação de matéria orgânica e inorgânica, competem pela concentração de ozônio livre e elevam a demanda. Assim, a demanda, definida como a dosagem de ozônio necessária para disponibilizar um determinada concentração de residual, é muito maior em efluentes primários que secundários e terciários [LAZAROVA et al. (1999)].

Projetos de unidades de desinfecção com ozônio se baseiam principalmente no conceito $C.t$, isto é, no entendimento das variáveis *concentração de ozônio* e *tempo de contato hidráulico* [FERGUSON et al. (1991)] [LAZAROVA et al. (1999)]. Não obstante, outros fatores como a taxa de transferência gás-líquido, a suscetibilidade microbiana e as características hidrodinâmicas do reator também podem interferir na eficiência da desinfecção [CHIANG et al. (1999)].

A Tabela 4.1 ilustra a influência da resistência microbiana no parâmetro Ct requerido para remover 99% de alguns microrganismos no tratamento de águas de abastecimento [MAGARA et al. (1995)].

Recentemente, CHIANG et al. (1999) desenvolveram um modelamento matemático, com base no parâmetro Ct , para avaliar o desempenho da ozonização em unidades de

desinfecção em coluna operando com fluxo gás-líquido em contra-corrente. O modelo prevê, para baixas dosagens, acréscimos desprezíveis de Ct com o aumento da vazão do gás. Por outro lado, para doses elevadas, torna-se acentuada a influência da vazão do gás no parâmetro Ct [CHIANG et al. (1999)].

Alguns pesquisadores têm investigado a formação de compostos específicos (aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos) como subprodutos da ozonização [MILTNER et al. (1992)] [CHIANG et al. (1999)] [KUO & SMITH (1996)]. A natureza do mecanismo de reação do ozônio com a matéria orgânica (reação direta ou indireta) determina os subprodutos formados. LIBERTI & NOTARNICOLA (1999) avaliaram a taxa de formação de BrO_3^- , $CHBr_3$ e aldeídos em amostras ozonizadas e detectaram quantidades apreciáveis de aldeídos em relação às demais espécies (cerca de 350 ppb).

LIBERTI & NOTARNICOLA (1999), baseado em resultados experimentais com diferentes efluentes, indica um custo operacional médio de 37,5 EURO/1000m³ para atingir o limite mínimo de remoção de coliformes fecais permitido pelos padrões europeu. A principal vantagem da ozonização é a alta eficiência na inativação microbiana utilizando baixas dosagens e curto tempo de contato. Além disso, a técnica é especialmente eficaz na remoção de determinados organismos, como vírus e parasitas, muitas vezes resistentes a outros métodos de desinfecção. Outro aspecto importante da técnica é a contribuição para o aumento da qualidade do efluente ozonizado, reduzindo a presença de matéria orgânica e inorgânica [LAZAROVA et al. (1999)].

4.2 Radiação UV

Segundo LAZAROVA et al. (1999), centenas de instalações distribuídas em todo o mundo utilizam atualmente a prática da desinfecção de águas de abastecimento e esgoto sanitário com radiação ultravioleta. O crescente interesse pela técnica se atribui provavelmente à ausência de geração de subprodutos potencialmente tóxicos (como os THM) e à redução de custos decorrente do aprimoramento do processo.

A dose de radiação requerida para inativar coliformes fecais, totais e *Streptococcus faecalis*, em efluentes secundários e terciários, tem sido reportada na literatura na faixa de 30 a 45mW.s/cm², suficiente para garantir remoções de 3 a 5 log. Entretanto, doses maiores podem ser necessárias em casos de efluente de baixa qualidade, elevado

Figura 4.1: Influência da qualidade do efluente na taxa de inativação microbiana. [Fonte: ANDREADAKIS et al. (1999)]

nível de contaminação ou ainda na desinfecção que envolve organismos mais resistentes [LAZAROVA et al. (1999)] [MORENO et al. (1997)].

A influência da qualidade da água na inativação de coliformes fecais e totais tem sido amplamente investigada. ANDREADAKIS et al. (1999) relata o efeito da variação na dose UV de 10 a 150mW.s/cm² para diferentes efluentes e concentrações de sólidos suspensos, como pode ser observado na Figura 4.1.

A associação partícula-microrganismo, em muitos casos, é o principal responsável pelo aumento na dosagem de UV requerida. A Figura 4.2 ilustra esse efeito quando a concentração de sólidos suspensos é aumentada.

Os organismos efetivamente afetados pela radiação são aqueles situados na interface sólido-líquido, livres da presença de matéria particulada. Conseqüentemente, os envolvidos por matéria particulada ou localizados em pontos de baixa transmissão de radiação, podem ser apenas parcialmente atingidos ou mesmo não inativados [LOGE et al. (1999)]. Para bactérias do grupo coliformes, o número de agregados está diretamente relacionado à concentração residual de organismos sobreviventes após aplicação de dose UV máxima (Tabela 4.2) [EMERICK et al. (1999)] [ANDREADAKIS et al. (1999)].

Figura 4.2: Influência da concentração de sólidos suspensos na taxa de microrganismos removidos. [Fonte: ANDREADAKIS et al. (1999)]

Tabela 4.2: Associação partícula-microrganismo para vários efluentes secundários. [Fonte: EMERICK et al. (1999)]

Efluente	T ^a (%)	CR ^b	Agregados ^c (%)	
			11-80µm	>80µm
1	70.5	25.5	20.2	31.1
2	72.5	42.3	12.0	—
3	71.7	32.2	11.5	13.2
4	76.2	4.3	3.8	4.3
5	69.4	120.8	8.6	10.2
6	68.6	74.3	13.0	17.8
7	51.6	1.9	0.8	1.0
8	27.2	5.6	<0.1	<0.1

[^a] Transmitância em 254nm.
[^b] Coliforme residual para dose UV de 100mW.s/cm² (NMP/100mL).
[^c] Diâmetro do agregado partícula-microrganismo.

Na prática, a filtração de efluentes secundários antecedendo a etapa de desinfecção aumenta consideravelmente a transmissão de radiação e a taxa de inativação [JANEX et al. (1998)] [ANDREADAKIS et al. (1999)].

De acordo com DARBY et al. (1995) *apud* LAZAROVA et al. (1999), bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus*, bem como o vírus *Coxsackie* A2 e o poliovírus, apresentaram elevada sensibilidade à radiação, enquanto bactérias colifago MS2 mostraram-se resistentes, exigindo dosagens superiores (100 a 200mW.s/cm²). Resultados semelhantes foram obtidos por SHABAN et al. (1997) avaliando comunidades de microrganismos presentes no rio Nilo.

A falta de padrões de determinação das dosagens aplicadas é a principal limitação na elaboração do projeto da unidade de desinfecção. Para dimensioná-la uma metodologia aceita é desenvolver experimentos em bancada para simular as condições reais de operação do sistema. Tais ensaios auxiliam na estimativa da dosagem para instalações industriais, levando em conta a idade da lâmpada, a intensidade de distribuição da radiação e as características hidrodinâmicas do reator [LAZAROVA et al. (1999)].

Entretanto, a reprodução em laboratório pode não representar significativamente as condições reais do sistema. A intensidade de radiação por exemplo, não corresponde a uma média única de distribuição, pois sofre a influência da variação de escoamento em diferentes pontos do reator. Assim, o dimensionamento da unidade real de desinfecção é baseado normalmente em correlações empíricas, que resultam às vezes em valores acima ou abaixo do correto [WRIGHT et al. (1998) *apud* LAZAROVA et al. (1999)].

BLATCHLEY et al. (1998) apresentaram recentemente uma proposta de modelamento que permite estimar o comportamento do sistema com base no conceito de distribuição da dosagem. O modelo numérico auxilia na avaliação do desempenho de configurações alternativas de reatores fotoquímicos, por meio de representações precisas da hidrodinâmica e intensidade de distribuição de energia. O modelo mostra-se válido também para predizer o desenvolvimento de outros sistemas que utilizam radiação eletromagnética, como fotocatalise, processos avançados de oxidação, radiação de alta energia, ou outra aplicação direta de fotólise.

O uso de unidades de desinfecção de efluentes secundários utilizando radiação ultravioleta tem sido mencionada na literatura como uma tecnologia competitiva. Segundo LAZAROVA et al. (1999), na computação dos custos operacionais cerca de 50% corres-

ponde a substituição de lâmpadas e limpeza do sistema, e 15 a 20% gastos com energia elétrica. LIBERTI & NOTARNICOLA (1999) relatam um custo aproximado — baseado em resultados experimentais — de 17,5 EURO/1000m³ para atingir o limite europeu estipulado para a emissão coliformes totais, utilizando efluente clarificado e filtrado.

As principais vantagens associadas a esta tecnologia são: relativa simplicidade de funcionamento, ausência de formação de subprodutos tóxicos e possibilidade de instalação em espaço físico reduzido [LAZAROVA et al. (1999)].

Capítulo 5

Metodologia

5.1 Organograma de Atividades

A investigação experimental foi dividida em duas etapas principais: 1) ensaios com ozônio, 2) ensaios com radiação ultravioleta.

A Tabela 5.1 descreve sucintamente as fases de investigação experimental desenvolvidas ao longo da pesquisa.

5.2 Etapa 1 - Ozonização

5.2.1 Unidade Piloto

A unidade piloto, instalada no Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos (LTR) junto ao Departamento de Hidráulica e Saneamento Campus USP-São Carlos, está esquematizada na Figura 5.1.

Compressor

O compressor *Schulz* modelo MS - 3,7/6, utilizado para pressurizar o ar atmosférico, permite ajuste de pressão entre 1 e 8 bar¹. Um reservatório interno de capacidade 6L possibilita que o equipamento opere de modo contínuo, pois reduzida a pressão no

---

¹Entretanto, testes realizados com o compressor indicaram que abaixo de 2 bar o desempenho do equipamento fica comprometido.

Tabela 5.1: Descrição sucinta das diversas fases de investigação experimental.

Fase Experimental
Etapa 1
Montagem e instalação da unidade piloto
Determinação da produção de O_3
Ensaio de ozonização em esgoto sanitário
Etapa 2
Montagem e instalação da unidade piloto
Determinação da intensidade de radiação da lâmpada
Ensaio de irradiação UV em esgoto sanitário

Figura 5.1: Representação esquemática da unidade piloto utilizada nos ensaios de ozonização.

reservatório² o aparelho religa automaticamente até atingir novamente a pressão inicial.

Em todos os ensaios de ozonização realizados a pressão na saída do compressor foi mantida em 2 bar.

Filtros

Partículas mais grosseiras presentes no ar são retidas no sistema de filtração do próprio compressor; entretanto, para remover partículas menores bem como a umidade do ar são necessários filtros específicos.

Para tanto, foram utilizados dois filtros *Schulz* (particulado e coalescente) fixados em série próximos à saída de ar do compressor. No primeiro são retidas partículas até $0,03\mu\text{m}$, enquanto o segundo reduz a umidade do ar.

Regulador de Pressão

Por questões técnicas a pressão de entrada do ar no equipamento gerador de ozônio deve ser mantida em até 0,5 bar. Acima desse valor as paredes internas das câmaras responsáveis pelas descargas elétricas podem sofrer fissuras, danificando o equipamento. Essa limitação impôs a necessidade da instalação de uma válvula reguladora de pressão.

O modelo adotado consiste de uma válvula de baixa pressão (referência oxyjunior 4A classe 2 – tipo GPL acetileno) e dois manômetros³. O primeiro fornece a pressão de entrada do gás, ou seja, aproximadamente 2 bar, e o segundo a pressão de saída ajustada manualmente para no máximo 0,5 bar.

O sistema possui também um dispositivo de escape, ativado sempre que a pressão na saída exceder o valor estipulado.

Rotâmetro

A produção de ozônio é diretamente proporcional a vazão de gás que atinge o ozonizador. Assim sendo, é indispensável conhecer a relação entre a vazão do ar e a fração de ozônio gerado.

---

²Cerca de 1/3 da pressão inicial.

³Escala 0 - 40 bar e 0 - 2,5 bar, respectivamente.

Tabela 5.2: Características técnicas do gerador de ozônio modelo laboratorial.

Especificações Técnicas		
Pressão máxima	-	0,5kgf/cm ²
Peso	-	40kg
Dimensão	-	50cm x 50cm x 30cm
Tensão	-	220V
Vazão máxima	-	12L/min
Amperímetro ^a	-	0 - 2A
Manômetro	-	0 - 2kgf/cm ²
Intensidade ^b	-	Mínima, média e máxima
Capacidade ^c	-	8g O ₃ /h

[a] Em condições normais em torno de 1,2A.
[b] Chave seletora do gerador de ozônio para o ajuste da produção.
[c] Na prática, a produção de O₃ mostrou-se muito inferior a 8gO₃/h.

Para o controle da vazão de entrada do ar foi utilizado um rotâmetro com escala de 40 a 350L/h. O rotâmetro modelo *MLW PRUFGERATE LD* possui uma coluna de vidro graduada e um marcador metálico que flutua na escala em função da vazão ajustada.

Câmara de Refrigeração

Conforme descrito na seção 3.2.2, a variação da temperatura do ar interfere na produção de O₃. Além disso, a umidade do ar na entrada do ozonizador deve ser mínima. Para reduzir esses interferentes foi instalado um processador de ar modelo *Belliere* na saída do rotâmetro.

O sistema possui uma serpentina interna imersa em água a 4°C. Quando o ar circula pela serpentina, o contato com a baixa temperatura do meio provoca a condensação de gotículas de água que se acumulam em recipiente externo removível.

Gerador de Ozônio

A Tabela 5.2 relaciona informações técnicas relativas ao equipamento gerador de ozônio *Qualid'or* modelo laboratorial.

Antes de iniciar os ensaios, o ozonizador era mantido em funcionamento por cerca

Figura 5.2: Esquema da câmara de contato gás-líquido utilizada nos ensaios de desinfecção com O_3 .

5 minutos, seguindo especificações do fabricante.

O equipamento foi instalado em ambiente arejado para evitar acúmulo de gás ozônio, extremamente tóxico em determinadas concentrações [WEF (1996)].

Câmara de Ozonização

Para o contato gás-líquido foi adotado o sistema de coluna, esquematizado na Figura 5.2. A coluna construída em acrílico com 2m de altura e 52mm de diâmetro interno, foi fixada na grade metálica (ilustrada na Figura 5.1) com 2 braçadeiras de 60cm de diâmetro cada.

A transferência do esgoto sanitário para o interior da coluna foi feita por meio do registro de esfera (e) de 1/2", com a ajuda de um funil (f). Preenchida a coluna (d), o registro era fechado, o gerador de ozônio ligado e o registro de agulha (b) aberto, iniciando-se a ozonização. O excesso de ozônio na coluna, isto é, o *off-gas*, era capturado

no frasco lavador (h). Concluído o tempo de contato, o ozonizador era desligado, e os registros (e) e (i) abertos para permitir o escoamento do efluente ozonizado. O volume de efluente utilizado no ensaios foi 2,5L. O efluente ozonizado era, então, coletado em frasco de capacidade 3L e reservado para determinação de ozônio residual e posterior caracterização analítica.

Os registros de agulha (b) e (i), a saída (g), e a entrada e saída do frasco lavador foram conectadas à mangueiras flexíveis de silicone.

Frasco Lavador

Para avaliar a concentração de *off-gas* liberado adotou-se o método iodométrico. Para tanto, antes de cada ensaio o frasco lavador com capacidade para 1L era preenchido com 600mL de solução iodeto de potássio (KI) a 2% [APHA (1995)].

5.2.2 Determinação da Produção de Ozônio

Foram realizados vários ensaios objetivando avaliar a quantidade de ozônio gerada pelo equipamento, utilizando-se o método iodométrico.

A coluna era preenchida com 2,5L de solução iodeto de potássio, preparada conforme APHA (1995). O gerador de ozônio era então ligado e o rotâmetro ajustado para um valor constante de fluxo de gás. Completado o tempo de 5 minutos o sistema era desligado e a solução ozonizada coletada em recipiente plástico de capacidade 5L, para posterior análise.

Foram realizados 3 ensaios para cada uma das intensidades mínima e máxima com as seguintes vazões de ar: 50, 100 e 150L/h.

A partir dos resultados experimentais foram traçados gráficos da *produção de ozônio* em função da *vazão de gás*, possibilitando o cálculo das vazões correspondentes às dosagens de O_3 definidas para este trabalho.

Método Iodométrico

O método iodométrico foi adotado como técnica de análise para determinar a concentração de ozônio presente na amostra recolhida.

Os ensaios analíticos eram realizados imediatamente após a coleta da solução iodeto de potássio ozonizada. Alíquotas de 200mL eram tituladas com solução de tiossulfato de sódio 0,025N, anotando-se os volumes consumidos [APHA (1995)]. As produções de O_3 relativas às vazões 50, 100 e 150L/h foram então calculadas com a equação 5.1 [APHA (1995)].

$$P = \frac{N.1440.(V_t - V_b).V_l}{V.t} \quad (5.1)$$

P : Produção de O_3 , em g O_3 /h;

N : Normalidade do titulante (0,025N);

t : Tempo de contato (5 minutos);

V : Volume coletado de amostra (200mL);

V_l : Volume líquido na coluna (2,5L);

V_t : Volume de titulante consumido, em mL;

V_b : Volume de titulante consumido no branco, em mL.

O volume V_b corresponde à titulação de substâncias oxidantes presentes na solução de iodeto de potássio antes da ozonização. Para determinar o valor do branco uma amostra de 200mL da solução de KI não ozonizada era titulada com tiossulfato de sódio (V_t) e solução de iodo 0,005N (V_i). A somatória dos volumes V_t e V_i fornece o valor de V_b [APHA (1995)].

5.2.3 Dosagem de O_3

A relação entre produção de O_3 (P) e a vazão de ar (Q) para as intensidades mínima e máxima do equipamento foi determinada graficamente a partir da curva de *produção* em função da *vazão*. Este procedimento permitiu estabelecer a vazão de ar necessária para atingir as dosagens requeridas em cada ensaio, pela substituição dos resultados anteriores na equação 5.2 [APHA (1995)].

$$P = \frac{D.V_l.6.10^{-2}}{t} \quad (5.2)$$

D : Dosagem de O_3 , em mg/L;

6.10^{-2} : Fator de conversão⁴.

---

⁴Conversão de minuto em hora e mL em L.

A metodologia utilizada possibilitou a determinação dos melhores intervalos de vazões nos ajustes mínimo e máximo do equipamento gerador de ozônio.

Anteriormente ao início da ozonização, tanto dos experimentos de calibração da produção de O_3 quanto do efluente bruto, o equipamento gerador de ozônio era mantido em funcionamento por cerca de 5 minutos para aquecimento do sistema, seguindo a recomendação do fabricante. A coluna era preenchida com água e o frasco lavador com solução iodeto de potássio para capturar o gás produzido. Ao final deste período, a solução iodométrica era descartada e substituída por outra para o desenvolvimento dos ensaios.

Neste trabalho foram investigadas as dosagens de 5, 8 e 10mg O_3/L , e os tempos de contato de 5, 10 e 15 minutos.

5.2.4 Ensaios de Desinfecção

Os ensaios de desinfecção foram realizados com amostras do esgoto sanitário efluente de reator anaeróbio compartimentado montado no Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos no Campus USP-São Carlos.

Diariamente era coletada na saída do reator amostras do efluente em recipiente plástico. O volume total recolhido era homogeneizado com agitação vigorosa e frações de 2,5L transferidas para a coluna de ozonização para o início dos ensaios de desinfecção.

Concluída a ozonização, era coletada uma amostra de 500mL do efluente ozonizado para a determinação da fração de ozônio residual, bem como para as posteriores análises e exames. Além disso, uma alíquota de 200mL da solução de iodeto de potássio do frasco lavador era também recolhida para determinar a concentração de *off-gas*.

Antes de iniciar o próximo ensaio, a coluna era limpa com água corrente e a solução de iodeto de potássio (600mL), contida no frasco lavador, era substituída.

A dose de ozônio efetivamente consumida pela solução pode ser calculada pela equação 5.3, cujas variáveis são expressas todas em *mg* de O_3/L .

$$Dose\ efetiva = Dose\ aplicada - [O_3\ Residual + Off-gas] \quad (5.3)$$

Os experimentos de desinfecção foram realizados em triplicata.

Concentração de Ozônio Residual

A fração de ozônio residual presente na amostra foi determinada pelo método DPD — Dietil-p-fenilenediamina — utilizando o espectrofotômetro marca *Prominent* modelo *Dulcotest DT 11*.

O método adotado baseia-se na leitura da absorbância relativa à solução – amostra, reagente DPD e solução tampão – em cubeta de quartzo. O equipamento fornece o resultando final já convertido em mg de O_3/L .

Concentração de *off-gas*

A fração de ozônio excedente capturada no frasco lavador (*off-gas*) foi determinada pelo método iodométrico, descrito anteriormente na seção 5.2.2.

5.3 Etapa 2 - Desinfecção com Radiação UV

5.3.1 Unidade Piloto

A unidade piloto utilizada nos ensaios com radiação ultravioleta foi instalada junto ao Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos, como a unidade de ozonização. A câmara de desinfecção foi fixada em plataforma nivelada presa a uma grade metálica, conforme representação ilustrada na Figura 5.3.

Câmara de Irradiação

A câmara de irradiação foi construída em aço inox com dimensão da base de 40 por 45cm e altura 25cm, projetada em formato de paralelepípedo reto-retangular com tampo removível em alumínio⁵, o qual constitui a cúpula refletora, como ilustra a Figura 5.4.

As lâmpadas germicidas fixadas na cúpula da câmara de irradiação não mantêm qualquer contato direto com a lâmina líquida.

---

⁵Para garantir elevada refletividade — cerca de 80%.

Figura 5.3: Esquema da unidade piloto utilizada nos ensaios com radiação ultravioleta.

Figura 5.4: Reator fotoquímico empregado nos ensaios de desinfecção com radiação ultravioleta.

Figura 5.5: Representação simplificada da cúpula refletora.

Cúpula Refletora

Na cúpula refletora foram fixadas 6 lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão dispostas paralelamente e distante 4cm umas das outras, conforme Figura 5.5.

As lâmpadas Phillips G15-T8 de longa duração com 45cm de comprimento e potência nominal 15W, foram instaladas na parede lateral da cúpula refletora, fixadas com silicone líquido de secagem rápida.

O acionamento das lâmpadas era realizado através de um único interruptor, ligando suas extremidades à rede elétrica, como ilustrado na Figura 5.3.

5.3.2 Determinação da Intensidade de radiação

Para determinar a intensidade de radiação UV emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio no comprimento de onda 254nm, foi utilizado o método actinométrico realizado em triplicata.

Método Actinométrico

Nos ensaios actinométricos a espessura de lâmina líquida da solução ferrioxalato de potássio foi fixada em 1cm (1,8L), e 5 minutos o tempo de exposição à radiação.

Antes de iniciar a irradiação o sistema era acionado e mantido em funcionamento por 15 minutos, para o aquecimento das lâmpadas germicidas.

A solução ferrioxalato de potássio era, então, transferida para o reator fotoquímico, e o sistema acionado⁶.

Concluído o tempo de contato, uma amostra da solução antes e após a irradiação era coletada e preparada para a leitura espectrofotométrica da absorbância medida a 510nm em cubeta de quartzo de 1cm e correspondente concentração de Fe^{2+} , segundo procedimento descrito por HATCHARD & PARKER (1956) *apud* DANIEL (1993).

A partir das concentrações de Fe^{2+} fornecidas pelo espectrofotômetro foi possível determinar a fração de Fe^{3+} convertida em Fe^{2+} , utilizando a equação 5.4.

$$C_{Fe}^{2+} = \frac{C.V}{V_a} \quad (5.4)$$

C_{Fe} : Concentração de Fe^{2+} na amostra, em mg/L ;

C : Concentração de Fe^{2+} lida no espectrofotômetro, em mg/L ;

V : Volume de solução (100mL);

V_a : Amostra da solução irradiada (2mL);

O cálculo da intensidade média de radiação das 6 lâmpadas foi concluído substituindo-se as concentrações de Fe^{2+} nas equações 3.19 e 3.20.

Para o desenvolvimento dos cálculos admitiu-se 100% da emissão em 254nm e rendimento quântico de 1,26 íons-grama de Fe^{2+} /einstein.

Curva de Calibração do Espectrofotômetro

Para determinar a concentração de Fe^{2+} nas amostras irradiadas e não irradiadas foi necessário construir uma curva de calibração, armazenada no espectrofotômetro, relacionando *absorbância da amostra* e *concentração de íons Fe^{2+}* .

O espectrofotômetro determina quantitativamente a presença de Fe^{2+} por absorbância, e automaticamente, utilizando a curva de calibração, converte o resultado em unidade de concentração (mol/L).

⁶Durante o experimento o meio líquido era mantido em constante agitação.

Para a construção da curva foram empregados diferentes volumes, porém conhecidos, da solução de sulfato ferroso 4.10^{-4}M previamente preparada.

5.3.3 Dosagem de Radiação UV

Durante os experimentos de desinfecção com radiação ultravioleta foram mantidas ligadas as 6 lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio para que a intensidade de energia radiante permanecesse constante.

Para alcançar dosagens diferentes, as amostras de efluente foram submetidas a vários tempos de exposição à radiação, sendo eles: 10, 20, 40 e 60 segundos.

5.3.4 Ensaios de Desinfecção

Para o desenvolvimento dos ensaios de desinfecção era coletada uma amostra do efluente bruto na saída do reator citado anteriormente, em recipiente plástico. A amostra coletada era, então, homogeneizada com vigorosa agitação e transferida para a câmara reacional.

Antes de iniciar a irradiação da amostra, o sistema era mantido em funcionamento por 15 minutos para o aquecimento das lâmpadas de vapor de mercúrio, com o reator fotoquímico preenchido com água. Em seguida, a água era descartada e o efluente bruto transferido para a câmara de reação, e mantido em constante agitação, para o início do experimento.

Concluído o tempo de contato, a câmara de irradiação era esvaziada e limpa com água corrente em abundância. Uma amostra de 500mL do efluente antes e após a irradiação era recolhida para posterior análise e exame. Além disso, ao final dos vários ensaios de desinfecção as amostras eram encaminhadas para a leitura de absorbância em 254nm no espectrofotômetro, para o desenvolvimento dos cálculos de intensidade média de radiação (equação 3.26).

Todos os ensaios foram realizados em triplicata para cada tempo de contato definido na seção 5.3.3, e a espessura de lâmina líquida no interior do reator fotoquímico foi fixada em 3cm (5,4L).

Tabela 5.3: Análises e exames realizados com o esgoto sanitário.

Análises e Exames	Método
Carbono Orgânico Total ^a - COT	TOC 5000A <i>Shimadzu</i>
Sólidos Suspensos Totais ^a - SST	Membranas filtrantes
Demanda Química de Oxigênio ^a - DQO	<i>Hach</i>
Coliformes Totais e Fecais ^b - CT e CF	<i>Collilert</i> (substrato definido)
Alcalinidade ^a e pH	Titulação potenciométrica
Temperatura ^c	

[^a] *mg/L*

[^b] *Número mais provável/100mL*

[^c] *°C*

5.4 Análises e Exames

Foram realizadas diversas análises e exames visando avaliar a eficiência da desinfecção, a taxa de remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão, bem como os efeitos decorrentes da presença de substâncias dissolvidas.

As amostras de efluentes recolhidas após a desinfecção também foram submetidas à análises de temperatura, pH e alcalinidade, para monitoramento do meio reacional.

Estão relacionados na Tabela 5.3 os ensaios analíticos realizados com amostras do efluente coletadas antes e após a desinfecção com ozônio e radiação ultravioleta, bem como os procedimentos de análise adotados (metodologia descrita por APHA (1995)).

Para a determinação de sólidos suspensos totais foram utilizadas membranas de diferentes porosidades, sendo elas: 0,7; 1,2 e 2,7 μm .

Capítulo 6

Resultados e Discussões

A abordagem dos resultados observados ao longo deste trabalho foi dividida em três etapas principais: 1) ozonização, 2) radiação ultravioleta e 3) comparação entre ambas as técnicas. Com este procedimento buscou-se facilitar o desenvolvimento e compreensão das informações aqui contidas.

6.1 Ozonização

Para obter do equipamento gerador de ozônio as dosagens definidas para esta pesquisa foi necessário estabelecer a relação entre vazão de ar injetada na câmara de ozonização (ajustada no rotâmetro) e a correspondente dose de ozônio fornecida. Para tanto, adotou-se o método iodométrico, relativamente simples e de fácil manipulação.

Os ensaios de desinfecção foram realizados em triplicata¹, objetivando reunir resultados mais representativos.

Determinação da Produção de Ozônio

Foram selecionadas três vazões diferentes de ar para serem submetidas aos ensaios iodométricos: 50, 100 e 150L/h. A região acima de 150L/h mostrou-se inadequada, pois favorece a formação de grandes bolhas, reduzindo a transferência gás-líquido. Nestas condições, a elevada turbulência no meio líquido pode criar regiões preferenciais de

---

¹Nomeados ensaios 1, 2 e 3.

Tabela 6.1: Determinação da produção de ozônio para diferentes vazões de ar empregando o método iodométrico.

Vazão de ar (L/h)	Produção média (g/h)	
	Mínimo ^a	Máximo ^b
50	0,070 ± 0,02	0,10 ± 0,04
100	0,15 ± 0,06	0,22 ± 0,09
150	0,18 ± 0,08	0,48 ± 0,2

[^a] Produção de O₃ para o ajuste mínimo.

[^b] Produção de O₃ para o ajuste máximo.

escoamento, e, além disso, diminuir o tempo de permanência do gás na coluna líquida, limitando o desempenho do processo.

As vazões avaliadas, bem como as respectivas produções médias de O₃ para os ajustes mínimo e máximo² estão relacionadas na Tabela 6.1. As variações anotadas na tabela correspondem às oscilações no desempenho do equipamento, observadas nos ensaios de calibração. Os dados experimentais contidos na tabela permitiram estabelecer graficamente a relação entre *produção média de ozônio* e *vazão de ar*, como ilustra a Figura 6.1.

A partir das curvas de calibração foram calculadas as vazões de ar necessárias para atingir as dosagens 5, 8 e 10mg/L, em diferentes tempos de contato. Os resultados dos cálculos estão relacionados na Tabela 6.2.

Ensaio de Desinfecção

Para avaliar a dose de O₃ efetivamente consumida pela coluna líquida durante a desinfecção foram analisadas as concentrações de *off-gas* (método iodométrico) e ozônio residual (método DPD) ao final de cada ensaio. A Tabela 6.3 relaciona, para as várias condições experimentais avaliadas, as concentrações efetivas de ozônio calculadas a partir da equação 5.3 (seção 5.2.4).

A concentração de ozônio residual³, determinada para as várias dosagens e tempos de contato, indicou mínima variação (da ordem de 0,01mg/L). Por outro lado, a fração

²Chave seletora do gerador de ozônio.

³As análises revelaram concentrações de ozônio residual em torno de 0,20mg/L.

Figura 6.1: Curva de calibração da produção média de ozônio gerada pelo equipamento.

Tabela 6.2: Vazão de ar determinada para dosagens e tempos de contato específicos.

Dose ^a (mg/L)	Tempo ^b (min)	Produção ^c (g/h)	Vazão (L/h)	
			Mínimo	Máximo
5	5	0,15	–	110
	10	0,075	–	50
	15	0,050	–	40
8	5	0,24	100	–
	10	0,12	–	80
	15	0,080	–	45
10	5	0,30	120	–
	10	0,15	–	110
	15	0,10	–	50

[^a] Dosagem aplicada.

[^b] Tempo de contato.

[^c] Produção de O₃ calculada.

Tabela 6.3: Dose efetiva de ozônio determinada para as diferentes condições experimentais.

Dose (mg/L)	Tempo (min)	Vazão ^a (L/h)	Dose efetiva ^b (mg/L)		
			Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
5	5	110	4,8	4,8	4,8
	10	50	4,8	4,8	4,8
	15	40	4,8	4,8	4,8
8	5	100	5,7	5,0	4,5
	10	80	7,8	7,8	7,8
	15	45	7,8	7,8	7,8
10	5	120	4,9	5,7	3,8
	10	110	6,5	7,7	4,2
	15	50	9,8	9,8	9,8

[a] Vazão de ar aplicada no sistema.
[b] Dose efetiva = Dose - (ozônio residual + Off-gas).

excedente de gás ozônio, capturado na saída superior da câmara de ozonização, apresentou sensível alteração quantitativa, possivelmente relacionada à vazão de ar adotada (Tabela 6.3).

Para baixas dosagens a influência da vazão de ar é desprezível, pois rapidamente o ozônio é consumido pelo meio. Contudo, para doses maiores o efeito do aumento da vazão de ar na concentração de ozônio efetivamente absorvida é muito mais acentuado, visto que vazões elevadas favorecem a formação de grandes bolhas, diminuindo o período de permanência destas na coluna líquida, e implicando em considerável redução da eficiência de absorção do gás pela coluna líquida.

A Figura 6.2 ilustra a variação da fração de *off-gas* detectada durante os ensaios de desinfecção para as diferentes vazões de ar aplicadas, Como pode ser observado na figura, vazões de ar acima de 80L/h proporcionaram aumentos expressivos da concentração de *off-gas* detectada, em contraste com sua ausência em vazões inferiores a aproximadamente 50L/h.

Os ensaios de ozonização foram acompanhados de análises qualitativas do efluente, tanto microbiológicas quanto físico-químicas. Foram avaliados os seguintes parâmetros: sólidos suspensos totais (SST), carbono orgânico total (COT), demanda química de

Figura 6.2: Influência da intensidade do fluxo de ar na concentração de *off-gas* detectado.

oxigênio (DQO), coliformes totais (CT) e coliformes fecais (CF), temperatura, pH e alcalinidade. Os resultados dos parâmetros investigados estão relacionados nas Tabelas 6.4, 6.5 e 6.6.

Ao longo dos ensaios de desinfecção, a temperatura do efluente ozonizado, em relação ao efluente não ozonizado, manteve-se invariável⁴. O mesmo comportamento foi observado nas análises de pH e alcalinidade, que permaneceram em torno de 7,0 e 181,8mg de $CaCO_3/L$, respectivamente.

Quantificar a alcalinidade disponível nas amostras de efluente bruto e ozonizado, é de grande importância na avaliação do mecanismo de ação do ozônio no processo de desinfecção. Concentrações relativamente elevadas podem inibir o desenvolvimento das reações radicalares em cadeia (mecanismo indireto), pela redução da taxa de decomposição do O_3 , e, portanto, favorecer a reação direta entre o agente químico e as várias espécies presentes (mecanismo direto).

Visto que o pH manteve-se neutro e a alcalinidade elevada, pode-se presumir o favorecimento do mecanismo direto de ação do ozônio molecular, cuja meia-vida é muito curta frente a espécies como H_2S presentes no esgoto sanitário, reduzindo, assim, sua disponibilidade para as reações de inativação microbiana.

Os resultados da análise de DQO do efluente ozonizado indicaram decréscimo da concentração de matéria oxidável quando comparado ao efluente bruto, principalmente

⁴Ensaio 1 - 25°C, ensaios 2 e 3 - 23°C.

nos ensaios 1 e 2, como ilustram as Tabelas 6.4, 6.5 e 6.6. Estas informações são coerentes, visto o caráter fortemente oxidante do gás ozônio capaz de reagir tanto com microrganismos quanto matéria orgânica presente. Todavia, a redução da DQO revela consumo de O_3 no processo oxidativo, e, como consequência, a diminuição da quantidade de ozônio disponível à inativação de microrganismos.

Além da concentração de substâncias oxidáveis, a quantidade e dimensão dos sólidos suspensos totais presentes no efluente também são fatores limitantes à ação germicida do gás ozônio. Isto resulta, principalmente, da formação de agregados partícula-microrganismo, que dificultam, ou mesmo impossibilitam, a ação efetiva do ozônio sobre o microrganismo. A Figura 6.3 ilustra a distribuição do tamanho das partículas em suspensão no efluente ozonizado, para as amostras submetidas às dosagens 5, 8 e 10mg/L e tempos de contato 5, 10 e 15 minutos.

A investigação da distribuição de sólidos nas diferentes porosidades de membrana (0,7; 1,2 e 2,7 μ m) permitiram estimar quantitativamente sua presença e dimensão. O efeito de proteção da bactéria por partículas suspensas aumenta quando os sólidos em suspensão possuem tamanho 1,2 μ m ou superior. Desse modo, partículas maiores que a própria bactéria⁵ contribuíram mais intensamente para o efeito de proteção resultante da formação de agregados partícula-microrganismo.

As maiores concentrações de SST, para as porosidades avaliadas, correspondem ao ensaio 1, cujas análises microbiológicas indicaram o menor índice de remoção de CT e CF.

O parâmetro COT foi incluído inicialmente nesta pesquisa com o objetivo de fornecer recursos para o acompanhamento da ação oxidante do ozônio sobre a matéria orgânica. Ao longo dos experimentos foram, contudo, observadas algumas limitações do método quanto aos seus resultados.

A técnica utilizada para a determinação de COT adota o procedimento de filtração das amostras anteriormente à sua leitura, para evitar a obstrução do filamento interno de coleta do equipamento, decorrente do acúmulo de partículas acima de 1,0 μ m. Todavia, a matéria orgânica presente no efluente bruto pode, muitas vezes, sofrer redução da extensão de suas cadeias carbônicas, pela ação do ozônio, e aumentar a concen-

---

⁵A dimensão da bactéria é aproximadamente 1,0 μ m.

Tabela 6.4: Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 1 - O_3 .

	D: 0 (mg/L) ^a	5 (mg/L)			8 (mg/L)			10 (mg/L)		
	T: 0 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)
SST (mg/L)										
0,7 μ m	120	120	166	82	98	92	56	80	100	110
1,2 μ m	68	80	9	82	48	94	43	64	70	72
2,7 μ m	68	100	81	72	40	89	44	28	56	56
DQO (mg/L)		87,3	82,8	29,5						
	449	392	372	357	367	383	374	376	370	361
COT (mg/L)										
	32,1	62,5	57,8	62,9	54,1	54,9	46,7	52,7	59,2	57,8
CT (10 ⁵ NMP/100mL)										
	19,5	15,6	14,8	18,3	7,4	14,0	13,6	17,5	9,7	12,1
CF (10 ⁵ NMP/100mL)										
	9,7	6,3	7,7	6,3	7,8	3,9	5,2	5,8	4,2	6,6
Dose efetiva (mg/L)										
	—	4,80	4,80	4,79	5,06	7,79	7,81	5,75	7,71	9,79

D: Dose aplicada.

T: Tempo de contato.

[a] Efluente bruto.

Tabela 6.5: Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 2 - O₃.

	D:	5 (mg/L)				8 (mg/L)			10 (mg/L)		
	T:	0 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)
SST (mg/L)											
0,7µm		16	42	28	24	14	42	16	50	26	40
1,2µm		12	14	8	46	56	66	24	20	66	22
2,7µm		32	36	28	8	6	12	26	16	14	20
DQO (mg/L)								23			29%
		395	304	304	333	300	314	289	307	309	355
COT (mg/L)											
		39,7	73,1	72,4	67,7	71,0	68,4	70,1	66,5	73,4	67,5
CT (10 ⁵ NMP/100mL)											
		93,4	63,3	75,4	70,8	59,5	60,8	76,3	38,7	43,6	13,2
CF (10 ⁵ NMP/100mL)											
		32,5	24,2	32,7	23,8	15,8	22,3	19,4	16,8	20,4	15,9
Dose efetiva (mg/L)											
		—	4,81	4,80	4,81	5,71	7,81	7,81	4,86	6,51	9,81

D: Dose aplicada.
T: Tempo de contato.
[a] Efluente bruto.

Tabela 6.6: Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 3 - O_3 .

	D: 0 (mg/L) ^a	5 (mg/L)			8 (mg/L)			10 (mg/L)		
	T: 0 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)	5 (min)	10 (min)	15 (min)
SST (mg/L)										
0,7 μ m	6	28	68	32	34	84	68	110	150	90
1,2 μ m	14	42	16	34	6	6	94	60	80	6
2,7 μ m	6	4	12	6	66	8	68	80	46	62
DQO (mg/L)	347	303	287	305	305	313	287	297	308	306
COT (mg/L)	44,7	47,4	45,6	44,7	48,5	43,8	43,9	40,4	47,6	43,4
CT (10 ⁵ NMP/100mL)	52,9	34,1	42,6	23,1	27,5	49,6	26,9	19,9	16,0	31,8
CF (10 ⁵ NMP/100mL)	6,3	4,1	4,1	4,1	4,4	3,9	5,2	3,5	3,0	6,3
Dose efetiva (mg/L)	—	4,80	4,81	4,80	4,51	7,81	7,81	3,81	4,25	9,80

D: Dose aplicada.

T: Tempo de contato.

[a] Efluente bruto.

(a) Ensaio 1.

(b) Ensaio 2.

(c) Ensaio 3.

Figura 6.3: Distribuição da concentração de partículas em suspensão nas amostras ozonizadas.

tração de partículas menores no efluente ozonizado. Dessa forma, a etapa de filtração na determinação de COT permitiria a passagem livre destas partículas, resultando no aumento aparente da concentração de COT nas amostras ozonizadas.

Não obstante procedentes, tais conjecturas não contam com embasamento experimental, uma vez que a presente pesquisa não dispôs de técnicas auxiliares de análise das amostras encaminhadas a leitura de COT.

Neste contexto, a determinação da concentração de carbono orgânico total, por meio da técnica mencionada, revelou-se pouco informativa, e a interpretação de seus resultados, inconclusiva.

A partir das frações sobreviventes de CT e CF, obtidas experimentalmente, foram lançados os gráficos de sobrevivência (N/N_0) para os diferentes tempos de contato e dosagens aplicadas (Figuras 6.4, 6.5 e 6.6). As curvas traçadas foram ajustadas para descrever a melhor representação da distribuição de seus pontos. Os pontos situados nas regiões muito afastadas da curva podem decorrer da dificuldade em transferir alíquotas representativas das amostras para os frascos de diluição⁶, visto a não homogeneidade de distribuição microbiana nas amostras.

A representação gráfica da inativação de coliformes totais e coliformes fecais indica uma não uniformidade de remoção microbiana entre os três ensaios. Possivelmente, as divergências decorrem de variações nas características do efluente bruto coletado, tais como concentração de sólidos suspensos e matéria oxidável. Além disso, a quantidade de ozônio produzido pelo equipamento, para uma mesma vazão de ar, mostrou-se inconstante e de difícil interpretação. Esta questão centraliza, talvez, a impossibilidade em se alcançar índices semelhantes de remoção nos três experimentos realizados, visto que a produção de O_3 não foi monitorada ao longo dos experimentos, e, assim, variações internas no funcionamento do ozonizador podem resultar em flutuações nas respostas observadas (Tabela 6.1).

Outro aspecto relevante são as mudanças climáticas do ambiente, como umidade relativa do ar e temperatura, embora em menor intensidade, podem provocar oscilações na produção de O_3 e, conseqüentemente, alterar a concentração de ozônio disponível no meio líquido.

---

⁶O limite de detecção do método adotado exigiu diluições, em geral, de 4 a 5 vezes das amostras ozonizadas e não ozonizadas.

(a) Fração de coliformes totais sobreviventes.

(b) Fração de coliformes fecais sobreviventes.

Figura 6.4: Inativação de coliformes totais e fecais para as diferentes dosagens de O_3 e tempos de contato - Ensaio 1.

(a) Fração de coliformes totais sobreviventes.

(b) Fração de coliformes fecais sobreviventes.

Figura 6.5: Inativação de coliformes totais e fecais para as diferentes dosagens de O_3 e tempos de contato - Ensaio 2.

(a) Fração de coliformes totais sobreviventes.

(b) Fração de coliformes fecais sobreviventes.

Figura 6.6: Inativação de coliformes totais e fecais para as diferentes dosagens de O_3 e tempos de contato - Ensaio 3.

Neste contexto, definir a condição experimental associada a melhor dosagem e tempo de contato torna-se tarefa delicada, visto a dificuldade em estabelecer a concentração de ozônio efetivamente transferida à coluna líquida. Em alguns casos, é possível que a quantidade de ozônio absorvido seja positivamente inferior ao valor aceito inicialmente pelo método iodométrico, ou, em outros, acima do esperado.

Em outras palavras, não obstante a boa reprodutibilidade e eficiência do método iodométrico, a ausência de monitoramento contínuo do desempenho do equipamento gerador de ozônio, incluindo as etapas de pré-tratamento do ar, impossibilitou o acompanhamento e intervenção na produção de O_3 do sistema quando este sofreu oscilações. Dessa forma, os resultados observados podem não corresponder às dosagens efetivas calculadas a partir da dose aplicada, concentração de ozônio residual e *off-gas*.

A técnica de ozonização, embora apresente uma série de limitações quanto à eficiência na desinfecção de esgoto sanitário, tem sido, por outro lado, positivamente apreciada no tratamento de águas de abastecimento. Tais considerações resultam da elevada capacidade do ozônio em inativar certos microrganismos resistentes a outros métodos de desinfecção. Além disso, as condições gerais das águas de abastecimento, quanto à sua qualidade, favorecem as reações de inativação das várias espécies de microrganismos presentes.

6.2 Radiação Ultravioleta

Para determinar a dose de radiação UV aplicada nos ensaios de desinfecção foi necessário estabelecer, primeiramente, a intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas germicidas empregadas nos experimentos. Para tanto, utilizou-se o método actinométrico com solução ferrioxalato de potássio.

Os ensaios de desinfecção com radiação ultravioleta também foram realizados em triplicata⁷, com o objetivo de fornecer resultados mais representativos.

---

⁷Nomeados ensaios 1, 2 e 3.

Tabela 6.7: Resultados experimentais dos ensaios actinométricos realizados em triplicata.

Fe_a^{2+} (mg/L)	Fe_d^{2+} (mg/L)	I_0 (mW/cm ²)
0,1376	4,3325	4,6888
0,1042	4,1156	4,4837
0,2906	4,5170	4,7240

Determinação da Intensidade de Radiação da Lâmpada

Para o desenvolvimento dos cálculos da intensidade de radiação emitida pelo conjunto de lâmpadas germicidas foi admitido o valor médio dos três ensaios actinométricos realizados. As concentrações de Fe^{2+} antes e após a irradiação, obtidas por espectrofotometria⁸, bem como as correspondentes intensidades I_0 calculadas, estão relacionadas na Tabela 6.7.

A relação entre a absorbância da solução actinométrica em 510nm e sua correspondente concentração de Fe^{2+} foi estabelecida a partir da curva de calibração⁹ elaborada para volumes diferentes, porém conhecidos, de solução sulfato ferroso $4.10^{-4}M$. Os resultados estão indicados na Tabela 6.8.

Ensaio de Desinfecção

Os ensaios de desinfecção com radiação ultravioleta foram seguidos de análises qualitativas de amostras do efluente bruto e irradiado, semelhantes às mencionadas anteriormente nos experimentos com ozônio. Os parâmetros avaliados foram: sólidos suspensos totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), coliformes totais (CT) e coliformes fecais (CF), temperatura, pH e alcalinidade. Os resultados dos vários parâmetros observados estão apresentados nas Tabelas 6.9, 6.10 e 6.11, para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente.

As amostras irradiadas revelaram variação mínima de absorbância em 254nm para os diferentes tempos de contato investigados, mantendo-se em torno de 1,24.

⁸A absorbância fornecida pelo espectrofotômetro é correlacionada à concentração de Fe^{2+} .
⁹A curva de calibração, armazenada no equipamento espectrofotômetro, acompanhou todos os ensaios actinométricos realizados.

Tabela 6.8: Dados experimentais empregados na construção da curva de calibração para correlacionar absorvância à concentração de Fe^{2+} .

Amostra	Volume ^a (mL)	Absorvância (510nm)	Fe^{2+} (mg/L)
1	0,0	0,000	0,000
2	0,5	0,108	0,550
3	1,0	0,213	1,100
4	1,5	0,318	1,650
5	2,0	0,417	2,200
6	2,5	0,524	2,750
7	3,0	0,627	3,300
8	3,5	0,745	3,850
9	4,0	0,857	4,400
10	4,5	0,920	4,950
11	5,0	1,028	5,500

[^a] Volume de solução $FeSO_4$ $4.10^{-4}M$.

Os resultados das análises de DQO e COT, para os três experimentos, indicaram a manutenção da quantidade de matéria oxidável no efluente irradiado, ou seja, não observou-se redução da concentração de substâncias oxidáveis (Tabelas 6.9, 6.10 e 6.11). As mínimas variações identificadas nas análises de DQO possivelmente correspondem a desvios experimentais, decorrentes do método adotado. Estas informações são procedentes, visto que a radiação incidente não promove reações de oxidação de substâncias particuladas.

Sólidos em suspensão, em determinadas concentrações, podem representar fator limitante à ação germicida da radiação UV. Isto decorre, em geral, da maior dificuldade em atingir o microrganismo agregado à partícula, pois esta pode agir como anteparo à radiação incidente. Assim, a intensidade de radiação que efetivamente atinge a bactéria diminui com o aumento da concentração e dimensão do sólido a ela associado.

A distribuição da concentração de partículas em suspensão nos efluentes irradiados pode ser observada na Figura 6.7. A figura mostra um aumento na concentração de partículas retidas nas membranas de porosidade 1,2 e $2,7\mu m$ para os ensaios 1 e 2 em relação ao ensaio 3.

Comparando os resultados da análise de SST do efluente irradiado (Figura 6.7) com a fração sobrevivente de coliformes totais e coliformes fecais (Figura 6.8), para os dife-

Tabela 6.9: Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 1 - UV.

	Tempo de contato				
	0 ^a (s)	10 (s)	20 (s)	40 (s)	60 (s)
SST (mg/L)					
0,7µm	100	98	40	72	82
1,2µm	40	100	76	40	56
2,7µm	52	40	64	28	70
DQO (mg/L)					
	358	348	348	355	342
COT (mg/L)					
	66,0	70,8	64,8	66,2	68,2
CT (10 ⁵ NMP/100mL)					
	91,0	7,4	2,8	1,2	0,2
CF (10 ⁵ NMP/100mL)					
	8,6	1,0	0,2	0,1	0,03
Dose média (mJ/cm ²)					
	–	5,4	10,8	21,6	32,4

[a] Efluente bruto.

Tabela 6.10: Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 2 - UV.

	Tempo de contato				
	0 ^a (s)	10 (s)	20 (s)	40 (s)	60 (s)
SST (<i>mg/L</i>)					
0,7 μm	110	76	90	120	94
1,2 μm	64	40	78	62	58
2,7 μm	64	64	42	58	50
DQO (<i>mg/L</i>)	348	341	353	342	324
COT (<i>mg/L</i>)	62,1	62,4	60,7	60,8	53,6
CT (10^5 NMP/100 <i>mL</i>)	95,8	13,2	2,0	0,9	0,7
CF (10^5 NMP/100 <i>mL</i>)	11,8	2,0	1,0	0,1	0,04
Dose média (<i>mJ/cm²</i>)	–	5,4	10,8	21,6	32,4

[^a] Efluente bruto.

Tabela 6.11: Resultado das análises e exames avaliadas no ensaio 3 - UV.

	Tempo de contato				
	0 ^a (s)	10 (s)	20 (s)	40 (s)	60 (s)
SST (<i>mg/L</i>)					
0,7 μm	120	120	42	80	100
1,2 μm	10	6	42	46	62
2,7 μm	56	12	38	8	30
DQO (<i>mg/L</i>)	421	417	440	438	412
COT (<i>mg/L</i>)	59,9	61,5	67,7	57,0	59,1
CT (10^5 NMP/100mL)	64,5	12,9	1,3	0,4	0,09
CF (10^5 NMP/100mL)	15,6	2,9	0,3	0,1	0,04
Dose média (<i>mJ/cm²</i>)	–	5,4	10,8	21,6	32,4

[a] Efluente bruto.

Figura 6.7: Distribuição da concentração de partículas em suspensão nas amostras irradiadas.

Tabela 6.12: Fração de coliformes totais e fecais sobreviventes para diferentes tempos de exposição à radiação UV.

Dose ^a (mJ/cm ²)	Tempo (s)	Fração sobrevivente (N/N ₀)					
		Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3	
		CT	CF	CT	CF	CT	CF
–	0	1	1	1	1	1	1
5,4	10	0,081	0,16	0,14	0,17	0,20	0,19
10,8	20	0,031	0,023	0,029	0,085	0,021	0,020
21,6	40	0,014	0,012	0,0094	0,0085	0,0064	0,0026
32,4	60	0,0022	0,0035	0,0073	0,0034	0,0015	0,0026

[a] Dose média aplicada (absorbância do meio líquido 1,24 em 254nm).
CT - Coliformes totais.
CF - Coliformes fecais.

rentes tempos de exposição avaliados, é possível identificar que o melhor desempenho de inativação está associado ao ensaio 3.

As curvas indicadas nas Figuras 6.8(a), 6.8(b) e 6.8(c) descrevem, de modo geral, comportamento semelhante entre si, embora apresentem pequena variação. Os desvios observados podem estar relacionados a diferenças na qualidade do efluente irradiado, como concentração de SST e DQO. Além disso, podem decorrer do próprio método de exame empregado na determinação de CT e CF sobreviventes à irradiação, visto a não homogeneidade de distribuição microbiana nas amostras e a necessidade de subseqüentes diluições ¹⁰.

Os menores valores de sobrevivência de CT e CF estão associados aos ensaios com tempo de contato de 60 segundos, reduzindo a fração N/N_0 de 1 para 10^{-3} , como pode ser observado na Tabela 6.12. As informações contidas na tabela são procedentes, correspondendo perfeitamente aos resultados de investigações realizados por outros pesquisadores, relatadas anteriormente.

Os parâmetros pH, alcalinidade e temperatura das amostras irradiadas não apresentaram variações expressivas ao longo dos ensaios. O pH e a alcalinidade mantiveram-se em torno de 7,0 e 181,8mg de $CaCO_3/L$, respectivamente, enquanto a temperatura permaneceu em cerca de 24°C. Embora estas variáveis não correspondessem a fatores limitantes do desempenho do método, seus resultados auxiliaram no acompanhamento

¹⁰Em geral, diluições de 4 a 5 vezes.

Figura 6.8: Inativação de coliformes totais e fecais para os diferentes tempos de contato avaliados nos ensaios com radiação UV.

das condições do meio reacional.

Alguns autores têm sugerido a possibilidade de contribuição conjugada das técnicas de ozonização e radiação ultravioleta, visando alcançar índices superiores de remoção tanto de coliformes totais e fecais como outras bactérias e vírus.

6.3 Análise Comparativa

Os aspectos relevantes ao desempenho de ambos os métodos de tratamento avaliados nesta pesquisa foram analisados de modo comparativo. Os pontos abordados, bem como as discussões concernentes, estão descritos a seguir.

Considerações Gerais

As técnicas de desinfecção investigadas são, em sua essência, fundamentalmente distintas. Enquanto o gás ozônio promove reações químicas de oxi-redução, a radiação ultravioleta, por outro lado, realiza transformações de ordem fotoquímica, isto é, altera a natureza energética da ligação química.

Por conseguinte, dependendo do mecanismo de ação empregado (químico ou físico) o agente germicida pode comportar-se de modo diferente frente às mesmas condições experimentais. Variações de pH e temperatura, por exemplo, podem representar sérias limitações à técnica de ozonização, em oposição à radiação UV, cujo desempenho pouco é influenciado por estes parâmetros.

Desse modo, devido a natureza química da ação do ozônio, o processo de ozonização como um todo sofre maior influência das condições gerais do meio, quando comparado ao emprego de radiação ultravioleta. Isto se deve, em grande parte, às relações de equilíbrio químico envolvidas nas reações de oxi-redução, cujo desenvolvimento depende de parâmetros diversos.

Na prática, para as condições investigadas, esses fatores representaram limitações à técnica de ozonização, pois variações de temperatura, umidade relativa do ar e pH resultaram em alterações na produção de O_3 e na taxa de transferência gás-líquido.

Tabela 6.13: Análise comparativa da eficiência dos métodos investigados para inativar coliformes totais e coliformes fecais.

Radiação UV			Ozonização		
Tempo (s)	Fração N/N_0		Tempo (min)	Fração N/N_0	
	CT	CF		CT	CF
0	1	1	0	1	1
10	0.20	0.19	5	0.38	0.56
20	0.021	0.020	10	0.30	0.48
40	0.0064	0.0064	15	0.60	0.48
60	0.0015	0.0026			

CT - Coliformes totais.
CF - Coliformes fecais.

Eficiência de Inativação

Não obstante limitações associadas aos ensaios de ozonização, possivelmente decorrentes de oscilações no funcionamento do equipamento gerador de ozônio, a taxa de inativação de coliformes totais e fecais, para as dosagens avaliadas, revelou índices muito inferiores aos observados nos ensaios com radiação ultravioleta. A exposição do efluente bruto à radiação UV por apenas 10 segundos (5,4 mJ/cm²) foi suficiente para reduzir a fração N/N_0 de 1 para cerca de 0,2, enquanto na ozonização, com dosagem efetiva máxima¹¹ de 9,8mg O_3 /L, a fração sobrevivente manteve-se em torno de 0,5 (Tabela 6.13)¹². O aumento do tempo de contato para 60 segundos (32,4 mJ/cm²) resultou em índices insuperáveis de inativação, da ordem de 10⁻³, não alcançados em nenhum dos experimentos realizados com ozônio.

Qualidade do Efluente

A baixa qualidade do efluente empregado nos ensaios de desinfecção possivelmente representou limitações ao desempenho de ambas as técnicas.

Todavia, na ozonização estes efeitos são mais acentuados. Variações nos parâmetros DQO e concentração de SST, por exemplo, resultam em alterações na disponibilidade

¹¹Isto é, a dosagem máxima avaliada nos ensaios com O_3 .
¹²A tabela ilustra os melhores resultados obtidos nos ensaios de ozonização e irradiação.

de ozônio para as reações com os microrganismos, refletindo diretamente na eficiência de inativação. Assim sendo, efluentes com elevada DQO e SST não são indicados para o tratamento com ozônio (desinfecção).

Em oposição, o uso da radiação ultravioleta, nas mesmas condições, resultou em inativação superior, embora a concentração de SST e a dimensão das partículas em suspensão sejam fatores de restrição à eficiência do método.

Instalação Piloto

A instalação piloto do equipamento gerador de ozônio, bem como das diversas etapas envolvidas, demandou vários meses de planejamento e construção. O projeto como um todo mostrou-se de elevada complexidade, exigindo uma série de unidades de pré-tratamento do ar atmosférico, de modo a atingir as condições necessárias ao bom funcionamento do ozonizador.

Tais dificuldades, entretanto, não foram observadas na instalação do reator fotoquímico empregado nos ensaios de irradiação, cuja construção e instalação foram relativamente rápidas e simples. Além disso, o espaço físico ocupado pelo sistema de ozonização para tratar 2,5L de efluente bruto em cada ensaio correspondeu a uma área muito superior à requerida no sistema de irradiação empregado para o tratamento de 5,6L.

Modo de Operação

Para os ensaios com radiação ultravioleta o sistema adotado foi extremamente simples, exigindo apenas o controle da chave geral de acionamento do conjunto de lâmpadas, selecionando a opção ligar ou desligar. A técnica de ozonização, por outro lado, apresentou maiores dificuldades na operação. A limitação do ozonizador quanto à pressão interna máxima permitida, juntamente com a necessidade de manter a umidade do ar em baixos índices, fez com que tornasse necessária a implantação de unidades adicionais de controle, como filtros e válvulas. Além disso, os ensaios de ozonização foram seguidos de experimentos analíticos para determinar a dose efetiva de ozônio aplicado, exigindo consumo de reagentes e maior tempo de análise.

Controle do Processo

A suscetibilidade do processo de ozonização a modificações nas condições experimentais, por razões já mencionadas anteriormente, tornou-se a principal dificuldade no seu controle. Estas considerações decorrem da ausência de sistemas de monitoramento das várias etapas envolvidas, cujo acompanhamento e controle resultaria em melhor desempenho do processo, por exemplo, o reajuste automático da temperatura quando esta ultrapassa os limites máximos ou mínimos fixados. Inclui-se nestas condições o equipamento gerador de ozônio, cujo monitoramento contínuo possibilitaria manter sua produção em níveis praticamente constantes.

O controle do método de tratamento por irradiação não apresentou tais limitações, pois oscilações no sistema gerador de radiação estão associadas principalmente a variações na distribuição de energia na rede elétrica, as quais não foram observadas.

Tempo de Experimento

Outro ponto relevante a ser discutido é o tempo global de ensaio, isto é, o tempo necessário para concluir o experimento de desinfecção realizado em batelada. Os ensaios de ozonização variaram de 15 a 30 minutos, dependendo do tempo de contato aplicado, em contraste com a aplicação de radiação UV, cujo tempo máximo de experimento não ultrapassou 2 minutos¹³.

---

¹³Entretanto, essa limitação pode não ser observada em sistemas que operam em modo contínuo.

Capítulo 7

Conclusões

No contexto dos aspectos abordados no capítulo anterior, concluiu-se, para as condições investigadas, a superioridade da inativação de coliformes totais e coliformes fecais com o uso da radiação ultravioleta.

Além do efeito germicida a técnica apresentou outros aspectos igualmente positivos, mencionados a seguir.

- Tempo de exposição extremamente baixo requerido para reduzir a presença dos indicadores de contaminação a índices apreciáveis.
- Relativa facilidade de construção e principalmente instalação da unidade piloto empregada nos experimentos.
- Facilidade de operação do sistema fotoquímico.
- Menor interferência da qualidade geral do efluente bruto na fração de microrganismos sobreviventes à radiação, em relação a ozonização.
- Influência praticamente desprezível das variáveis temperatura, pH e umidade relativa do ar no processo de desinfecção com UV.
- Boa reprodutibilidade dos experimentos.

Capítulo 8

Recomendações

Com base nas várias informações reunidas ao longo desta pesquisa foram estabelecidas sugestões e recomendações para trabalhos futuros, empregando as técnicas de ozonização e radiação ultravioleta no tratamento de esgoto sanitário.

Ozônio

- Avaliar o desempenho do equipamento gerador de ozônio em condições adversas e, possivelmente, conjugar sistemas de monitoramento e controle das variáveis interferentes.
- Desenvolver metodologia específica para a adaptação do método utilizado na determinação da concentração de carbono orgânico total.
- Investigar alterações na taxa de inativação de coliformes totais e fecais empregando sistemas eficientes de geração de ozônio, bem como efluente de boa qualidade (baixa DQO e baixa concentração de SST).
- Analisar a ação do ozônio na remoção de microrganismos comprovadamente resistentes a outros métodos de desinfecção.
- Pesquisar a formação de subprodutos da ozonização. Neste contexto, determinar também seu grau de toxicidade, bem como o efeito do residual de ozônio no ambiente aquático receptor.

Radiação UV

- Determinar a potencialidade mutagênica de coliformes totais e fecais sobreviventes à radiação ultravioleta.
- Analisar a taxa de inativação de microrganismos em reatores fotoquímicos de diferentes configurações e disposição de lâmpadas.
- Avaliar metodologias alternativas para determinar a intensidade de radiação em 254nm emitida pela lâmpada germicida e compará-las ao método actinométrico.
- Investigar a ação conjunta das técnicas de ozonização e radiação ultravioleta no tratamento de esgoto sanitário, empregando efluente de boa qualidade.
- Pesquisar o efeito da radiação UV na formação de subprodutos do processo.

Referências Bibliográficas

- ANDREADAKIS et al. (1999) Andreadakis, A., Mamais, D., D., C., e Kabylafka, S. Ultraviolet disinfection of secondary and tertiary effluent in the mediterranean region. *Water Science Technology*, 40(4-5):253–260, 1999.
- APHA (1995) APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, New York, 1995. 19.ed.
- AWWA (1991) AWWA. *Ozone in water treatment*. American Water Works Association, Michigan, 1991.
- BALL et al. (1997) Ball, B. R., Brix, V. K., Brancato, M. S., Allison, M. P., e Vail, S. M. Whole effluent toxicity reduction by ozone. *Environmental Progress*, 16(2):121–123, 1997.
- BITTON (1994) Bitton, G. *Wastewater Microbiology*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- BLATCHLEY et al. (1998) Blatchley, E. R., Do-Quang, Z., Janex, M. L., e Laine, J. M. Process modeling of ultraviolet disinfection. *Water Science Technology*, 38(6):63–69, 1998.
- BLATCHLEY et al. (1997) Blatchley, E. R., Hunt, B. A., Duggirala, R., Thompson, J. E., Zhao, J., Halaby, T., Cowger, R. L., Straub, C. M., e Alleman, J. E. Effects of disinfectants on wastewater effluent toxicity. *Water Environment Research*, 31(7):1581–1588, 1997.
- BRAUN et al. (1986) Braun, A. M., Murette, M. T., e Oliveros, E. *Radiométrie et actinométrie*. Presses Polytechniques Romandes, 1986. p.542.

- CHANG et al. (1985) Chang, J. C. H., Ossof, S. F., Lobe, D. C., Dorfman, M. H., Dumais, C. M., Qualls, R. G., e Johnson, J. D. Uv inactivation of pathogenic and indicador microorganisms. *Applied and Environmental Microbiology*, 49(6):1361–1365, 1985.
- CHIANG et al. (1999) Chiang, P. C., Ko, Y. W., Liang, C. H., e Chang, E. E. Modeling an ozone bubble column for predicting its disinfection efficiency and control of DBP formation. *Chemosphere*, 39(1):55–70, 1999.
- CONAMA (1986) CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA n. 20 de 18 de junho de 1986. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 1986. Diário Oficial da União, Brasília, DF, seção I, p. 11356-11361.
- DANIEL (1989) Daniel, L. *Desinfecção de efluentes de esgotos sanitários pré-decantados empregando radiação ultravioleta*. Tese de Mestrado, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1989.
- DANIEL (1993) Daniel, L. A. *Desinfecção de esgotos com radiação ultravioleta: fotoreativação e obtenção de parâmetros cinéticos*. Tese de Doutorado, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1993.
- DARBY et al. (1995) Darby, J., Heath, M., Jacangelo, J., Loge, F., Swaim, P., e Tchobanoglous, G. Comparison of UV irradiation to chlorination: guidance for achieving optimal UV performance. *Water Environment Research*, 1995.
- EMERICK et al. (1999) Emerick, R. W., Loge, F. J., Thompson, D., e Darby, J. Factors influencing ultraviolet disinfection performance part II: association of coliform bacteria with wastewater particles. *Water Environment Research*, 71(6):1178–1186, 1999.
- EVANS (1972) Evans, F. *Ozone in Water and Wastewater Treatment*. Ann Arbor Science, Michigan, 1972.
- FAIR et al. (1971) Fair, G. M., Geyer, J. C., e Okun, D. A. *Purificación de Aguas y Tratamiento y Remoción de Aguas Residuales*, volume 2. Editorial Limusa-Wiley S.A., México, 1971.

- FERGUSON et al. (1991) Ferguson, D., Gramith, J. T., e McGuire, M. J. Applying ozone for organics control and disinfection: a utility perspective. *American Water Works Association*, 1991. p.32-38.
- GELDREICH et al. (1978) Geldreich, E., Allen, M., e Taylor, R. *Interferences to Coliform Detection in Potable Water Supplies*. U.S. EPA, Washington, 1978. p.13-20.
- GLAZE (1987) Glaze, W. H. Drinking-water treatment with ozone. *Environment Science Technology*, 21(3):224-229, 1987.
- GORDON (1992) Gordon, G. Disinfectant residual measurement methods. *American Water Works Association*, 2, 1992.
- GYÜRÉK & FINCH (1998) Gyürék, L. L. e Finch, G. R. Modeling water treatment chemical disinfection kinetics. *Journal of Environmental Engineering*, 124(9):783-791, 1998.
- HARM (1980) Harm, W. *Biological Effects of Ultraviolet Radiation*. Cambridge University Press, Massachusetts, 1980.
- HARRIS (1995) Harris, D. C. *Quantitative chemical analysis*. W.H.Freeman and Company, New York, 1995. 4.ed.
- HARRIS et al. (1987) Harris, G. D., Adams, V. D., Moore, W. M., e Sorensen, D. L. Potassium ferrioxalate as chemical actinometer in ultraviolet reactors. *Journal of the Environmental Engineering Division - American Society of Civil Engineers*, 113(3):612-625, 1987.
- HARRIS et al. (1987b) Harris, G. D., Adams, V. D., Sorensen, D. L., e Curtis, M. S. Ultraviolet inactivation of selected bacteria and viruses with photoreactivation of bacteria. *Water Research*, 21(6):687-692, 1987.
- HATCHARD & PARKER (1956) Hatchard, C. G. e Parker, C. A. A new sensitive chemical actinometer. II - Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. In *Royal Society of London, Serie A*, 1956. p.518-536.
- HO et al. (1998) Ho, C. H., Pitt, P., Mamais, D., Chiu, C., e Jolis, D. Evaluation of UV disinfection systems for large-scale secondary effluent. *Water Environmental Research*, 70(6):1142-1150, 1998.

- HUNT & MARIÑAS (1999) Hunt, N. K. e Mariñas, B. J. Inactivation of *Escherchia coli* with ozone chemical and inactivation kinetics. *Water Research*, 33(11):2633–2641, 1999.
- JANEX et al. (1998) Janex, M. L., Savoye, P., Do-Quang, Z., Blatchely, E., e Lainé, J. M. Impact of water quality and reactor hydrodynamics on wastewater disinfection by UV use of CFD modeling for performance optimization. *Water Science Technology*, 38(6):71–78, 1998.
- JOHNSON (1975) Johnson, J. D. *Disinfection of Water and Wastewater Using Ozone*. Ann Arbor Science, Michigan, 1975.
- KOLLER (1958) Koller, L. R. *Ultraviolet Radiation*. John Wiley & Sons, London, 1958. p.220.
- KUO & SMITH (1996) Kuo, J. F. e Smith, S. O. Disinfection. *Water Environment Research*, 68(4), 1996. p.503-509.
- LAZAROVA et al. (1998) Lazarova, V., Janex, M., Fiksdal, L. Oberg, C., Barcina, I., e Pommeupuy, M. Advanced wastewater disinfection technologies: short and long term efficiency. *Water Science Technology*, 38(12):109–117, 1998.
- LAZAROVA et al. (1999) Lazarova, V., Savoye, P., Janex, M. L., Blatchley, E. R., e Pommeupuy, M. Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and perspectives. *Water Science Technology*, 40(4-5):203–213, 1999.
- LIBERTI & NOTARNICOLA (1999) Liberti, L. e Notarnicola, M. Advanced treatment and disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture. *Water Science Technology*, 40(4-5):235–245, 1999.
- LOGE et al. (1996) Loge, F. J., Emerick, R. W., Heath, M., Jacangelo, J., Tchobanoglous, G., e Darby, J. L. Ultraviolet disinfection of secondary wastewater effluents: prediction of performance and design. *Water Environmental Research*, 68(5):900–915, 1996.
- LOGE et al. (1999) Loge, F. j., Emerick, R. W., Thompson, D. E., Nelson, D. C., e Darby, J. L. Factors influencing ultraviolet disinfection performance partI: lighth penetration to wastewater particles. *Water Environment Research*, 71(3):377–380, 1999.

- MAGARA et al. (1995) Magara, Y., Itoh, M., e Morioka, T. Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. *Progress in Nuclear Energy*, 29(175-182), 1995.
- MAUSTELLER (1989) Mausteller, J. W. *Ozone*. MSA Research Corporation, 1989.
- MILTNER et al. (1992) Miltner, R. J., Shukairy, H. M., e Summers, R. S. Disinfection by-product formation and control by ozonation e biotreatment. *American Water Works Association*, 1992. p.53-55.
- MORENO et al. (1997) Moreno, B., Goñi, F., Fernandez, O., Martínez, J. A., e Astigarraga, M. The disinfection of wastewater by ultraviolet light. *Water Science Technology*, 35(11-12):233-235, 1997.
- OLIVER & COSGROVE (1975) Oliver, B. G. e Cosgrove, E. G. The disinfection of sewage treatment plant effluents using ultraviolet light. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 53(4):170-174, 1975.
- PALIN (1989) Palin, A. T. Technical note: eliminating interferences in the DPD method for residual ozone. *American Water Works Association*, 1989. p.102.
- PELCZAR et al. (1980) Pelczar, M., Reid, R., e Chan, E. C. S. *Microbiologia*. McGraw-Hill, São Paulo, 1980.
- PHILLIPS (1983) Phillips, R. *Sources and Applications of Ultraviolet Radiation*. Academic Press, New York, 1983.
- RENNECKER et al. (1999) Rennecker, J. L., Mariñas, B. J., e Owens, J. H. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone. *Water Research*, 33(11):2481-2488, 1999.
- SAMPAIO (1985) Sampaio, A. O. Desinfecção de Esgotos Sanitários com Utilização de Radiação Ultravioleta, 1985. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo,.
- SCHEIBLE (1987) Scheible, O. K. Development of a rationally based protocol for the ultraviolet light disinfection process. *Journal Water Pollution control federation*, 59(1):25-31, 1987.

- SHABAN et al. (1997) Shaban, A. M., El-Taweel, G. E., e Ali, G. H. UV ability to inactivate microorganisms combined with factors affecting radiation. *Water Science Technology*, 35(11-12):107-112, 1997.
- SHINRIKI (1980) Shinriki, N. Some considerations on the mechanism of virus inactivation with ozone. In *World Ozone Congress*. International Ozone Association, 1980.
- SKOOG et al. (1994) Skoog, D. A., West, D. M., e Holler, F. J. *Analytical chemistry*. Saunders College Pub., 1994. 6.ed.
- SOTELO et al. (1989) Sotelo, J. L., Beltrán, F. J., Benitez, F., e Beltrán-Heredia, J. Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Research*, 23(10):1239-1245, 1989.
- STAEHELIN & HOLGNÉ (1985) Staehelin, J. e Holgné, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organics solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environment Science Technology*, 19(12):1206-1213, 1985.
- STANLEY & JOHNSON (1991) Stanley, J. e Johnson, J. D. Analysis of ozone in aqueous solution, 1991.
- STOVER (1986) Stover, E. L. Municipal wastewater disinfection, 1986.
- TYRRELL et al. (1995) Tyrrell, S. A., Rippey, S. R., e Watkins, W. D. Inactivation of bacterial and viral indicators in secondary sewage effluents using chlorine and ozone. *Water Research*, 29(11):2483-2490, 1995.
- WEF (1996) WEF. *Wastewater Disinfection - Manual of Practice*. Water Environment Federation, USA, 1996.
- WRIGHT et al. (1998) Wright, H., DeVries, M., e Sakamoto, G. A systematic approach to designing and costing of UV disinfection systems. In *Proc. Conf. Disinfection 98*. Water Environment Federation, 2(19-22):11-23, 1998.