

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**PÓS-TRATAMENTO DE ESGOTO POR FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA SOLAR ANTES E APÓS FILTRAÇÃO  
LENTA**

**ADRIANA RIBEIRO FRANCISCO**

**CAMPINAS  
FEVEREIRO DE 2009**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**PÓS-TRATAMENTO DE ESGOTO POR FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA SOLAR ANTES E APÓS FILTRAÇÃO  
LENTA**

Dissertação submetida à banca  
examinadora para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Agrícola na área de  
concentração Água e Solos.

**ADRIANA RIBEIRO FRANCISCO**

**Orientador: JOSÉ EUCLIDES STIPP PATERNIANI**

**CAMPINAS  
FEVEREIRO DE 2009**

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

F847p Francisco, Adriana Ribeiro  
Pós-tratamento de esgoto por fotocatalise heterogênea solar antes e após filtração lenta / Adriana Ribeiro Francisco. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: José Euclides Stipp Paterniani.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Tratamento de água. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Energia solar. 4. Desinfecção. I. Paterniani, José Euclides Stipp. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. III. Título.

Título em Inglês: Post-treatment of sewage by solar heterogeneous photocatalysis before and after slow filtration

Palavras-chave em Inglês: Water treatment, Heterogeneous photocatalysis, Solar energy, Disinfection

Área de concentração: Água e Solo

Titulação: Mestre em Engenharia Agrícola

Banca examinadora: Ronaldo Teixeira Pelegrini, Denis Miguel Roston

Data da defesa: 18/02/2009

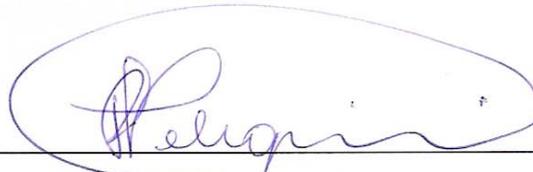
Programa de Pós Graduação: Engenharia Agrícola

Este exemplar corresponde à redação final da **Dissertação de Mestrado** defendida por **Adriana Ribeiro Francisco**, aprovada pela Comissão Julgadora em 18 de fevereiro de 2009, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.



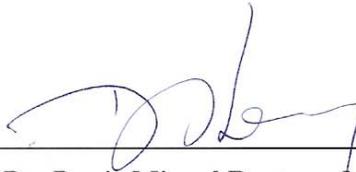
---

**Prof. Dr. José Euclides Stipp Paterniani – Presidente e Orientador  
Feagri/Unicamp**



---

**Prof. Dr. Ronaldo Teixeira Pelegrini – Membro Titular  
UFSCAR**



---

**Prof. Dr. Denis Miguel Roston - Membro Titular  
Feagri/Unicamp**

*Sonhar é uma das melhores coisas  
da vida, mas o melhor mesmo é acordar  
e lutar por cada um de nossos sonhos!*

*Leandro DrT*

*Aos meus queridos pais Gumercindo e Leordina,  
que sempre se esforçaram e me apoiaram para que  
eu pudesse continuar meus estudos, mesmo nas  
piores situações.*

## **AGRADECIMENTOS**

São muitas pessoas que preciso agradecer, principalmente porque durante esses dois anos que a FEAGRI me recebeu, houve acontecimentos que acrescentaram em minha vida. Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade de ter chegado até aqui e ter conhecido tantas pessoas maravilhosas, que sem elas, esse trabalho não estaria concluído. À Faculdade de Engenharia Agrícola - FEAGRI, por ter me recebido como aluna de pós-graduação e por todo apoio concedido a minha pesquisa. Agradeço ao CNPQ, FAEPEX e a CPG pelo apoio financeiro. Com certeza todos os méritos desse trabalho não pertencem somente a mim, por isso quero agradecer meu orientador, Paterniani, que foi a pessoa que nos momentos mais intensos, conseguiu manter a calma e direcionar o rumo certo da trajetória desse trabalho, e com certeza sua pessoa me serviu como exemplo de caráter para continuar progredindo com minha missão nessa vida. Ao professor Ronaldo Pelegrini, por todo apoio prestado desde a graduação e agora nesse trabalho, e que com isso, levarei em minha vida todo o respeito e admiração. Claro que não posso deixar de citar por aqui todos os amigos que conheci quando cheguei na FEAGRI, em especial: Vânia, Conan e Carol, que durante esse tempo praticamente tivemos as mesmas sensações de alegrias, tristezas, preocupações, mas sem perder sempre o verdadeiro sentimento de amizade. Muito obrigada a vocês meus amigos por ter conhecido e me dado a oportunidade de também entrar em suas vidas, para principalmente, construirmos histórias, recordarmos os melhores e piores momentos e futuramente cortejarmos o futuro que há pela frente. Não vou esquecer dos meus amigos e colegas do laboratório que estão sempre unidos em todos os momentos: Túlio e Gelson, por ter me apoiado, consolado e com certeza alegraram sempre nos momentos triste do meu trabalho; D. Domitila, Douglas, Márcio Roque, Monalisa, Karol, Camilo e Camila pelo carinho. Aos meus queridos e antigos amigos, que apesar de alguns estarem distantes, eu nunca os esquecerei, e sempre estarão e permanecerão em minhas vidas: Cristiane, Gleyce, Daniella, Flávia, Lie, Maurício e Paulinha, e nos diversos momentos de nossas vidas estaremos sempre juntos, independente do tempo e da distância. Em especial quero prestar meus agradecimentos aos meus queridos amigos que contribuíram diretamente no meu trabalho, que choraram e sorriram comigo, em especial Yuri e Lie, que sempre estiveram tão preocupadas quanto eu para o andamento deste trabalho, além da forte amizade; ao Giovani, técnico do laboratório e amigo, agradeço de coração, por sempre ter

contribuído para que todas as análises do laboratório estivessem sempre a minha disposição; e ao meu querido amigo Samuel, por ter me acompanhado desde a graduação e que agora continua sendo essa pessoa prestativa que me ajudou nos momentos intensos desse trabalho. Agradeço a aluna de iniciação Gabriela, que sempre prestativa oferecendo ajuda. Aos amigos e colegas que conheci durante as disciplinas, em especial Jefferson, Íris e Cecília. À minha família da casa J 12 da moradia: Anna Luiza, Alice e Cíntia, que nos momentos distantes da minha verdadeira família, conseguimos conviver sempre com amizade, como uma verdadeira família. À minha querida família que nunca os abandonei, apenas fiquei um pouco isolada para me dedicar ao trabalho e agora terminado estarei mais presente, sempre pensando em vocês por estarem no meu coração e minha alma. Ao meu querido Jaime, por ter aparecido na minha vida e ter ficado até hoje, porque a distância não é nada, existem muitas outras coisas importantes, que com certeza valorizamos. Às pessoas que não pude citar, mas que colaboraram não só com a minha pesquisa, mas na formação do meu caráter e da minha essência e objetivos de vida.

***Muito Obrigada!***

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xii
RESUMO .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. HIPÓTESE .....	3
3. OBJETIVOS.....	4
3.1 Objetivo Geral .....	4
3.2 Objetivos Específicos .....	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1 Água: Escassez e reúso.....	5
4.2 Características de Esgoto doméstico e sanitário.....	7
4.3 Tecnologias alternativas para tratamento de água.....	9
4.3.1 Filtração Lenta.....	9
4.3.2 Desinfecção .....	12
4.3.2.1 Cloro.....	12
4.3.2.2 Desinfecção Solar (SODIS).....	13
4.4 Radiação UV, Fotólise e o Espectro Solar .....	15
4.4.1 Radiação UV .....	15
4.4.2 Fotólise .....	18
4.4.3 O Espectro Solar.....	18
4.5 Processos Oxidativos Avançados (POA) .....	20
4.5.1 Fotocatálise Homogênea.....	24
4.5.2 Fotocatálise Heterogênea.....	25
4.5.3 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	29
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
5.1 Localização experimental e amostra.....	34
5.2 Filtro Lento .....	34
5.3 Reatores fotocatalíticos .....	37
5.3.1 Reator fotocatalítico solar de PET.....	37
5.3.2 Reator Fotocatalítico de lâmpada UV .....	40
5.4 Parâmetros Analisados .....	42
6.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
6.1 Otimização.....	45
6.1.1 Otimização Reator Fotocatalítico solar .....	45
6.1.2 Otimização Reator UV Artificial (RUA).....	48
6.2 Análise estatística dos pontos de estudo.....	52
6.3 Parâmetros físico, químicos e biológicos - Reatores: PET e RUA .....	54
6.3.1 Estudo do pH.....	56
6.3.2 Estudo da Cor Verdadeira .....	58
6.3.3 Estudo da Turbidez.....	61
6.3.4 Estudo da Condutividade Elétrica .....	63
6.3.5 Determinação da Dureza .....	65

6.3.6 Estudo da Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	67
6.3.7 Coliformes Totais .....	69
6.3.8 Escherichia coli .....	72
6.3.9 Estudo do Nitrogênio e Fósforo Total .....	74
7.0 CONCLUSÕES .....	86
8.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	87
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação das Fontes luminosas	16
Figura 2: Espectro da radiação solar	20
Figura 3: Esquema do semicondutor TiO <sub>2</sub> no processo de fotocatalise heterogênea	27
Figura 4: Esquema da estrutura do meio filtrante do pós-filtro lento	35
Figura 5: Filtro lento para avaliar a fotocatalise antes e após a filtração	36
Figura 6: Sistema de Fotocatalise Heterogênea solar em garrafas PET	39
Figura 7: Reator de UV artificial	41
Figura 8: Representação geométrica do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para interpretação dos efeitos da concentração de TiO <sub>2</sub> , tempo e vazão de ar	48
Figura 9: Representação geométrica do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup>	51
Figura 10: Valores do pH em amostras do pré-filtro lento	56
Figura 11: Valores do pH em amostras do pós-filtro lento	57
Figura 12: Da esquerda para a direita encontram-se as amostras: G1, G2, R, A, S, Bé e Bó	58
Figura 13: Valores de cor em amostras do pré-filtro lento	59
Figura 14: Valores da Cor em amostras do pós-filtro lento	60
Figura 15: Valores da turbidez em amostras do pré-filtro lento	62
Figura 16: Valores da turbidez em amostras do pós-filtro lento	63
Figura 17: Valores da condutividade em amostras do pré-filtro lento	64
Figura 18: Valores da condutividade em amostras do pós-filtro lento	65
Figura 19: Valores de Dureza em amostras do pré-filtro lento	66
Figura 20: Valores de Dureza em amostras do pós-filtro lento	61
Figura 21: Valores DQO em amostras do pré-filtro lento	68
Figura 22: Valores de DQO em amostras do pós-filtro lento	69
Figura 23: Valores de coliformes totais em amostras do pré-filtro lento	70
Figura 24: Valores de coliformes totais em amostras do pós-filtro lento	71
Figura 25: Valores de <i>E. coli</i> em amostras do pré-filtro lento	72
Figura 26: Valores de <i>E. coli</i> em amostras do pós-filtro lento	73
Figura 27: Valores do Nitrogênio amoniacal em amostras do pré-filtro lento	75

Figura 28: Valores do Nitrogênio amoniacal amostras do pós-filtro lento	76
Figura 29: Valores do nitrito em amostras do pré-filtro lento	78
Figura 30: Valores do nitrito em amostras do pós-filtro lento	79
Figura 31: Valores de nitrato em amostras do pré-filtro lento	81
Figura 32: Valores de nitrato em amostras do pós-filtro lento	81
Figura 33: Valores de Fósforo em amostras do pré-filtro lento	83
Figura 34: Valores de Fósforo em amostras do pós-filtro lento	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das mantas sintéticas não tecidas para Filtro Lentos (PATERNIANI, 1991)	11
Tabela 2: Potenciais Termodinâmicos de Oxidação	22
Tabela 3: Tipos de Processos Oxidativos Avançados (POA)	24
Tabela 4: Características da manta sintética não-tecida, PATERNIANI (1991)	35
Tabela 5: Planejamento fatorial $2^3$ empregando $TiO_2$ para tratamento de esgoto	39
Tabela 6: Planejamento fatorial $2^3$ – Reator UV artificial	42
Tabela 7: Resultado otimização em função da remoção de cor para o reator solar	46
Tabela 8: Matriz de coeficiente de contraste para planejamento fatorial $2^3$	46
Tabela 9: Efeitos calculados para o planejamento $2^3$	47
Tabela 10: Resultado otimização em função da remoção de cor para o reator UV Artificial	49
Tabela 11: Matriz de coeficiente de contraste para planejamento fatorial $2^3$	49
Tabela 12: Efeitos calculados para o planejamento $2^3$	50
Tabela 13: Análise estatística reator solar de PET	52
Tabela 14: Análise estatística reator UV artificial (RUA)	53
Tabela 15: Análise estatística Aerado	53
Tabela 16: Análise estatística do SODIS	53
Tabela 17: Análise estatística da amostra bruta do pré-filtro lento - Bruto Pré	54
Tabela 18: Análise estatística da amostra bruta do pós-filtro lento – Bruto Pós	54
Tabela 19: Média dos parâmetros analíticos e microbiológicos analisados em amostras coletadas do pré-filtro lento	55
Tabela 20: Média dos parâmetros analíticos e microbiológicos analisados em amostras coletadas do pós-filtro lento	55

## RESUMO

Atualmente, técnicas de reúso de água empregando energias de fontes renováveis e materiais de construção de baixo custo são utilizados em pequenas escalas para atender populações carentes em saneamento básico, a fim de minimizar doenças de veiculação hídrica e a contaminação de compostos químicos nocivos à saúde humana. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) trata-se de uma tecnologia desenvolvida para minimizar e até mesmo converter poluentes químicos, como a matéria orgânica, em CO<sub>2</sub> e água. A fotocatalise heterogênea é um tipo de POA que emprega o uso da radiação UV (solar ou artificial) sobre a superfície de um semicondutor no tratamento de inúmeros compostos e possibilitando também, a desinfecção microbiológica. No entanto, mesmo a radiação UV artificial apresentando bons resultados na fotocatalise, torna-se uma tecnologia cara que demanda o uso de energia elétrica. Uma alternativa que pode ser viável do ponto de vista técnico, econômico e ecológico é o emprego de garrafas PET para a produção de um reator fotocatalítico utilizando a radiação UV solar como fonte de energia. Este trabalho teve como objetivo verificar a eficiência de um reator de fotocatalise utilizando UV solar em garrafa PET no tratamento de efluente final da estação de tratamento de esgoto da Faculdade de Engenharia Agrícola - FEAGRI (UNICAMP). Além disso, foi empregado o uso de um reator de radiação UV artificial para comparar com o tratamento da fotocatalise UV solar. Os resultados mostraram que ambos os reatores fotocatalíticos são eficientes no pós-tratamento de esgoto, atingindo eficiência média de remoção em 99,99% de *Escherichia coli* e 42% na redução do teor de matéria orgânica representada pela DQO. Para os outros parâmetros de qualidade de água observados, o tratamento que mais obteve destaque na fotocatalise solar foi a Cor atingindo 93% de remoção. A fotocatalise heterogênea solar em garrafa PET mostrou ser uma alternativa promissora no tratamento de águas residuárias, principalmente por apresentar a vantagem de utilizar radiação UV solar como fonte de energia, e materiais reutilizáveis como a garrafa PET.

**PALAVRAS-CHAVE:** tratamento de água, fotocatalise heterogênea, energia solar, desinfecção.

## ABSTRACT

Currently, techniques for reuse of water using renewable energy sources and building materials at low cost are used in small scale to serve needy populations in sanitation in order to minimize transmission of diseases and water contamination from chemical compounds harmful to human health. The advanced oxidative process (AOP) is a technology developed to minimize and even convert chemical pollutants such as organic matter into CO<sub>2</sub> and water. The heterogeneous photocatalysis is a type of AOP that employs the use of UV radiation (solar or artificial source) on the surface of a semiconductor in the treatment of many compounds, allowing also the microbiological disinfection. However, even the artificial UV radiation in face to better results in photocatalysis, is an expensive technology that requires the use of electricity. An alternative that may be feasible from a technical, economic and ecological is the use of PET-bottles to produce a photocatalytic reactor using a solar UV radiation as an energy source. This study aimed to verify the efficiency of a reactor for photocatalysis using solar UV PET-bottle in the treatment of final effluent from wastewater treatment College of Agricultural Engineering - FEAGRI (UNICAMP). Moreover, a reactor using UV radiation from artificial source was developed and included in experiment to compare the treatment using UV solar as natural source against to UV photocatalysis source. The results showed that both reactors are efficient in the post-treatment of sewage, reaching in average efficiency of 99.99% removal of *Escherichia coli* and 42% reduction in organic matter content is represented by the COD. For other water quality parameters observed, the treatment that received more emphasis in solar photocatalysis was reaching 93% of color removal. The heterogeneous photocatalysis in solar PET bottle proved to be a promising alternative for the wastewater treatment, mainly by having the advantage of using UV radiation as a source of solar energy and reusable materials like as PET bottle.

**Key-words:** water treatment, heterogeneous photocatalysis, solar energy, disinfection.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é considerado um país privilegiado em termos de disponibilidade dos recursos hídricos, pois possui cerca de 12% da água doce no mundo, divididos em rios e águas subterrâneas (PEREIRA E FREIRE, 2005). No entanto, essa realidade não condiz com a escassez de água e a falta de saneamento que existem em muitas regiões do país. Com o crescimento populacional ocorrendo desordenadamente e sem planejamento de esgoto sanitário, resíduos originados de atividades domésticas são lançados em corpos hídricos, sem o seu devido tratamento. Assim, a saúde da população que habita essas regiões se compromete com o acúmulo de doenças de veiculação hídrica.

Atualmente, estudos promovendo alternativas de tratamento de efluentes estão cada vez mais frequentes, utilizando energias renováveis e materiais recicláveis ou de baixo custo, voltados principalmente para atender populações de baixa renda e que não possuem saneamento básico (SILVA e NOUR, 2004). Esses tratamentos são desenvolvidos em pequenas e grandes escalas, de fácil operação e visando melhorar a qualidade de água para o reúso, ou até mesmo para o consumo humano.

Uma alternativa conhecida mundialmente é o SODIS, que utiliza energia solar para desinfecção de águas em garrafas de material PET. Essa metodologia é aplicada em áreas rurais de países em desenvolvimento, que possuem energia solar em abundância. No entanto, o SODIS é ineficaz para combater contaminação de poluentes químicos em águas.

Para obter melhor resultado na desinfecção de águas tratadas, os processos oxidativos avançados (POA) têm se mostrado promissores, promovendo a oxidação, degradação e muitas vezes permitindo a completa mineralização de grande variedade de contaminantes orgânicos persistentes e de grande preocupação para saúde e o meio ambiente (CORDEIRO, 2004).

Um dos POA amplamente empregado é a fotocatalise heterogênea e o seu princípio envolve a ativação de um semicondutor por radiação ultravioleta (UV). Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequenteemente oxidar o contaminante orgânico (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A fotocatalise heterogênea pode ser empregada com radiação ultravioleta artificial ou solar. A radiação artificial utilizando lâmpadas de UV tem demonstrado bons resultados na fotocatalise heterogênea devido a sua velocidade de reação para fotodegradação e com maior

irradiação de fótons no sistema (FERREIRA, 2005). Entretanto, a utilização de luz UV artificial tem custo elevado para ser voltado a populações de baixa renda.

Por isso, torna-se necessário realizar estudos fotocatalíticos em batelada utilizando energia solar para obter desenvolvimento na aplicação, eficiência e principalmente, quanto utilização da potencialidade da radiação UV solar para adquirir condições de ceder energia e excitar o elétron no processo oxidativo. Deste modo, grande quantidade de energia pode ser economizada no tratamento, já que a energia solar é um recurso natural disponibilizado na natureza.

Contudo, esta pesquisa teve como objetivo comparar a eficiência dos reatores fotocatalíticos solar e UV artificial para confirmar se a utilização da energia solar é eficaz para tratamentos fotocatalíticos em batelada. Assim, grande quantidade de energia pode ser economizada no processo do tratamento, trazendo mais vantagem ao uso da fotocatalise solar no tratamento de águas residuárias.

## **2. HIPÓTESE**

A fotocatalise em batelada utilizando materiais de baixo custo e energia solar é uma alternativa viável do ponto de vista técnico e econômico, que permite a redução igual ou superior de patógenos e compostos químicos, quando comparado com reator de fotocatalise UV artificial. A radiação solar ultravioleta sozinha não possui energia suficiente para a degradação da matéria orgânica, porém, em combinação com semicondutor o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o potencial da degradação pode aumentar.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo verificar a eficiência de um reator de fotocatalise solar no tratamento de esgoto originado de uma estação de tratamento da Faculdade de Engenharia Agrícola (UNICAMP).

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Construção um reator fotocatalítico solar utilizando garrafas PET em forma de batelada;
- Otimização da massa de Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o tempo e a vazão de ar dos reatores de fotocatalise em função da redução de Cor em  $\text{mg.L}^{-1}$  de PtCo;
- Comparar a eficiência do tratamento fotocatalítico solar com UV artificial promovido por uma lâmpada d 125 W.
- Empregar o tratamento SODIS e comparar a eficiência do tratamento com fotocatalise solar;
- Avaliar a potencialidade da redução de matéria orgânica e *E. coli* nos filtros lentos e a influência da fotocatalise antes e após a filtração lenta;

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Água: Escassez e reúso

Os recursos hídricos superficiais do Brasil representam cerca de 50% do total dos recursos da América do Sul e 11% dos recursos mundiais, totalizando uma vazão de aproximadamente  $168.870 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . No entanto, a distribuição desses recursos no país não é uniforme, e mesmo a água sendo considerada um recurso abundante, existem áreas consideradas carentes a ponto de transformá-la em um bem limitado às necessidades do homem (TUCCI, 2001). Além disso, a água já em escassez está comprometida pelas alterações antrópicas dos padrões físicos, químicos e biológicos, o que tem limitado o seu uso e ocasionando danos ambientais em algumas circunstâncias (CARRARO, 2004).

O lançamento de água residuária reduz o oxigênio dissolvido e aumenta a produção de algas e a deposição de sólidos. Dentre os impactos ocasionados por essa prática, tem-se a contaminação da ictiofauna<sup>1</sup>, a mortalidade de peixes e o aumento dos custos do tratamento de água para uso potável ou até mesmo o uso indiscriminado de água não tratada, dependendo da região. Considerando essa realidade, é importante adotar medidas que solucionem ou minimizem o problema relatado (CARRARO, 2004).

Para melhoria das águas, os efeitos decorrentes de um sistema de abastecimento de água são geralmente positivos, por constituir um serviço que assegura melhoria e bem-estar da população. O benefício oferecido pelo tratamento de água, por exemplo, é indiscutível, pois transforma, após a remoção de contaminantes, água inadequada para o consumo humano em um produto que esteja em acordo com padrões de potabilidade. Por outro lado, a falta de tratamento de água adequado e a escassez de água ocorrem geralmente em regiões onde o desenvolvimento aconteceu de maneira desordenada, provocando a deterioração das águas disponíveis, devido ao lançamento indiscriminado de esgotos domésticos, despejos industriais, agrotóxicos e outros poluentes (DONADIO *et al.*, 2005).

A degradação dos recursos hídricos no Brasil não é fato apenas das áreas urbanas, mas também em grande parte da zona rural que apresentam graves problemas de poluição de seus mananciais, decorrentes de atividades agrícolas ou despejos domésticos. Outro fato

---

<sup>1</sup> Conjunto das espécies de peixes que existem em uma determinada região biogeográfica.

preocupante é a expansão das cidades em direção às áreas rurais. Observa-se a ocorrência desse fenômeno sem uma preocupação ou planejamento para evitar problemas em relação aos corpos hídricos, causando crescimento desestruturado e conseqüentemente o mau uso dos recursos naturais (RAMOS, 2005).

Quando não há o tratamento adequado, surgem as doenças de veiculação hídrica, sendo a água o principal veículo de agentes causadores de doenças do trato gastrintestinal (diarréias, sobretudo), estando a sua qualidade diretamente relacionada com os indicadores de morbi-mortalidade infantil. O Brasil, de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), apresenta 80% das doenças e 65% das internações hospitalares, implicando gastos de US\$ 2,5 bilhões por ano, relacionam-se com água contaminada e falta de esgotamento sanitário. As enfermidades vão desde gastroenterites a graves doenças que podem ser fatais e apresentar proporções epidêmicas (IDEC, 2007).

A perspectiva de infecção de uma doença de veiculação hídrica apresenta distintas características quando cotejada à contaminação por agentes químicos, dificultando o estabelecimento de concentrações mínimas de patogênicos. A variação concentra-se intrinsecamente com a virulência do patogênico, a dose infectante e a resistência imunológica do indivíduo. Este último fator explica a maioria dos óbitos durante os surtos já registrados no mundo, em indivíduos portadores de alguma deficiência no sistema imunológico (DANIEL, 2001).

De acordo com Hespanhol (2008), as águas de qualidade inferior, tais como esgotos, particularmente os de origem doméstica, águas de chuva, águas de drenagem agrícola e águas salobras, devem, sempre que possível, ser consideradas como fontes alternativas para usos menos restritivos. Diante da realidade encontrada em países em desenvolvimento, como o Brasil, o uso de tecnologias de baixo custo no tratamento de águas superficiais e no polimento de efluentes tratados para o reúso, reduz o teor de poluentes e patógenos, e melhora a qualidade de água para consumo humano e o lançamento em corpos d'águas fica em condições adequadas.

O reúso é o processo de utilização da água por mais de uma vez, tratada ou não, para o mesmo ou outro fim. A grande vantagem da utilização da água de reúso é a de preservar água potável exclusivamente para atendimento de necessidades que exigem a sua potabilidade, como para o abastecimento humano e o uso destinado a fins agrícolas, como na irrigação, entre outros. Ao liberar as fontes de água de boa qualidade para abastecimento público e

outros usos prioritários, sem dúvida o uso de águas residuárias para a conservação dos recursos e acrescenta uma dimensão econômica ao planejamento dos recursos hídricos, principalmente onde a água é um bem limitado (MARRARA, 2005).

## **4.2 Características de Esgoto doméstico e sanitário**

As características do esgoto dependem, principalmente, de fatores que consideram os hábitos da população e as condições climáticas e geográficas do local de produção do esgoto (ALVES *et al.*, 2007). A norma brasileira NBR 9648 define o esgoto sanitário como o despejo líquido constituído de esgotos doméstico e industrial, água de infiltração e contribuição pluvial parasitária, e define ainda, como esgoto doméstico o despejo líquido resultante do uso da água para higiene e necessidades fisiológicas (VELA, 2006).

Os esgotos domésticos contêm aproximadamente 99,9% de água. A fração restante 0,1%, inclui sólidos orgânicos e inorgânicos, em suspensão e dissolvidos, bem como microrganismos, e constitui a causa da necessidade de tratamento dos esgotos (SANTOS, 2003). O total de sólidos presentes em um litro de esgoto doméstico atinge cerca de 500mg, dos quais 70% correspondem à matéria orgânica, composta principalmente de proteínas, carboidratos, gorduras, óleos e graxas, e os restantes (30%) correspondem à matéria inorgânica. Desses sólidos, cerca de 40% encontram-se em suspensão. O nitrogênio e o fósforo quer sob a forma de matéria orgânica ou inorgânica, comparecem, respectivamente, com cerca de 40mg/L e 6mg/L. Também é encontrado nos esgotos grande número de espécies de microrganismos (alguns patogênicos), particularmente os de origem fecal, cuja presença é indicada, de forma indireta, pelo número de coliformes, que atingem valores superiores a um milhão de organismos por 100ml ( MACEDO e ROCHA, 1985 *apud* QUINÕES, 2000) .

Os principais parâmetros para esgotos predominantemente domésticos são: sólidos, indicadores de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e indicadores de contaminação fecal (VON SPERLING, 2005).

Os grupos de substâncias orgânicas nos esgotos são constituídos principalmente por compostos de proteínas (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%), gorduras e óleos (10%), além de uréia e surfactantes em pequenas quantidades. A forma mais utilizada para se medir a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente é a partir da demanda química de

oxigênio (DQO), ou da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Quanto maior o grau de poluição orgânica, maior a DBO do corpo d'água; paralelamente, à medida que ocorre estabilização da matéria orgânica, decresce a DBO. Normalmente a DBO<sub>5</sub> dos esgotos domésticos varia entre 100 e 300 mg/L, de acordo com a condição, e nos tratamentos completos deseja se atingir uma redução de DBO<sub>5</sub> até uma faixa de 20 a 30 mg/L (QUINÕES, 2000).

A matéria orgânica é fonte de energia para os microrganismos, de forma que a bioestrutura granular aumenta a capacidade de armazenar umidade, reter e fixar fósforo e nitrogênio, que são nutrientes encontrados em grandes quantidades no esgoto (SOUSA *et al.*, 2006). Esses nutrientes quando em excesso nos corpos hídricos causam a eutrofização. Este processo consiste num aumento da fertilidade dos ambientes aquáticos, provocado pela entrada excessiva de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, servindo como nutrientes para as algas (BRAGA, 2006).

A remoção de nutrientes é fundamental para atenuar o processo de eutrofização, entre outros impactos ambientais, quando as águas superficiais são o destino final do efluente, porém quando o efluente se destina à irrigação, o interesse é manter altas concentrações de fósforo e de nitrogênio, uma vez que esses elementos substituirão os fertilizantes químicos; portanto, o efluente da lagoa de polimento apresenta boa qualidade sanitária, podendo ser utilizado para a irrigação irrestrita, muito embora possua baixa quantidade de nutrientes e elevado pH, fator que, provavelmente, poderá torná-lo pouco adequado para a utilização em culturas sensíveis a águas alcalinas (SOUSA *et al.*, 2006).

Relacionada a presença de fezes humanas ou de animais no esgoto, existem os organismos indicadores de contaminação fecal. Os organismos mais comumente utilizando são do grupo dos coliformes, devido apresentar em grandes quantidades em fezes humanas (cada indivíduo elimina em média  $10^9$  a  $10^{12}$  células por dia). Os principais grupos indicadores de contaminação fecal são: coliformes totais, coliformes fecais (coliformes termotolerantes). No grupo dos termotolerantes, a *Escherichia coli* é a principal bactéria do grupo, sendo abundante nas fezes humanas e de animais (VON SPERLING, 2005).

## 4.3 Tecnologias alternativas para tratamento de água

### 4.3.1 Filtração Lenta

Utilizada há mais de 170 anos, a filtração lenta foi bastante empregada no tratamento de água para abastecimento público em muitos países europeus, demonstrando ser um sistema eficaz principalmente para a redução de cor e turbidez. Em razão desse potencial e o custo reduzido na instalação e operação, a filtração lenta torna-se uma opção tecnológica para tratamento de águas em países em desenvolvimento, porém ainda necessita de estudos mais aprofundados referente aos mecanismos de remoção de contaminantes, principalmente por estar associado a outros sistemas de tratamento, como por exemplo, na desinfecção (DI BERNARDO, 1993).

A filtração lenta é um sistema de tratamento de água de operação simplificada que, em verdade, simula mecanismos naturais de depuração das águas, em sua percolação pelo subsolo, sendo que, nesse percurso, são removidos microrganismos, partículas e substâncias químicas. Trata-se de processo que tinha emprego privilegiado no tratamento de água no Brasil, desde o início do século até a década de 60, e passou a ser desprezado a partir dos anos 70. Duas pressões colaboraram com essa mudança: o processo de substituição tecnológica, determinado pela influência, sobretudo da cultura técnica norte-americana e a acelerada deterioração da qualidade das águas dos mananciais, resultado da opção de desenvolvimento econômico baseado no modelo urbano industrial, sem a preocupação de assegurar sua sustentabilidade sócio-ambiental (PROSAB, 1999 *apud* MARRARA, 2005).

A filtração lenta em leito de areia é um método de tratamento apropriado para tratamento de água. É simples, de baixo custo e de tecnologia segura, que pode ser usada quando a água superficial está facilmente disponível e com qualidade. A filtração lenta em areia é uma tecnologia de tratamento de água eficiente, que pode produzir efluentes com baixa turbidez, baixa quantidade de impurezas dissolvidas, de bactérias, de vírus entéricos e de protozoários (GALVIS, 1997 *apud* TANGERINO e DI BERNARDO, 2005).

Além disso, o sistema de filtração lenta é eficiente na supressão de organismos patogênicos por meios naturais e as simplicidades operacionais contribuem para a sustentabilidade de pequenos sistemas e compatibilização com princípios naturais, apresentando algumas vantagens sobre outras tecnologias: não necessita da utilização de

produtos químicos, não exige equipamentos sofisticados, nem operadores altamente qualificados, além de ser de simples construção (MURTHA e HELLER, 2003; FERRAZ e PATERNIANI, 2002).

Segundo Di Bernardo (1993), o biofilme que se desenvolve sobre a camada de areia, o “schmutzdecke”, é uma comunidade heterogênea que consiste em bactérias, algas, protozoários e invertebrados e seus produtos extracelulares, etc., além de precipitados de ferro e manganês, quando esses metais se encontram no afluente. A atividade de microrganismos no “schmutzdecke” é um dos fatores-chaves para se obter água de boa qualidade, sendo mais pronunciada no topo do meio filtrante, mas se estendendo até cerca de 40 cm de profundidade.

A eficiência da filtração lenta são restritas quando a turbidez, cor verdadeira e coliformes apresentam-se elevadas. Neste caso, a pré-filtração possibilita a redução das impurezas da água antes de filtração lenta. Entretanto, quando esses parâmetros apresentarem concentrações extremamente elevadas é necessário construir um sistema de Filtração Lenta em Múltiplas Etapas (FiME), que contribui para a redução da carga de sólidos mais grosseiros e contribui para retenção de microrganismos patogênicos.

A Filtração em Múltiplas Etapas, FiME, é um sistema de simples construção, com instalações de baixo custo, nas quais a instrumentação pode ser praticamente eliminada. Além disso, é uma tecnologia adequada às zonas rurais e pequenos e médios municípios. Para águas superficiais, o processo deve conter pelo menos duas etapas. Na primeira delas, conhecida como pré-tratamento, dá-se a separação de sólidos grosseiros por meio de filtros de areia grossa ou pedregulho. Em seguida, tem-se a remoção de partículas finas e microrganismos remanescentes, onde a filtração lenta e a cloração são os processos comumente utilizados. Desta forma, as impurezas são colocadas frente a um tratamento de múltiplas barreiras (VERAS e DI BERNARDO, 2008).

As vantagens da filtração lenta podem diminuir drasticamente em algumas épocas do ano, quando piora a qualidade da água bruta, acarretando valores relativamente altos de turbidez, causando, portanto uma redução substancial na duração das carreiras de filtração, além do efluente produzido resultar com qualidade inferior. A necessidade de se encontrar uma técnica que atenuasse os efeitos das variações sazonais da qualidade da água bruta no desempenho dos filtros, além de propiciar condições para se conseguir realizar a limpeza mais rapidamente, levou alguns pesquisadores a investigar o uso de mantas sintéticas não tecidas no

topo da camada de areia, destacando-se os trabalhos de Mbwette e Graham e Di Bernardo (1993) *apud* Paterniani e Conceição (2004).

Segundo Di Bernardo (1993), as mantas não tecidas possuem maior capacidade de retenção de impurezas do que a areia aumentando a duração da carreira de filtração e possibilitando o emprego de taxas de filtração mais altas e redução da espessura da camada de areia, sem prejuízo da qualidade do efluente, reduzindo, assim, os custos operacionais das estações. Estudos realizados por Paterniani (1991) mostraram ser viável o uso de mantas sintéticas não tecidas (Tabela 1) no topo do meio filtrante, permitindo redução da espessura deste para 40 cm e também na substituição da camada suporte e também o uso de areia comum de construção peneirada em malha com abertura de 1 mm, sem redução da eficiência do filtro. Além da redução da espessura do meio filtrante a manta sintética faz com que o “schmutzdecke” seja formado em sua superfície, eliminando a necessidade de raspagem da areia para limpeza do filtro.

**Tabela 1:** Características das mantas sintéticas não tecidas para Filtro Lento  
(PATERNIANI, 1991).

Característica	Padrão
Permeabilidade normal	0,5 (cm.s <sup>-1</sup> )
Abertura dos poros	0,150 (mm)
Gramatura	380 (g.m <sup>2(-1)</sup> )
Espessura	3,8 (mm)

Estudos recentes têm demonstrado que o sistema de filtração lenta pode ser usado para tratamento de águas residuárias com alta eficiência na redução da matéria orgânica e derivados de nitrogênio (MERMILLOD-BLONDIN, *et al.*, 2005; BEAVERS e TULLY, 2005), redução de espécies orgânicas tóxicas (CHEN e LU, 2004), reduções de metais pesados de alto impacto ambiental cádmio, cromo e chumbo (MUHAMMAD e HOOKE, 2003) e degradação de compostos organoclorados (CAMPOS, *et al.*, 2002).

Heller *et al.* (2006), em trabalho com filtro lento de areia observaram remoção percentual média muito elevada dos oocistos de *Cryptosporidium* sp (99,988 – 99,998 %) e integral dos cistos de *Giardia* ssp, independente do sentido do fluxo descendente ou ascendente dos filtros lentos. Para esporos de bactérias anaeróbias e *Clostridium perfringens*

foram os parâmetros que apresentaram os percentuais de remoções mais semelhantes aos dos protozoários.

### **4.3.2 Desinfecção**

#### **4.3.2.1 Cloro**

A cloração é o método mais utilizado para desinfecção de águas, podendo ser aplicado na forma gasosa, hipoclorito ou compostos de cloraminas. Além da eficiência comprovada e baixo custo, o cloro tem a propriedade de deixar residuais que garantem a qualidade da água ao longo da rede de distribuição. Mesmo com essas vantagens, o cloro pode induzir à formação de derivados tóxicos cancerígenos e/ou mutagênicos, que são potencialmente prejudiciais à saúde humana e aos organismos aquáticos (FERREIRA, 2005). Entretanto, muitos estudos têm mostrado que vários tipos de desinfetantes podem reagir com substâncias orgânicas naturais em águas superficiais, dando origem a numerosos derivados com atividades cancerígenas (DONAIRE, 2001).

Durante a desinfecção de águas com cloro livre, ocorre à formação do ácido hipocloroso, HClO. Parte deste ácido se dissocia para formar o ânion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) e o íon hidrogênio ( $\text{H}^+$ ). Se o ânion brometo ( $\text{Br}^-$ ) estiver presente durante o processo de desinfecção, ele é oxidado a ácido hipobromoso (HBrO). Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com material orgânico de ocorrência natural (NOM) para formarem compostos, dentro dos quais estão os trialometanos (THM) (DONAIRE, 2001).

A forte ação oxidante de alguns desinfetantes a base de cloro e a presença de diversas substâncias orgânicas na água, como ácidos húmicos e fúlvicos, levam a formação de subprodutos tóxicos, onde os mais estudados são os trialometanos (THM's), porém representam apenas 30% dos possíveis subprodutos gerados (AWWA, 1964; TOMINAGA e MIDIO, 1999 *apud* SILVA, 2004). Os trialometanos que são formadas em maior proporção são: clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) e o bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ). A soma da concentração destes compostos é denominada trialometanos totais (DONAIRE, 2001).

O descobrimento dos subprodutos formados quando da utilização do cloro levou à pesquisa de desinfetantes alternativos como, por exemplo, o dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação UV (solar e artificial), e outros. A fotocatalise heterogênea também tem demonstrado ser um método alternativo ao cloro, ou mesmo auxiliar, na desinfecção de águas de abastecimento e esgoto doméstico, como menor possibilidade de geração de subprodutos prejudiciais à saúde humana (FERREIRA, 2005).

#### **4.3.2.2 Desinfecção Solar (SODIS)**

Existem diversas tecnologias disponíveis que melhoram a qualidade da água ou de efluentes adequando-os para as necessidades a que são exigidos. Algumas dessas tecnologias são, contudo, caras e sofisticadas, necessitando de grandes investimentos para implantação e para operação, o que torna inviável sua aplicação para pequenas comunidades, principalmente aquelas localizadas em regiões menos favorecidas em infra-estrutura e recursos financeiros (SILVA, 2004).

Uma maneira bastante simples e conhecida para tratamento de água é a fervura. Há muito tempo ferver a água para beber é uma alternativa antiga utilizada para a purificação, evitando a contaminação por patógenos. A maior desvantagem em ferver água é o custo da energia de aquecimento e os desgastes físicos, já que em locais muito distantes de centros urbanos é necessário carregar lenha para o aquecimento, e no caso quem geralmente realiza essa atividade doméstica são mulheres e crianças.

A cloração é uma alternativa bastante eficiente para a desinfecção de águas, proporcionando a eliminação do microrganismo mesmo após a aplicação. A utilização do hipoclorito para a desinfecção é muitas vezes rejeitada em pequenas comunidades devido ao sabor indesejável proporcionado pela substância (BOTTO, 2006). Inclui-se ainda a irregularidade na distribuição do produto e a falta de informação dos usuários quanto à dosagem. E também existem causadores de doenças como os cistos de *Giardia* e oocisto de *Cryptosporium* que são resistentes a cloração (CARDOSO, *et al.*, 2003).

A utilização da energia solar para desinfecção de águas (SODIS) vem sendo proposta para a desinfecção de águas, conseguindo eliminar grande parte de bactérias patogênicas. A exposição ao calor e as radiações ultravioletas, provenientes da radiação solar, são estudadas como processo de desinfecção desde a década de 70 no Líbano, sendo que nos últimos anos

vem sendo dado enfoque de alternativa de baixo custo para desinfecção de água, uma vez que já está comprovada a capacidade de eliminação de patógenos (WEGELIN *et al.*, 1994).

O SODIS foi direcionado a atender principalmente países em desenvolvimento para melhoria da qualidade da água contaminada por microrganismos. A técnica envolve armazenar a água a ser tratada em recipientes transparentes (sacos plásticos, garrafas plásticas ou garrafas de vidro), que são colocados em exposição direta à luz solar por um período de até 8 horas antes do consumo. Duffy e colaboradores (2004) demonstraram em sua pesquisa que essa técnica é eficaz contra uma ampla gama de bactérias patogênicas como *E. coli*, *Vibrio cholerae*, *Salmonella typhimurium* e *Shigella dysenteriae*.

O SODIS é uma alternativa técnica e economicamente viável para o tratamento de água em pequenas quantidades tendo como referência de custo US\$3,00 por ano para uma residência de 5 pessoas utilizando garrafas de material PET, e também não necessita dosagem de produtos químicos. Essas características fazem com que o sistema tenha aceitação de 84% dos usuários de países em desenvolvimento, como Colômbia, Bolívia, Indonésia, Tailândia e China (WEGELIN *et al.*, 1994 e DANIEL *et al.*, 2001).

Outro ponto importante é que não ocorre nenhuma alteração nas características químicas e organolépticas da água. Os requisitos para remoção de *E. coli* da ordem de  $10^3$  são: escala de tratamento, turbidez da água que deve ser inferior a 30 NTU, intensidade de radiação solar seja da ordem de  $600 \text{ W/m}^2$  e tempo de exposição mínimo de 5 horas com 50% de insolação ou 2 dias consecutivos para 100% de nuvens. Isto faz com que a desinfecção por radiação solar seja apropriada para regiões tropicais. (ZAPP *et al.*, 1987; WEGELIN *et al.*, 1994).

A maior desvantagem do SODIS é que não elimina a contaminação química da água principalmente os agentes mais resistentes, tais como protozoários. Entretanto, estudos estão sendo desenvolvidos utilizando as suspensões de fotocatalise adicionando  $\text{TiO}_2$  no sistema SODIS. Essa junção proporciona além da desinfecção, também a redução de contaminantes químicos na água usando UV solar. O uso desses dois grupos unidos a fim de melhorar o processo de tratamento: a fotocatalise e os reatores solares (SODIS) para realçar e acelerar a taxa de inativação de bactérias patogênicas, é conhecido como “dubbed” ou desinfecção solar fotocatalítica (DUFFY *et al.*, 2004 e BETER, 2006).

## 4.4 Radiação UV, Fotólise e o Espectro Solar

### 4.4.1 Radiação UV

A ação da luz ultravioleta (UV) na destruição de matéria orgânica é bastante empregada. O uso da irradiação ultravioleta para a decomposição de matrizes orgânicas surgiu entre a década de 1960 e 1970. Trabalhos iniciais foram realizados em água do mar, nos anos seguintes essa metodologia foi aplicada com grande frequência em amostras de águas naturais (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

A ação da luz UV em compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos resulta na formação de muitos compostos intermediários: estados excitados de matéria orgânica dissolvida, peróxido de hidrogênio, oxigênio singlete, elétrons hidratados, íons superóxidos, radicais organo-peróxi, radicais hidroxila e radicais halogenados. A mineralização pode também envolver a adição de substâncias que facilitem os processos de oxidação, como  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $K_2Cr_2O_7$  como também  $HNO_3$  e outros. Em alguns casos, a radiação UV tem uma característica catalítica (CAYRES, 2006).

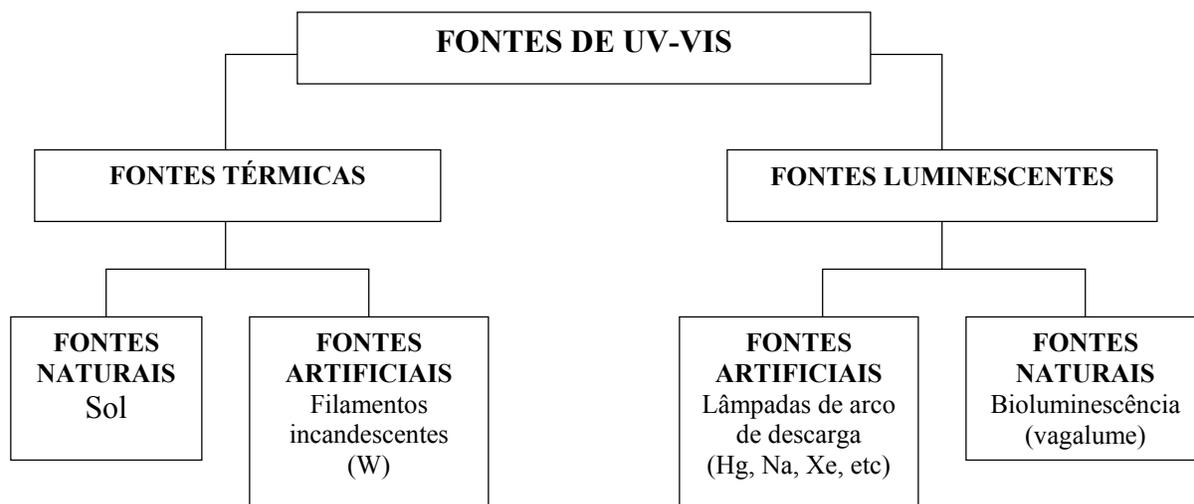
Os comprimentos de onda da radiação ultravioleta estão na faixa de 40 a 400 nm. Essa faixa tem sido dividida pelo Comitê Internacional da Iluminação (“Comission Internacionale de l’Enclaire”) em três sub-faixas: UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (<280 nm). A fonte natural de radiação UV é o Sol, e as fontes artificiais mais frequentemente usadas são lâmpadas de mercúrio. Há ainda o ultravioleta vácuo, que consiste do domínio espectral UV no qual ar (oxigênio) absorve fortemente radiação; seu limite como o UV-C é em 190 nm (CAYRES, 2006).

O aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. As lâmpadas de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais, registrando a possibilidade de se utilizar, como fontes de UV, lâmpadas de mercúrio (e respectivo reator) do tipo usado em larga escala para iluminações públicas, facilmente disponíveis no comércio, a custo relativamente baixo. Para tanto, é possível remover o invólucro externo de vidro, cujas paredes internas são cobertas por material fluorescente, expondo o núcleo interno da lâmpada, constituído por uma lâmpada a média/alta pressão num invólucro de quartzo (CAYERS, 2006).

As lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão emitem a maior parte da radiação no comprimento de onda 253,7 nm – mais de 95% do total de emissão de raios ultravioleta está no comprimento de onda na faixa de 180 a 1370 nm. A potência das lâmpadas de média pressão é muito maior que a das de baixa pressão, cuja potência de vapor está entre 15 e 65 W. Nessas lâmpadas, aproximadamente 70% de toda a potência emitida é de raios ultravioleta (DANIEL, 2001).

A radiação visível, por sua vez, abrange a faixa de comprimentos de onda para a qual o olho humano é sensível, compreendendo uma faixa muito estreita do espectro eletromagnético quando comparada às outras regiões espectrais. A radiação visível compreende a faixa de 400 nm a aproximadamente 750 nm, sendo, portanto, menos energética que a radiação UV (SKOOG *et al.* 2002 *apud* CAYERS, 2006). Com algumas exceções, a maioria dos compostos orgânicos exibe maior absorção na região do ultravioleta que na região visível (KOHTANI *et al.*, 2005 *apud* CAYERS, 2006).

As fontes de radiação UV-Vis podem ser classificadas em térmicas e luminescentes, como ilustrado na Figura 1.



**Figura 1:** Classificação das fontes luminosas.

**Fonte:** CAYERS, (2006).

Ao contrário de outros desinfetantes, que têm ação química, a radiação ultravioleta atua por meio físico, atingindo principalmente os ácidos nucleicos dos microrganismos, promovendo reações fotoquímicas que inativam os vírus e as bactérias. A radiação ultravioleta é uma forma estabelecida, bastante estudada e utilizada e de crescente aplicação como

alternativa aos agentes químicos tradicionais no processo de desinfecção de águas de abastecimento e, também, de águas residuárias (DANIEL, 2001).

O efeito germicida desse tipo de energia foi reportado pela primeira vez por Downs e Blunt, em 1878 (KOLLER, 1952 *apud* DANIEL, 2001). Entretanto, a radiação ultravioleta utilizada como alternativa de desinfecção é conhecida desde o século passado, mas por problemas de confiabilidade de equipamento, tecnologia, entre outros, foi abandonada. Posteriormente, superada a maioria desses problemas, o método de desinfecção por radiação ultravioleta começou a ganhar popularidade, principalmente nos países europeus, e a pesquisa e o desenvolvimento desse método têm aumentado bastante. Um dos fatores importantes para a popularização, é o custo, que o torna competitivo economicamente comparado à cloração (DANIEL, 2001).

Como a radiação UV-C tem ação germicida na emissão de 254 nm, é utilizada na desinfecção de meios aquosos, causando-se a ruptura das ligações químicas das moléculas e sua inativação. Bolton (1999) *apud* Wutke (2006) demonstrou a ação da radiação UV como germicida na mudança estrutural das bases timina da molécula de DNA dos microrganismos, ação impeditiva à sua reprodução.

O DNA é um polímero de ácido nucléico, constituído por uma sequência de bases nitrogenadas purinas e pirimidinas (adenina, citosina, guanina e timina) que constituem o código genético. Estas bases formam as chamadas bases emparelhadas (por exemplo, adenina com timina e citosina com guanina) ligadas por pontes de hidrogênio. São estas ligações que fazem com que as duas fitas do DNA permaneçam ligadas. Esta estrutura do DNA é conhecida como dupla hélice. Se uma de duas bases timinas adjacentes absorvem um fóton de UV ocorrerá à formação de um dímero de timina. Esse tipo de dano bloqueia a elongação das fitas filhas durante a replicação do DNA o que conseqüentemente inibe a capacidade de reprodução do microrganismo (BOLTON, 1999 *apud* ASSALIN, 2001).

Um dos fatores comprometedores da ação germicida da luz UV é a qualidade do meio a ser tratado, como por exemplo: turbidez e matéria dissolvida ou em suspensão, protegendo-se os microrganismos da ação da radiação UV (EPA, 1999 *apud* WUTKE, 2006).

#### 4.4.2 Fotólise

O emprego da radiação UV para complementar o tratamento é denominada fotólise, que se refere à interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando uma ruptura das ligações químicas, fragmentando-as. A luz é composta por pequenos “pacotes” de energia, denominados fótons, cuja energia, E, é inversamente proporcional ao comprimento de onda, lambda, da luz.

$$E = \frac{hC}{\lambda}$$

Onde:

**h**= constante de Planck ( $6,026 \times 10^{-34}$  Js)

**C**= velocidade da luz ( $m.s^{-1}$ ).

**λ** = comprimento de onda (m)

Se a absorção de um fóton por uma molécula promover a fotólise (fragmentação), o fóton deve ter energia suficiente e superior para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos que compõem a molécula. Esse fenômeno na maioria das vezes está relacionado a comprimentos de onda na região do espectro correspondente a radiação ultravioleta. Compostos que absorvem radiação ultravioleta e apresentam alto rendimento quântico de fotólise são bons candidatos a fotodegração (DANIEL, 2001).

#### 4.4.3 O Espectro Solar

Nem toda a radiação emitida pelo sol chega à superfície terrestre. Grande parte da radiação, quando atinge a atmosfera terrestre, é absorvida, refletida ou difundida pelos gases atmosféricos, vapores e pequenos particulados encontrados no ar. Aproximadamente 50% da radiação emitida pelo sol conseguem penetrar e atingir a superfície terrestre. O nitrogênio e

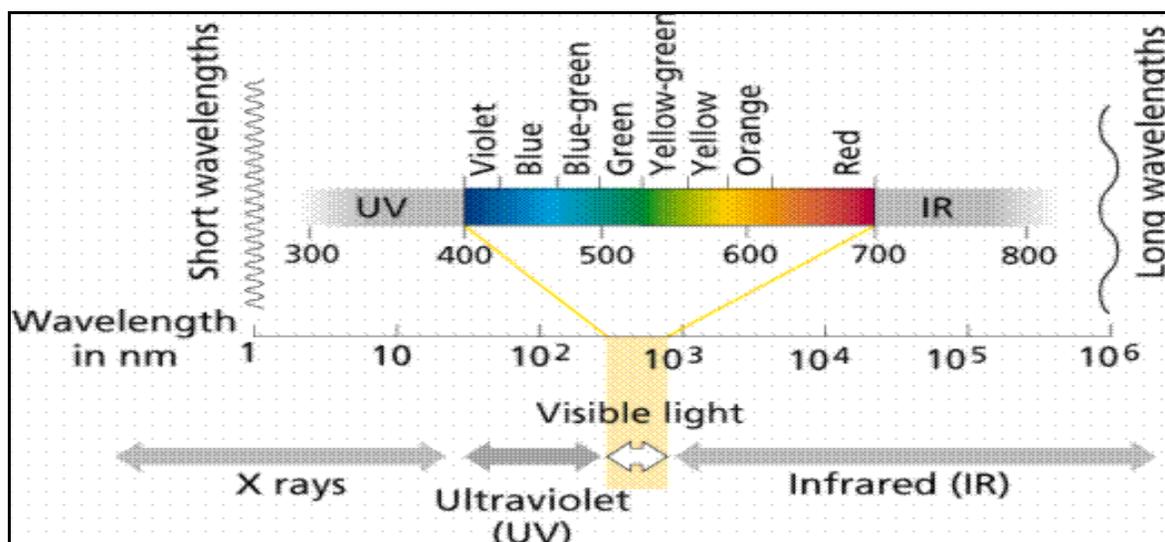
oxigênio são responsáveis pela absorção da radiação de comprimento de onda pequeno, raios gama, raios-X e ultravioleta abaixo de 200nm (DANIEL, 2001).

A camada de ozônio controla a passagem de radiação, absorvendo os raios ultravioletas entre 200 a 300nm (UV-C e UV-B). A parte da radiação de comprimento de onda longo (acima de 700nm), radiação vermelha e infravermelha, é seletivamente absorvida pelo dióxido de carbono e pelo vapor d'água (SODIS, 2007).

A radiação total incidente que chega à superfície é composta de um feixe direto (radiação direta) e de uma componente difusa (radiação difusa), esta última causada pelo espalhamento e reflexão na passagem pela atmosfera. Acra *et al.* (1984) *apud* Daniel (2001) afirmam que em dias ensolarados com céu claro, a porcentagem de radiação difusa é de apenas 10%, ao passo que para dias nublados com nuvens densas e pesadas este valor pode subir de forma significativa, reduzindo a radiação total incidente ao nível do solo. Conforme SODIS (2007), nesses dias completamente nublados, a intensidade da radiação UV-A pode reduzir em até 1/3 do seu valor.

O espectro de radiação solar (Figura 2) sofre absorção na camada de ozônio presente na atmosfera, de quase toda a faixa entre 200 e 300nm, chegando sobre a superfície terrestre, em quantidade significativa, apenas as radiações com comprimento de ondas UV-A (320 – 400 nm) e mais longos.

O efeito bactericida solar corresponde à radiação UV-A e do espectro violeta da luz visível, uma vez que as radiações UV-C e UV-B são retidas, quase totalmente, pela camada de ozônio (WEGELIN *et al.*, 1994). Na figura 2, observa-se a faixa de comprimento de onda do espectro de radiação solar:



**Figura 2:** Espectro da radiação solar.

**Fonte:** <http://server2.iq.ufrj.br/~almenara/fotossintese.htm>

A distribuição dessa energia sofre ainda efeitos espaciais e sazonais. A região mais apropriada para uso dessa tecnologia compreende a faixa de latitude entre 15° e 35°, principalmente em regiões semi-áridas, porque nas regiões mais chuvosas, entre 15°S e 15°N, a intensidade de chuvas diminui o tempo de insolação. O tempo médio de exposição ao sol entre 15° e 35° é de 3000 horas por ano, enquanto na região entre o meridiano do equador e as latitudes 15°S ou 15°N é de 2500 horas por ano (SODIS, 2004).

No Brasil, a utilização da fotocatalise heterogênea com aproveitamento da radiação solar é plenamente justificada, já que seu território está localizado numa faixa privilegiada em relação à disponibilidade desta fonte de energia, com média de aproximadamente  $4 \times 10^{22}$  J/ano, já considerando a absorção atmosférica, o que proporciona menores custos no processo (FERREIRA, 2005).

#### 4.5 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Nas duas últimas décadas, as exigências em relação às leis ambientais em todo o mundo têm se tornado cada vez mais restritivas, principalmente devido ao aumento da conscientização em relação à saúde humana e aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental. Por esse motivo, várias foram às pesquisas visando o desenvolvimento e o

aprimoramento de tecnologias de tratamento de resíduos e redução de poluentes em geral, sempre com base no requisito custo-benefício (DANIEL, 2001).

Nas situações em que os processos clássicos de tratamento de efluentes já alcançaram seus limites de eficácia, sendo esta reduzida, torna-se necessária à aplicação de tratamentos terciários ou polimentos finais. Atualmente, o avanço científico permitiu o aperfeiçoamento e a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POA), que são técnicas que se aplicam eficazmente no tratamento de compostos recalcitrantes, ou seja, são capazes de eliminar compostos resistentes aos tratamentos primários (físico e químico) e secundário (biológico), podendo ser aplicadas a compostos inorgânicos ou orgânicos (biodegradáveis e não biodegradáveis), (PASCOAL, 2007).

Grande quantidade de trabalhos referente aos processos oxidativos avançados (POA) são publicados, por se tratar de uma tecnologia promissora para a destruição de diversos compostos, convertendo-os em espécies inócuas, tais como, gás carbônico e água, ou também a mineralização total ou parcial dos poluentes tóxicos (GARCÍA-RIPOLL, *et al.*, 2007), fato que não ocorre com os processos convencionais de tratamento que promovem apenas transferência de fase do poluente.

Os POA são processos de oxidação que ocorrem com a liberação de espécies transientes, que são oxidantes poderosos, porém de baixa seletividade (DANIEL, 2001), gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido à alta reatividade desses radicais, a capacidade de reação é maior para degradar grande variedade de compostos orgânicos. Esses processos geram espécies como os radicais hidroxilas, e em alguns casos o oxigênio singlete, que quando estão em quantidades ideais, ocorre a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (DONAIRE, 2001).

Os POA vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Devido a seu elevado poder oxidativo ( $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$ ), o radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos. Entre as vantagens deste tipo de processo, salientam-se a sua relativa simplicidade operacional e elevada eficiência de degradação de compostos orgânicos tóxicos persistentes (TAFFAREL, 2007).

Em meio ácido o potencial de oxidação do radical hidroxila é bastante alto, sendo superado apenas pelo flúor. Em solução básica, pH 11, o  $\text{OH}^{\bullet}$  é um íon reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultando um óxido peróxido. A irradiação de peróxido de hidrogênio gera radicais hidroxilas independentemente do pH do meio, ao menos até pH 10 (HUNG, 1993 *apud* DANIEL, 2001).

A eficiência destes processos se deve aos fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela alta velocidade das reações radicalares (MORAIS, 2005).

A elevada reatividade do radical hidroxila (e conseqüente baixo tempo de meia-vida) faz com que seja necessária a sua produção no próprio meio reacional. A tabela 2 apresenta os potenciais termodinâmicos de oxidação de várias espécies oxidantes e mostra que o radical hidroxila apresenta o segundo maior potencial.

**Tabela 2:** Potenciais Termodinâmicos de Oxidação.

Oxidante	Potencial de Oxidação
OH•	2,80
O <sub>3</sub>	2,00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
Radical hidroperóxido (HO <sub>2</sub> •)	1,70
F <sub>2</sub>	3,08
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
HClO	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

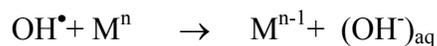
**Fonte:** CAYERS (2006).

O radical OH• possui tempo de meia-vida na ordem de ns a µs, sendo capaz de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos, ou seja, são relativamente pouco seletivos. Uma outra característica dos radicais hidroxila, que os tornam muito eficientes para degradar compostos poluentes, é a sua rápida cinética de reação, para compostos orgânicos aromáticos observam-se constantes entre 10<sup>6</sup> e 10<sup>10</sup> L.mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, ou seja, podem atingir valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do radical OH• em meio aquoso (K dif = 7x10<sup>9</sup> L.mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) (CAYERS, 2006).

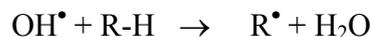
A reação do radical hidroxila com compostos orgânicos podem ser classificadas por meio de três mecanismos de reação: adição de hidroxila, retirada de hidrogênio e transferência

de elétrons. De uma maneira geral, o radical  $\text{OH}^\bullet$  pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos, via três mecanismos diferentes:

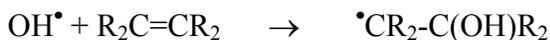
- Transferência de elétrons:



- Abstração de hidrogênio:



- Adição eletrofílica:



A reação de transferência de elétrons costuma ser a menos favorável devido à energia envolvida na organização dos solventes durante a geração de íon hidroxila hidratado. Assim, as reações de abstração de hidrogênio e de adição eletrofílica são as vias de ataque mais prováveis dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  para a maioria dos compostos orgânicos poluentes (SILVA, 2007).

Os mecanismos fotoquímicos de reação envolvem processos nos quais ocorre interação direta entre a radiação e espécies químicas presentes no meio. Nesse contexto, destaca-se o papel do  $\text{O}_2$  e a formação de espécies altamente reativas, como os radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

Segundo Teixeira (1997) e Polezi (2003), os radicais hidroxilas são gerados por vários tipos de processos oxidativos avançados, que podem ser classificados em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos (Tabela 3), conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida e a iluminação.

**Tabela 3:** Tipos de Processos Oxidativos Avançados (POA).

<b>SISTEMAS HOMOGÊNEOS</b>	<b>COM RADIAÇÃO</b>
	O <sub>3</sub> /UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV FEIXE DE ELÉTRONS US (ultra-som) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US (ultra-som)
	<b>SEM RADIAÇÃO</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (FENTON)
<b>SISTEMAS HETEROGÊOS</b>	<b>COM RADIAÇÃO</b>
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>SEM RADIAÇÃO</b>
	ELETRO-FENTON

**Fonte:** HUANG, *et al.*, 1993 *apud* TEIXEIRA, 1997.

Cordeiro (2004), afirma que além da destruição de espécies químicas, os POA são capazes de realizar a inativação de microrganismos, envolvendo bactérias, protozoários, vírus e fungos. Existem estudos realizados tanto na água como no ar, objetivando a desinfecção de efluentes, em águas para abastecimento e de ambientes interiores sujeitos a contaminação. Esses tratamentos podem ser utilizados de maneira simultânea, tanto para contaminantes químicos como para microbiológicos.

Autores relatam que os custos para a aplicação dos POA são elevados, principalmente devido ao consumo de energia (SCHRANK, 2003; MORAIS, 2005 e POLEZI, 2003). A utilização da energia solar como fonte de radiação pode ser uma opção economicamente viável, principalmente pela redução dos custos.

#### 4.5.1 Fotocatálise Homogênea

A fotocatalise homogênea pode ser caracterizada pela ausência de catalisadores na forma sólida. Nela, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada, segundo Teixeira (1997) por dois mecanismos distintos, a fotólise direta com ultravioleta e a geração de radicais hidroxilas:

- A fotólise direta com ultravioleta consiste em empregar a luz como a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. É usada para combater compostos aromáticos clorados e nitrogenados, fenóis, alifáticos halogenados, produtos finais de acabamentos metalizados, óleo, resíduos de processamento de aço e outros resíduos perigosos presentes na água.

- Geração de radicais hidroxila, o qual é um agente oxidante extremamente potente, de vida curta, capaz de oxidar compostos orgânicos, mineralizando-os, isto é, transformando-os em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos, na maioria das vezes por abstração do hidrogênio. A geração de radicais hidroxila pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, combinados ou não com irradiação. Por outro lado, a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxila é que, em solução aquosa, sequestradores desses radicais, tais como HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> estão presentes diminuindo a eficiência do processo (LEGRINI *et al.* (1993) *apud* TEIXEIRA(19997).

#### 4.5.2 Fotocatálise Heterogênea

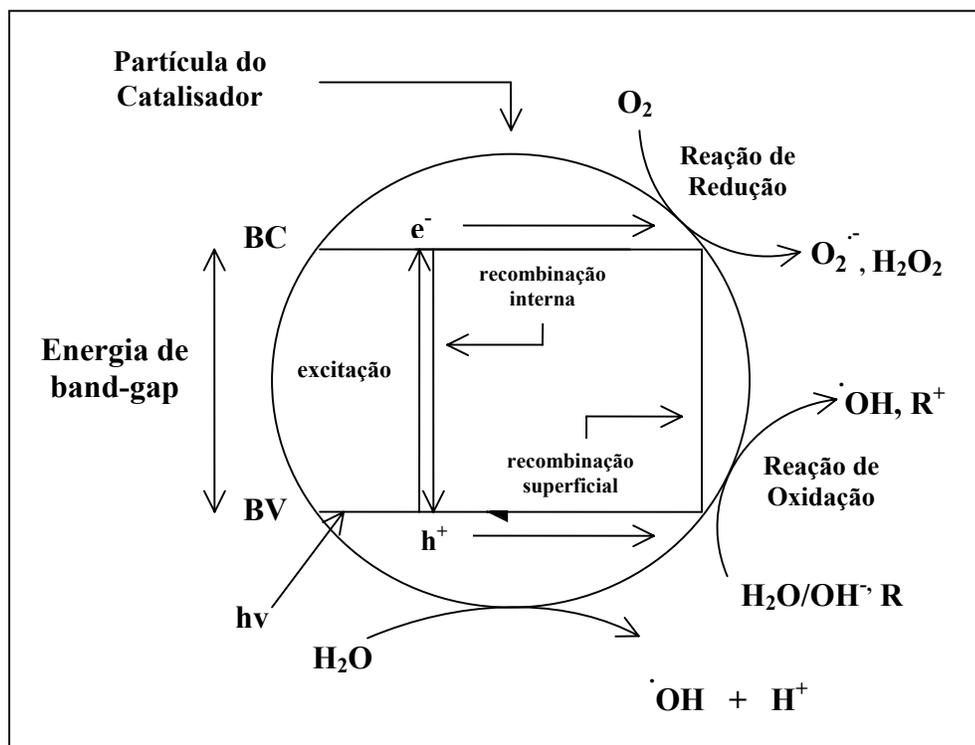
A fotocatálise heterogênea foi desenvolvida na década de 70 por FUJISHIMA, na Universidade de Tóquio, em pesquisas realizadas com células fotoeletroquímicas solares (FUJISHIMA, 2000). Um dos primeiros eletrodos trabalhados foi à base de TiO<sub>2</sub>, particularmente porque possui uma banda de valência positiva para oxidação da água para oxigênio (FUJISHIMA e HONDA, 1997) e vem sendo aplicada desde a década de 80 em estudo em escala laboratorial com o objetivo de degradar compostos recalcitrantes. Diversos trabalhos têm comprovado que o processo fotocatalítico é uma metodologia importante na aplicação da degradação de compostos recalcitrantes (AL-MOMANI, *et al.*, 2002; STYLIDI, *et al.*, 2004; DANESHVAR, *et al.*, 2003; NEPPOLIAN, *et al.*, 2003; DANESHVAR, *et al.*, 2004; FERNANDEZ *et al.*, 2004).

O termo fotocatálise (fotoquímica + catálise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador (FERREIRA, 2005). A reação da fotocatálise ocorre na fase de adsorção. A única diferença com a catálise convencional é o modo de ativação da catálise, onde a ativação termal ocorre por ativação de fótons de luz (HERRMANN, 1999). Dentre os POA, destaca-se a fotocatálise heterogênea. Este é um

processo que alia reações de oxiredução induzidas pela radiação ultravioleta e que ocorre em meio aquoso, fazendo uso de um semicondutor, aliando a fotoquímica com a catálise. Na fotocatalise, o semicondutor absorve energia dos fótons da radiação ultravioleta, gerando radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) altamente reativos e capazes de mineralizar a matéria orgânica (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por radiação ultravioleta. De acordo com Hashimoto *et al.* (2005), *apud* Donaire (2007), esse semicondutor é caracterizado por duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais, sendo que a região entre elas é chamada de “bandgap”(Eg). Essa é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia.

Na fotocatalise, um semicondutor ativado pela adsorção de fótons com energia superior à energia do “bandgap”, resultando na promoção de um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução, com a geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ), na banda de valência (Equação 1). Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de + 2,0 a + 3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH (Figura 3), (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

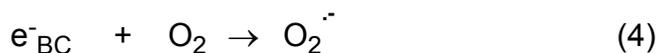
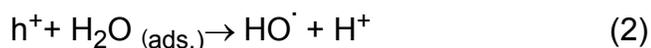


**Figura 3:** Esquema do semicondutor  $\text{TiO}_2$  no processo de fotocatalise heterogênea.

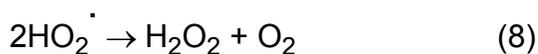
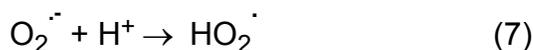
**Fonte:** Adaptado de ROSA, 1998.

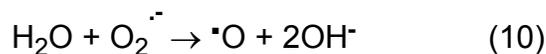
Os potenciais adquiridos na superfície são suficientes para gerar radicais  $\cdot\text{OH}$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 2), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (Equação 3) (ZIOLLI e JARDIM, 1998). Elétrons deslocados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas que podem migrar para a superfície da partícula, onde mostram potenciais que variam entre 0 e -1,0 V sendo, portanto, bons redutores. Este potencial é suficientemente negativo para reduzir  $\text{O}_2$  adsorvido a íon radicalar (DANIEL, 2001).

Na ausência de doadores e receptores de elétrons adequados, a energia acumulada é dissipada em poucos nanosegundos por recombinação. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor pelo oxigênio (Equação 4) (VANDEVIVERE, *et al.*, 1998), evitando a recombinação. Quando há a recombinação resulta na liberação de calor e a desativação do processo (Equação 5) (ZIOLLI e JARDIM, 1998).



O processo de recombinação é evitado principalmente pela presença de O<sub>2</sub> adsorvido. O oxigênio dissolvido funciona como receptor de elétrons na banda de condução gerando radicais superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) que, subsequentemente, geram H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equações 6 a 10) e impedem a recombinação do par elétron-lacuna (MELO, *et al.*, 2009; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998). Outros receptores de elétrons, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e íons metálicos, também contribuem para evitar o processo de recombinação. Fatores como concentração do semicondutor, área superficial, intensidade luminosa, íons presentes e pH têm sua influência na velocidade de degradação de diferentes compostos (NOGUEIRA, 1995).





Os pesquisadores concordam que os mecanismos fotocatalíticos podem ocorrer conforme as equações apresentadas de 1 a 5. A maioria dos pesquisadores admitem que o mecanismo da degradação fotocatalítica da matéria orgânica ocorre via radical hidroxila gerada na lacuna através da oxidação da água (Equação 2) (HOFFMANN *et al.*, 1995; NOORJAHN *et al.*, 2003; SAKKAS *et al.*, 2004).

Alguns pesquisadores admitem que a reação da matéria orgânica pode ocorrer diretamente na lacuna fotogerada (CARRAWAY *et al.*, 1994; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2004; PELIZZETTI, 1995), apesar desta hipótese ser pouco aceita (Equação 6) (ZIOLLI e JARDIM, 1998).



Na fotocatalise heterogênea, a radiação UV para ativar o semicondutor pode ser gerada por lâmpadas ultravioletas e luz solar. Entretanto, devido ao seu “bandgap” de 3,2 eV, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção deste semicondutor, de radiações até 385 nm, que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar ao nível do mar (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

#### 4.5.3 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

Dentre os óxidos metálicos semicondutores como TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, ZnS, ZnO, BiO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é utilizado na fotocatalise heterogênea por obter a destruição microbiológica, desodorização, purificação de ar e água, e tratamento de efluentes. Ele apresenta propriedades físico/químicas favoráveis, além do baixo custo, fácil disponibilidade, não tóxico, ampla faixa de pH, alta estabilidade e ativação pela luz solar (FERREIRA, 2005). No entanto, é necessário que esteja recebendo uma faixa de UV com radiação de 388 nm aproximadamente (CHEN *et al.*, 2007), para que adquirir uma energia de bandgap de 3 a 3.2 V (MACHADO, *et al.*, 2005).

As formações do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) encontram-se em três modificações cristalinas na natureza: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookite (ortorrômbica). Anatase e brookite podem ser transformadas irreversivelmente em rutilo, se submetidas a temperaturas acima de 7000 °C. As formas estruturais comuns, anatase e rutilo são estudadas frequentemente, usando uma variedade de técnicas. Tanto a forma anatase como a rutilo são ativas em reações fotocatalíticas, porém mesmo apresentando energias de *bandgap* similares, a forma anatase apresenta uma maior atividade fotocatalítica (DONAIRE, 2007).

O TiO<sub>2</sub> apresenta-se na forma de um pó ultra-fino, com tamanho de partícula variando de 50 a 100 nm. As matérias-primas utilizadas na produção são ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucóxeno e anatase natural (FERREIRA, 2005). Existem preparações de TiO<sub>2</sub> que contêm ambas as fases, e muitos desses catalisadores exibem uma atividade catalítica superior a qualquer uma das fases individuais (MACEDO *et al.*, 2006).

O dióxido de titânio possui uma grande vantagem de assimilar a junção com outras substâncias para evitar o processo de recombinação. As reações de recombinação competem com a reação de formação do “trapping”, que são as reações de captura e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, por espécies doadoras e receptoras de elétrons no meio. A velocidade do “trapping” e a atividade fotocatalítica do semicondutor podem ser aumentadas pelo retardamento da velocidade de recombinação (ROSA, 1998). O aumento da atividade fotocatalítica de materiais de TiO<sub>2</sub> nanoestruturados tem sido objeto de estudo através da dopagem do mesmo com metais de transição para modificar sua energia de bandgap ou pelo estabelecimento de junções entre fases diferentes, metal-semicondutor ou semicondutor-semicondutor, como Cu, Ag, Pd e outros, com o objetivo de reduzir a recombinação de cargas (DONAIRE, 2007). Ranjit, *et al.* (1995) *apud* Rosa (1998), desenvolveu trabalhos empregando a dopagem do dióxido de titânio com rutênio (TiO<sub>2</sub>/Ru) na redução de íons nitrito e nitratos a amônia.

Para os diferentes fabricantes, o TiO<sub>2</sub> fabricado pela Degussa, TiO<sub>2</sub> P 25, é o mais utilizado em pesquisas, devido à sua alta fotoatividade quando comparado à de outras fontes. Constituído basicamente de 70% de anatase e 30% rutilo, o TiO<sub>2</sub> da Degussa possui área superficial, em torno de 50 m<sup>2</sup>/g e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que, promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação (CANDAL *et al.*, 2001).

Em aplicações práticas, o TiO<sub>2</sub> pode ser usado em suspensão ou, ainda, fixo sobre um suporte estacionário. Esse último procedimento torna a fotodegradação mais prática, porque

elimina as etapas de filtração, necessária quando o mesmo é utilizado em suspensão. Esses procedimentos permitem construir reatores adequados para o tratamento de água em sistemas fechados (MACEDO, *et al.*, 2006). Entretanto, o aumento da concentração do semicondutor quando utilizado na forma de suspensão em reatores tipo batelada aumenta a velocidade de degradação devido a um aumento da quantidade de sítios oxidativos para a absorção da luz incidente e conseqüentemente a geração de radicais  $\text{OH}^\cdot$ . Por outro lado, um limite é atingido em cerca de 0,1% (p/v), quando acima deste valor ocorre limitação da transferência de luz devido à opacidade da suspensão desfavorecendo, assim, a absorção da radiação pelo semicondutor (NOGUEIRA, 1995).

A etapa de adsorção, entre o  $\text{TiO}_2$  e as substâncias a serem reduzidas e oxidadas, é de grande importância para a fotocatalise, especialmente dos aceptores de elétrons, pois são eles que impedem o retorno do elétron da BC para a BV; quando ocorre esse retorno há emissão de calor pelo fotocatalisador. A adsorção é regida por forças eletrostáticas de atração e repulsão estabelecidas pelas cargas superficiais do fotocatalisador e o substrato, sendo o pH do meio o fator determinante da carga superficial do  $\text{TiO}_2$ : valor de pH menor que 6, a superfície do catalisador terá carga positiva e em valor de pH maior que 6, terá negativa. Portanto, faz-se necessário que as substâncias a serem tratadas (em especial os aceptores de elétrons) tenham cargas superficiais opostas ao  $\text{TiO}_2$  (PASCOAL, *et al.*, 2007).

Muitos foram os pesquisadores que utilizaram o  $\text{TiO}_2$  em seus estudos, principalmente pelas diversas vantagens aqui já citadas, e por apresentar propriedades que ainda não foram definidas. De acordo com Nogueira e Jardim (1998), trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de  $\text{TiO}_2$  iluminado com luz solar e artificial. Essa atenção pelos pesquisadores no  $\text{TiO}_2$  tem levado em um período de 20 anos, em publicações no mundo inteiro. Como Jacobi *et al.*, (1996), que utilizaram um reator fotocatalítico contendo um filme de  $\text{TiO}_2$  iluminado com lâmpada fluorescente para controle de compostos orgânicos voláteis.

Rayeshwar *et al.*, (2001), utilizaram o Cromo (VI) e o azul metileno, como modelos de substrato que sofreram a degradação fotocatalítica. Pascoal *et al.* (2007), também utilizaram o Cr (VI) oriundo de efluente de curtume. Yassumoto *et al.* (2007), trabalharam na degradação do herbicida imazitapir pela ação do  $\text{TiO}_2$  misturado com sais inorgânicos para suprir a degradação. Em trabalhos realizados por Inazaki e Bidoia (2004), a fotocatalise do

fenol com efluente simulado, ocorreram com as variações das concentrações do  $\text{TiO}_2$  para otimizar a quantidade de necessária de degradação. Tauchert e Peralta-Zamora (2004) no tratamento de chorume de aterro sanitário.

Em pesquisas realizadas por BRITO-PELEGRINI (2008), utilizaram chorume coletado do aterro sanitário municipal da cidade de Limeira (São Paulo, Brasil). Os experimentos foram realizados com o chorume pré-tratado em um reator fotocatalítico de vidro Pyrex com capacidade volumétrica de 1,7 L (100 mm de diâmetro interno, 145 mm de diâmetro externo e altura total de 300 mm) equipado com sistema de refrigeração à água para controle de temperatura e lâmpada vapor de mercúrio de 250 W. O estudo obteve destaque na remoção de Amônia, Fenóis e Cor, atingindo eficiência média em 97%, 92,6% e 91,4, respectivamente.

Nem sempre, o  $\text{TiO}_2$  é eficaz no tratamento de alguns compostos químicos. Yang *et al.* (1999), comparou a eficiência entre a fotocatalise homogênea, utilizando o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), e a fotocatalise heterogênea com o  $\text{TiO}_2$  em suspensão, para degradação do Arsênio III e V. A partir dos dados analisados, observaram que mesmo o  $\text{TiO}_2$  apresentando a propriedade de degradar diversos compostos orgânicos e inorgânicos, a reação fotocatalítica homogênea UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou resultados mais significativos devido principalmente, a velocidade de reação.

No trabalho realizado por Araña (2002), a água natural do sistema de tratamento apresentava coloração amarelada, possivelmente devido à presença de substâncias húmicas. A partir disso, houve aplicação do tratamento de fotólise + ar e fotólise + ozônio. Entretanto, não foi possível observar a redução do TOC (Total Organic Carbon) nos tratamentos indicados. No experimento empregando o catalisador  $\text{TiO}_2$  + ar, Araña (2002) obteve 25% na redução do TOC. Para o mesmo tratamento adicionando ozônio, não foi possível observar remoção. A adição do ozônio no tratamento inibiu a redução do TOC, porém em ambos ocorreu a eliminação da coloração amarela. Nesse caso, os resultados demonstraram que o  $\text{TiO}_2$  é capaz de degradar substâncias húmicas.

No que se diz respeito à propriedade de desinfecção, a capacidade bactericida do  $\text{TiO}_2$  foi comprovada por Matsunaga e *col.* (1985), *apud* Assalin (2001). Eles observaram que uma suspensão do semicondutor preparado com  $\text{TiO}_2$  e Platina (Pt) numa proporção de 10: 1 irradiado com lâmpada de haleto metálico (400 W) foi capaz de inibir a respiração celular, causando a morte de microrganismos como *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces*

*cerevisiae* e *Escherichia coli*, resultando numa fração de sobrevivência de 0% em tempos de detenção entre 60 e 120 minutos. Desde então, estudos envolvendo atividade bactericida do dióxido de titânio têm sido identificada com a desinfecção de outros tipos de microrganismos, como vírus, fungos, algas, etc.

Assalin (2001) realizou a desinfecção de águas preparadas em laboratório, cujas características físico-químicas são similares à água natural contaminada com concentrações efetivas de *E. coli*, com o objetivo de comparar a fotocatalise heterogênea com a fotólise (apenas luz UV artificial). Os resultados demonstraram que ambos apresentaram alta eficiência de desinfecção, conseguindo desinfetar águas com altos teores de *E. coli*, em condições de turbidez com característica de águas de abastecimento.

O tratamento fotocatalítico mediado por  $\text{TiO}_2$  não é considerado ainda um método geral e livre de problemas. É necessário que a química dos vários poluentes seja conhecida assim, como o seu monitoramento analítico. Há alguns anos tecnologias que utilizam radiação solar têm sido pesquisadas ao invés de artificial, para que o tratamento fotocatalítico seja economicamente viável (CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007).

## **5. MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1 Localização experimental e amostra**

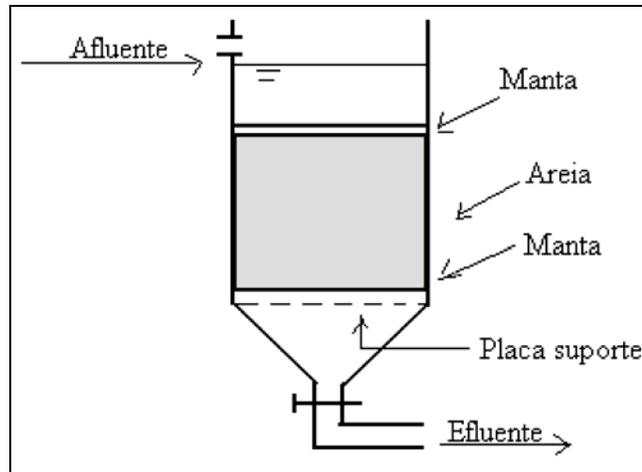
O experimento foi conduzido no campo Experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, cidade de Campinas- SP (Latitude - 22° 49'05" e Longitude de - 47° 06' 08") com intensidade média de radiação solar no verão de 763,17 W/m<sup>2</sup> e 471,98 W/m<sup>2</sup> no inverno.

As instalações do sistema e a coleta das amostras foram realizados no campo experimental, e os parâmetros de controle no laboratório de saneamento da faculdade. A amostra utilizada foi proveniente da estação de tratamento de esgotos da Faculdade de Engenharia Agrícola – FEAGRI / UNICAMP, onde está situado um sistema de tratamento de esgoto doméstico oriundo de laboratórios, oficina mecânica e uma mistura de dejetos domésticos dos sanitários e da cozinha. O tratamento é constituído de reatores anaeróbios em série, leitos cultivados e filtração lenta.

### **5.2 Filtro Lento**

O filtro lento utilizado neste trabalho recebia efluente com características de tratamento terciário, constituído por um tanque de plástico moldado com fibra de vidro, possuindo 60 cm de diâmetro e 100 cm de altura, sendo o meio filtrante empregado areia grossa de construção civil, passada pela peneira de 1,0 mm, a qual adquire características como: tamanho efetivo ( $D_{10}$ ), coeficiente de desuniformidade (CD) e intervalo de tamanhos de grãos (menor e maior grão) compatíveis recomendados por DI BERNARDO (1993), com espessura de 40 cm. Para complementar a camada suporte e no topo da camada filtrante utilizou-se manta sintética não tecida apresentada de acordo com Paterniani (1991). A manta contribuía para a formação do schmutzdecke, fazendo com que o tempo de funcionamento do filtro aumentasse devido às partículas mais grosseiras ficarem retidas na manta e não nos grãos

de areia.



**Figura 4:** Esquema da estrutura do meio filtrante do pós-filtro lento.

**Tabela 4:** Características da manta sintética não-tecida.

Permeabilidade normal	0,5 (cm/s)
Permissividade	1,6 (s <sup>-1</sup> )
Abertura dos poros	0,150 (mm)
Gramatura	380 (g/m <sup>2</sup> )
Espessura	3,8 (mm)

A vazão para o ajuste da caixa de distribuição da amostra pelo filtro lento foi calculada da seguinte forma:

Área do filtro :

$$A = \pi \cdot \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 = \pi \cdot \left(\frac{0,60}{2}\right)^2$$

$$A = 0,28m^2$$

$$\text{Taxa de filtração} : 2,5 \frac{m^3}{m^2 \cdot \text{dia}}$$

Vazão :  $Q = \text{Taxa de filtração} \cdot \text{Área do filtro}$

$$Q \approx 0,71 \frac{m^3}{\text{dia}}$$

$$Q \approx 0,5 \frac{L}{\text{min}}$$

O filtro lento (Figura 5) foi empregado na etapa final do tratamento de esgoto para melhoria da qualidade do efluente. Os procedimentos de coletas foram realizados antes e após a passagem de esgoto pelo filtro lento, para aplicar nos reatores fotocatalíticos e nos tratamentos SODIS e aerado. Todos os ensaios foram realizados geralmente no meio da semana, entre as terças e quartas-feiras, devido à estação de tratamento de esgoto da faculdade diminuir a vazão nos finais de semana.



**Figura 5:** Filtro lento utilizados como ponto de coleta das amostras nos tratamentos dos reatores de fotocatalise, SODIS e Aerado.

Quando as amostras foram coletadas antes do filtro lento, os ensaios nos reatores foram realizados apenas com essa amostragem, retirando apenas uma pequena quantidade de amostra do pós-filtro para comparar a influência da filtração. No caso das coletas realizadas após a filtração lenta, os ensaios dos reatores foram aplicados apenas com essa amostra, sendo coletada uma pequena alíquota do antes do filtro para comparar com a amostra do pós-filtro lento.

### 5.3 Reatores fotocatalíticos

Esta pesquisa aplicou o estudo em 2 reatores fotocatalítico distintos que promovem a fotocatalise heterogênea, com o propósito de comparar a eficiência do tratamento em cada um, principalmente no que se refere influência da luz solar no tratamento. Todos os reatores utilizaram o semicondutor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) – P25 (área superficial de  $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e tamanho médio das partículas de 21 nm) da marca Degussa, por apresentar condições favoráveis na fotocatalise, cuja aplicação em todos os reatores foram na forma suspensa no meio líquido.

Devido às altas taxas de evaporação de água nos reatores fotocatalíticos, foi necessário realizar a reposição de volume durante a execução dos experimentos, a fim de evitar aumento da concentração da amostra. Para tal, utilizou-se água destilada sem nenhum ajuste dos valores de pH. Desta forma foram adicionadas alíquotas de água destilada no final do período de exposição, repondo as perdas evaporadas. Em pesquisas realizadas por Srithar e Mani (2003) *apud* Pascoal (2007), os fatores que provocam a evaporação das amostras aquosas são o aumento da incidência da insolação, aumento da velocidade do vento (que atinge o reator) e o aumento do fluxo de massa sobre o reator.

Após passarem pelos reatores de fotocatalise, todas as amostras foram centrifugadas durante 10 minutos a 3500 rpm para separação das partículas de  $\text{TiO}_2$ . As amostras que não continham o semicondutor também foram passadas por centrifugação para uniformizar as eficiências dos tratamentos.

Para verificar a intensidade de radiação solar incidente na fotocatalise, a radiação UV foi medida com auxílio de um radiômetro digital portátil (RS-238 modelo MRVR-203) com a propriedade de medida de radiação UV curta de 254 nm.

#### 5.3.1 Reator fotocatalítico solar de PET

A fotocatalise heterogênea solar foi realizada sobre um concentrador semelhante ao proposto pelo IMTA – Instituto Mexicano de Tecnologia da Água (HERRERA, 2003 *apud*

PATERNIANI e SILVA, 2005), constituído basicamente de madeira e recoberto com folhas de papel alumínio, para aumentar a eficiência com o aproveitamento da incidência da radiação solar na amostra.

O concentrador solar possui capacidade para apenas três garrafas, sendo construído com uma base (55 x 55 cm) e quatro aletas (35 x 35 cm) e suportes triangulares (8,5 x 15 x 17,5 cm). Para garantir que os quatro tempos de exposição adotados estivessem sob as mesmas condições foi construído um concentrador solar com as mesmas características geométricas, alterando apenas as medidas da base e de duas aletas, para que fossem utilizadas quatro garrafas ao invés de três (SILVA, 2006).

Neste trabalho reutilizaram-se vasilhames PET de 2 Litros, descartados após o consumo de refrigerantes, sendo escolhidos os incolores. Foram colocados em cada garrafa apenas 1 Litro de amostra para evitar possíveis vazamentos, já que o sistema possui fluxo de ar no processo fotocatalítico, e com isso aplicando grandes volumes de amostra poderia ocorrer vazamentos. Houve também a necessidade de fazer dois orifícios nas garrafas, um na tampa para injeção de ar no sistema e outro para saída de gases gerados (Figura 6).

O reator solar apresentou variação de inclinação e rotação durante todo o período de exposição para melhor aproveitamento da energia solar incidente. Os ensaios foram realizados em dias de sol intenso e com mínima interferência de nuvens para que não comprometesse a eficiência do processo fotocatalítico.

Como não havia massa ideal indicada para analisar a eficiência da fotocatalise heterogênea solar no reator em garrafa PET, realizou-se um estudo de triagem das massas, com aplicação de dióxido de titânio variando de 100 mg.L<sup>-1</sup>, em intervalos de 100 a 1.600 mg.L<sup>-1</sup>, durante 8 horas. Uma vez concluída essa etapa, as massas em destaque no tratamento fotocatalítico foram: 700 mg.L<sup>-1</sup> e 1000 mg.L<sup>-1</sup>. A partir de então, optou-se em realizar um estudo de otimização do processo fotocatalítico para avaliar o melhor estudo para adaptar nos ensaios.



**Figura 6:** Sistema de Fotocatálise Heterogênea solar em garrafas PET.

A otimização do tratamento foi elaborada por meio do estudo de planejamento fatorial  $2^k$ , onde  $k$  determina os fatores, ou seja, a quantidade de variáveis que serão controladas e 2 a quantidade de níveis máximos e mínimos, indicados pelos sinais menos (-) e mais (+), utilizados como índices quantitativos (BARROS NETO *et al.*, 2003). Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas (FERREIRA e TEÓFILO, 2006).

As variáveis selecionadas neste estudo foram: concentração de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), tempo (min) e vazão de ar ( $\text{L.min}^{-1}$ ). Optou-se por essa seleção por tratarem de variáveis que sofrem interferência direta no experimento, de modo que as variáveis não selecionadas foram mantidas fixas durante todos os ensaios. A tabela 5 indica a seleção entre os níveis das variáveis expostas em estudo:

**Tabela 5:** Planejamento fatorial  $2^3$  empregando  $\text{TiO}_2$  para tratamento de esgoto.

Variáveis (x)	Níveis (-)	Nível (+)
Concentração de $\text{TiO}_2$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) – X 1	700	1000
Tempo (min) – X 2	120	360
Vazão de ar ( $\text{L.min}^{-1}$ ) – X 3	5	10

A Cor em  $\text{mg.L}^{-1}$  de PtCo, foi o parâmetro indicado para avaliar as amostragens selecionadas da otimização, por obter rápida e fácil leitura. Verificadas análises de Cor, foram selecionadas as seguintes variáveis: tempo de 360 minutos, concentração de  $\text{TiO}_2$  de 1000  $\text{mg.L}^{-1}$  e vazão de ar de 5  $\text{L.min}^{-1}$ . As variáveis selecionadas foram fixadas durante todo o experimento, sem alterações, independente das mudanças de estações do ano.

Após a otimização do processo, colocou-se 4 garrafas PET expostas ao sol, contendo a amostra a ser tratada, onde em duas delas aplicou-se uma massa de  $\text{TiO}_2$  em suspensão e com aeração constante, uma apenas com aeração e uma simulando o SODIS (apenas energia solar). Os ensaios foram realizados com coletas de amostras antes do filtro lento e outros coletados após o filtro lento. Com a mesma amostra foram realizados os ensaios no reator UV artificial para compara a eficiência do tratamento entre os reatores fotocatalíticos.

### **5.3.2 Reator Fotocatalítico de lâmpada UV**

Como fotocatalise empregando radiação UV artificial apresenta bons resultados na fotocatalise heterogênea, um reator fotocatalítico de luz ultravioleta artificial foi utilizado para comparar radiação UV artificial na fotocatalise com UV solar.

Para realizar o processo fotocatalítico de UV artificial, utilizou-se um reator cilíndrico de 500 mL de capacidade. O reator UV artificial (Figura 7) foi constituído de câmara de vidro pirex com diâmetro interno de 7 cm, altura 15 cm e equipado com um sistema de refrigeração (empregando água), agitação magnética e sistema oxigenação. Nesta câmara ocorreram todas as reações fotocatalítica geradas pela radiação incidente de um tubo de quartzo com 2 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura, onde abrigava a lâmpada UV. A tampa do reator possuía um orifício de 2 cm de diâmetro para acoplar o tubo de quartzo e quatro orifícios de 0,7 cm de diâmetro cada, para entrada do termômetro, tubo com oxigênio, uma saída de gases em um compartimento superior e retorno de espuma.



**Figura 7:** Reator de UV artificial.

Neste reator, foi empregado uma lâmpada de vapor de mercúrio para incidência de radiação UV, com 125 W (sem bulbo protetor) da marca Osram, ligada por um reator de 220 V. Essa lâmpada tinha radiação em vários intervalos de comprimentos de onda na faixa do UV. O sistema foi totalmente coberto para evitar que a radiação UV incidente fosse para fora do sistema, mesmo o pirex sendo um material que retém a radiação abaixo de 300 nm.

O ar foi injetado no sistema por meio de um compressor de ar até uma pedra porosa para a produção de micro bolhas de ar no sistema. Mesmo com a injeção de ar, foi empregado um agitador magnético para aumentar a movimentação da massa do semicondutor no meio líquido.

A otimização do experimento foi realizada pelo estudo de planejamento fatorial adotados no reator fotocatalítico solar de garrafas PET, em função das variáveis: concentração de  $\text{TiO}_2$ , tempo e vazão de ar, observados na tabela 6. A variável temperatura foi mantida constante durante todos os ensaios, variando em  $45 \pm 1^\circ\text{C}$ , por se tratar de uma variável com menos influência no sistema. Entretanto, o experimento tinha apenas seu início quando a temperatura estivesse em equilíbrio.

**Tabela 6:** Planejamento fatorial  $2^3$  – Reator UV artificial.

Variáveis (x)	Níveis (-)	Nível (+)
Concentração de $\text{TiO}_2$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) – X 1	700	1000
Tempo (min) – X 2	90	180
Vazão de ar ( $\text{L.min}^{-1}$ ) – X 3	1	5

O parâmetro utilizado para avaliar a otimização do processo também foi a Cor, onde foi possível selecionar as variáveis: concentração de  $\text{TiO}_2$  de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , tempo de 180 min e vazão de ar de  $1 \text{ L.min}^{-1}$ .

Após passar pela etapa de otimização, os ensaios foram conduzidos com amostras retiradas antes e após passar pelo filtro lento. O volume de amostra foi mensurado com o auxílio de um balão de 500 mL e lançado sobre o reator, juntamente com uma massa de 500 mg de  $\text{TiO}_2$  em suspensão, para formar uma concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  na solução a ser tratada. A temperatura foi mantida constante em  $45 \text{ }^\circ\text{C} + \text{ ou } - 1$ , sendo controlada pela água passando pela parede externa do reator. Passado o tempo de 180 minutos do tratamento, a lâmpada era desligada e aguardou-se a temperatura voltar ambiente para ocorrer a separação do catalisador na centrifuga.

#### 5.4 Parâmetros Analisados

Na avaliação do desenvolvimento da fotocatalise heterogênea solar comparada com os tratamentos de UV artificial, SODIS e Aerado foram analisados os seguintes parâmetros: pH, cor, turbidez, condutividade, DQO, coliformes totais, *E. coli*, dureza, nitrogênio (amoniaco, nitrito e nitrato) e fósforo total.

- **pH:** A leitura do valor de pH das amostras foram realizadas em temperatura ambiente utilizando o pHmetro Digimed DM20.
- **Cor:** Foram realizadas leituras de cor através do espectrofotômetro DR 2010 da HACH. A cor verdadeira foi determinada segundo o método 8025 do manual de procedimentos do espectrofotômetro. A cor é determinada em 455 nm e a unidade de medida é baseada na metodologia encontrada em APHA, que utiliza a escala Platina-Cobalto, como padrão. Nesta escala a cor é decorrente de uma solução de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de platina, como íon

cloroplatinado é equivalente a uma unidade de cor (ASSALIN, 2001).

- **Turbidez:** Para a leitura da turbidez, utilizou-se o turbidímetro HACH 2100P.
- **Condutividade:** As leituras de condutividade foram feitas através do condutivímetro Digimed DM-31.
- **Demanda Química de Oxigênio (DQO):** A DQO foi determinada através do método colorimétrico descrito em APHA, onde ocorre a digestão do dicromato de potássio, trata-se de uma reação de oxidação em meio fortemente ácido e elevada temperatura na presença de um catalisador (o sulfato de prata). O dicromato é usado devido a sua alta capacidade oxidante, além de ser um padrão primário. A utilização de um catalisador, como o sulfato de prata, foi necessária para tornar possível a oxidação de compostos aromáticos de cadeia reta. Após a oxidação da matéria orgânica realizada no bloco digestor, a DQO foi obtida diretamente no espectrofotômetro DR 4000, através de uma curva padrão inserida no laboratório.
- **Coliformes Totais e *E. coli*:** Os ensaios de Coliformes Totais e *E. coli* foram realizados de acordo com método Colilert da IDEXX. O reagente Colilert é usado para detecção, confirmação e quantificação de coliformes totais e *Escherichia coli* em água, com base no procedimento do substrato definido. O reagente, quando metabolizado pelos coliformes totais, desenvolve cor amarela e, quando metabolizado pela *Escherichia coli*, fluoresce ao ser irradiado por ultravioleta. O resultado é obtido em 24 horas, com limite inferior de detecção de 1 organismo/100 mL. A temperatura de incubação é de  $35 \pm 0,5$  °C (DANIEL, 2001).
- **Dureza:** As concentrações de dureza foram obtidas por meio de titulação volumétrica pelo método EDTA, expresso em mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2340-C) 20<sup>th</sup> Edition (APHA, 1998).
- **Série de Nitrogênio:** As análises de nitrato e nitrito foram executadas através de kits da HACH, onde já se encontram os reagentes necessários e na dosagem ideal para cada

amostra a ser analisada. Assim, foi preciso apenas pipetar a quantidade de amostra necessária para então fazer a leitura da concentração do composto através do espectrofotômetro DR4000. Para o nitrogênio amoniacal, as análises foram analisadas de acordo com APHA (1998), com leitura no espectrofotômetro DR4000.

- **Fósforo Total:** As análises de fósforo foram realizadas pelo método do ácido ascórbico encontra em APHA (1998).

## 6.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Otimização

#### 6.1.1 Otimização Reator Fotocatalítico solar

A partir do planejamento fatorial foi possível realizar oito combinações entre os fatores (variáveis) e os níveis. Os resultados foram avaliados pelo efeito individual de cada fator e as interações entre eles. O parâmetro de controle avaliado foi a média da porcentagem de redução da Cor ( $\text{mg.L}^{-1}$  de PtCo).

Na otimização do processo fotocatalítico realizado por Morais e colaboradores (2006), observou-se que trabalhando em condições otimizadas, a eficiência do  $\text{TiO}_2$  comparada ao  $\text{ZnO}$ , pode ser eficiente na remoção de cor e DQO em amostras de chorume. Os resultados demonstram modificações relevantes na matriz de chorume, as quais se traduzem em redução de cor (observação centrada em 410 nm), DQO e área espectral. Para tratamentos de 60 min, os parâmetros foram reduzidos em 50, 40 e 35%, respectivamente. De acordo com Pereira-Filho *et al.* (2002), a observação dos efeitos de variáveis e interações entre elas é de extrema importância para entender os processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema.

Na tabela 7, encontram-se os resultados obtidos com as combinações das variáveis, em função principalmente da redução da cor. A Tabela 8 apresenta a matriz de coeficiente de contraste representando as variáveis e as interações utilizando a multiplicação dos sinais para destacar a interação que cada ensaio obteve com a junção das variáveis:

**Tabela 7:** Resultado otimização em função da remoção de cor para o reator PET de UV solar.

Y	TiO <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	Cor 1 (mg.L <sup>-1</sup> )	Cor 2 (mg.L <sup>-1</sup> )	Média Cor	Variância Cor	Eficiência Cor (%)	Turbidez 1	Turbidez 2	Média Turbidez
1	-	+	-	27	36	31,50	40,5	90,37	1,89	2,09	1,99
2	+	-	+	44	52	48,0	32,0	85,32	1,80	2,10	1,95
3	-	-	+	51	50	50,5	0,50	84,55	1,43	3,96	2,70
4	-	+	+	85	77	81,0	32,0	75,22	4,37	5,61	4,99
5	+	+	-	33	15	24,0	162,0	92,66	1,85	1,17	1,51
6	+	-	-	79	98	88,5	180,5	72,94	3,26	4,18	3,72
7	-	-	-	141	83	112,0	1682,0	65,75	9,31	5,23	7,27
8	+	+	+	53	69	61,0	128,0	81,35	3,03	3,74	3,39

**Tabela 8:** Matriz de coeficiente de contraste para planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para o reator PET de UV solar.

	Variáveis			Interações				Redução de Cor (%)
	Concentração de TiO <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	$x_{12}$	$x_{13}$	$x_{23}$	$x_{123}$	
Média	$x_1$	$x_2$	$x_3$					
+	-	+	-	-	+	-	+	90,37
+	+	-	+	-	+	-	-	85,32
+	-	-	+	+	-	-	+	84,56
+	-	+	+	-	-	+	-	75,23
+	+	+	-	+	-	-	-	92,66
+	+	-	-	-	-	+	+	72,94
+	-	-	-	+	+	+	-	65,75
+	+	+	+	+	+	+	+	81,35

Adicionando a coluna de sinais positivos para o cálculo da média somaram ao todo 8 colunas de coeficiente de contraste (Barros Neto, *et al.*, 2003). A partir da tabela 8 é possível transformar com as colunas, uma matriz de contraste, com elementos +1 e -1, e efetuando a resolução da matriz, os efeitos para o planejamento 2<sup>3</sup> podem ser visualizados na tabela 9. Os efeitos para cada coluna da matriz de coeficientes de contraste foram calculados método matricial e a partir dos resultados foi possível determinar os efeitos individuais,

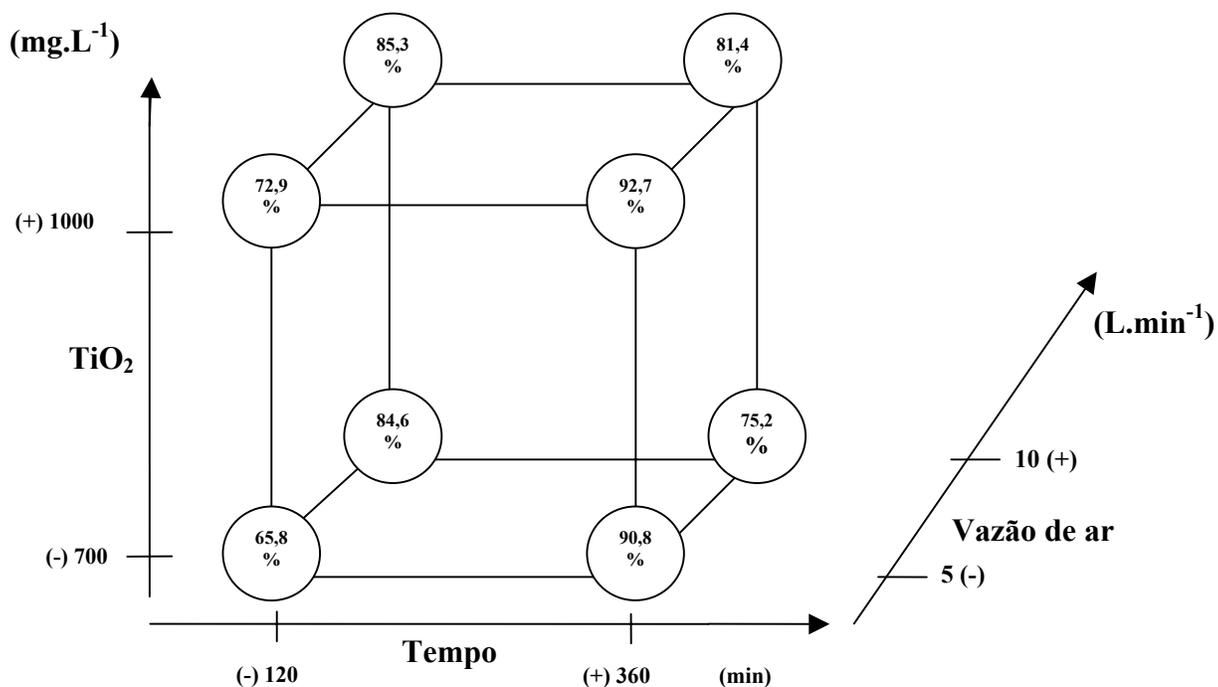
**Tabela 9:** Efeitos calculados para o planejamento  $2^3$  para o reator PET de UV solar.

Média	81,02
Efeitos Principais:	
$x_1$ (TiO <sub>2</sub> )	4,09
$x_2$ Tempo	7,76
$x_3$ Vazão de ar	1,19
Interação de dois fatores:	
$x_{12}$	0,115
$x_{13}$	-0,65
$x_{23}$	-14,41
Interação de três fatores:	
$x_{123}$	2,57

Mesmo os efeitos da massa de TiO<sub>2</sub> e vazão de ar serem positivos, o tempo foi a variável que mais se destacou nos efeitos de 1ª ordem, apresentando um efeito positivo de 7,76. Quando analisado o efeito de 2ª ordem, observou-se que a vazão de ar obteve interação gerando um efeito negativo entre as variáveis de estudo. Entretanto, quando observado a interação de 3ª ordem nota-se que o efeito é positivado.

Na tabela 9 foi possível observar os efeitos e as interações entre 2 ou os 3 variáveis, ou o conjunto total entre elas. De qualquer maneira, o efeito principal é o mais significativo e pode ser interpretado isoladamente, porque não há interação desse fator com os outros.

Para melhor a visualização foi construída uma representação geométrica (Figura 8) dos efeitos no planejamento  $2^3$ , onde é possível observar as alterações dos efeitos principais entre as variáveis e a influência dos níveis quando aumentados ou reduzidos:



**Figura 8:** Representação geométrica do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para interpretação dos efeitos concentração de TiO<sub>2</sub>, tempo de tratamento e vazão de ar no reator de fotocatalise UV solar.

### 6.1.2 Otimização Reator UV Artificial (RUA)

Na tabela 10, segue os resultados obtidos com nos ensaios gerados pelo reator UV artificial, em função principalmente da remoção de cor. E na tabela 11, pode-se visualizar a matriz de coeficiente de contraste, representando todas as possíveis combinações entre as variáveis estudadas.

**Tabela 10:** Resultado otimização em função da remoção de Cor para o reator UV artificial.

Y	TiO <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	Cor 1 (mg.L <sup>-1</sup> )	Cor 2 (mg.L <sup>-1</sup> )	Média Cor	Variância Cor	Eficiência Cor (%)	Turbidez 1	Turbidez 2	Média Turbidez
1	-	+	-	13	7	10,0	18,0	96,60	1,02	1,24	1,13
2	+	-	+	8	9	8,5	0,50	97,14	1,32	1,04	1,18
3	-	-	+	6	28	17,0	242,0	94,28	1,05	4,58	2,81
4	-	+	+	14	6	10,0	32,0	96,63	1,49	0,93	1,21
5	+	+	-	8	6	7,0	2,0	97,64	1,18	1,39	1,29
6	+	-	-	6	3	4,5	605,0	98,48	1,04	1,27	1,16
7	-	-	-	13	14	13,5	0,50	95,45	1,05	0,85	0,95
8	+	+	+	31	55	43,0	288,0	85,52	1,93	2,91	2,42

**Tabela 11:** Matriz de coeficiente de contraste para planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para o reator UV artificial.

Média	Variáveis			Interações				Redução de COR (%)
	Concentração TiO <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min.)	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	x <sub>12</sub>	x <sub>13</sub>	x <sub>23</sub>	x <sub>123</sub>	
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>					
+	-	-	-	+	+	+	-	96,63%
+	+	+	+	+	+	+	+	97,13%
+	-	+	+	-	-	+	-	94,27%
+	+	-	-	-	-	+	+	96,63%
+	-	-	+	+	-	-	+	97,64%
+	+	+	-	+	-	-	-	98,48%
+	+	-	+	-	+	-	-	95,45%
+	-	+	-	-	+	-	+	85,52%

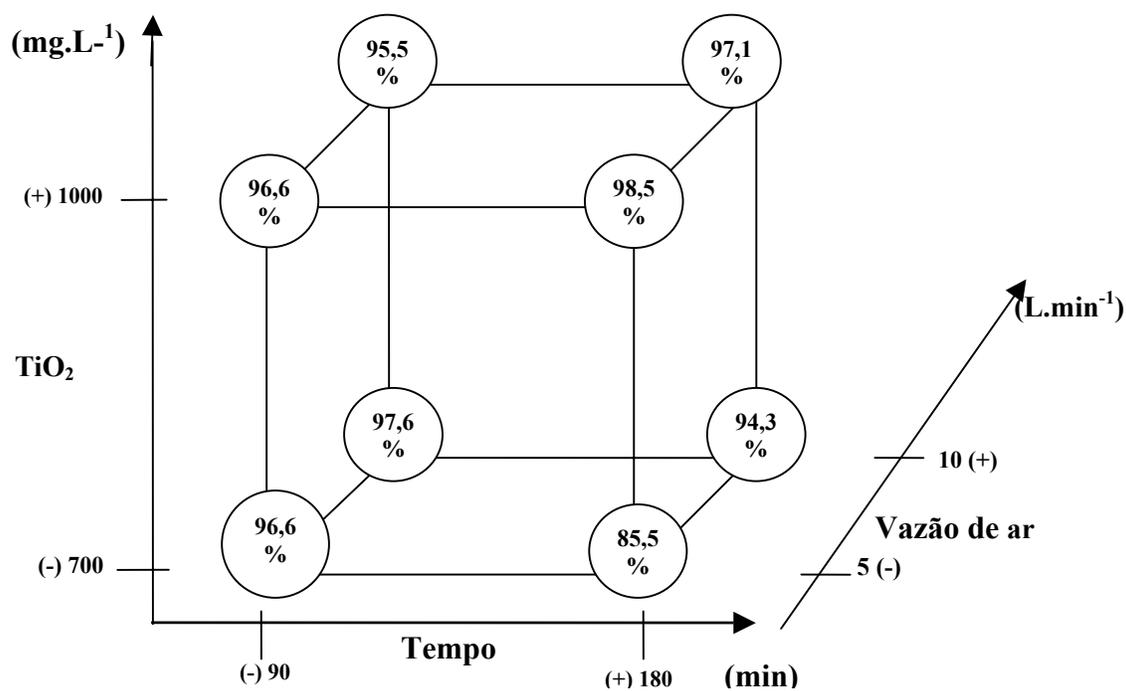
A partir da matriz de coeficiente de contraste, são gerados resultados das interações das variáveis. Os resultados dos efeitos individuais e de interação entre os fatores podem ser observados na Tabela 12:

**Tabela 12:** Efeitos calculados para o planejamento 2<sup>3</sup>.

Média	<b>95,22</b>
Efeitos Principais:	
x <sub>1</sub> (TiO <sub>2</sub> )	<b>3,41</b>
x <sub>2</sub> Tempo	<b>-2,73</b>
x <sub>3</sub> Vazão de ar	<b>1,83</b>
Interação de dois fatores:	
X <sub>12</sub>	<b>4,50</b>
X <sub>13</sub>	<b>-3,07</b>
X <sub>23</sub>	<b>1,89</b>
Interação de três fatores:	
X <sub>123</sub>	<b>-1,98</b>

Para análise dos efeitos (Tabela 12), o tempo obteve um efeito individual negativo apresentando valor de - 2,73, o que significa interpretar que quando ocorre o aumento do tempo nos ensaios, a eficiência do tratamento é reduzida. Os efeitos individuais da massa de TiO<sub>2</sub> e da vazão de ar foram positivos em ambos, embora quando ocorreu a interpretação dos efeitos de segunda ordem, a interação destas apresentou efeito negativo.

A interpretação do resultado do planejamento experimental é apresentada por representação geométrica (Figura 9). Com isso, pode-se notar que o efeito das variáveis interagindo é quase o mesmo quando combinados em um outro nível.



**Figura 9:** Representação geométrica do planejamento fatorial  $2^3$  para interpretação dos efeitos concentração de  $\text{TiO}_2$ , tempo de tratamento e vazão de ar no reator de fotocatalise UV artificial.

Com a representação geométrica é possível observar que a concentração de  $\text{TiO}_2$  e a vazão de ar foram os fatores que mais influenciaram em alguns ensaios no planejamento fatorial. Mesmo o tempo ter permanecido no maior ou menor nível, os resultados sofreram apenas influência à medida que a massa e a vazão de ar foram alteradas.

Para a interação entre a massa de  $\text{TiO}_2$  e o tempo no nível superior, e a vazão de ar no nível inferior, o efeito entre massa e tempo foram positivos, fazendo com que a eficiência elevasse resultando em 98,5% de redução da cor. Entretanto, a massa de  $\text{TiO}_2$  possui maior influência quando alterado de um nível para o outro em relação ao tempo e a vazão de ar, ou seja, quando massa de  $\text{TiO}_2$  diminui do nível superior para inferior à eficiência reduz.

## 6.2 Análise estatística dos pontos de estudo

As análises estatísticas foram realizadas utilizando estatística simples, por meio de média, desvio padrão, variância, coeficiente de variação, mínimo, máximo e mediana. O programa utilizado para processar os dados foi o Origin (versão 8.0). Todos os dados foram submetidos ao processamento estatístico, porém nas tabelas 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 encontram-se apenas dados estatísticos relacionados com as amostra processadas de coletas realizadas do pré-filtro.

As análises permitiram observar que ocorreu elevada discrepância entre os pontos e os dias observados devido à quantidade de variações ocorrentes em várias etapas da pesquisa. A primeira dela é a estação de tratamento da Faculdade de Engenharia Agrícola, onde a amostra de esgoto pode sofrer variações decorrentes dependendo do dia da semana, horário durante o dia e principalmente variações sazonais. A dificuldade em manter a maior semelhança entre os dados existe principalmente quando os estudos abordam fenômenos naturais, como a radiação solar, por exemplo.

**Tabela 13:** Análise estatística reator solar de PET.

	nºTotal	Média	Desvio Padrão	Variância	Coef. de Variação	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>pH</b>	10	8,87	0,41	0,17	0,05	7,89	9,04	9,22
<b>Cor (mg.L<sup>-1</sup> de PtCo)</b>	10	21,30	19,00	316,12	0,89	6,00	13,5	59
<b>Turbidez (NTU)</b>	10	1,79	1,05	1,10	0,59	0,315	1,875	3,6
<b>DQO (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	10	34,49	8,47	71,74	0,26	20,305	33,6875	52,74
<b>Condutividade (µS.cm<sup>-2</sup>)</b>	10	633,60	79,71	6353,38	0,13	533	632	789
<b>C. Totais (NMP/100 mL)</b>	10	320,60	746,73	55760,97	2,33	0,00	18,4	2419,2
<b><i>E. coli</i> (NMP/100 mL)</b>	10	4,98	9,41	88,46	1,89	0,00	1	26,5
<b>N-Nitrito (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	10	4,60	5,19	26,93	1,13	1,00	3	19
<b>N-Nitrato (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	10	4,78	2,30	5,28	0,48	2,60	4,25	9,3
<b>N-Amoniacal(mg.L<sup>-1</sup>)</b>	10	54,88	14,55	211,82	0,27	32,17	54,48	83,38
<b>P Total (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	10	9,19	3,36	11,29	0,37	2,88	9,7	12,8
<b>Dureza (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	10	8,05	13,03	166,86	1,62	3,00	3,5	45

**Tabela 14:** Análise estatística reator UV artificial (RUA).

	nºTotal	Média	Desvio Padrão	Variância	Coef. de Variação	Mínimo	Mediana	Máximo
pH	5	8,95	0,44	0,19	0,049	8,38	8,95	9,59
Cor (mg.L <sup>-1</sup> de PtCo)	5	14,80	21,97	482,70	1,48	3,00	6,00	54,00
Turbidez (NTU)	5	0,78	0,38	0,12	0,45	0,36	0,95	1,15
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	5	27,48	14,39	206,46	0,52	13,10	28,97	45,98
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	5	654,80	68,89	4746,20	0,11	543,00	685,0	710,00
C. Totais (NMP/100 mL)	5	94,34	124,03	15382,86	1,31	2,00	47,20	298,70
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	5	30,70	67,53	4560,95	2,20	0,00	0,00	151,50
N-Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	5	7,80	8,08	65,20	1,04	2,00	5,00	22,00
N-Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	5	8,06	2,66	7,09	0,33	5,40	7,70	11,00
N-Amoniacal(mg.L <sup>-1</sup> )	5	39,26	20,60	424,38	0,53	13,71	42,70	69,12
P Total (mg.L <sup>-1</sup> )	5	10,38	4,39	19,29	0,42	3,61	12,00	15,20
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	5	4,70	1,04	1,08	0,22	3,00	5,00	5,50

**Tabela 15:** Análise estatística Aerado.

	nºTotal	Média	Desvio Padrão	Variância	Coef. de Variação	Mínimo	Mediana	Máximo
pH	5	8,75	1,10	1,21	0,13	6,81	9,20	9,47
Cor (mg.L <sup>-1</sup> de PtCo)	5	87,80	15,21	231,20	0,17	75,00	85,00	113,0
Turbidez (NTU)	5	3,70	1,96	3,59	0,53	1,50	3,24	6,66
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	5	50,86	10,93	119,51	0,21	37,66	50,09	64,82
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	5	625,60	71,78	5151,80	0,11	527,00	665,00	689,00
C. Totais (NMP/100 mL)	5	5460,80	10490,38	1,10x10 <sup>8</sup>	1,92	0,00	1340,00	24192,00
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	5	1482,40	3016,05	9,10x10 <sup>6</sup>	2,03	0,00	86,00	6867,00
N-Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	5	8,80	16,33	266,7	1,86	1,00	2,00	38,00
N-Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	5	5,89	5,900	34,81	1,00	2,10	3,80	16,20
N-Amoniacal(mg.L <sup>-1</sup> )	5	32,82	13,96	194,77	0,43	12,23	34,37	50,06
P Total (mg.L <sup>-1</sup> )	5	13,28	2,28	5,21	0,17	9,50	13,80	15,70
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	5	6,00	2,264	5,13	0,38	2,50	6,00	8,00

**Tabela 16:** Análise estatística do SODIS.

	nºTotal	Média	Desvio Padrão	Variância	Coef. de Variação	Mínimo	Mediana	Máximo
pH	5	8,49	0,34	0,11	0,04	7,89	8,63	8,67
Cor (mg.L <sup>-1</sup> de PtCo)	5	105,20	27,62	762,70	0,26	85,00	89,00	150,00
Turbidez (NTU)	5	3,00	1,95	3,79	0,65	0,31	3,28	5,11
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	5	54,87	9,02	81,42	0,16	43,86	54,56	67,99
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	5	854,20	75,83	5749,70	0,09	737,00	886,00	928,00
C. Totais (NMP/100 mL)	5	7595,70	15949,23	2,54x10 <sup>8</sup>	2,10	0,00	18,50	36090,00
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	5	3318,00	6623,01	4,34x10 <sup>7</sup>	2,00	0,00	0,00	15110,00
N-Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	5	12,80	25,27	638,70	1,97	1,00	2,00	58,00
N-Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	5	4,60	1,46	2,13	0,32	3,80	4,00	7,20
N-Amoniacal(mg.L <sup>-1</sup> )	5	76,33	45,88	2104,59	0,60	35,83	62,50	155,28
P Total (mg.L <sup>-1</sup> )	5	15,10	4,85	23,53	0,32	6,89	16,70	19,70
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	5	7,10	1,14	1,30	0,16	6,00	7,00	9,00

**Tabela 17:** Análise estatística da amostra bruta do pré-filtro lento - Bruto Pré.

	nºTotal	Média	Desvio Padrão	Variância	Coef. de Variação	Mínimo	Mediana	Máximo
pH	5	7,72	0,12	0,01	0,02	7,56	7,73	7,88
Cor (mg.L <sup>-1</sup> de PtCo)	5	132,60	26,48	701,30	0,20	97,00	129,00	168,00
Turbidez (NTU)	5	2,66	1,92	3,69	0,72	0,97	1,75	5,52
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	5	74,69	57,88	3349,54	0,77	38,09	48,625	177,15
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	5	676,114	388,65	151049,70	0,57	1,57	819,00	939,00
C. Totais (NMP/100 mL)	5	22288,00	28338,84	8,03 x 10 <sup>8</sup>	1,27	4100,00	7400,00	71200,00
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	5	6898,00	6303,22	3,97 x 10 <sup>7</sup>	0,91	1000,00	4100,00	17100,00
N-Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	5	10,60	18,70	349,80	1,76	1,00	2,00	44,00
N-Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	5	6,10	3,77	14,210	0,62	3,11	4,30	12,50
N-Amoniacal(mg.L <sup>-1</sup> )	5	76,52	32,11	1031,25	0,42	36,43	87,50	113,74
P Total (mg.L <sup>-1</sup> )	5	17,22	5,41	29,30	0,31	11,40	15,70	26,00
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	5	7,30	1,92	3,70	0,26	5,50	6,50	10,50

**Tabela 18:** Análise estatística da amostra bruta do pós-filtro lento – Bruto Pós.

	nºTotal	Média	Desvio Padrão	Variância	Coef. de Variação	Mínimo	Mediana	Máximo
pH	5	8,06	0,45	0,20	0,06	7,31	8,25	8,46
Cor (mg.L <sup>-1</sup> de PtCo)	5	117,60	22,77	518,30	0,19	94,00	116,00	155,00
Turbidez (NTU)	5	2,11	0,70	0,49	0,33	1,50	1,75	2,93
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	5	47,35	7,72	59,55	0,16	36,59	50,41	53,89
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	5	213660,00	257184,50	6,61 x 10 <sup>10</sup>	1,20	9100,00	41600,00	547500,00
C. Totais (NMP/100 mL)	5	31956,00	29967,33	8,98x10 <sup>8</sup>	0,94	1000,00	39680,00	74300,00
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	5	33,20	45,80	2097,20	1,38	1,00	1,00	99,00
N-Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	5	9,48	7,68	58,97	0,81	1,00	9,20	18,80
N-Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	5	72,13	46,43	2155,50	0,64	41,87	48,09	151,54
N-Amoniacal(mg.L <sup>-1</sup> )	5	16,08	3,60	12,99	0,22	10,50	17,10	19,40
P Total (mg.L <sup>-1</sup> )	5	7,70	2,08	4,33	0,27	4,50	8,00	9,50
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	5	7,30	1,92	3,70	0,26	5,50	6,50	10,50

### 6.3 Parâmetros físico, químicos e biológicos - Reatores: PET e RUA

Os pontos analisados antes e após a filtração lenta, e após passarem pelos reatores fotocatalíticos UV artificial e de garrafas PET foram Bruto Pré Filtro (Bé), Bruto Pós Filtro (Bó), SODIS (S), Aerado (A), Reator UV artificial (R) e Garrafa PET (G). Nos ensaios dos pontos realizados antes e após a filtração lenta foi possível observar elevada variação entre os pontos analisados. Entretanto, comparado os tratamentos antes e pós a filtração lenta, podê-se observar poucas alterações entre os tratamentos e os parâmetros (Tabela 19 e 20), com exceção apenas para condutividade elétrica, DQO e coliformes totais, *E. coli* e fósforo.

**Tabela 19:** Média dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos analisados em amostras coletadas do pré-filtro lento.

Parâmetros	Amostras					
	Bé	Bó	S	A	R	G
pH	7,66	8,25	8,60	9,28	8,79	9,04
Cor (mg.L <sup>-1</sup> de PtCo)	132,66	113,00	87,33	81,50	5,00	11,28
Turbidez (NTU)	2,65	1,61	4,28	3,45	0,89	1,75
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	926,00	1054,00	868,00	676,00	674,00	653,00
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	52,73	52,83	54,85	54,16	26,12	30,52
Eficiência C.Totais (%)	-	-	83,54	89,31	99,96	99,91
Eficiência <i>E. coli</i> (%)	-	-	90,23	98,58	99,99	99,99
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	8,50	8,50	7,10	6,87	4,70	3,945
P Total (mg.L <sup>-1</sup> )	16,23	17,47	16,30	13,73	10,96	7,96
N-Amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> )	77,46	44,60	63,53	33,90	37,80	52,30
N-Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	2,70	1,00	1,50	1,50	4,30	3,00
N-Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	6,10	9,13	3,95	3,30	6,20	6,40

**Tabela 20:** Média dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos analisados em amostras coletadas do pós-filtro lento.

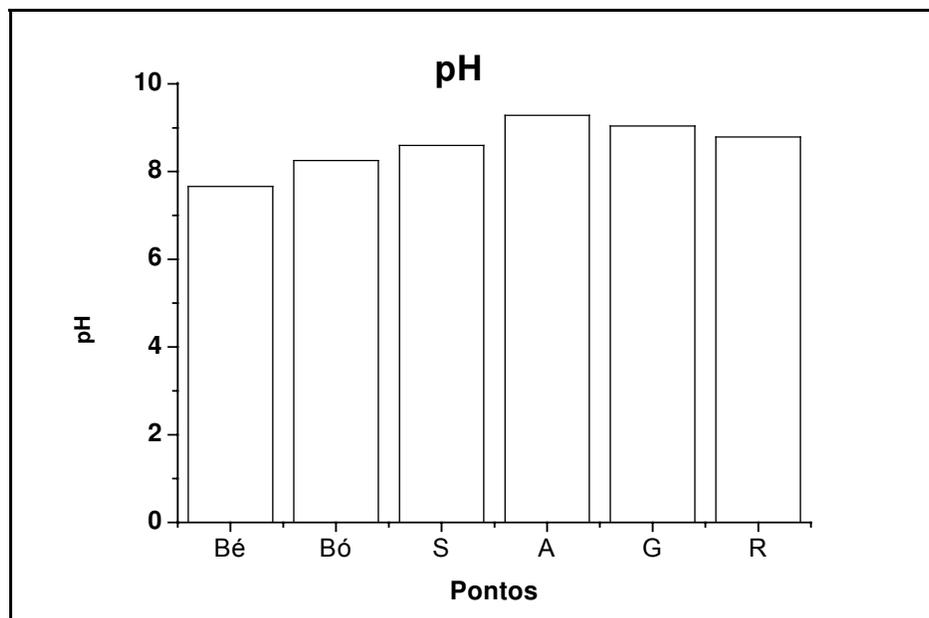
Parâmetros	Amostras					
	Bé	Bó	S	A	R	G
pH	7,71	7,49	8,21	8,78	8,11	8,95
Cor (mg.L <sup>-1</sup> de PtCo)	104,66	111,67	64,67	54,66	3,00	8,00
Turbidez (NTU)	1,58	1,59	1,37	1,62	0,62	0,76
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	910,50	852,30	834,25	647,00	634,00	635,00
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	47,80	45,19	46,63	47,80	25,94	30,02
Eficiência C.Totais (%)	-	-	99,99	99,99	100,00	100,00
Eficiência <i>E. coli</i> (%)	-	-	99,50	99,50	100,00	100,00
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	8,33	7,38	7,33	7,33	4,67	5,08
P Total (mg.L <sup>-1</sup> )	16,70	14,30	14,30	13,10	9,07	8,98
N-Amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> )	39,10	62,30	83,95	31,10	28,55	51,70
N-Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	2,70	2,00	1,00	1,50	4,00	2,00
N-Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	4,77	2,50	5,35	3,83	10,80	4,54

Nas tabelas 19 e 20 foi possível observar que o tratamento fotocatalítico foi eficiente nos diversos parâmetros analisados, independente do uso da radiação ultravioleta ser artificial ou solar. Houve destaque principalmente nos parâmetros de cor, dureza, DQO, coliformes Totais, *E. coli* e fósforo, com valores de eficiência no tratamento superiores comparados às coletas brutas e aos tratamentos SODIS e Aerado.

As variações antes e após a filtração lenta podem ter ocorrido principalmente devido essas amostras serem coletadas em dias distintos, favorecendo a modificação do afluente e efluente tratado.

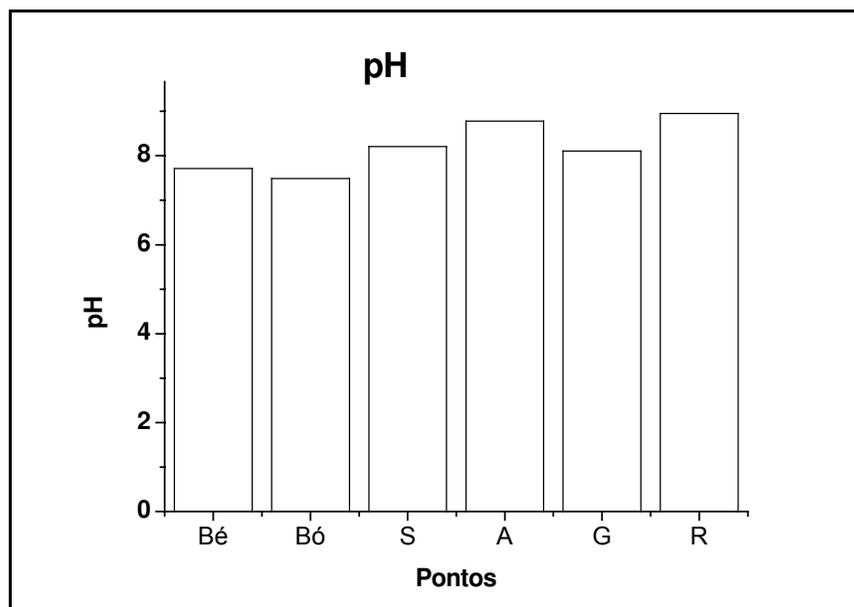
### 6.3.1 Estudo do pH

Nos ensaios realizados a partir dos reatores de fotocatalise com amostras coletadas tanto antes como após a filtração lenta, as amostras apresentaram valores de pH com tendência a básico, variando entre de 7,5 à 9,0 aproximadamente (Figura 10 e 11).



**Figura 10:** Valores do pH em amostras do pré-filtro lento.

Neste trabalho, não houve inibição ou desativação do processo fotocatalítico decorrente do pH estar elevado. As degradações ocorreram independentes dos valores de pH. Entretanto, como não foi realizado ensaios com o pH abaixo de 7,0, não é possível afirmar que o desempenho fotocatalítico seria melhor.



**Figura 11:** Valores do pH em amostras do pós-filtro lento.

Neste trabalho o pH manteve-se alcalino após os ensaios fotocatalíticos, antes e após a filtração lenta. Isso pode ser justificado pela maior parte das reações ocorrerem sobre a banda de condução, com a formação de radicais hidroxilas a partir de moléculas de oxigênio dissolvido. Se o pH estivesse abaixo de 7 a possibilidade é que a formação do radicais hidroxila ocorre na lacuna fotogerada. Em trabalho realizado por Kist *et al.* 2008, que aplicou a combinação entre o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{O}_3$  e radiação UV com o propósito de promover a desinfecção e remoção de diversos parâmetros físico-químicos, o pH observado manteve-se entre 8 e 9, o que favoreceu a formação do radical hidroxila, ou por fotoirradiação ou pela decomposição do ozônio dissolvido. Essa variação de pH pode estar associada com a formação do radical hidroxila através do consumo de íons hidroxila na banda de condução, através da reação ozônio com íons hidroxila.

Algumas pesquisas mostraram que a fotocatalise apresenta a eficiência reduzida quando se trabalha com o pH acima de 7,0. Em estudos realizados por Yassumoto *et al.* (2007)

explicaram que, como a superfície de  $\text{TiO}_2$  é positivamente carregada,  $\text{TiO}_2^+$ , em pH natural de 4,40 o íon sulfato é adsorvido na superfície de  $\text{TiO}_2$  por atração eletrostática. Assim, a carga superficial de  $\text{TiO}_2$  torna-se menos positiva devido à adsorção. Entretanto, de acordo com Ferreira (2005), o  $\text{TiO}_2$  apresenta uma ampla faixa de pH, e com isso, a degradação de inúmeros compostos pode ser realizada.

### 6.3.2 Estudo da Cor Verdadeira

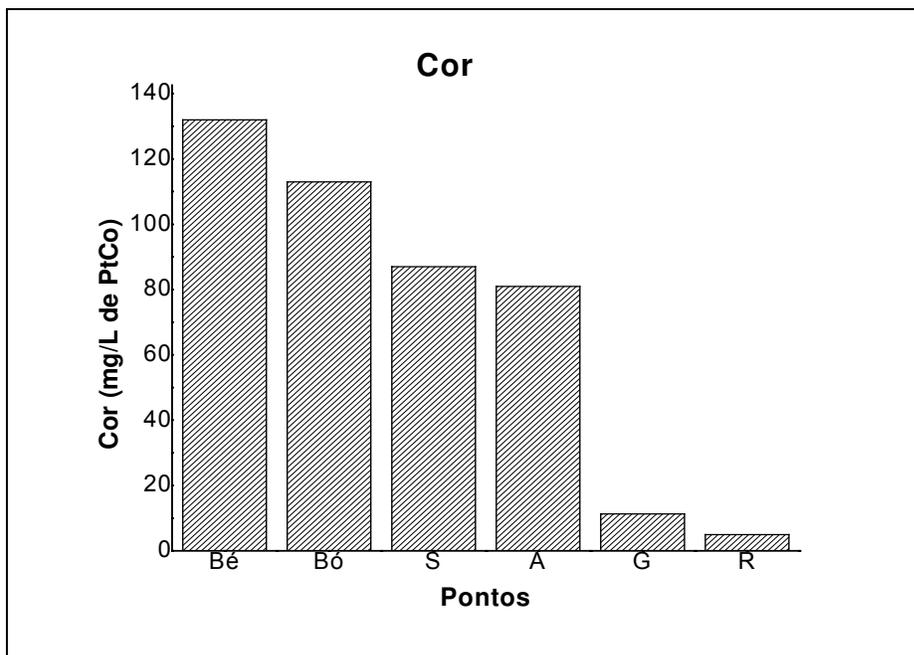
Para os ensaios gerados nos reatores fotocatalíticos de UV artificial e as garrafas, utilizando amostras coletadas antes e após filtro lento, a cor foi um parâmetro de destaque no tratamento fotocatalítico, por apresentar resultados significativos na redução das amostras testadas, comparado às amostras brutas, a garrafa aerada e SODIS. A figura 12 apresenta a redução da cor para as amostras estudadas em  $\text{mg.L}^{-1}$  de PtCo antes e pós-filtração lenta.



**Figura 12:** Da esquerda para a direita encontram-se as amostras: G1, G2, R, A, S, Bé e Bó.

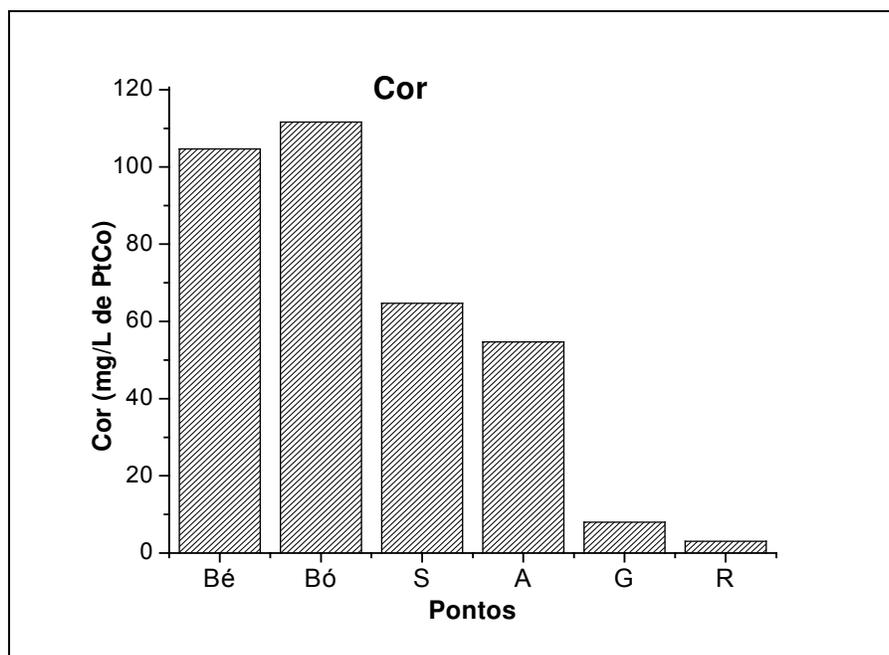
Os valores de remoção para o reator em PET e o reator de UV artificial atingiram porcentagens de eficiência em torno de 91% e 96%, respectivamente. No caso das amostras das garrafas que foram apenas aeradas, a eficiência apresentou 39% de redução. Isso mostra que a aeração comparada com as amostras testadas em fotocatalise foi inferior (Figura 13).

Assim também ocorreu com o SODIS, apresentou valores em torno de 34% de remoção, bem abaixo dos reatores fotocatalíticos.



**Figura 13:** Valores de Cor em amostras do pré-filtro lento.

A eficiência de remoção de cor na fotocatalise para os testes realizados com amostras coletadas no pós-filtro (Figura 14) foi semelhante ao pré-filtro, atingindo eficiência de 93 e 97% para o reator com garrafa e UV artificial. Já os testes que empregaram aeração e SODIS, os valores de eficiência obtiveram remoção superior em relação às amostras oriundas do pré-filtro, com 51,05 e 42,26% na aeração e o SODIS, porém não chegaram a atingir valores de remoção comparados aos reatores fotocatalíticos. Neste caso, o filtro lento contribuiu para aumentar a eficiência do tratamento, porém com pouca discrepância quando comparada às amostras utilizadas nos ensaios do pré-filtro. De acordo com Clausen e Takashima (2007), a remoção de cor dos efluentes é tão importante quanto à remoção de toxicidade dos substratos orgânicos incolores, porque a presença de pequenas quantidades de corante ( $<1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) é claramente visível e influencia consideravelmente o meio aquático.



**Figura 14:** Valores de Cor em amostras do pós-filtro lento.

Ferreira (2005) estudou a fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  fixado em um reator de placa de vidro para o tratamento de esgoto sanitário secundário empregando radiação solar e visando principalmente a oxidação da matéria orgânica e a remoção de microrganismos. A cor também foi avaliada e a eficiência demonstra remoções de 33 a 51% para cor aparente e 46 a 88% para cor verdadeira, sendo que a fotólise (somente energia solar) atingiram valores inferiores, não ultrapassando 29% para cor verdadeira.

Poucos trabalhos demonstram a degradação da cor no tratamento de fotocatalise heterogênea para tratamento de esgotos domésticos. A maioria dos estudos aplicados na remoção da cor utilizando a fotocatalise heterogênea é empregado em corantes sintéticos, como na indústria têxtil e de papel e celulose.

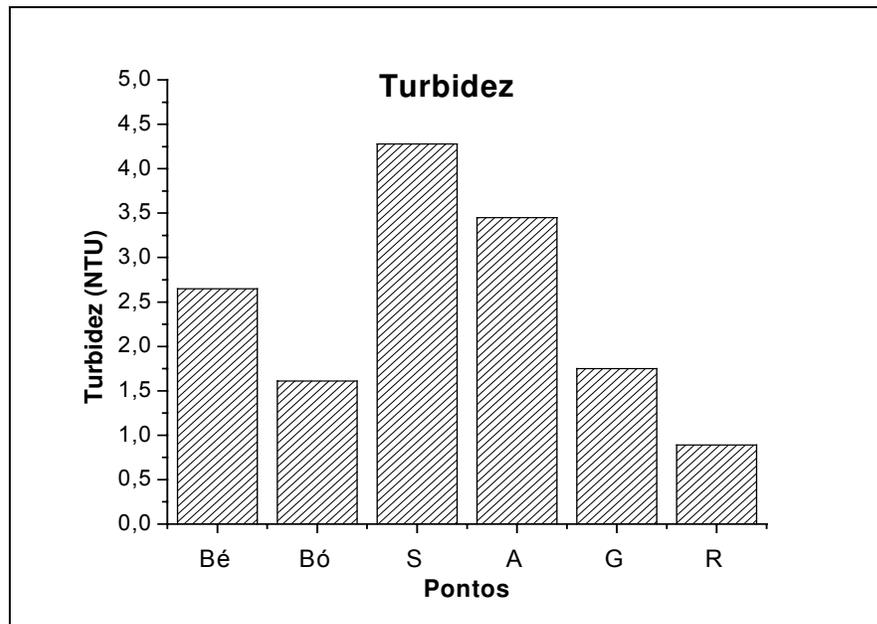
Em trabalho realizado por Silva (2007), três diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  foram estudadas, com o objetivo de reduzir as variáveis de DQO, TOC e cor, tanto para o efluente final gerado, quanto para o efluente de maior carga. Neste caso foi possível observar que a remoção de cor utilizando o  $\text{TiO}_2$  não foi favorável comparado a outros semicondutores testados como o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Já em trabalhos realizados por Bertazzoli e Pelegrini (2002), através do tratamento fotoeletroquímico para efluente gerado no estágio de branqueamento, conseguiram reduzir a cor em 70%, utilizando anodo de  $\text{TiO}_2$ , revestido com uma mistura contendo 70% de  $\text{TiO}_2$ .

### 6.3.3 Estudo da Turbidez

A turbidez representa o grau de interferência que há na passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva e esteticamente desagradável e depende da concentração de sólidos em suspensão, presentes nas águas, que pode ser de origem orgânica ou material inorgânico finamente particulado (tamanho de partículas inferior a  $0,1 \mu\text{m}$ ). Quando a turbidez da água é de origem natural, não há riscos sanitários diretos, porém se é de origem antropogênica, os sólidos em suspensão podem servir de abrigo para os microrganismos patogênicos, diminuindo a eficiência dos processos de desinfecção, sobretudo, quando se utiliza a radiação ultravioleta (DUARTE, 2006).

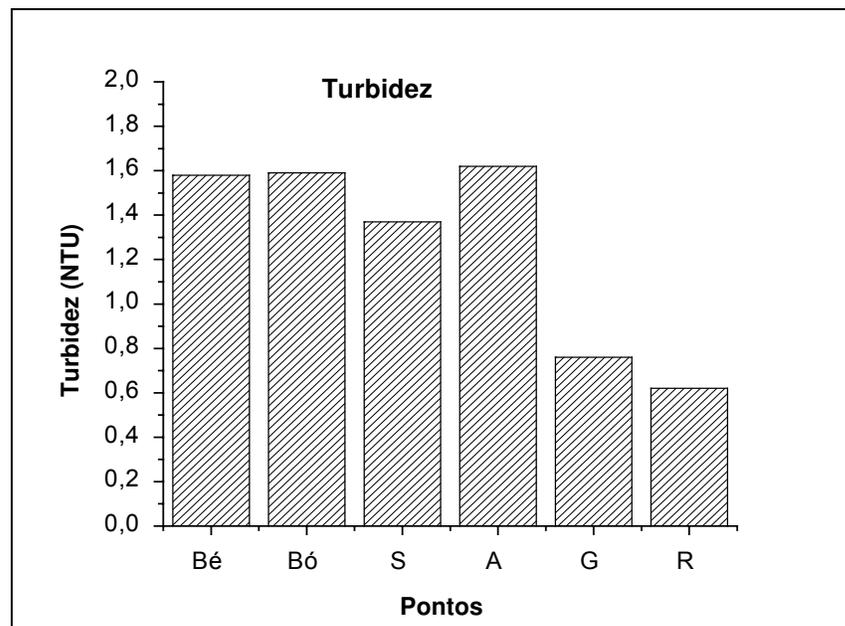
A partir das análises realizadas para verificar a turbidez, pode-se observar que no decorrer do estudo houve poucas oscilações entre as coletas realizadas antes e após o filtro lento (Figura 15 e 16), e nos pontos detectados antes e após a filtração lenta foram relativamente baixos, atingindo valores inferiores à 5 NTU, o que dificultou as análises de eficiência entre os tratamentos propostos.

Nos tratamentos fotocatalíticos, os valores de turbidez com amostras coletadas do pré-filtro apresentaram remoção 33 e 66% no reator de PET e de UV artificial, respectivamente. Para as garrafas aeradas e o SODIS, os valores de turbidez aumentaram em relação às coletas brutas gerando uma eficiência negativa de 30 e 61%, em média. Assim, nas amostras oriundas do pré-filtro para o tratamento da fotocatalise solar e artificial mostram que a turbidez foi superior no tratamento de fotocatalise UV artificial, apresentando o dobro da eficiência da fotocatalise solar. Entretanto, é necessário ressaltar que a turbidez encontrada no efluente do esgoto apresentou valores pouco consideráveis para aplicar comparações entre os tratamentos.



**Figura 15:** Valores da turbidez em amostras do pré-filtro lento.

As amostras utilizadas do pós-filtro lento para os ensaios realizados nos reatores de fotocatalise (Figura 16), a eficiência mostra valores de 52 % na garrafa PET e 60% para o UV artificial. No reator de fotocatalise solar utilizando as amostras do pós-filtro, os resultados apresentaram valores de remoção consideráveis para reatores fotocatalíticos. Neste caso o tratamento fotocatalítico foi eficaz para os dois reatores, porém a turbidez nas amostras coletadas do pós-filtro ainda é baixa, inferiores a 2,0 NTU, o que dificulta garantir que a comparação dos tratamentos está sendo criteriosamente eficiente. A aeração não apresentou remoção e no caso do SODIS, não houve eficiência significativa, com apenas 0,63% de tratamento.



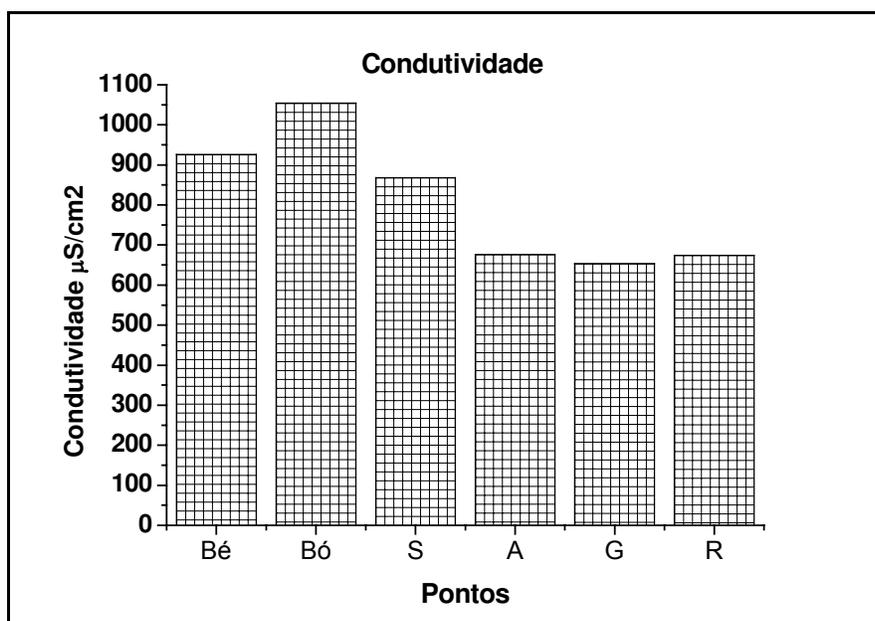
**Figura 16:** Valores da turbidez em amostras do pós-filtro lento.

A turbidez analisada no trabalho de Kist *et al.* (2008) aplicando UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> foi realizada pela capacidade de degradação de colóides e matéria orgânica em suspensão. O tratamento causou redução de até 50% da turbidez. Kist *et al.* (2008) também verificou que a porcentagem de redução da turbidez correlaciona com a capacidade de inativação de patógenos presentes que podem estar em estado coloidal e em suspensão.

### 6.3.4 Estudo da Condutividade Elétrica

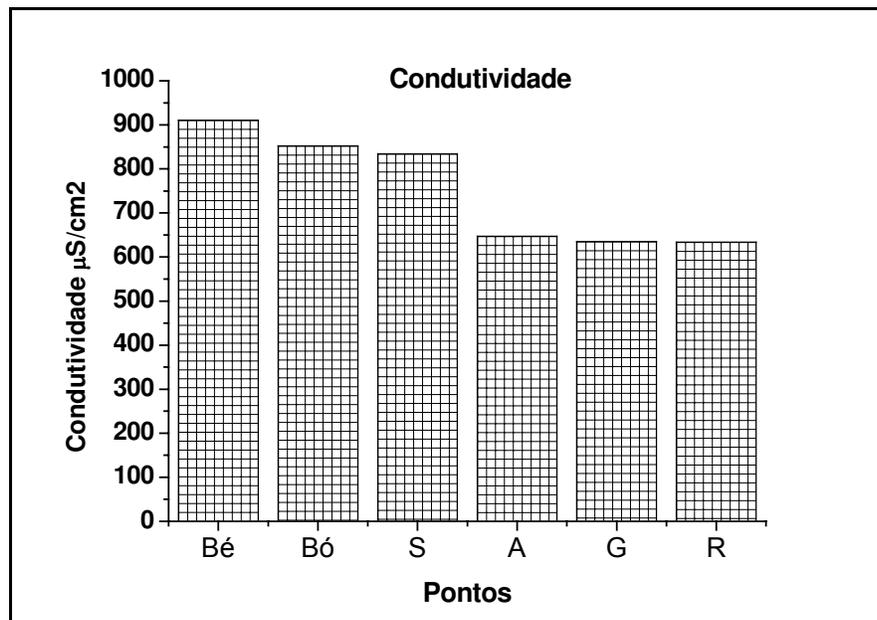
A capacidade da água de conduzir uma corrente elétrica é tanto maior for a concentração de eletrólitos, ou seja, a salinidade da água de reúso é diretamente relacionada com a concentração de sais solúveis e pode ser medida pela condutividade elétrica (CE) (DUARTE, 2006).

Neste estudo houve a redução da condutividade elétrica nos ensaios fotocatalíticos, nos ensaios que utilizaram amostras antes e depois de passar pelo filtro lento (Figura 17 e 18).



**Figura 17:** Valores da condutividade em amostras do pré-filtro lento.

A ocorrência da diminuição da condutividade elétrica no tratamento da fotocatalise heterogênea tanto de UV solar como artificial pode estar diretamente associada as perdas de sais adsorvidas na superfície do  $\text{TiO}_2$ , durante o tempo de tratamento ou na separação na centrifuga. No trabalho elaborado por Guillard *et al.* (2003) na remoção de corantes foi verificado a influência de sais no tratamento fotocatalítico, tanto com UV artificial como solar observaram a interferência direta de sais dissolvidos com a inibição na fotodegradação. Essa inibição pode ser explicada pela formação de uma dupla camada de sal na superfície do  $\text{TiO}_2$  diminuindo a adsorção. Uma descrição mais completa sobre esse fenômeno ainda encontra-se em estudo.

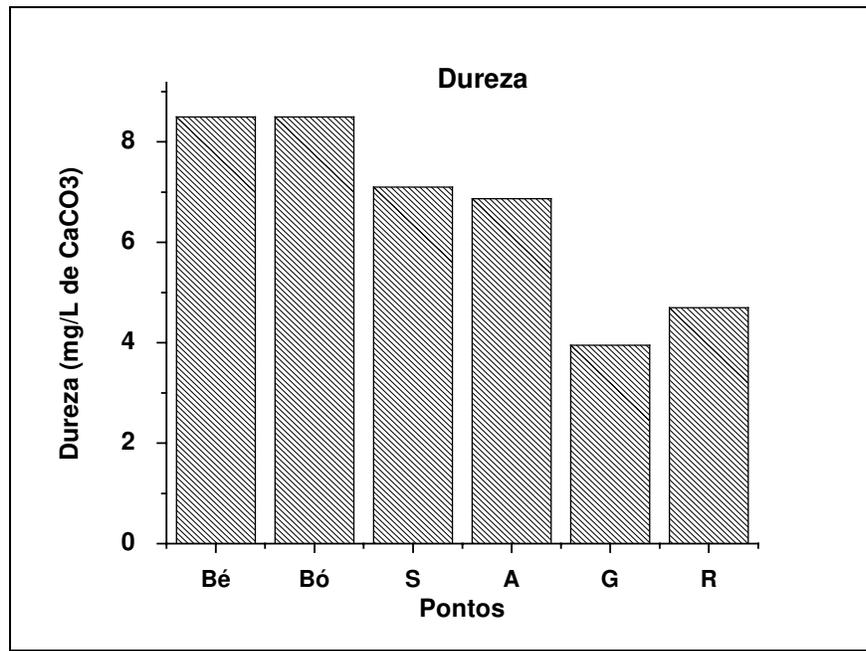


**Figura 18:** Valores da condutividade em amostras do pós-filtro lento.

### 6.3.5 Determinação da Dureza

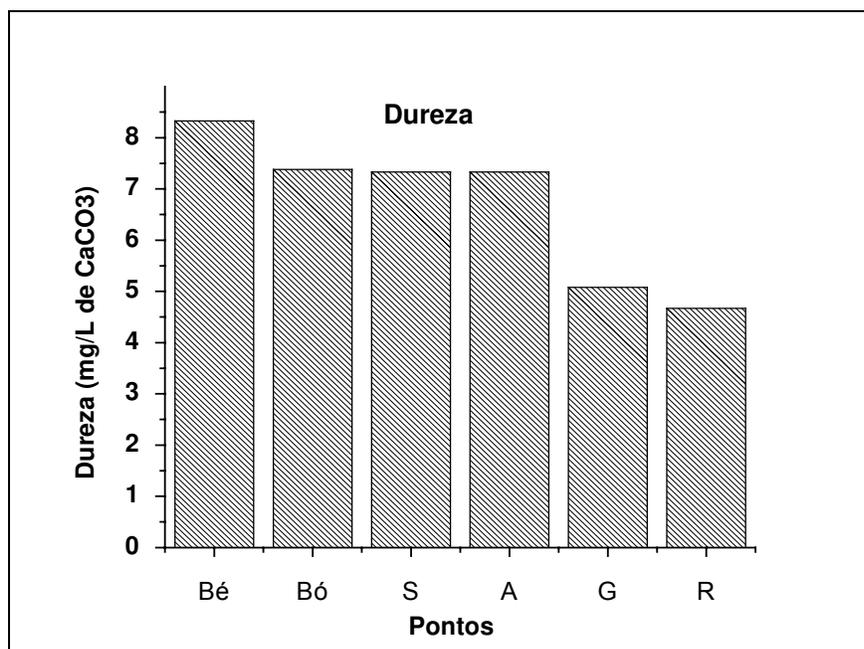
As características da dureza causadas pelo cálcio e o magnésio são influenciadas por alcalinidade, sulfatos, cloretos e outros íons que podem estar presentes em água. A classificação das águas quanto à dureza é de classe 1 – Branda ( $0,55-55 \text{ mg.L}^{-1}$ ); classe 2 – Levemente dura ( $56-100 \text{ mg.L}^{-1}$ ); classe 3 – Moderadamente dura ( $101-200 \text{ mg.L}^{-1}$ ); classe 4 – Muito dura ( $201-500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (PEREIRA, 2006).

Os valores encontrados para a dureza nas amostras brutas, tanto no afluente como no efluente do filtro lento não ultrapassaram  $11 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . No tratamento fotocatalítico com amostras do pré-filtro lento foram encontrados valores de remoção em 46 % para a fotocatalise solar e 36% na fotocatalise de UV artificial (Figura 25). Para as amostras que empregaram aeração, a eficiência atingiu valores de apenas 12,74%. Já o SODIS os valores médios de remoção foram bem inferiores quando comparados com a fotocatalise, atingindo 2,73% de eficiência.



**Figura 19:** Valores de Dureza em amostras do pré-filtro lento.

No tratamento fotocatalítico utilizando amostras do pós-filtro (Figura 26), a fotocatalise solar foi menos eficiente comparado às amostras do pré-filtro, apresentando médias de remoção da dureza em 31%. No caso do tratamento fotocatalítico utilizando radiação UV artificial, os valores de remoção obtiveram eficiência média em 37%. Com isso verificou-se que os ensaios com a radiação UV artificial permaneceram semelhantes às amostras do pré-filtro.



**Figura 20:** Valores de Dureza em amostras do pós-filtro lento.

Os tratamentos que utilizaram aeração e SODIS com as amostras oriundas do pós-filtro apresentaram médias de redução idênticas, com eficiência de remoção em 0,68%, significando que esses valores encontram-se baixos comparados às amostras testadas e semelhantes com a amostra bruta do pós-filtro.

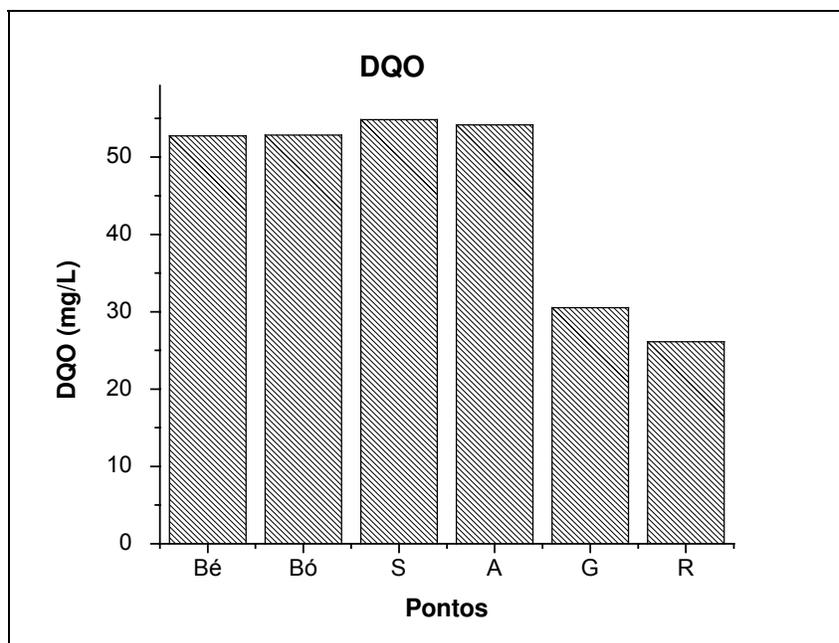
Essa remoção da dureza apresentada neste trabalho pode ter ocorrido apenas pela adsorção de carbonatos e bicarbonatos sobre a superfície do semiconductor sem a possibilidade de degradação. Mesmo pela baixa concentração desses íons na amostra, o que pode ter ocorrido foi apenas a interferência e não a degradação.

De acordo com Ferreira (2005), o equilíbrio do sistema carbônico, para elevados valores de pH predominam as formas de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , que podem ser adsorvidos sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  e consumir radicais  $\cdot\text{OH}$ .

### 6.3.6 Estudo da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é um parâmetro indireto para determinação da matéria orgânica e por isso, nesse estudo foi utilizada para quantificar as amostras coletadas antes e após a filtração lenta e nos grupos testados.

Durante o tratamento fotocatalítico estudado nos reatores com amostras utilizadas do pré-filtro lento (Figura 19), observou redução da matéria orgânica no esgoto sanitário em 42% para garrafa PET solar e 51% para UV artificial. Mesmo o valor da eficiência de remoção apresentar pouco diferente do reator UV artificial, pode-se considerar que o reator de PET solar apresentou eficiência significativa na remoção de DQO comparado aos tratamentos aerado e SODIS, que atingiram valores de remoção negativos -2,71 e -4,02%.

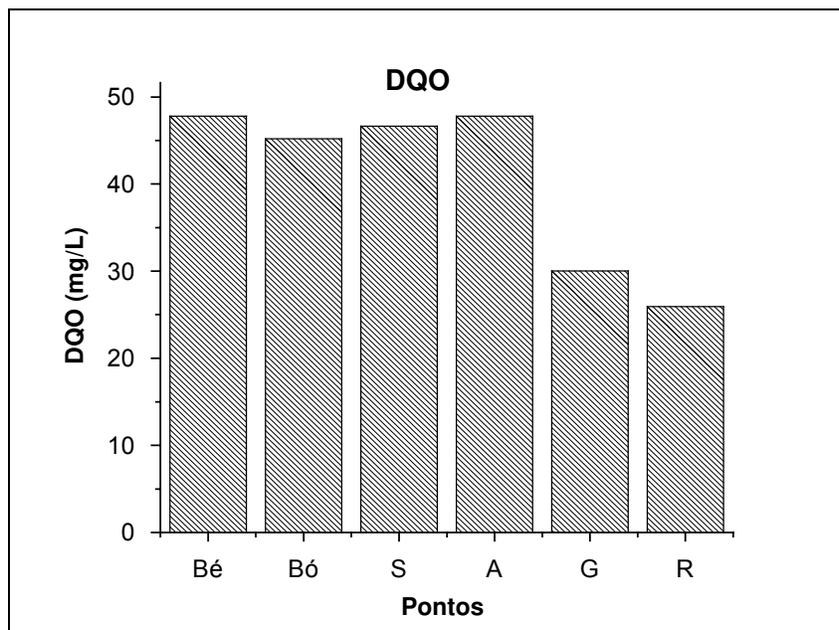


**Figura 21:** Valores DQO em amostras do pré-filtro lento.

Nos ensaios realizados com amostras oriundas do pós-filtro lento (Figura 20), observou-se que os valores de DQO são menores comparados com amostras do pré-filtro. Entretanto, observando os gráficos das figuras 19 e 20, considera-se que os resultados de remoção foram semelhantes às amostras testadas.

Para as amostras que passaram pelos reatores fotocatalíticos solar e UV artificial, os valores de remoção da matéria orgânica ficaram em 37 e 45%, para o reator solar PET e UV artificial, respectivamente. Comparado aos ensaios fotocatalíticos realizados com amostras do pré-filtro, é possível notar que os valores de remoção do pós-filtro estão menores, porém entre os dois reatores não houve diferença significativa no tratamento referente ao tratamento antes e após a filtração lenta. No caso do ensaio aerado, os resultados não demonstram remoção no tratamento da matéria orgânica. Já os ensaios com o SODIS apresentaram valores de remoção

de apenas 2,5% de eficiência no tratamento.



**Figura 22:** Valores de DQO em amostras do pós-filtro lento.

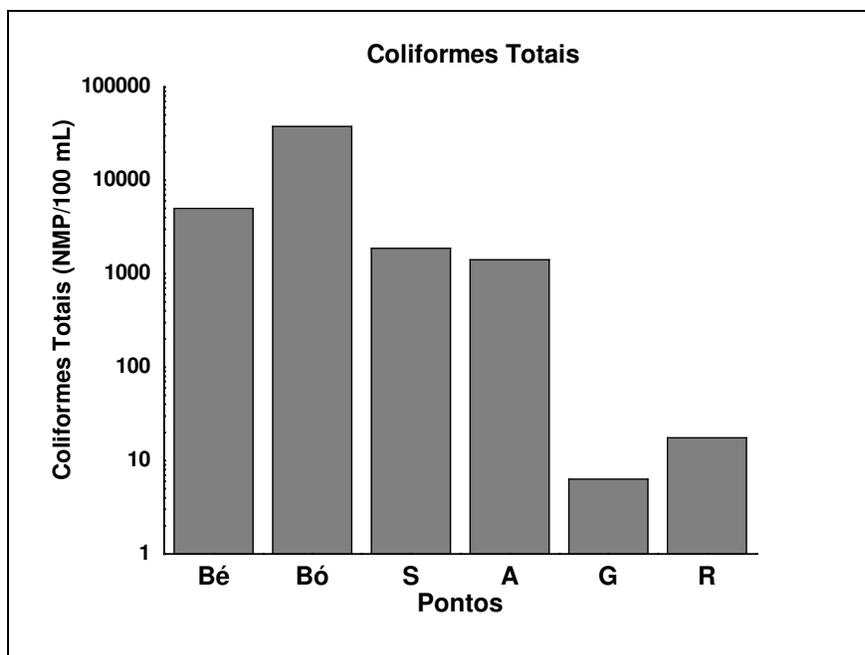
A partir dos resultados apresentados nos reatores fotocatalíticos, observa-se remoção significativa da DQO, confirmando a influência do processo da fotocatalise heterogênea, tanto para a radiação UV artificial quanto para solar, utilizando o semicondutor  $\text{TiO}_2$ .

O radical hidroxila gerado a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador  $\text{TiO}_2$  encontra-se altamente reativo, e no meio líquido do efluente de esgoto encontram-se partículas em suspensão de matéria orgânica sujeita a degradação. Com isso o processo de oxidação da matéria orgânica dependerá principalmente da quantidade de fótons que atingem o semicondutor e forme uma quantidade de radicais hidroxila gerados para oxidar a matéria orgânica.

Com amostras de esgoto de efluente secundário, Ferreira (2005) avaliou a remoção da DQO na fotocatalise heterogênea solar em placa de vidro fixado com  $\text{TiO}_2$ , em diferentes vazões e ângulos de inclinação, observando eficiências iguais ou superiores a 50%.

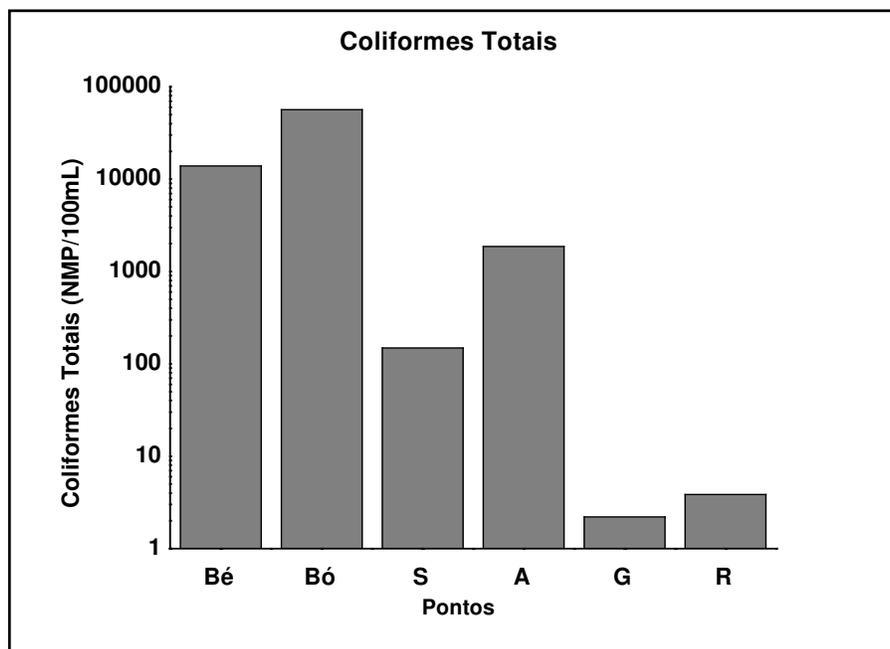
### 6.3.7 Coliformes Totais

Os ensaios realizados para detecção de coliformes totais em amostras antes e após o filtro lento apresentaram valores de remoção similares (Figura 21 e 22). Entretanto, nos os pontos testados, a eficiência de remoção foi favorável para a fotocatalise heterogênea solar e artificial, onde ocorram valores de remoção variando de 99,87 e 99,65 % na eliminação de coliformes. Para as amostras aerado e SODIS, a redução de coliformes totais obteve eficiência em torno de 62,74 e 72,04 %.



**Figura 23:** Valores de coliformes totais em amostras do pré-filtro lento.

No estudo dos coliformes totais aplicado ao tratamento fotocatalítico pós-filtro lento (Figura 22), foi possível observar que os valores de remoção entre os reatores foram semelhantes aos testes realizados com amostras do pré-filtro lento. No entanto, a diferença é que a fotocatalise heterogênea com amostras do pós-filtro apresentou remoção total de 100% na inativação dos coliformes totais para os reatores solar e UV artificial. Os pontos de aeração e o SODIS tiveram um aumento na eficiência quando comparado com amostras utilizadas do pré-filtro, obtendo valores de remoção em 99% para esses métodos. O aumento do valor da eficiência pode ser explicado por se tratar de amostras oriundas do pós-filtro, ou seja, já passado por um tratamento físico, mesmo os valores de coliformes totais na saída do pós-filtro apresentar valores superiores em relação ao pré-filtro.



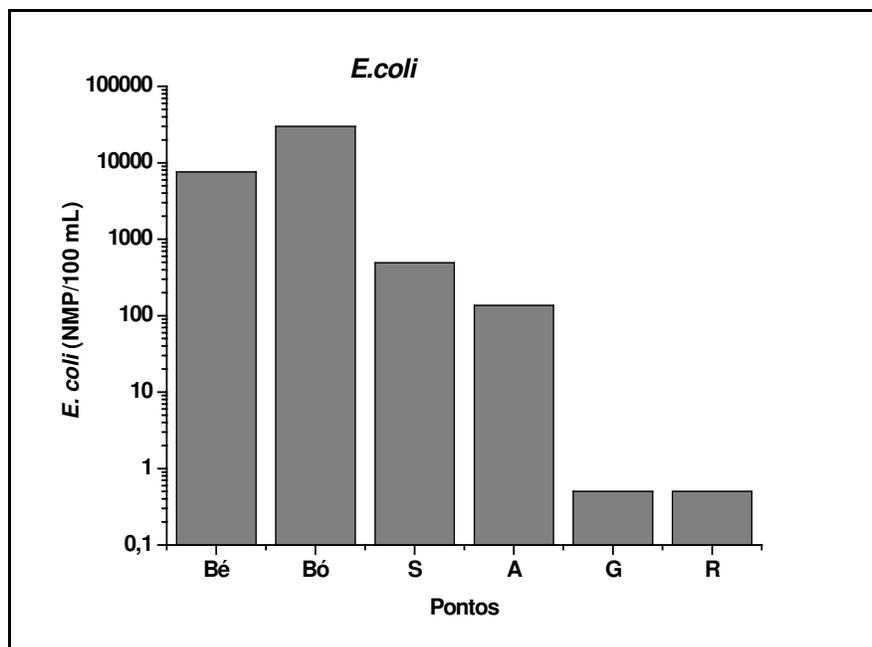
**Figura 24:** Valores de coliformes totais em amostras do pós-filtro lento.

O grupo dos coliformes totais inclui todas as bactérias na forma bastonetes Gram negativos, não esporogênicos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, capazes de fermentar a lactose com produção de gás em 24 a 48 h e à temperatura de 35 °C (CARDOSO *et al.*, 2001). O habitat dos coliformes é o trato intestinal do homem e de outros animais. Outras enterobactérias podem ser encontradas no meio ambiente ou até em água potável. Fazendo parte deste grupo bactérias pertencentes aos gêneros *Escherichia*, *Enterobacter*, *Citrobacter* e *Klebsiella*, além de serem encontrados nas fezes, também podem estar presentes em outros ambientes como o solo e vegetais, onde persistem por tempo superior ao de bactérias patogênicas de origem intestinal (FRANCO, 1996 *apud* LIUSION, 2003).

Ferreira (2005), que também utilizou o processo de desinfecção fotocatalítica com esgoto secundário observou que para os coliformes totais, a concentração inicial variou entre 108 UFC/100mL (experimentos I e II) e  $5,3 \times 10^9$  UFC/100 mL (experimento III), e as reduções foram de 3 log a 4,4 log, demonstrando ser este grupo de microrganismos mais resistente à desinfecção fotocatalítica que *E. coli*. As concentrações finais de coliformes totais situaram entre  $10^4$  e  $2 \times 10^5$  UFC/100 mL.

### 6.3.8 *Escherichia coli*

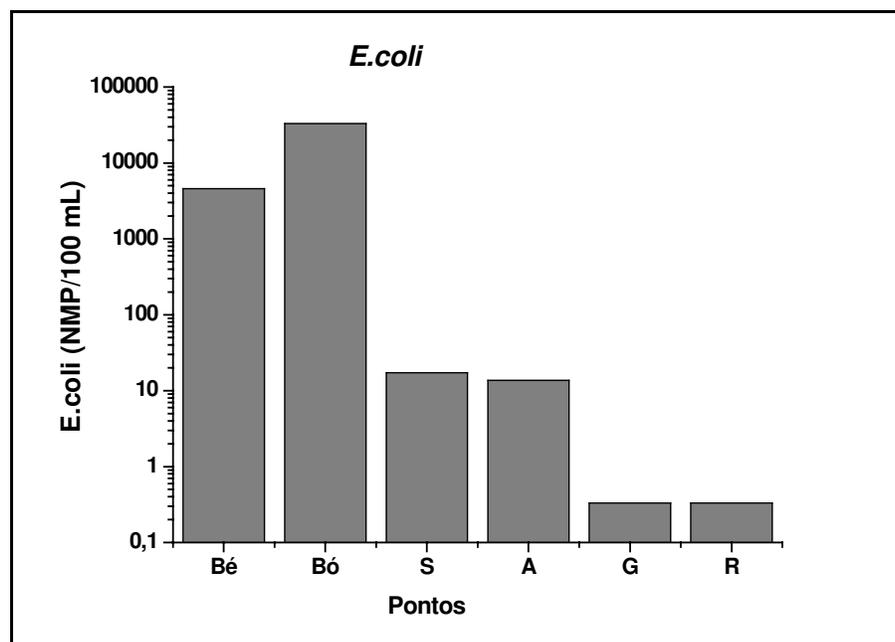
No tratamento da bactéria *Escherichia coli*, em amostras coletadas do pré-filtro lento (Figura 23), a fotocatalise heterogênea atingiu eficiência média entre os testes de 99,99% para os reatores fotocatalíticos solar e UV artificial. Para as amostras com aeração e SODIS, a remoção apresentou resultados pouco inferiores, atingindo valores de eficiência em média de 98,58 e 90,23%, respectivamente. A fotocatalise heterogênea apresentou eficiência superior, por apresentar maior efetividade nos ensaios testados. Isso mostra que o tratamento fotocatalítico pode ser uma opção favorável para complementar os diversos tratamentos de desinfecção como o SODIS e a cloração, por exemplo.



**Figura 25:** Valores de *E. coli* em amostras do pré-filtro lento.

Mesmo o pós-filtro apresentar maior NMP de *E. coli* comparado com as amostras do pré-filtro, a remoção média em todos os tratamentos apresentaram resultados maiores em relação aos realizados no pré-filtro. A eficiência da fotocatalise heterogênea com UV solar e artificial foram praticamente idênticas, eliminando em média 99,99% de *E. coli* nas amostras testadas a partir do pós-filtro lento (Figura 24). As amostras empregadas o tratamento aerado e

SODIS identificaram valores de remoção superior em relação às amostras utilizadas do pré-filtro, apresentando valores em média de 93,83 e 93,73%, respectivamente.



**Figura 26:** Valores de *E. coli* em amostras do pós-filtro lento.

Duff (2004) mostrou uma alternativa de complementar o SODIS utilizando a fotocatalise heterogênea em processo de batelada, com objetivo de transformar essa tecnologia em reator, utilizando o  $\text{TiO}_2$  imobilizado para acelerar a taxa de inativação microbiológica da *E. coli*. Reatores de garrafas de borosilicato e PET foram imobilizados com  $\text{TiO}_2$  para comparar a viabilidade desses materiais, sendo que o estudo mostrou ser 20% e 25% mais eficiente, respectivamente, do que o SODIS para inativação de *E. coli*.

Berney (2006) testou a luz solar utilizando o método SODIS comparando-o com lâmpada UV artificial e verificou que para a luz solar, 50% da população de *E. coli* testada foi inativada. No estudo com UV artificial a inativação ultrapassou 95% da *E. coli*. A luz UV artificial pareceu mais efetiva na inativação da *E. coli* do que a luz solar. Martin-Dominguez *et al.*, 2005 *apud* Berney (2006) confirmou que a temperatura não é a variável predominante na eliminação da bactéria utilizando luz solar, e sim a radiação que determina a eficiência do método.

Salin (2002) utilizou em suas pesquisas células de *E. coli* como indicador microbiológico para estudar a eficiência da desinfecção solar utilizando  $\text{TiO}_2$  como

semicondutor. O  $\text{TiO}_2$  foi utilizado em suspensão e imobilizado no reator. Ambos os casos de aplicação obteve a desinfecção solar, porém o  $\text{TiO}_2$  em suspensão foi mais eficiente do que a forma imobilizada.

Em estudos realizados por Assalin (2001), realizou-se a desinfecção de águas preparadas em laboratório cujas características físico-químicas são similares à água natural, contaminadas com concentrações conhecidas da *Escherichia coli*, com o objetivo de comparar a eficiência de desinfecção do processo de fotocatalise heterogênea e a fotólise. Embora ambos os processos de desinfecção sejam bastante eficientes, conseguindo desinfetar águas com alto teor de *E. coli* (da ordem de  $10^7$  NMP/100mL) observa-se um significativo aumento na eficiência do processo de desinfecção em menores tempos de operação, quando se utiliza a fotocatalise heterogênea comparada com a fotólise. Assim, considera-se a fotocatalise heterogênea um processo promissor para novas tecnologias de desinfecção de águas de abastecimento, embora para aplicação em grande escala seja necessário superar algumas dificuldades e de uma avaliação da relação custo/benefício detalhada.

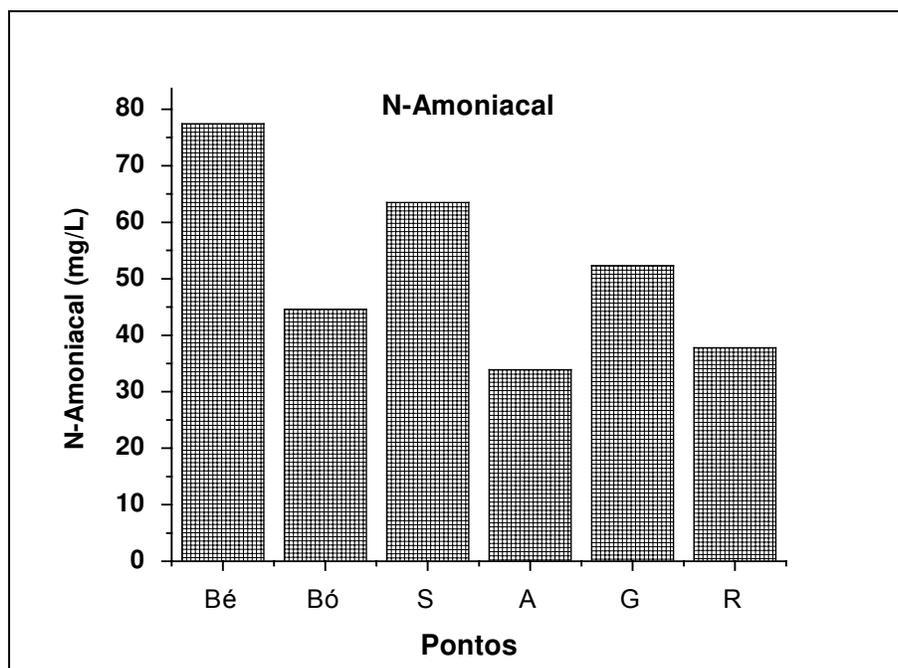
### **6.3.9 Estudo do Nitrogênio e Fósforo Total**

Segundo Araña (2002), a presença de íons inorgânicos podem influenciar o comportamento catalítico do  $\text{TiO}_2$ . De fato, o aumento da concentração de íons de  $\text{NO}_2^-$  poderia ser devido à interação  $\text{NH}_4^+$  com íons de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Em um processo de depuração de águas residuárias, quando diferentes íons inorgânicos e moléculas orgânicas estão presentes é difícil determinar o modo como cada uma delas interagem e influenciam no processo de degradação, como no caso dos íons de nitrogênio e fósforo.

Nesta pesquisa foi observado que a fotocatalise heterogênea é uma alternativa promissora de tratamento para a redução do nitrogênio amoniacal. Entretanto os ensaios fotocatalíticos foram favoráveis mais para a fotocatalise UV artificial, chegando atingir valores médios de eficiência em 51% e para o tratamento com UV solar os valores não ultrapassaram 32%, utilizando amostras do pré-filtro lento (Figura 27).

A fotocatalise heterogênea solar sofreu inibição do processo, uma vez que a aeração atingiu valores de remoção em média de até 56%. O processo fotocatalítico solar pode ter sofrido interferência na atividade microbiológica ser desativada rapidamente pela intensidade

de radiação solar, o que comprometeu a oxidação da amônia realizada pelas bactérias nitrificantes. Além disso, o processo de fotocatalise solar pode ter sido sensível ao nitrogênio pelo comprimento de onda da radiação solar não ser suficiente para gerar no reator uma quantidade de fótons capazes de gerar potenciais oxidantes no meio para oxidar as moléculas de nitrogênio amoniacal. No caso do tratamento realizado pelo SODIS, os testes mostraram baixa remoção de amônia, apresentando apenas 18% de eficiência média, sendo que estes valores podem estar associados aos mesmos problemas encontrados na fotocatalise solar, em relação as bactérias nitrificantes.

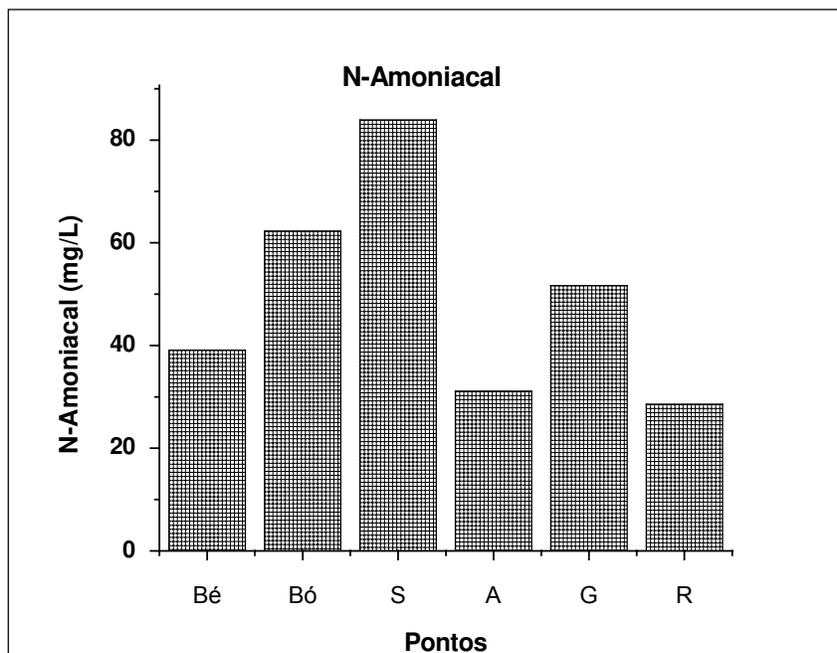


**Figura 27:** Valores do Nitrogênio amoniacal em amostras do pré-filtro lento.

No tratamento da fotocatalise com amostras provenientes do pós-filtro (Figura 28), o tratamento com UV artificial apresentou média de remoção em 54%, comprovando eficiência considerável na redução do nitrogênio amoniacal. A fotocatalise solar não obteve eficiência favorável no tratamento com amostras coletadas do pós-filtro, apresentando média de redução em 18%.

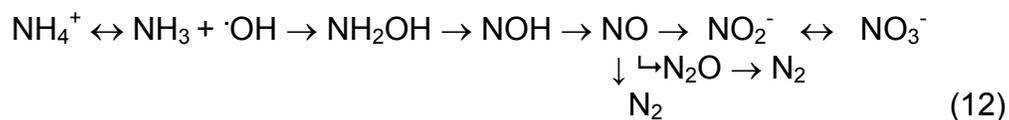
Os resultados obtidos com a aeração apresentaram eficiência em torno de 50% de remoção do nitrogênio amoniacal, sendo similar ao tratamento com UV artificial. No caso do tratamento SODIS, houve aumento das concentrações de amônia encontradas no pós-filtro, e

por isso, esta técnica não é recomendada para remoção.

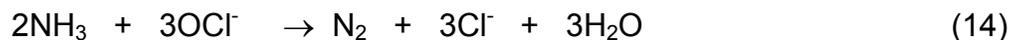


**Figura 28:** Valores do Nitrogênio amoniacal amostras do pós-filtro lento.

Kim, e colaboradores (2005 e 2006) *apud* De Brito-Pelegrini (2008), estudaram a oxidação química da amônia através do radical hidroxila em seus diversos passos complicados. A decomposição da amônia pode acontecer através da oxidação direta com o radical hidroxila formando vários compostos de nitrogênio, entre eles, o nitrogênio gasoso, óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e também compostos iônicos como nitrito e nitrato (eq. ).



A oxidação a amônia também pode ser incrementada com aumento da concentração de ácido hipocloroso ou íons hipocloritos em solução (eqs. 13 e 14) (KIM, *et al.*, 2006; CABEZA, *et al.*, 2007 *apud* DE BRITO-PELEGRINI, 2008).



O ácido hipocloroso pode ser gerado através da reação de cloreto com o radical hidroxila (eq. 15 e 16), sendo que a oxidação da amônia pode seguir via reação indireta com o radical hidroxila (De Brito-Pelegrini e Paterniani 2008).

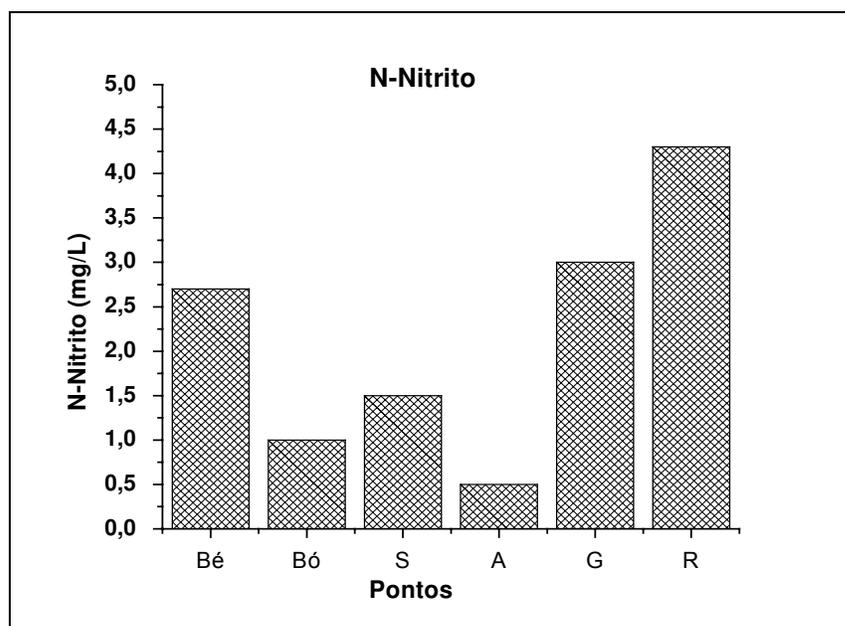


Neste estudo, ocorreram diversas alterações entre as formas de nitrogênio utilizadas, o que pode ser justificada pelas formas de oxidação do nitrogênio apresentar oscilações constantes, o que dificultou avaliar os três principais parâmetros: amoniacal, nitrito e nitrato.

As formas de nitrogênio que mais sofreram variações tanto em amostras do pré-filtro, quanto do pós-filtro, foram o nitrito e o nitrato.

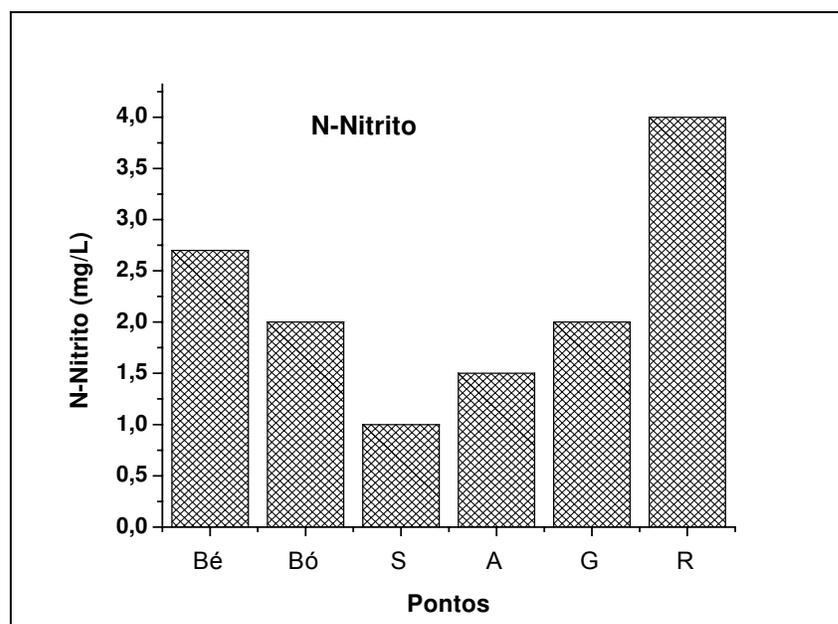
No estudo do nitrito, as amostras do antes e após o filtro lento apresentaram valores relativamente baixos, e isso dificultou a distinção do processo de tratamento (Figura 29). Além disso, as variações presentes implicaram em uma série de possibilidades ocorrentes entre as amostras testadas.

No caso do tratamento fotocatalítico das garrafas e de UV artificial, os valores ficaram acima das coletas brutas testadas. Isso pode ser explicado devido o nitrito ser uma fase intermediária entre a amônia e o nitrato, e este aumento pode ser justificado pelo fato desta alteração ser rápida na fotocatalise heterogênea. As análises realizadas com amostras das garrafas Aerado e SODIS apresentaram valores de remoção abaixo das amostras brutas. Entretanto, não se pode confirmar neste caso se ocorreu aumento do nitrito com posterior oxidação a nitrato, ou a velocidade de oxidação da amônia para nitrito ocorre de maneira mais lenta.



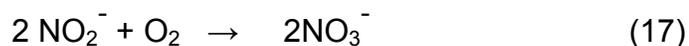
**Figura 29:** Valores do nitrito em amostras do pré-filtro lento.

Nas análises realizadas para identificação do nitrito em amostras coletadas do pós-filtro, os valores encontrados e as características das amostras não apresentaram diferença significativa em relação aos ensaios realizados com amostras do pré-filtro lento (Figura 30). Para o tratamento fotocatalítico, as amostras apresentaram valores acima das amostras brutas coletadas. A aeração não sofreu alterações se comparado com a aeração do pré-filtro lento, porém o SODIS apresentou aumento da concentração de nitrito. No entanto, bem inferior quando comparado aos tratamentos de fotocatalise heterogênea.

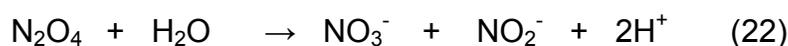
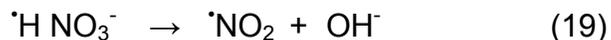
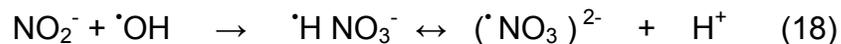


**Figura 30:** Valores do nitrito em amostras do pós-filtro lento.

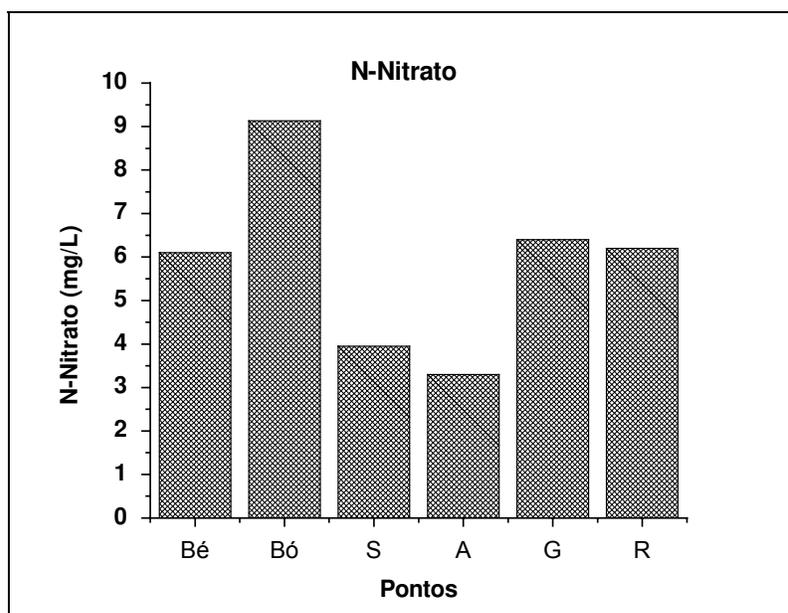
Em estudo realizados por SHIFU e GENGYU (2002) foi analisado a viabilidade da oxidação do nitrito fotocatalítica utilizando  $\text{TiO}_2$  suportado em microesferas ocas de vidro incidido pela luz solar. Os resultados mostraram que a  $1,1 \times 10^{-4}$  mol / dm do nitrito podem ser completamente fotocataliticamente oxidado após 120 minutos de luz UV solar. Os possíveis mecanismos de oxidação fotocatalítica do nitrito foram investigados. É possível que a reação de oxidação fotocatalítica do nitrito ocorre na superfície do  $\text{TiO}_2$  e que o  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  são necessários para a oxidação fotocatalítica. Quando sob iluminação ultravioleta, pares elétron-lacuna são gerados na superfície do semicondutor. O oxigênio adsorvido no semicondutor impede a recombinação, gerando íons superóxidos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). O oxigênio adsorvido na superfície  $\text{TiO}_2$  impede a recombinação de pares elétron-buraco por armadilhagem condução banda elétrons, íons superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), assim, são formadas e, em seguida, é gerado o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e daí por fim, o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). O poder oxidante do radical hidroxila em solução é forte o suficiente para oxidar nitrito em nitrato, a reação pode ser expressa pela equação 17:



O mecanismo para a oxidação de nitrito fotocatalítica foi proposto (Botta *et al.*, 1999; Navio *et al.*, 1998 *apud* SHIFU e GENGYU, 2002):

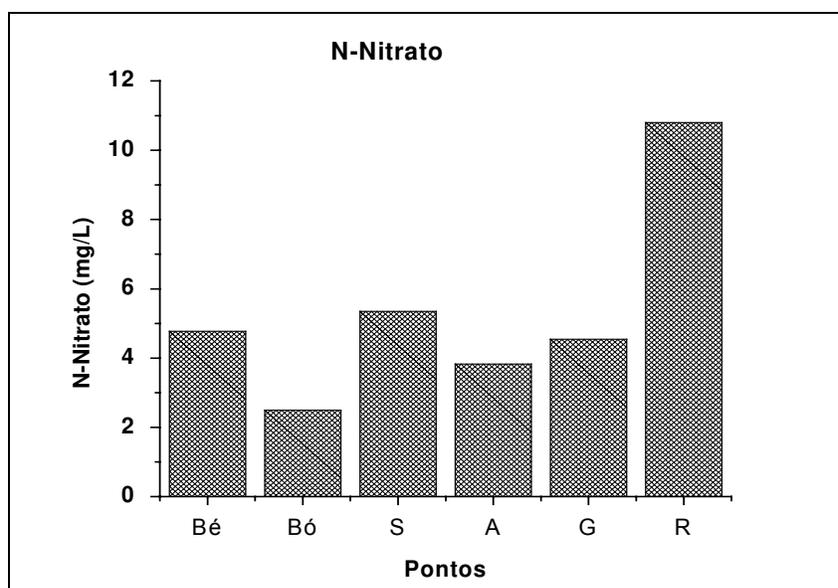


Nos ensaios realizados para a verificação de nitrato, os valores do tratamento da fotocatalise heterogênea não apresentaram redução nas concentrações presentes. Ao contrário, as amostras obtiveram valores iguais ou inferiores aos encontrados nas amostras brutas coletadas do pré-filtro (Figura 31). A aeração não sofreu aumento significativo nas concentrações de nitrato, e permaneceu inferior em relação aos outros pontos testados. Para o tratamento SODIS, as concentrações foram inferiores aos valores encontrados nas amostras brutas, porém permaneceu um pouco abaixo dos valores encontrados nos tratamentos fotocatalíticos.



**Figura 31:** Valores de nitrato em amostras do pré-filtro lento.

Nos ensaios realizados com amostras do pós-filtro lento, as concentrações nitrato encontradas foram relativamente baixas para conseguir obter comparações entre os ensaios de fotocatalise (Figura 32). Entretanto, pôde-se verificar que ocorreu aumento na concentração entre todos os pontos testados comparados às amostras brutas, com destaque no tratamento de fotocatalise heterogênea de UV artificial.



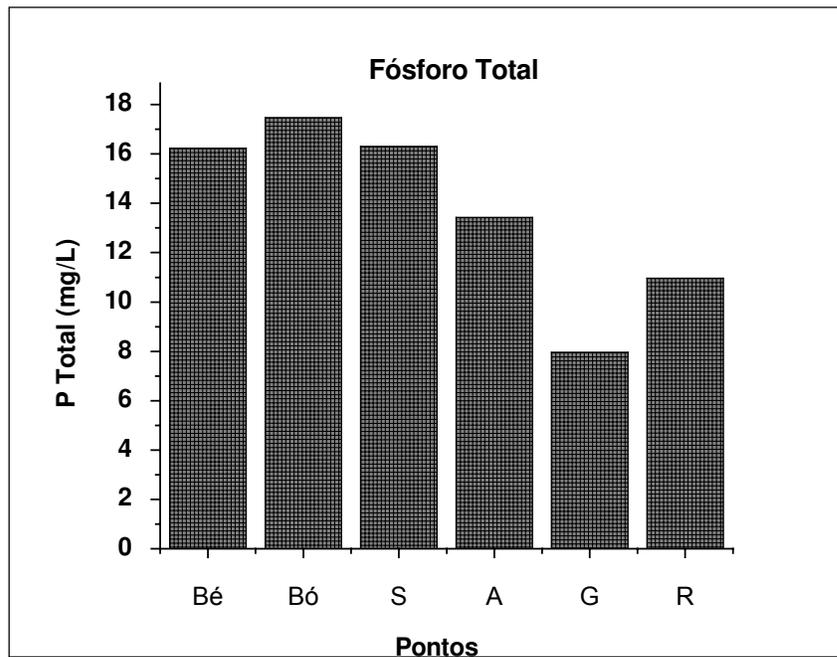
**Figura 32:** Valores de nitrato em amostras do pós-filtro lento.

Nos ensaios realizados com amostras coletadas antes e após a filtração lenta pode-se observar que a fotocatalise heterogênea obteve destaque no tratamento, porque o aumento das concentrações de nitrito e posteriormente do nitrato, indicam que pode ser que esteja ocorrendo nitrificação no sistema, com a oxidação da amônia a nitrito e este a nitrato. Comparado aos outros pontos de tratamento, observa-se que há uma tendência de ocorrer essa alteração entre as formas de nitrogênio, porém com velocidade inferior em comparação com os tratamentos fotocatalíticos.

O fósforo encontra-se presente em esgotos domésticos principalmente como fosfatos e segundo Araújo (1993) *apud* Athayde *et al.* (2000), seus teores são geralmente de 6,5 – 9,0 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo total e 2,0 – 7,0 mg.L<sup>-1</sup> de ortofosfato solúvel. Ao contrário do nitrogênio, teores excessivos dos compostos de fósforo não são reportados na literatura como causadores de problemas às culturas agrícolas, podendo ser reaproveitado em sua totalidade. O ortofosfato solúvel é a forma de fósforo mais prontamente assimilável por organismos aquáticos e plantas.

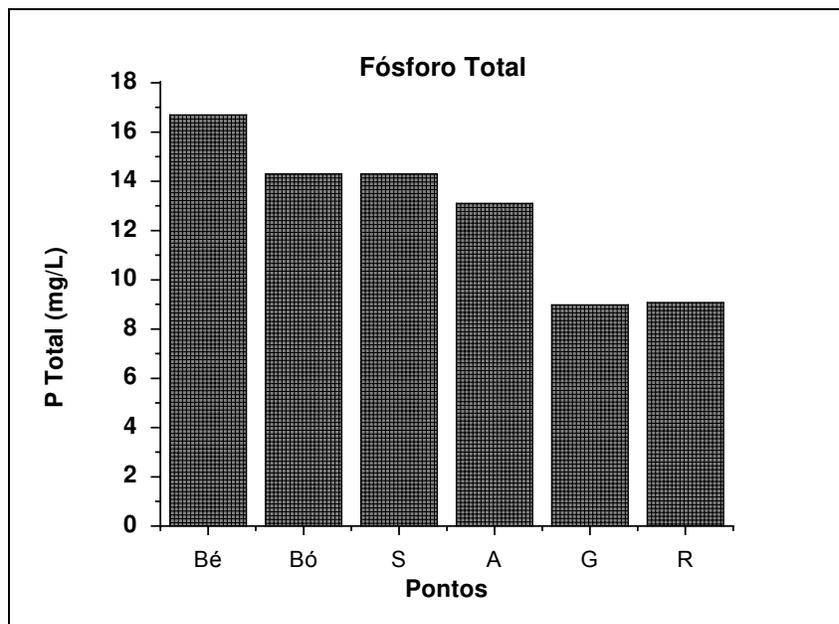
A fotocatalise solar apresentou valores de remoção de fósforo total superiores em relação ao UV artificial, atingindo médias de remoção em até 51%. No tratamento fotocatalítico de UV artificial obteve apenas 32% de eficiência foi encontrada na remoção de fósforo total. Para o tratamento aerado, a remoção obteve valores inferiores com 15% de eficiência, e no SODIS, o tratamento não apresentou redução do fósforo nos ensaios testados (Figura 33).

A fotocatalise de UV artificial apresentou valores abaixo do esperado, comparado com o UV solar. Entretanto, o tratamento fotocatalítico foi diferenciado comparado com o aerado e o SODIS, e por isso, considera-se que houve remoção de fósforo para o sistema de UV artificial, por tratar de valores que também obtiveram destaque, mesmo sendo inferior ao tratamento fotocatalítico de UV solar.



**Figura 33:** Valores de Fósforo em amostras do pré-filtro lento.

A remoção de fósforo total com amostras do pós-filtro lento obteve valores de remoção significativos e semelhantes em ambos os tratamentos fotocatalíticos (Figura 34). A fotocatalise utilizando luz solar e artificial apresenta eficiência média de 46 e 45%, respectivamente, considerando essa tecnologia favorável para a remoção de fósforo total. No caso dos tratamentos aeração, a eficiência média obtida foi de 20%, porém mesmo ocorrendo remoção de fósforo, esses valores ficaram abaixo se comparado com os tratamentos fotocatalíticos. Para o tratamento SODIS, os valores apresentados não apresentaram remoção. Embora quando comparado com o tratamento realizado no pré-filtro, a amostra do pós-filtro contribuiu para que esse tratamento realize a remoção de fósforo em águas residuárias.



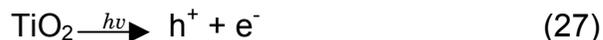
**Figura 34:** Valores de Fósforo em amostras do pós-filtro lento.

Mesmo o fósforo apresentando valores de remoção nos tratamentos fotocatalíticos, pode ter ocorrido adsorção dos íons fosfatos sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$ , e não a degradação. Esses íons aderidos sobre a superfície do semicondutor pode levar a interferir no processo fotocatalítico, principalmente na degradação da matéria orgânica. Entretanto, não se pode afirmar que os íons fosfatos interferiram na degradação da matéria orgânica, porque não houve um estudo específico para comparar o tratamento fotocatalítico sem a presença desses íons. Além disso, como os outros parâmetros de estudos obtiveram eficiência no tratamento, não se pode considerar que esses íons interferiram no processo de tratamento.

A remoção de fósforo em processos fotocatalíticos foi observada em trabalhos realizados por Arama *et al.* (2002), onde foi verificado redução significativa do íon fosfato em 71,3% empregando  $\text{Ar}+\text{TiO}_2$  e 74,4% com Carvão Ativado+ $\text{TiO}_2$ . Tendo em vista a porcentagem de redução da concentração do íon fosfato, Araña considerou a presença desses íons sendo a influência na degradação da matéria orgânica (ácidos húmicos) e do comportamento catalítico dos catalisadores. Para confirmar, foi selecionado uma molécula orgânica de referência, o p-nitrofenol para estudar a degradação na presença ou não do íon fosfato, combinando a presença de luz e catalisadores, com a inclusão do ozônio. A eliminação dos íons fosfatos pode ter ocorrido devido à interação direta do íon fosfato com radicais hidroxilas, favorecendo a adsorção dos íons durante a irradiação.



Embora o  $\text{e}^-$  gerado pelo  $\text{TiO}_2$  foi:



O aparente potencial de redução (eq. 26), no pH estudado é - 0,42 v, enquanto que o potencial redox do  $\text{TiO}_2$  na banda de condução é - 0,52 v. Estes são potenciais que mostram a possibilidade do processo ocorrer.

Quando utilizado  $\text{TiO}_2$  + ar e  $\text{TiO}_2$  + carvão ativado na presença de fosfatos houve diminuição no tratamento do p-nitrofenol. E quando não acrescentado fosfato, com as mesmas condições entre a combinação do semicondutor com ar e carvão ativado, pôde-se observar a degradação do p-nitrofenol. Isso mostra que os fosfatos interferiram na degradação, e quando na presença de ozônio ocorria a degradação. Isto pode ser explicado porque o ozônio reagiu mais rapidamente com o  $\text{e}^-$  gerado do que os íons fosfatos favorecendo a formação do radical hidroxila e a degradação do p-nitrofenol. O que ocorreu neste trabalho foi a interferência do íon fosfato no processo de degradação, devido ao processo de adsorção sobre a superfície do semicondutor (ARAÑA, 2002)

## 7.0 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados neste estudo e com a junção de levantamento de dados e discussões é possível concluir que a fotocatalise solar possui propriedades de degradação da matéria orgânica e a desinfecção de coliformes totais e *E. coli*. Os valores de eficiência para os parâmetros de estudo foram próximos, iguais ou superiores no tratamento de águas residuárias proveniente de esgoto sanitário secundário, comparando com o tratamento da fotocatalise de UV artificial. O processo foi favorável, principalmente por utilizar radiação solar como fonte de energia. Também, nesta pesquisa puderam-se observar algumas particularidades que ocorreram no tratamento fotocatalítico (solar e artificial), aerado e o SODIS, descritas a seguir:

- O pH não interferiu na fotocatalise heterogênea, e o semicondutor  $\text{TiO}_2$  foi eficiente para valores de pH acima de 7,0;
- A cor foi um parâmetro de destaque no tratamento fotocatalítico solar e artificial promovendo reduções de até 93 e 97% da quantidade de cor existente no esgoto da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, dando transparência à água em estudo.
- A degradação dos compostos orgânicos pôde ser observada indiretamente pelos ensaios realizados através da DQO, observou eficiências de 42% para a fotocatalise solar e 51% para a radiação UV artificial. Assim, é possível confirmar que os tratamentos fotocatalíticos atingiram valores próximos de remoção da matéria orgânica, o que favorece a utilização da fotocatalise heterogênea.
- O processo de desinfecção obteve valores de remoção de Coliformes Totais e *E. coli* para os dois processos de fotocatalise heterogênea em 99,99 e até 100% em alguns casos, comprovando que ambos os tratamentos são indicados para utilizar na desinfecção ou complementar métodos já existentes, como a cloração e o SODIS, por exemplo.
- Houve destaque da dureza e do fósforo, devido a fotocatalise eficiência no tratamento. Entretanto pode ter ocorrido apenas a adsorção desses íons sobre a superfície do semicondutor.
- Mesmo apresentando valores abaixo quando comparados com a fotocatalise de UV artificial, a fotocatalise solar foi eficiente na remoção de nitrogênio amoniacal, apresentando eficiência em 32% de redução.

## 8.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fotocatalise heterogênea solar utilizando garrafa PET comparada ao tratamento de radiação UV artificial é uma alternativa viável, principalmente do ponto de vista econômico, por tratar de uma tecnologia que empregou apenas radiação solar como fonte de energia e o semicondutor  $\text{TiO}_2$ , conseguindo atingir valores próximos ou superiores de eficiência dos diversos parâmetros analisados.

Este estudo também pôde comprovar que a utilização do método SODIS complementado com a fotocatalise heterogênea é uma alternativa bastante promissora para aplicar em pequenas comunidades, principalmente pela simplicidade de instalação e o uso da energia solar, considerando uma grande vantagem em relação aos tratamentos que consomem grandes quantidades de energia. Entretanto é necessário confirmar outros parâmetros que não foram analisados para verificar ainda mais a potencialidade do método, como também buscar mais alternativas para superar os obstáculos existentes nos tratamentos fotocatalíticos, como aplicação em grandes escalas, por exemplo.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J.R.; ROUSSY, J.E. e THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. **J. Photochem. Photobiol. A. Chem.**, v. 153, n. 1-3, p. 191-197, 2002.

ALVES, G.P.M.; FONINI, A.; GIARDELLO, V. e THOMÉ, A. Caracterização do esgoto sanitário na cidade Passo Fundo-RS. **Teórica e Prát. na Eng.Civil**, n. 10, p. 25-29, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION-APHA. **Standard Methods for the examination of Water and Wastewater**. 20 ed. New York: APHA, 1998.

ARAÑA, J.; Melián, H.; RODRIGUEZ, J.M.D.; DÍAZ, G.; VIERA, J.; PEÑA, P.; SOSA, M. e JIMÉNEZ, V.E. TiO<sub>2</sub>-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated Wastewater. **C. Today**, v. 76, p.279-289, 2002.

ASSALIN, M.R. **Aplicação da fotólise e fotocatalise heterogênea na desinfecção de águas contaminadas com *E. coli***. 69 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2001.

ATHAYDE, G.B.; LEITE, V.D.; ARAÚJO, H.W.C.; SILVA, J.B.P; SANTOS, V.D.; SOUSA, J.T. e SILVA, W.R. Estudo de espécies de fósforo e nitrogênio em lagoas de estabilização. **In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2000.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I.S. e BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**. 2. ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003.

BEAVERS, P.D. e TULLY, I.K. Nutrient reduction evaluation of sewage effluent treatment options for small communities. **Wat. Sci. Technol.**, v. 51, n.10, p. 221-229, 2005.

BERNEY, M.; WEILENMANN, H.U e EGLI, T. Flow-cytometric study of vital cellular functions in *Escherichia coli* during solar disinfection (SODIS). **Microbiol.**, 152, p. 1719-1729, 2006.

BERTAZZOLI, R e PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Quím. Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BETER, A.S.R. **Implementação do método SODIS em duas comunidades do semi-árido paraibano: aceitabilidade e aspectos sócio-econômicos.** 153 p. 2006. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal do Paraíba, Paraíba. 2006

BOTTO, M.P. **Avaliação do processo de desinfecção solar (SODIS) e de sua viabilidade social no estado do Ceará.** 196 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2006.

BRAGA, E.A.S. **Determinação dos compostos orgânicos nitrogenados (Amônia, Nitrito e Nitrato) e Fóforo total, na água do açude Gavião, e sua contribuição para a eutrofização.** 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2006.

CAMPOS, L.C.; SU, M.F.J.; GRAHAM, N.J.D. e SMITH, S.R. Biomass development in slow sand filters. **Wat. Res.**, v. 36, n. 18, p. 4543-4551, 2002.

CANDAL, J. C.; BILMES, S. A.; BLESA, M. A. In Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea; Blesa, M. A., ed., Argentina por Gráfica: La Plata, 2001.

CARDOSO, L.S. *et al.* Cryptosporidium e Giárdia em efluentes biologicamente tratados e desinfetados. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 8, n. 4, p. 285-290, 2003.

CARDOSO, A.S.P. TESSARI, E.N.C.; CASTRO, A.G.M.; KANASHIRO, A.M.I. e GAMA, N.M.S.Q. Pesquisa de coliformes totais e coliformes fecais analisados em ovos comerciais no laboratório de patologia avícola de Descalvado. **Arq. Inst. Biol.**, v. 68, n. 1, p. 19-22, 2001.

CARRARO, D.C. **Manejo de irrigação por gotejamento para aplicação de água residuária visando a minimização do entupimento de emissores.** 129 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2004.

CARRAWAY, E.R.; HOFFAMN, A.J. E HOFFAMN, M.R. Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, n. 5, p. 776-785, 1994.

CAVICCHIOLI, A. e GUTZ, I.G.R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Quím. Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

CAYRES, V.P. **Processo de degradação e adsorção de compostos orgânicos aromáticos em água residual e efluente da indústria do petróleo.** 79 p. Dissertação (Mestrado em Química do Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2006.

CHEN, C.Y. e LU, C.J. Characterization of natural organic matters effect on the biodegradation in the slow sand filter. **J. Environ. Biol.**, v. 25, n 4, p. 477-483, 2004.

CHEN, H.; KU, Y. e KUO, Y. Effect of Pt/TiO<sub>2</sub> characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visle light-induced photocatalysis. **Water research**, v. 41, n.10, p. 2069 – 2078, 2007.

CLAUSEN, D. N. e TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradalção do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Quím. Nova**, v. 30, n. 8, p. 1896-1899, 2007.

CORDEIRO, A.C.S.; LEITE, S.G.F. e DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* **Quím. Nova**, v. 27, n. 5, p. 689-694, 2004.

DANESHVAR, N.; SALARI, D. E KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. **J. Photochem. Photobiol. A. Chem.** v. 157, n. 1, p. 111-116, 2003.

DANESHVAR, N.; SALARI, D. E KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. **J. Photochem. Photobiol., A. Chem.**, v. 162, p. 317-322, 2004.

DANIEL, L.A. **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável.** 1ed. Rio de Janeiro: ABES/ PROSAB, 2001.

DE BRITO-PELEGRINI, N.N. **Fotocatálise de percolado de aterro sanitário tratado por filtração lenta.** 130 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2008.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** v. 2. 1ed.: Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DONADIO, N.; GALBIATTI, J. e DE PAULA, R. Qualidade da água de nascentes com diferentes usos do solo na bacia hidrográfica do córrego Rico, São Paulo, Brasil. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v. 25, n.1, p.115-125, 2005.

DONAIRE, P.P.R. **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 93 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.

DONAIRE, P.P.R. **Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocatalise Heterogênea**. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2001.

DUARTE, A.S. **Reuso de água residuária tratada na irrigação da cultura do pimentão (*Capsicum annum L.*)**. 187 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba. 2006.

DUFFY, E.F.; TOUATI, F. AL; KEHOE, S.C.; MCLOUGHLIN, O.A.; GILL, L.W.; GERNJAK, W.; OLLER, I.; MALDONADO, M.I.; MALATO, S.; CASSIDY, J.; REED, R.H.; MCGUIAN, K.G. A novel TiO<sub>2</sub>-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 649-655, 2004.

FERNANDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; LIZAMA, C. e MANSILLA, H.D. Orange II photocatalysis on immobilized TiO<sub>2</sub> Effect of the pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Appl. Catal. B. Environ.**, v. 48, p. 205-211, 2004.

FERRAZ, C.F. e PATERNIANI, J.E.S. Redução da espessura da camada suporte através da substituição por mantas sintéticas não tecidas na filtração lenta de águas de abastecimento. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.7, n. 1, p 8-15, 2002.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto secundário**.160p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos. 2005.

FERREIRA, M.M.C.; TEÓFILO, R.F. Chemometrics II: spreadsheets for experimental design calculations, a tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N. e DONALD, A.T. Titanium dioxide photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol.** v. 1, p. 1-21, 2000.

FUJISHIMA, A. e HONDA, K. Nature (London) 238:37 (1972) in MILLS, A. e HUNTE, S.L. An overview of semiconductor photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol.** v. 108, p. 1-35, 1997.

GARCÍA-RIPOLL, *et al.* Increased biodegradability of Ultracide in aqueous solutions with solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Chemosphere**, v.68, p. 293–300, 2007.

HELLER, L.; MARTINS VIEIRA, M.B.C.; DE BRITO, L.L.A. e SALVADOR, D.P. Desempenho da filtração lenta em areia submetida a cargas de pico de oocistos de *Cryptosporidium* sp, bactérias e sólidos: uma avaliação em instalação piloto. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 11, n. 1, p. 27-38, 2006.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**. v. 53, p. 115-129, 1999.

HESPANHOL, I. Um novo paradigma para gestão dos recursos hídricos. **E. Avançados**, v. 22, n. 63, p. 131-158, 2008.

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W. E BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 69-96, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR (IDEC). **Idec promove seminário para discutir o direito de acesso à água no Brasil.** Disponível em: <<http://www.idec.org.br/emacao.asp?id=781>> Acessado em: 15 jul. 2007.

INAZAKI, T.H. e BIDOIA, E.D. Tratamento Fotocatalítico de efluente simulado contendo fenol utilizando TiO<sub>2</sub> P25 Degussa. **Arq. Inst. Biol.**, v. 71, p. 718-721, 2004.

JACOBY, W.A.; BLAKE, D.M.; FENNELL, J.A.; BOULTER, J.E.; VARGO, L.M.; GEORGE, M.C. e DOLBERG, S.K. Heterogeneous Photocatalysis for Control of Volatile Organic Compounds in Indoor Air. **J. Air & Waste Manage. Ass.**, v. 46, p. 891-898, 1996.

KIST, L.T.; ALBRECHT, C. e MACHADO, E.L. Hospital Laundry Wastewater Disinfection with Catalytic Photooxidation. **Clean.-J.**, v. 36, n.9, p. 775-780, 2008.

LIUSON, E. **Pesquisa de coliformes totais, fecais e *Salmonella ssp* em tilápias de pesqueiros da região metropolitana de São Paulo.** 93 p. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) - Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.

MACEDO, L.C *et al.* Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 27, n. 1, p. 11-21, 2006.

MACHADO, N.R.C.F. e SANTANA, V.S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> P25. **Catalysis Today**, v.107–108, p. 595–601, 2005.

MARRARA, D. F. Filtração lenta em areia, manta não tecida e carvão ativado como pós-tratamento de efluentes domésticos e reúso. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Campinas, 118 p., 2005.

MELO, A.S.; TROVÓ, A.G. BAUTITZ, I.R.2009 e NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quím. Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197 2009.

MERMILLOD-BLONDIN, F.; MAUCLAIRE, L. e MONTUELLE, B. Use of slow filtration columns to assess oxygen respiration, consumption of dissolved organic carbon, nitrogen transformations, and microbial parameters in hypohetic sediments. **Wat. Res.**, v. 39, p.1687-1698, 2005.

MORAIS, J. L. **Estudos da potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, isolados e integrados com processos biológicos, para tratamento de chorume de Aterro Sanitário.** 229 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

MORAIS, J.L.M.; SIRTORI, C. e PERALTA-ZAMORA, P.G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Quim. Nova.** v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.

MUHAMMAD, N. e HOOKE, A.M. Toxicity of heavy metals for microorganisms isolated from slow sand filter scmutzdecke. **Environ. Technol.**, v. 24, n. 9, p. 1097-1102, 2003.

MURTHA, N.A. e HELLER, L. Avaliação da influência de parâmetros de projeto e das características da água bruta no comportamento de filtros lentos. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 8, n. 4, p. 257-267, 2003.

NEPPOLIAN, B.; KANEL, S.R.; CHOI, H.C.; SHANKAR, M.V.; ARABINDOO, B. E MURUGESAN, V. Photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dye in aqueous solution in the presence of TiO<sub>2</sub> with cement binder. **Internat. J. Photoenergy**, v. 5, n. 2, p. 45-49, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO<sub>2</sub> e luz solar**. 1995. 87f. Tese de Doutorado – Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas.

NOGUEIRA, R. E JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quim. Nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

NOORJAHAN, M.; REDDY, M.P.; KUMARI, V.D.; LAVÉDRINE, B.; BOULE, P. E SUBRAHMANYAM, M. Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO<sub>2</sub> thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 156, p. 179-187, 2003.

PATERNIANI, J.E.S.; SILVA, M.J. Desinfecção de efluentes com tratamento terciário utilizando energia solar (SODIS): Avaliação do uso do dispositivo para concentração dos raios solares. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 9-13, 2005.

PATERNIANI, J.E.S. e CONCEIÇÃO, C.H.Z. Eficiência da Pré-Filtração e Filtração Lenta no tratamento de água. **E.S. Pinhal**, v. 1, n. 1, p. 017-024, 2004.

PATERNIANI, J.E.S. **Utilização de mantas sintéticas não tecidas na filtração em areia de águas de abastecimento**. 262 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1991.

PASCOAL, S.A.; LIMA, C.P; SOUSA, J.T.; LIMA, G.G.C. e VIERA, F.F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1082-1087, 2007.

PELIZZETTI, E. Concluding remarks on heterogeneous solar photocatalysis. **Sol. Energy Mater. Solar Cells.**, v.38, n. 1-4, p. 453-457, 1995.

PERALTA-ZAMORA, P.; WYPYCH, F.; CARNEIRO, L.M. E VAZ, S.R. **POA Environ. Technol.**, v. 25, n. 12, 1331-1339, 2004.

PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; FREIRE, JR.M.; REYES, J.; MANSILLA, H. e DURAN, N. Evaluation of ZnO, TiO<sub>2</sub> and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v. 36, n. 9, p. 2119-2133, 1998.

PEREIRA, W.S. e FREIRE, R.S. Ferro Zero, uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PEREIRA, E.R. **Qualidade da água residuária em sistemas de produção e de tratamento de efluentes de suínos e seu reúso no ambiente agrícola**. 130 p. Tese (Doutorado em Agronomia – Escola Superior de Agricultura Luiz de Quiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2006.

PEREIRA-FILHO, E.R.; POPPI, R.J. e ARRUDA, M.A.Z. Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 246-253, 2002.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reúso**. 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2003.

QUINÕES, E.M. **Relações água-solo no sistema ambiental do estuário de Itanhaém (SP)**. 185 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2000.

RAMOS, R.P. **Modelo para outorga de uso da água utilizando a metodologia multi-critério de apoio à decisão: estudo de caso da Bacia Hidrográfica do Rio Cubatão do Sul**. 210p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Faculdade de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.

RAYESHWAR, K.; CHENTHAMARAKSHAN, C.R.; GOERINGER, S. e DJUKIC, M. Titânia-based heterogeneous photocatalysis. Matérias, mechanistic issues, and implications for environmental remediation. **Purê Appl. Chem.**, v. 73, n. 12, p. 1849-1860, 2001.

ROSA, C.R. **Utilização da fotocatalise heterogênea na destruição do cianeto: fase gasosa x fase aquosa**. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SAKKAS, V.A.; ARABATZIS, I.M.; KONSTANTINO, I.K.; DIMOU, A.D.; ALBANIS, T.A. e FALARAS, P. Metolachlor photocatalytic degradation using TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Appl. Catal. B – Environ.**, v. 49, n. 3, p. 195-205, 2004.

SALIN, F.M. Enhancement of solar inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. **J. App. Microbiol.**, v. 92, n. 5, p. 920-926, 2002.

SANTOS, A.D. **Estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da região metropolitana de São Paulo**. 265 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo. 2003.

SCHRANK, S.G. Tratamento de efluentes de indústria de couros através de processos avançados de oxidação. 206 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003.

SHIFU, C. e GENGYU, C. Photocatalytic oxidation of nitrite by sunlight using TiO<sub>2</sub> supported on hollow glass microbeads. **S. Energy**, v. 79, n. 1, p. 15-21, 2002.

SILVA, L.P. **Modificação e imobilização de TiO<sub>2</sub> visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via processo de fotocatalise heterogênea**. 113 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, G.H.R e NOUR, E.A.A. Reator compartimentado anaeróbico/aeróbico: Sistema de baixo custo para tratamento de esgotos de pequenas comunidades. **Rev. Bras. Eng. Agríc. e Amb.**, v. 9, n. 2, p. 268-275, 2005.

SILVA, M.J.M. Desinfecção de água utilizando energia solar (SODIS): inativação e recrescimento bacteriano. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2004.

SILVA, M.J.M. Uso da filtração lenta e técnicas de desinfecção para adequação de esgotos sanitários aos padrões de lançamento e reuso. 178 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. 2006.

SODIS; **Climatic Conditions: Seasonal Effects and Weather Changes**, Technical Note 6, 2007. Disponível em: <[www.sodis.ch](http://www.sodis.ch)> Acessado em: 20 jul.2007.

SOUSA, J.T.; CEBALLOS, B.S.O.; HENRIQUE, I.N.; DANTAS, J.P. e LIMA, M.S. Reúso de água residuária na produção de pimentão (*Capsicum annuum L.*). **Rev. Eng. Agr. e Amb.**, v. 10, n. 1, p. 89-96, 2006.

STYLIDI, M.; KONDARIDES, D.I. E VERYKIOS, X.E. Pathways of solar light induce photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Appl. Catal. B. Environ.**, v. 40, n. 4, p. 271–286, 2004.

TAFFAREL, S.R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa. Rio Grande do Sul.** 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2007.

TAUCHERT, E. e PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 9 , n. 3, p. 197-201, 2004

TANGERINO, E. e DI BERNARDO, L. Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e FIME. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.10, n. 4, p. 290-298, 2005.

TEIXEIRA, C.P.A.B. **Destruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea.** 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1997.

TUCCI, C. E. M.; Hespanhol, I. e Cordeiro Netto, O. de M. **Gestão da água no Brasil.** 156p. Brasília: UNESCO, 2001.

VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R. e VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 72, p. 289-302, 1998.

VELA, J.S. Tratamento de esgoto sanitário em reator anaeróbio operado em bateladas seqüências e periodicamente aerado. 159 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

VERAS, L. R. V. e DI BERNARDO, L. Tratamento de água de abastecimento por meio da tecnologia de filtração em múltiplas etapas – FIME. **Eng. sanit. ambient.**, v. 13 , n. 1, p. 109-116, 2008.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3ed. Minas Gerais: DESA-UFMG, 2005.

WEGELIN, M. *et al.* Solar Water Disinfection: Scope on Process and Analysis of Radiation Experiments, **Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua**, v. 43, n.3, p. 154 – 169, 1994.

WUTKE, M.C.B. **Desinfecção do ar em ambientes confinados pela ação combinada de dióxido de titânio e luz ultravioleta (TiO<sub>2</sub>/UV).** 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.

YASSUMOTO, L.; OSAJIMA, J.A. e TAKASHIMA, K. Efeito de oxidantes e sais orgânicos na degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir mediada por dióxido de titânio. **Ecl. Química**, v. 32, n. 1, p. 27-32, 2007.

YANG, H.; LIN, K. e RAJESHWAR, K. Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As (III) and As (V) species in aqueous media. **J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 123, p. 137-143, 1999.

ZAPP, J.; SANTACRUZ, J.; MONCAYO, J.I. e MONTES, M.L., HERNANDEZ, N. **Solar Water Purification in Coffee Growers Climate**, Tokio, United Nations University, 1987.

ZIOLLI, R.L. e JARDIM, W.F. Mecanismos de fotodegradação de compostos orgânicos catalisados por TiO<sub>2</sub>. **Quim. Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.