



ELIS MARINA TURINI CLARO

**“POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO  
NA ÁGUA DO RIO PIRACICABA”**

***“PHOTOCATALYTIC PROCESS APPLIED TO THE  
WATER FROM PIRACICABA RIVER”***

**LIMEIRA**

**2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**ELIS MARINA TURINI CLARO**

**“POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO NA  
ÁGUA DO RIO PIRACICABA”**

**Orientador: Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Edério Dino Bidóia**

***“PHOTOCATALYTIC PROCESS APPLIED TO THE  
WATER FROM PIRACICABA RIVER”***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, da Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia, área de concentração Tecnologia e Inovação.

*Master thesis submitted to the Graduate Program in Technology, Faculty of Technology, State University of Campinas for obtaining the title of Master in Technology, in Technology and Innovation concentration area.*

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA ELIS MARINA  
TURINI CLARO E ORIENTADA PELO PROF. DR. PETERSON  
BUENO DE MORAES**

Assinatura do Orientador

---

**LIMEIRA**

**2013**

iii

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SILVANA MOREIRA DA SILVA SOARES –  
CRB-8/3965  
BIBLIOTECA UNIFICADA FT/CTL  
UNICAMP

Claro, Elis Marina Turini, 1985-  
C562p Potencial de aplicação do processo fotocatalítico na  
água do Rio Piracicaba / Elis Marina Turini Claro. -  
Limeira, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Peterson Bueno de Moraes.  
Coorientador: Edério Dino Bidóia.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Tratamento de água.  
3. Desinfecção. 4. Rio Piracicaba – São Paulo (Estado).  
5. Fotocatalisadores – Síntese. 6. Dopagem. 7. Matéria orgânica.  
I. Moraes, Peterson Bueno de. II. Bidóia, Edério Dino.  
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Tecnologia. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Photocatalytic process applied to the water from Piracicaba river.

Palavras-chave em inglês (Keywords):

- 1- Heterogeneous photocatalysis
- 2- Water treatment
- 3- Desinfection
- 4- Piracicaba River
- 5- Synthesis of photocatalysts
- 6- Doping
- 7- Organic matter

Área de concentração: Tecnologia e Inovação

Titulação: Mestra em Tecnologia

Banca examinadora: Peterson Bueno de Moraes, José Roberto Guimarães, Cassiana  
Maria Reganhan Coneglian

Data da Defesa: 28-02-2013

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA E INOVAÇÃO**

Potencial de aplicação do processo fotocatalítico na água do Rio Piracicaba

**Autor: Elis Marina Turini Claro**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



---

Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes (Presidente)  
FT / UNICAMP



---

Prof. Dr. José Roberto Guimarães  
FEC / UNICAMP



---

Profa. Dra. Cassiana Maria Reganhan Coneglian  
FT / UNICAMP

Dedico aos meus pais, Wilson e Silvia.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes pela oportunidade, ensinamentos e orientação.

Ao Prof. Dr. Edério D. Bidóia pela co-orientação, disposição, paciência e amizade.

Aos técnicos dos laboratórios de Análises Físico-Químicas e de Microbiologia Ambiental da Faculdade de Tecnologia, Geraldo, Gilberto, Anjaína, Josiane e Ádria pelo auxílio com as análises e por toda colaboração prestada no decorrer da pesquisa.

Às secretárias da pós-graduação, Karen e Fátima, pela paciência e auxílio em todas as horas em que eu precisei.

Ao Ivan Canale, José Maria Sanglade Marchiori e ao SEMAE de Piracicaba pelo fornecimento dos dados do Rio Piracicaba.

Aos meus pais, Wilson e Silvia, pelo incentivo, apoio e compreensão.

Aos meus irmãos, Caio e João Guilherme por todo apoio e ajuda para a realização desse mestrado.

Ao José Inácio dos Santos, por ficar sempre ao meu lado, mesmo não sendo em companhia física, pelo carinho, paciência, apoio, incentivo e por toda ajuda conferida especialmente na elaboração desse trabalho.

À Geertje M. Groenwold Janssen, por todo apoio, incentivo e ajuda para as traduções necessárias.

Aos colegas do LADESSAM, Marcelo, Pamela e Marri pelo auxílio com as análises e Jefferson pelo auxílio com os gráficos e análises estatísticas.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À FAPESP pelo auxílio financeiro que viabilizou a pesquisa.

"Há duas formas de ver e entender a vida:  
uma é crer que não existem milagres, a  
outra é acreditar que tudo é um milagre."

*Albert Einstein*

## RESUMO

O uso de tecnologias alternativas de tratamento de água contribui para suprimir limitações e inconvenientes oriundos dos processos convencionais de tratamento. Dentre estas, destaca-se a fotocatalise heterogênea, a qual foi utilizada nesse trabalho visando redução da concentração de matéria orgânica, nitrito, inativação de coliformes totais e *Escherichia coli* da água do rio Piracicaba, para ser utilizada como água de entrada em uma ETA. Avaliou-se o processo fotocatalítico utilizando  $\text{TiO}_2$  P25 e ZnO comercial além de fotocatalisadores dopados sintetizados ( $\text{SiZnO}$ ,  $\text{N-SiZnO}$ ,  $\text{F-N-SiZnO}$ ,  $\text{N-SiZnO} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{NaOH}$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{TiO}_2 + \text{NH}_4\text{F}$ ) nas concentrações  $1,0 \text{ g l}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g l}^{-1}$ , submetidos à ação de três fontes de radiação distintas (lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, simulador solar e um reator utilizando LED UV de 0,12 W), avaliando-se a toxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*). Os resultados demonstraram que em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  dos fotocatalisadores, melhor concentração estudada, todos apresentaram atividade fotocatalítica, sendo que nenhum dos sintetizados foram capazes de proporcionar degradação superior ao  $\text{TiO}_2$  e ao ZnO para tratamento da água do rio. Os melhores resultados dos fotocatalisadores sintetizados foram obtidos com o  $\text{N-SiZnO}$  para remoção de matéria orgânica em 60 minutos (37% para vapor de mercúrio) e inativação de micro-organismos maiores que 4,0 log para coliformes totais e *E. coli*, utilizando vapor de mercúrio em 30 minutos de tratamento, além de apresentar a menor fitotoxicidade para as três fontes de radiação. A lâmpada de vapor de mercúrio foi a que apresentou resultados mais satisfatórios em 60 minutos de tratamento. Para o nitrito, não houve redução nas concentrações em 60 minutos de tratamento em relação a inicial, porém, ocorreu aumento nos valores de nitrito em 15 minutos de tratamento, indicando provável oxidação a nitrato. A fotocatalise heterogênea poderia ser aplicada para utilização como tratamento de água de entrada de uma ETA convencional de ciclo completo, entretanto, devido à necessidade de separação dos fotocatalisadores da água e aumento da toxicidade, é recomendada uma minuciosa análise de custo x benefício.

**Palavras-chave:** Fotocatalise heterogênea; Tratamento de água; Rio Piracicaba; Síntese de fotocatalisadores; Dopagem; Matéria orgânica, Desinfecção.

## ABSTRACT

The use of alternative technologies for water treatment contributes to suppress limitations and disadvantages of conventional processes. Among the promising technologies, there is heterogeneous photocatalysis which was used in this work in order to reduce the concentration of organic matter, nitrite, inactivation of total coliforms and *Escherichia coli* in samples of water from Piracicaba River, to be used as primary feed for a Municipal Water Treatment Plant (MWTP). We evaluated the photocatalytic process using TiO<sub>2</sub> P25 (Degussa) and commercial ZnO as well as synthesized photocatalysts doped (SiZnO, N-SiZnO, F-N-SiZnO, N-SiZnO + NH<sub>4</sub>Cl, TiO<sub>2</sub> + NaOH, TiO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>OH and TiO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>F) in concentrations of 1.0 g L<sup>-1</sup> and 0.5 g L<sup>-1</sup> irradiated under three different sources (high-pressure mercury vapor lamp, solar simulator and UVLED) and monitoring the toxicity with lettuce seeds (*Lactuca sativa*). The results showed that 0.5 g L<sup>-1</sup> was the best concentration; at this value all photocatalysts presented photo-activity whereas none of the synthesized was able to overcome the degradation rates observed by the TiO<sub>2</sub> and ZnO. The best results were obtained by photocatalysts synthesized with N-SiZnO irradiated by the high-pressure mercury lamp: 37% of organic matter removal (60 minutes) and inactivation of microorganisms higher than 4.0 log for total coliforms and *E. coli* (after 30 minutes of treatment), besides to result in the smallest phytotoxicity of the three radiation sources. The use of mercury vapor lamp showed the best results for 60 minutes of treatment time. No fall in the nitrite concentration was obtained during 60 minutes of treatment although a rise in the nitrite concentration has been observed in 15 minutes, which may indicate probable oxidation to nitrate. The proposed photocatalysts could be applied for treating inlet water's at MWTP; however, due to necessity of separation of solution water-photocatalyst and due to small increase of values observed in the toxicity tests, a detailed cost-benefit analysis is recommended.

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis; Water treatment; Piracicaba river; Synthesis of photocatalysts; Doping; Organic matter, Disinfection.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Composição da Bacia do Rio Piracicaba .....	7
<b>Figura 2.</b> Esquema do mecanismo de fotoativação do fotocatalisador utilizado em processos oxidativos .....	13
<b>Figura 3.</b> Dimerização da timina .....	29
<b>Figura 4.</b> Foto tirada por satélite da área do entorno do ponto de coleta, no rio Piracicaba, município de Piracicaba, SP (22°42'50.54"S, 47°38'56.77"O, 502 m de altitude) .....	38
<b>Figura 5.</b> (a) Sistema experimental e (b) representação esquemática do reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de mercúrio.....	42
<b>Figura 6.</b> Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio .....	42
<b>Figura 7.</b> (a) Sistema experimental e (b) representação esquemática do processo fotocatalítico utilizando simulador solar.. ..	43
<b>Figura 8.</b> Espectro de emissão do simulador de luz solar. ....	44
<b>Figura 9.</b> (a) Sistema experimental e representação esquemática (b) do reator fotocatalítico com lâmpada de LED UV. ....	45
<b>Figura 10.</b> Espectro de emissão do LED UV. ....	45
<b>Figura 11.</b> Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para a água do rio Piracicaba bruta e após a filtração .....	49
<b>Figura 12.</b> Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para a água bruta do rio Piracicaba e diluições. Gráfico interno: ampliação na região de 254 nm.....	50
<b>Figura 13.</b> Reta padrão para avaliação indireta de matéria orgânica.....	51
<b>Figura 14.</b> Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para amostras padrões de nitrato.....	52
<b>Figura 15.</b> Reta padrão da concentração de nitrato .....	53
<b>Figura 16.</b> Representação esquemática do teste de toxicidade aguda por meio do cálculo da porcentagem de inibição de crescimento de raízes de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ) .....	56
<b>Figura 17.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para lâmpada de vapor de mercúrio. Concentração 1,0 g L <sup>-1</sup> .....	63

<b>Figura 18.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para lâmpada de vapor de mercúrio. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	64
<b>Figura 19.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para o simulador solar. Concentração 1,0 g L <sup>-1</sup> .....	65
<b>Figura 20.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para o simulador solar. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	66
<b>Figura 21.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração 1,0 g L <sup>-1</sup> .....	67
<b>Figura 22.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	68
<b>Figura 23.</b> Gráfico de efeitos principais utilizando o fotocatalisador TiO <sub>2</sub> P25 para remoção de matéria orgânica. ....	69
<b>Figura 24.</b> Gráfico de interação para remoção de matéria orgânica utilizando TiO <sub>2</sub> P25.....	69
<b>Figura 25.</b> Gráfico de efeitos principais utilizando o fotocatalisador ZnO para remoção de matéria orgânica. ....	70
<b>Figura 26.</b> Gráfico de interação para remoção de matéria orgânica utilizando ZnO .....	70
<b>Figura 27.</b> Gráfico 3-D evidenciando as eficiências de remoção de matéria orgânica em relação à concentração do fotocatalisador e as intensidades de radiação: (a) TiO <sub>2</sub> P25; (b) ZnO, onde: 6,80 mW cm <sup>-2</sup> : vapor de mercúrio; 4,20 mW cm <sup>-2</sup> : simulador solar; 0,16 mW cm <sup>-2</sup> : LED UV .....	71
<b>Figura 28.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para lâmpada de vapor de mercúrio. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	73
<b>Figura 29.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para simulador solar. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	74
<b>Figura 30.</b> Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	75
<b>Figura 31.</b> Gráfico de efeitos principais para remoção de matéria orgânica, onde: A: Fotocatalisador (g L <sup>-1</sup> ), 1: TiO <sub>2</sub> P25; 2: ZnO; 3: SiZnO; 4: N-SiZnO; 5: F-N-SiZnO; B: Tempo de tratamento (min); C: Intensidade de radiação (mW cm <sup>-2</sup> ).....	77
<b>Figura 32.</b> Gráfico de interação para remoção de matéria orgânica.....	78

<b>Figura 33.</b> Concentração de nitrito em função do tempo de tratamento para vapor de mercúrio. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	80
<b>Figura 34.</b> Concentração de nitrito em função do tempo de tratamento para simulador solar. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	81
<b>Figura 35.</b> Concentração de nitrito em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	81
<b>Figura 36.</b> Gráfico de efeitos principais para remoção de nitrito, onde: A: Fotocatalisador (0,5 g L <sup>-1</sup> ), 1: TiO <sub>2</sub> P25; 2: ZnO; 3: SiZnO; 4: N-SiZnO; 5: F-N-SiZnO; B: Tempo de tratamento (min); C: Intensidade de radiação (mW cm <sup>-2</sup> ).....	83
<b>Figura 37.</b> Gráfico de interação para remoção de nitrito.....	84
<b>Figura 38.</b> Concentração de nitrato em função do tempo de tratamento para vapor de mercúrio. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	86
<b>Figura 39.</b> Concentração de nitrato em função do tempo de tratamento para simulador solar. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	86
<b>Figura 40.</b> Concentração de nitrato em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração 0,5 g L <sup>-1</sup> .....	87
<b>Figura 41.</b> Gráfico de efeitos principais para remoção de nitrato, onde: A: Fotocatalisador (g L <sup>-1</sup> ), 1: TiO <sub>2</sub> P25; 2: ZnO; 3: SiZnO; 4: N-SiZnO; 5: F-N-SiZnO; B: Tempo de tratamento (min); C: Intensidade de radiação (mW cm <sup>-2</sup> ).....	88
<b>Figura 42.</b> Gráfico de interação para remoção de nitrato .....	89
<b>Figura 43.</b> Gráfico da eficiência de desinfecção de coliformes totais em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em 0,5 g L <sup>-1</sup> utilizando lâmpada de vapor de mercúrio.....	92
<b>Figura 44.</b> Gráfico da eficiência de desinfecção de <i>E. coli</i> em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em 0,5 g L <sup>-1</sup> utilizando lâmpada de vapor de mercúrio.. .....	92
<b>Figura 45.</b> Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da <i>E. coli</i> k88 (a) sem e (b) com o tratamento de óxido de zinco.....	95
<b>Figura 46.</b> Gráfico da eficiência de desinfecção de coliformes totais em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em 0,5 g L <sup>-1</sup> utilizando simulador solar.....	98

<b>Figura 47.</b> Gráfico da eficiência de desinfecção de <i>E. coli</i> em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em 0,5 g L <sup>-1</sup> utilizando simulador solar .....	98
<b>Figura 48.</b> Gráfico da eficiência de desinfecção de coliformes totais em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em 0,5 g L <sup>-1</sup> utilizando LED UV .....	102
<b>Figura 49.</b> Gráfico da eficiência de desinfecção de <i>E. coli</i> em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em 0,5 g L <sup>-1</sup> utilizando LED UV .....	102
<b>Figura 50.</b> Gráfico de porcentagem de inibição no crescimento da raiz de <i>Lactuca sativa</i> em função do tipo de fotocatalisador, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio .....	105
<b>Figura 51.</b> Gráfico de porcentagem de inibição no alongamento da raiz de <i>Lactuca sativa</i> em função do tipo de fotocatalisador, utilizando simulador solar.....	106
<b>Figura 52.</b> Gráfico de porcentagem de inibição no alongamento da raiz de <i>Lactuca sativa</i> em função do tipo de fotocatalisador, utilizando LED UV .....	107
<b>Figura 53.</b> Foto da inibição do crescimento da raiz de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ) para amostra com (a) ZnO em 30 minutos de tratamento e (b) ZnO em 60 minutos de tratamento com lâmpada de vapor de mercúrio .....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Situação vigente dos enquadramentos dos corpos hídricos nas bacias PCJ .....	6
<b>Tabela 2.</b> Potencial redox de alguns compostos oxidantes.....	9
<b>Tabela 3.</b> Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	11
<b>Tabela 4.</b> Fatores e níveis utilizados no planejamento experimental .....	57
<b>Tabela 5.</b> Resultados dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água do rio Piracicaba, em Piracicaba, SP, no período de março a novembro de 2012.....	58
<b>Tabela 6.</b> Intensidade de radiação das lâmpadas dos sistemas utilizados .....	61
<b>Tabela 7.</b> Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção da matéria orgânica pela fotocatalise heterogênea utilizando TiO <sub>2</sub> P25 como fotocatalisador, ao nível de confiança de 95% (p < 0,05) .....	71
<b>Tabela 8.</b> Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção da matéria orgânica pela fotocatalise heterogênea utilizando ZnO como fotocatalisador, ao nível de confiança de 95% (p < 0,05) .....	72
<b>Tabela 9.</b> Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção da matéria orgânica pela fotocatalise heterogênea utilizando os fotocatalisadores estudados, ao nível de confiança de 95% (p < 0,05).....	79
<b>Tabela 10.</b> Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção de nitrito pela fotocatalise heterogênea utilizando os fotocatalisadores estudados, ao nível de confiança de 95% (p < 0,05) .....	85
<b>Tabela 11.</b> Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção de nitrato pela fotocatalise heterogênea utilizando os fotocatalisadores estudados, ao nível de confiança de 95% (p < 0,05) .....	90
<b>Tabela 12.</b> Inativação de micro-organismos em função do tempo de tratamento utilizando lâmpada de vapor de mercúrio com diferentes fotocatalisadores (0,5 g L <sup>-1</sup> ) .....	91
<b>Tabela 13.</b> Inativação de micro-organismos em função do tempo de tratamento utilizando simulador solar com diferentes fotocatalisadores (0,5 g L <sup>-1</sup> ) .....	97
<b>Tabela 14.</b> Inativação de micro-organismos em função do tempo de tratamento utilizando LED UV com diferentes fotocatalisadores (0,5 g L <sup>-1</sup> ) .....	101

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	3
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.1 Objetivos Específicos .....	3
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
3.1 Bacias Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ) – Qualidade das águas.....	4
3.1.1 Bacia do rio Piracicaba.....	7
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA) .....	9
3.2.1 Sistemas homogêneos.....	12
3.2.2 Sistemas heterogêneos.....	12
3.3 Semicondutores fotocatalíticos .....	16
3.3.1 Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	16
3.3.2 Óxido de zinco (ZnO).....	19
3.3.3 Dopagem .....	20
3.4 Variáveis que influenciam a fotocatalise heterogênea .....	22
3.4.1 Concentração inicial do poluente .....	22
3.4.2 Concentração de fotocatalisador .....	22
3.4.3 Intensidade de luz.....	23
3.4.4 Temperatura.....	23
3.5 Radiação ultravioleta.....	23
3.5.1 Lâmpadas de vapor de mercúrio .....	24
3.5.2 Uso da radiação solar .....	25
3.5.3 LED UV ( <i>Ultraviolet Light Emitting Diode</i> ou Diodo Emissor de Luz Ultravioleta).....	26
3.6 Efeito do tratamento fotocatalítico sobre micro-organismos .....	27
3.7 Matéria orgânica natural (MON) em águas de abastecimento.....	32
3.7.1 Oxigênio consumido.....	32
3.7.2 Absorbância UV em $\lambda=254$ nm.....	33

3.8 Nitrato em águas de abastecimento.....	34
3.9 Avaliação da toxicidade com sementes de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ) .....	35
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
4.1 Ponto de coleta .....	38
4.2 Coleta de amostras e local de pesquisa .....	39
4.3 Preparação dos fotocatalisadores .....	39
4.3.1 Composto puro (SiZnO).....	39
4.3.2 Composto dopado (N-SiZnO) .....	40
4.3.3 Composto dopado modificado com fluoreto de amônio (F-N-SiZnO) .....	40
4.3.4 Composto dopado com cloreto de amônio (N-SiZnO + NH <sub>4</sub> Cl) .....	40
4.3.5 Dióxido de titânio P25 dopado com compostos nitrogenados .....	40
4.3.6 Dióxido de titânio P25 e óxido de zinco .....	41
4.4 Descrição do sistema experimental.....	41
4.4.1 Reator fotocatalítico .....	41
4.4.2 Lâmpada de vapor de mercúrio .....	41
4.4.3 Simulador Solar.....	43
4.4.4 LED UV .....	44
4.5 Determinação da atividade fotocatalítica .....	46
4.6 Procedimento analítico.....	46
4.6.1 Análises físico-químicas da água bruta.....	46
4.6.1.1 Cor verdadeira (uC).....	46
4.6.1.2 Turbidez (UNT).....	46
4.6.1.3 Demanda química de oxigênio (DQO - mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> ) .....	47
4.6.1.4 pH .....	47
4.6.1.5 Condutividade (μS) .....	47
4.6.1.6 Oxigênio dissolvido (OD - mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> ).....	47
4.6.2 Análises microbiológicas da água de coleta.....	47
4.6.3 Análises físico-químicas da amostra pós-tratamento .....	48
4.6.3.1 pH .....	48
4.6.3.2 Temperatura.....	48

4.6.3.3 Matéria orgânica natural.....	48
4.6.3.4 Nitrato (mg L <sup>-1</sup> ) .....	51
4.6.3.5 Nitrito (mg L <sup>-1</sup> ).....	53
4.6.4 Análises microbiológicas da amostra pós-tratamento .....	53
4.6.4.1 Eficiência de desinfecção .....	53
4.7 Intensidade de radiação .....	54
4.8 Testes de fitotoxicidade com semente de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ) .....	54
4.9 Planejamento Experimental .....	57
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
5.1 Características físico-químicas e microbiológicas da água coletada .....	58
5.2 Intensidade de radiação .....	61
5.3 Características da amostra tratada.....	61
5.3.1 Valores de pH e temperatura .....	61
5.3.2 Medida da matéria orgânica natural (UV 254 nm).....	62
5.3.2.1 Tratamento utilizando lâmpada de vapor de mercúrio .....	62
5.3.2.2 Tratamento utilizando simulador solar.....	64
5.3.2.3 Tratamento utilizando LED UV .....	66
5.3.2.4 Análise estatística dos resultados .....	68
5.4 Medida da matéria orgânica natural utilizando os fotocatalisadores selecionados.....	73
5.4.1 Análise estatística para os dados de remoção de matéria orgânica .....	77
5.5 Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) .....	79
5.5.1 Análise estatística para os dados de remoção de nitrito .....	83
5.6 Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	85
5.6.1 Análise estatística para os dados de remoção de nitrato .....	88
5.7 Eficiência da desinfecção .....	90
5.7.1 Desinfecção utilizando lâmpada de vapor de mercúrio.....	90
5.7.2 Desinfecção utilizando simulador solar .....	96
5.7.3 Desinfecção utilizando LED UV.....	100
5.8 Ensaio de fitotoxicidade com sementes de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ) .....	104
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>109</b>

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>111</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>129</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A água carrega todos os tipos de materiais e os rios constituem um meio de se dispor facilmente de resíduos. As atividades industriais, as práticas agrícolas e a erosão contribuem para aumentar a carga orgânica e inorgânica de vários tipos, comprometendo a qualidade das águas. Muitos destes contaminantes se acumulam nos sedimentos e podem ser lenta ou bruscamente liberados na coluna d'água. Em um contexto geral, os rios e mananciais próximos às cidades vêm sofrendo rápida degradação (MONTEIRO *et al.*, 2004).

Os serviços públicos de abastecimento de água estão cada vez mais deparando-se com situações críticas em relação à qualidade da água devido à acelerada degradação destes corpos d'água. Somado a isso, as autoridades governamentais têm exigido por meio de leis, condições mais restritas de qualidade de águas servidas à população. Situações como estas ocorrem em muitos lugares no mundo, e muitas delas estão presentes numa das regiões economicamente mais importantes do Brasil, a região abrangida pelas bacias hidrográficas do rio Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ). A concentração populacional nestas bacias e suas atividades correlatas têm impactos negativos significativos para os recursos hídricos dessa região, colocando-as entre as mais degradadas do estado de São Paulo (CASTELLANO e BARBI, 2006).

Essa degradação da qualidade dos recursos hídricos é uma das principais questões da bacia do Rio Piracicaba, a qual possui os mais baixos índices de tratamento de cargas poluidoras urbanas do estado (CETESB, 2004b). A qualidade comprometida obriga cidades localizadas nas proximidades de rios com vazões suficientes para abastecê-las a recorrerem a mananciais mais distantes, como é o caso do município de Piracicaba, que capta água do rio Corumbataí, que se encontra menos poluído (CETESB, 2004a). A péssima qualidade da água do Rio Piracicaba torna o tratamento convencional mais difícil.

O uso das tecnologias disponíveis de tratamento deve levar em consideração fundamentalmente a natureza e as propriedades físico-químicas das águas e dos efluentes a se tratar. Porém, em alguns casos, determinados tratamentos não resultam no grau de pureza exigido por lei ou pelo uso posterior do efluente tratado (FREITAS, 2008). Quando visando abastecimento público, os processos convencionais de tratamento utilizados são baseados na adição de substâncias químicas oxidantes, tais como o cloro e podem apresentar eficiência

limitada ou efeitos secundários indesejados, tais como a formação de trialometanos, potencialmente cancerígenos. Além disso, a cloração não é eficiente na desativação de alguns micro-organismos, como por exemplo, *Cryptosporidium* sp. Quando não adequadamente tratada, a água, serve de veículo para infecções por parasitas e patógenos (CONG *et al.*, 2008).

Entre os processos desenvolvidos, se encontram os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) que vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis num prazo mais longo. São baseados na formação de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade, radicais hidroxilas podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos, como  $\text{CO}_2$  e água. O processo fotocatalítico se enquadra neste contexto e têm sido amplamente estudado (MOURÃO *et al.*, 2009; LOPES *et al.*, 2012).

Para aumentar a eficiência no tratamento utilizando os processos fotocatalíticos, são utilizados materiais semicondutores, eficientes para a decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos em água. Dentre os materiais semicondutores, um dos mais utilizados é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), por ser relativamente inerte e bastante eficiente nos processos de fotocatalise. Em aplicações práticas, o  $\text{TiO}_2$  pode ser usado em suspensão ou, ainda, fixo sobre um suporte estacionário (MACEDO *et al.*, 2006).

A combinação do dióxido de titânio com luz ultravioleta ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) tem sido usada, apresentando-se como uma eficiente técnica de inativação de micro-organismos como *Escherichia coli*, *Lactobacillus acidophilus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas stutzeri*, *Bacillus pumilus* e o protozoário *Cryptosporidium* spp (GUIMARÃES *et al.*, 2010).

Diante do exposto, mostra-se salutar o estudo de tecnologias alternativas de tratamento de água, como a fotocatalise heterogênea, visando suprimir limitações e inconvenientes oriundos dos processos convencionais de tratamento atualmente utilizados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar o potencial do processo fotocatalítico para melhorar a qualidade dos parâmetros físico-químicos e biológicos da água do rio Piracicaba para ser utilizada como água de entrada em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) convencional de ciclo completo.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o potencial do uso de fotocatalisadores dopados sintetizados, submetidos à ação de lâmpada de vapor de mercúrio, de luz solar artificial e LED UV (*Ultraviolet Light Emitting Diode*);
- Avaliar o uso do processo fotocatalítico na degradação de matéria orgânica, nitrito e nitrato;
- Avaliar a eficiência de desinfecção do processo fotocatalítico para coliformes totais e *Escherichia coli*;
- Avaliar a eficiência do processo fotocatalítico na redução da fitotoxicidade, avaliada com semente de alface (*Lactuca sativa*).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Bacias Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ) – Qualidade das águas

De acordo com Laurentis *et al.* (2009), o desenvolvimento dos municípios está relacionado à atração de atividades altamente degradantes dos recursos hídricos. A exploração intensa e desordenada ocasiona problemas como conurbação, multiplicação das cidades-dormitório, falta de saneamento e poluição dos corpos d'água, comprometendo o abastecimento das cidades.

Situações como estas ocorrem em muitos lugares no mundo, e muitas delas estão presentes numa das regiões economicamente mais importantes do Brasil, a região abrangida pelas bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ).

As bacias Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ) formam a UGRHI-5: Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Piracicaba, Capivari e Jundiaí. A UGRHI-5 está localizada na porção leste e nordeste do estado de São Paulo, sendo seus limites: ao nordeste com a UGRHI-9 (Mogi-Guaçu), a leste com MG, a sudeste com a UGRHI-2 (Paraíba do Sul), ao sul com a UGRHI-6 (Alto Tietê), a oeste/sudoeste com a UGRHI-10 (Sorocaba – Médio Tietê) e a noroeste com a UGRHI-13 (Tietê - Jacareí).

No estado de São Paulo, as bacias PCJ, todas afluentes do Rio Tietê, estendem-se por 14.137,79 km<sup>2</sup>, sendo 11.402,84 km<sup>2</sup> correspondentes à bacia do Rio Piracicaba, 1.620,92 km<sup>2</sup> à bacia do Rio Capivari e 1.114,03 km<sup>2</sup> à bacia do Rio Jundiaí. A região conta também com a presença do Sistema Cantareira, que capta água em represas nas cabeceiras dos rios Jaguari, Jacareí, Cachoeira e Atibainha e contribui com 31 m<sup>3</sup>/s para a Região Metropolitana de São Paulo (CBH-PCJ, 2010a).

A UGRHI-5 abriga o segundo pólo industrial do país, com um parque produtivo diversificado, destacando as atividades do setor tecnológico, telecomunicação e informática, montadoras de automóveis e refinaria de petróleo, fábricas de papel e celulose e indústrias sucroalcooleiras. Um dos principais polos científicos e tecnológicos do país também está inserido na UGRHI-5, com a presença da Unicamp, Unesp, Esalq/USP, ITAL e Embrapa (CETESB, 2004a).

Se, por um lado, a região das bacias PCJ se beneficiou do crescimento econômico que contou com a industrialização e a agricultura de alta tecnologia, por outro, esse crescimento não foi seguido por uma equivalente expansão dos serviços urbanos. Embora o sistema público de água abasteça quase todos os domicílios (96%), a rede de esgoto não se encontra totalmente ligada e com coleta e tratamento deficientes. O índice de coleta de esgotos domésticos atinge 83% e o índice de tratamento atinge 36%. Os rios das bacias PCJ recebem uma carga remanescente de 157 ton DBO/dia, representando uma porcentagem de 13% da carga remanescente gerada no estado de São Paulo (CBH-PCJ, 2010b).

De acordo com a descrição apresentada em CBH-PCJ (2010b) os principais problemas que impactam a qualidade e a quantidade de água nos rios das bacias PCJ são:

- Efluentes industriais e domésticos;
- Exploração do solo;
- Aterros;
- Resíduos Sólidos;
- Acidentes com Cargas Perigosas;
- Agricultura e Pecuária;
- Expansão Urbana.

A degradação da qualidade dos recursos hídricos por lançamento de efluentes urbanos e industriais sem tratamento é, portanto, uma das principais questões nessa UGRHI, que possui os mais baixos índices de tratamento de cargas poluidoras urbanas do estado (CETESB, 2004b). A qualidade comprometida dos recursos hídricos obriga cidades localizadas nas proximidades de rios com vazões suficientes para abastecê-las, a recorrerem a mananciais mais distantes, como é o caso do município de Piracicaba, que capta água do rio Corumbataí, que se encontra menos poluído (CETESB, 2004a).

O monitoramento da qualidade das águas superficiais na UGRHI-5 é feito pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em diversos pontos de monitoramento espalhados pelos corpos hídricos das bacias PCJ. Nestes pontos são analisados os parâmetros de qualidade definidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente para a classe de uso do corpo de água (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

Os parâmetros indicadores da qualidade das águas monitoradas nos principais cursos de água mostram, quanto às classes de uso, uma realidade muito diferente da prevista na legislação vigente sobre o assunto. Estudos de simulações da qualidade das águas destes mananciais indicam que com tratamentos convencionais das cargas poluidoras, não é possível obter-se os seus enquadramentos de acordo com a lei.

Na Tabela 1 é apresentada a situação dos enquadramentos dos corpos hídricos nas bacias PCJ, de acordo com a Resolução nº 357/2005 do CONAMA.

**Tabela 1.** Situação vigente dos enquadramentos dos corpos hídricos nas bacias PCJ

<b>Curso d'água</b>	<b>Enquadramento legal % da extensão/classe</b>	<b>Situação atual % extensão/classe</b>
Rio Camanducaia	100% Classe 2	70% Classe 2; 30% Classe 3
Rio Jaguari (1)	100% Classe 2	75% Classe 2; 20% Classe 3; 5% Classe 4
Rio Atibaia (1)	100% Classe 2	65% Classe 2; 20% Classe 3; 15% Classe 4
Rio Corumbataí	100% Classe 2	70% Classe 2; 10% Classe 3; 20% Classe 4
Rio Piracicaba (2)	100% Classe 2	10% Classe 2; 30% Classe 4; 60% Pior que Classe 4
Rio Capivari	100% Classe 2	15% Classe 2; 15% Classe 3; 25% Classe 4; 35% Pior que Classe 4
Rio Jundiáí	25% Classe 2; 75% Classe 4	25% Classe 2; 40% Classe 4; 35% Pior que Classe 4

(1) Trecho a jusante das barragens do Sistema Cantareira (2) Trecho a montante do reservatório Barra Bonita.

Nota: A montante das barragens do Sistema Cantareira, todos os cursos de água estão enquadrados como classe 1.

Fonte: PBH-PCJ (2000).

Desse modo, os Comitês das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí, na Deliberação dos Comitês PCJ nº 097/10, de 09/12/2010 aprovaram o “Plano das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí, para o período de 2010 a 2020, com propostas de Atualização do Enquadramento dos Corpos d'Água e de Programa para Efetivação do Enquadramento dos Corpos d'Água até o ano de 2035”. Na perspectiva do planejamento foram estabelecidos critérios progressivos para a meta final, com cenários de metas



Um dos maiores problemas ambientais nas bacias hidrográficas está relacionado à qualidade e quantidade de água. A bacia do rio Piracicaba é uma das mais degradadas do país devido à elevada taxa de ocupação urbana, do desenvolvimento industrial e intensa atividade agrícola. As principais culturas permanentes correspondem à fruticultura, com destaque para o citrus; nas temporárias predominam a cana-de-açúcar e a olericultura, enquanto o milho se constitui em séria ameaça ao ecossistema, devido ao aumento dos riscos de perda de solo por erosão, em virtude das práticas inadequadas e pelo emprego de altas doses de fertilizantes e defensivos agrícolas afetando, também, a qualidade da água. Recentemente essa bacia tem recebido atenção especial, pois apresenta grandes problemas no aproveitamento de suas águas (LUCAS *et al.*, 2010).

O município de Piracicaba, SP foi obrigado a passar até 95% de sua captação para a sub-bacia do rio Corumbataí, porque a qualidade da água na altura da captação do SEMAE estava abaixo da classe 4 (segundo os padrões de qualidade da água definidos pelo CONAMA), o que significa que as águas só podem ser destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento avançado, conseqüentemente, com custo maior de processo (MORGADO, 2008). O rio Piracicaba vem sofrendo com constantes descargas de esgoto doméstico e industrial, lixo carregado pelas chuvas, desmatamento ciliar além do uso indiscriminado de agrotóxicos. Esses são alguns dos fatores que levaram a perda da qualidade das águas para o consumo humano (CELLA, 2009).

De acordo com o SEMAE, atualmente, o rio Corumbataí abastece integralmente o município de Piracicaba, e no ponto de captação o rio já recebeu a carga de efluentes de toda população a montante, entretanto, o rio Piracicaba eventualmente ainda contribui com pequena parte da vazão das águas de abastecimento público no município de Piracicaba.

Integrante da bacia do rio Piracicaba, a bacia do rio Corumbataí é uma alternativa de abastecimento de água para vários municípios, mostrando-se importante regionalmente, porque ainda possui águas de boa qualidade. Esta bacia tem sofrido crescente deterioração na qualidade e quantidade de água ofertada para o abastecimento público, compreendidos entre o município de Rio Claro e a sua foz no rio Piracicaba, crescendo a preocupação com o gerenciamento deste corpo hídrico (CELLA, 2009).

A partir de análises dos dados fornecidos pelo Serviço Municipal de Água e Esgoto (SEMAE) de Piracicaba, dos anos de 2011 e 2012, foram construídos gráficos (Anexo A) que evidenciaram a alta contaminação por matéria orgânica e coliformes do rio Piracicaba e do rio Corumbataí. Esses valores refletem o estado de degradação da bacia do rio Piracicaba e está de acordo com a degradação citada por Castellano e Barbi (2006), posicionando a bacia como uma das mais degradadas do estado de São Paulo.

### 3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Dentre os processos de descontaminação ambiental desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. São definidos como processos baseados na formação de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), altamente oxidante. O potencial de oxidação do radical hidroxila, superior ao dos oxidantes convencionais, faz com que atue na oxidação de uma grande variedade de substâncias, podendo haver a transformação a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos (mineralização). Quanto maior a eficiência na geração destes radicais, maior será o poder oxidativo do sistema (MELO *et al.*, 2009; MARTINS, 2011). Na Tabela 2 é apresentado o potencial de oxidação para vários oxidantes em água, podendo ser observado que depois do flúor, o  $\bullet\text{OH}$  é o oxidante mais energético.

**Tabela 2.** Potencial redox de alguns compostos oxidantes

Oxidante	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical Peridroxila	1,70
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular	1,23

Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), dentre as principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em processos oxidativos avançados contam-se:

- Os POA introduzem importantes modificações químicas no efluente sob tratamento e em grande número de casos induzindo a sua completa mineralização;
- A inespecificidade dos POA viabiliza a degradação de substratos de qualquer natureza química. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado à degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado por oxidação avançada parcial;
- Facilidade de combinação com outros processos, como o biológico e adsorção em carvão ativado;
- Podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento. Por exemplo, aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional;
- Os processos avançados são aplicáveis no tratamento de contaminantes em concentração muito baixa, por exemplo,  $\text{mg L}^{-1}$ ;
- Com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), os processos avançados não geram resíduos. Trata-se de um fator relevante, uma vez que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição.

A maioria dos POA podem ser aplicados para a recuperação e desintoxicação de águas de baixos ou médios volumes. Águas subterrâneas, superficiais e residuais podem ser tratadas, dando origem à destruição ou à transformação de resíduos perigosos ou poluentes refratários, oferecendo várias vantagens sobre os métodos convencionais de tratamento.

Os POA são divididos em dois sistemas: homogêneo e heterogêneo. A Tabela 3 apresenta os principais sistemas de POA. Os sistemas heterogêneos contam com a presença de catalisadores semicondutores como o dióxido de titânio, sendo as reações feitas na presença destes, chamadas de reações catalíticas. No caso de sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores sólidos e a degradação do contaminante é efetuada por dois mecanismos distintos: a fotólise direta com ultravioleta e a geração de radical hidroxila (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

**Tabela 3.** Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

<b>Sistemas Homogêneos</b>	<b>Com Irradiação</b>
	UV (fotólise)
	UV/Vácuo (vácuo ultravioleta)
	O <sub>3</sub> /UV (ozonação fotolítica)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixe de elétrons
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> )/UV (foto-Fenton)
	<b>Sem Irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
<b>Sistemas Heterogêneos</b>	<b>Com Irradiação</b>
	Semicondutor/O <sub>2</sub> /UV (fotocatálise)
	Semicondutor/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>Sem Irradiação</b>
	Eletro-Fenton

Fonte: Huang *et al.* (1993).

Os diversos sistemas de oxidação avançada distinguem-se pelo oxidante empregado e pelos processos utilizados para a sua ativação. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas a partir da aplicação de POA, especialmente no tratamento de águas contaminadas, na remoção de cor e de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais e domésticos (DUNLOP *et al.*, 2002; KERWICK *et al.*, 2005; BRUNELLI *et al.*, 2009; MARTINS, 2011), além de uma outra gama de aplicações na destruição de passivos e ativos ambientais. Além disso, seu estudo tem como motivação a possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação, o que tornaria o processo bastante viável economicamente.

### 3.2.1 Sistemas homogêneos

Segundo Teixeira e Jardim (2004), nos sistemas homogêneos, ausentes de catalisadores na forma sólida, a degradação do contaminante orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos: fotólise direta com ultravioleta e geração de radical hidroxila.

A fotólise direta com UV tem a radiação como única fonte capaz de destruir o poluente e esta técnica envolve a interação de luz com as moléculas, causando a sua dissociação em fragmentos. Este processo apresenta menor eficiência comparado à geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  e, desta maneira, é utilizado de forma conjunta a compostos oxidantes, como  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sua aplicabilidade, além da remoção de contaminantes orgânicos, também pode ser encontrada em métodos de desinfecção (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Estudos sobre a fotólise direta empregando radiação ultravioleta mostraram a rápida degradação de poluentes, como os clorofenóis em soluções aquosas diluídas. Por outro lado, a técnica mostra-se menos eficiente que os outros processos, em que a radiação é combinada com oxidantes (peróxido de hidrogênio e ozônio), ou em que catalisadores são empregados simultaneamente com a luz (VILLASEÑOR *et al.*, 2002).

Outro mecanismo de degradação de poluentes em sistemas homogêneos é a geração de radical hidroxila. Neste caso, o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos é o radical  $\bullet\text{OH}$ , o qual possui alto poder oxidante e vida curta. Sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes ( $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) irradiados ou não por luz UV (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

### 3.2.2 Sistemas heterogêneos

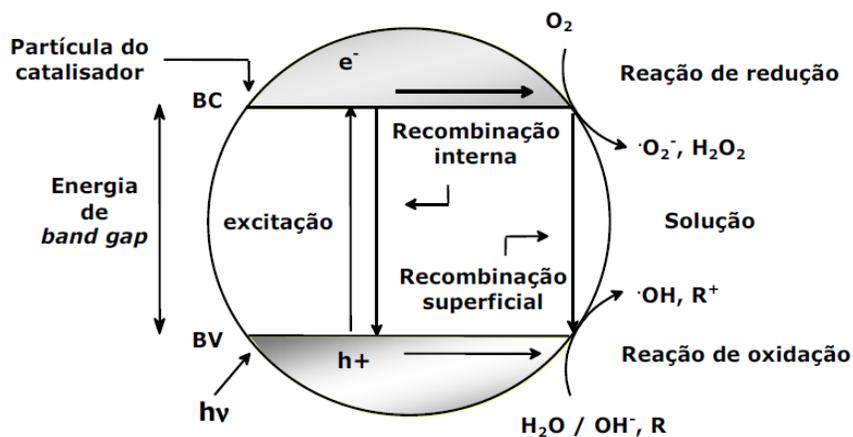
Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença de catalisadores semicondutores. Especificamente, o processo de fotocatalise heterogênea tem merecido destaque devido à capacidade de geração de radicais hidroxila por meio de um processo catalítico, em que um semicondutor atua como fotocatalisador na geração dos radicais. Assim, em princípio, este processo permitiria a remoção de poluentes sem o consumo excessivo de reagentes como em outros POA, tais como:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$ . A fotocatalise heterogênea aplicada na degradação de compostos orgânicos foi tema de cerca de 5.000 publicações e centenas de patentes entre 1995 e 2006. Estes números mostram o grande potencial deste

processo de tratamento de espécies químicas poluentes e o enorme interesse que este sistema despertou na comunidade científica (LOPES, 2009).

Dentre as várias opções de POA, a fotocatalise heterogênea é uma das mais divulgadas e eficientes na destruição de compostos potencialmente tóxicos e na inativação de micro-organismos. Sendo um método alternativo ao cloro, ou mesmo auxiliando na desinfecção de águas de abastecimento e esgoto doméstico, tem menor possibilidade de geração de subprodutos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (BATISTA, 2008; GUIMARÃES *et al.*, 2010).

A complexidade do sistema reativo na fotocatalise é imposta pela característica heterogênea devido à presença de irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semiconductor inorgânico, pela UV em comprimento de onda abaixo de 400 nm, gerando um par elétron-lacuna na superfície do semiconductor e formando radicais oxidantes, não seletivos, de elevada reatividade. A fotoativação do semiconductor ocorre quando o fotocatalisador é iluminado por um fóton de energia maior ou igual que a da diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), conhecida como energia de *band-gap*, e então, o elétron situado na banda de condução, portador de carga negativa ( $e^-$ ) é promovido para a banda de valência (transição eletrônica), deixando portadores de carga positiva denominados lacunas ( $h^+$ ) criando assim, o par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ) (CHONG *et al.*, 2010; NAKAMURA e VAZ, 2011). A Figura 2 expressa este mecanismo.

Figura 2. Esquema do mecanismo de fotoativação do fotocatalisador utilizado em processos oxidativos



Fonte: Teixeira e Jardim (2004)

Essas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, onde há a possibilidade dele participar das reações de oxirredução, com absorção de espécies como H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, O<sub>2</sub> e compostos orgânicos. O considerável poder redutor dos elétrons fotogerados permite a redução de alguns metais e do oxigênio dissolvido, formando o íon radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) e, em seguida, é gerado o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). O oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, que é apontada como o principal fator limitante para o rendimento do processo. As lacunas fotogeradas, poderosos agentes oxidantes, são capazes de gerar radicais hidroxila (•OH), oxidando moléculas de água (ou <sup>-</sup>OH) previamente adsorvidos na superfície do semiconductor. Embora seja considerado o passo primário o ataque do radical •OH sobre o substrato no mecanismo oxidativo, mecanismos de oxidação direta via lacunas fotogeradas e via espécies reativas de oxigênio são também possíveis, embora com menor frequência (CORDEIRO *et al.*, 2004).

O fotocatalisador sob irradiação promove, então, a transição eletrônica de um elétron formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e subprodutos inorgânicos e reduzindo metais dissolvidos (NAKAMURA e VAZ, 2011; LOPES *et al.*, 2012).

As equações de 1 a 11 resumem as principais reações que ocorrem quando o fotocatalisador (ex. TiO<sub>2</sub>) é irradiado, onde é possível observar que várias espécies transientes de alta reatividade são formadas, além dos radicais hidroxilas (DANIEL *et al.*, 2001; TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

Fotoativação da partícula de semiconductor:



Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH<sup>-</sup> na superfície da partícula do TiO<sub>2</sub>:



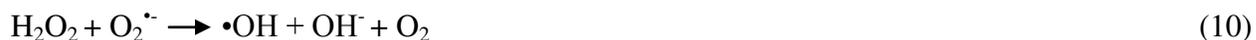
Formação de íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



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



Além disso, tem-se a produção de ozônio (um gás incolor de odor pungente e com alto poder oxidante) no oxigênio puro e esta reação pode ser catalisada por radiação, ultra-som,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisadores homogêneos (metais). O ozônio molecular, que é produzido “in-situ”, reage diretamente com os contaminantes orgânicos presentes no meio oxidando-os. A oxidação de compostos orgânicos é uma combinação da oxidação pelo ozônio molecular com a oxidação pelos radicais hidroxila formados na decomposição do ozônio, sendo a eficiência deste processo dependente do pH e das substâncias orgânicas presentes. Em solução, o ozônio absorve em 254 nm, podendo ser usado combinado com radiação UV, pois nesta faixa de comprimento de onda, o ozônio se decompõe produzindo uma grande quantidade de radicais hidroxilas. Estes radicais podem recombinar-se, gerando  $\text{H}_2\text{O}_2$  que também sofre fotólise e pode combinar-se com o ozônio, como consequência tem-se um mecanismo radicalar complexo (MACHADO, 2011).

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

1. Oxidação direta na lacuna fotogerada na banda de valência ( $h_{\text{BV}}^+$ ) e o substrato. Esta teoria é a menos aceita.
2. Oxidação indireta por meio do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), o qual é gerado pela lacuna na superfície do fotocatalisador.

3. Oxidação envolvendo tanto o radical hidroxila quanto a lacuna fotoegerada ( $h_{BV}^+$ ).
4. Oxidação envolvendo estados excitados do oxigênio,  $O_2^{\bullet-}$  e  $O_2^{\bullet 2-}$ .

Na oxidação indireta há várias possibilidades para a reação entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxila na superfície do fotocatalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; difundir pela superfície e posteriormente reagir com o adsorbato ou molécula em solução; e pode liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre (LOPES, 2009).

### 3.3 Semicondutores fotocatalíticos

Alguns semicondutores óxidos e sulfetos apresentam energia de *band-gap* suficiente para promover a catálise de várias reações químicas de interesse ambiental. Como exemplo, podem ser citados o  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $SrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CdS$  e  $ZnS$  que já foram testados para a degradação fotocatalítica de uma grande variedade de contaminantes ambientais. Destes, o  $TiO_2$  é o mais aplicado (SANTOS, 2007).

Segundo Feltrin (2010), as características desejadas em um semicondutor para aplicação em fotocatalise são: 1) que a fonte de excitação para a criação do par elétron-lacuna seja luz solar; 2) alta estabilidade química; 3) alta eficiência quântica; 4) alta área específica e 5) baixo custo. Nem todos os semicondutores são fotoativos na região do UV próximo ou no visível.

Devido à possibilidade destes semicondutores serem ativados pela luz solar, já se encontra na literatura vários estudos focados no desenvolvimento dos fotocatalisadores, de forma a otimizar a energia de *band-gap* desses semicondutores. Em particular, a incorporação de íons de metais de transição em óxidos metálicos mostrou ser uma forma efetiva na modificação da estrutura das bandas. A luz solar apresenta pequena fração de radiação UV (7%), dessa forma, diminuindo a energia de *band-gap* do fotocatalisador, torna-se possível a sua ativação por uma porção maior do espectro solar (SANTOS, 2007).

#### 3.3.1 Dióxido de titânio ( $TiO_2$ )

Dentre os diversos materiais semicondutores estudados em fotocatalise, o  $TiO_2$  tem demonstrado ser até o momento o semicondutor mais adequado para o processo fotocatalítico.

Este apresenta algumas vantagens que o torna atraente: a) baixo custo; b) baixa toxicidade aos seres humanos; c) insolúvel em água; d) pode ser imobilizado em sólidos; e) estável quimicamente em ampla faixa de pH e principalmente f) pode ser ativado por luz solar ou por lâmpada germicida comercial de mercúrio de baixa potência ou ainda lâmpada de luz negra (GUIMARÃES *et al.*, 2010; NAKAMURA e VAZ, 2011).

O  $\text{TiO}_2$  é polimorfo e existe em três formas cristalográficas: anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). A Brookita é uma fase que ocorre naturalmente, sendo difícil de sintetizar, é instável e de baixo interesse. Anatase e rutilo ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas, sendo que apenas a anatase tem atividade fotocatalítica. Cada uma dessas fases apresenta diferentes valores de energia de *band-gap* e atividade química (MORO e BAGNARA, 2012). A fase anatase é a mais fotoativa devida à baixa velocidade de recombinação das cargas fotogeradas em sua estrutura eletrônica e apresentando comprimento de onda de absorção em 365 nm. Sua formação é favorecida abaixo de  $600^\circ\text{C}$ , e é isso que explica sua alta área superficial e sua alta densidade de sítios ativos superficiais. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de  $\text{O}_2$  em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores. O dióxido de titânio pode ser encontrado comercialmente nas formas rutilo ou anatase (FELTRIN, 2010).

O  $\text{TiO}_2$  na fase anatase demonstrou ser até o momento o semicondutor mais adequado para utilização em fotocatalise devido à sua pequena taxa de recombinação. As suas características espectrais de absorção (*band-gap* em 3,2 eV, correspondente a absorção óptica em 387 nm) permitem a sua excitação nas regiões de UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm), UV-A (320-400 nm) e quando excitado eletronicamente exibe alto poder de oxidação devido a lacuna ( $\text{h}^+$ ) na banda de valência (MOURÃO *et al.*, 2009).

A forma comercial do  $\text{TiO}_2$  (P25-Degussa) se tornou o fotocatalisador padrão nos estudos da fotocatalise heterogênea para aplicação ambiental devido à sua elevada taxa de degradação observada na degradação de vários poluentes orgânicos. Este fotocatalisador apresenta em sua composição 70% de fase anatase e 30% de fase rutilo, área específica, em torno de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , e microestrutura cristalina complexa, que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação do par ( $\text{e}^-/\text{h}^+$ ). A recombinação do par elétron/lacuna é apontada como o principal

fator limitante para o rendimento total do processo fotocatalítico (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O elétron na banda de condução e a lacuna ( $h^+$ ) podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície, desativando o fotocatalisador e liberando energia térmica, prejudicando, dessa forma, a atividade fotocatalítica do semicondutor. Além disso, podem reagir com doadores e aceptores de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor ou presentes ao redor da camada elétrica dupla (FELTRIN, 2010).

Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície. He *et al.* (2006) preparou filmes híbridos de  $TiO_2$  com platina fotodepositada e demonstrou que estes filmes possuem atividade fotocatalítica muito superior à atividade de um filme de  $TiO_2$  puro.

Além disso, a combinação do dióxido de titânio com luz ultravioleta ( $TiO_2/UV$ ) tem sido usada, apresentando-se como uma eficiente técnica de inativação de micro-organismos como *Escherichia coli*, *Lactobacillus acidophilus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas stutzeri*, *Bacillus pumilus*, e o protozoário *Cryptosporidium* spp (CHAI *et al.*, 2000; RINCÓN e PULGARIN, 2004, GUIMARÃES *et al.*, 2010; RAHIM *et al.*, 2012). Este também é capaz da oxidação de uma variedade de compostos inorgânicos como cianeto de hidrogênio (HCN) e ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) (este último altamente odorante), sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Recentemente, as nanopartículas de  $TiO_2$  ( $< 100$  nm) têm atraído a atenção dos investigadores das áreas da nanociência e da nanotecnologia. Quando o tamanho da partícula diminui, a razão área/volume aumenta drasticamente e conseqüentemente a área superficial relativa aumenta também. Esta característica é bastante vantajosa, já que a maior parte das reações fotoquímicas ocorrem na superfície da estrutura cristalina do  $TiO_2$ . Assim, as propriedades físicas promovidas pelas nanopartículas elevam a energia de *band-gap* do  $TiO_2$ , tornando-o mais fotoativo e mais eficiente (LEME, 2010).

O potencial da fotocatalise heterogênea utilizando  $TiO_2$  na destoxificação da água foi primeiramente explorado usando o óxido em suspensão, que tem sido apresentado como mais simples e mais eficiente, porém o processo requer um longo tempo de sedimentação para que o catalisador possa ser removido da água purificada (FREITAS, 2008). Mas a aplicação prática do

TiO<sub>2</sub> no tratamento de água ainda está passando por desafios técnicos. A remoção do TiO<sub>2</sub> após o tratamento da água é o principal obstáculo para sua aplicação no processo industrial. O tamanho de partícula, a grande razão de área-volume e a energia de superfície geram forte tendência para a aglomeração do catalisador durante operação. Estas partículas aglomeradas são altamente prejudiciais do ponto de vista da preservação do tamanho de partícula, diminuindo assim, o tempo de vida do fotocatalisador (CHONG *et al.*, 2010). As etapas de remoção do material por filtração da água trazem consigo o problema de encarecer o processo (LEME, 2010).

O TiO<sub>2</sub> também pode ser utilizado suportado em diversos tipos de substratos, tais como: silicone, sílica, vidro (pyrex ou não), aço inoxidável, metais, fibras de vidro, alumina, carvão ativado e membranas cerâmicas. Esse uso apresenta algumas vantagens como não precisar ser recuperado no final do processo e possibilitar a modificação da sua atividade catalítica, além de permitir o manuseio do catalisador mais facilmente, uma vez que a sua forma comercial se assemelha a um talco fino e branco. Entretanto, como desvantagem tem-se certa dificuldade da luz em atingir, tanto a superfície do catalisador quanto os compostos a serem degradados (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

### **3.3.2 Óxido de zinco (ZnO)**

O semicondutor ZnO vem sendo estudado nos últimos anos por apresentar energia de *band-gap* próxima a do TiO<sub>2</sub> e, além disso, a mesma capacidade fotocatalítica (LI e HANEDA, 2003). Assim como o TiO<sub>2</sub>, apresenta como características principais a grande disponibilidade, baixo custo e não ser tóxico ao ser humano. Ademais, sua aplicação no tratamento de efluentes com diferentes poluentes também pode resultar em completa degradação dos contaminantes. A grande vantagem do ZnO é que este absorve mais o espectro solar do que o TiO<sub>2</sub>, o que faz com que seja considerado o fotocatalisador ideal para a utilização da energia solar (CHAKRABARTI e DUTTA, 2004).

Em relação à atividade fotocatalítica do ZnO, esta é atribuída ao elevado número de defeitos presentes, tais como lacunas de oxigênio, átomos intersticiais de zinco em estados doadores, bem como lacunas de zinco e átomos de oxigênio intersticiais em estados receptores (ULLAH e DUTTA, 2006).

O tamanho da partícula, bem como a morfologia, vêm sendo relatados como grandes desafios na investigação das propriedades do ZnO. Para ambos, o tamanho micro e nano exibem propriedades únicas, que têm sido exploradas com sucesso em muitas aplicações tecnológicas. Como o processo fotocatalítico é um fenômeno de superfície, a análise dos planos cristalográficos preferencialmente expostos numa determinada morfologia se torna importante (FELTRIN, 2010).

A morfologia das partículas de ZnO é muito complexa e diversificada, dessa forma, Li e Haneda (2003) prepararam diferentes pós de ZnO, de forma a estudar a influência da cristalinidade, da área superficial e da forma da partícula na taxa de degradação fotocatalítica, usando como molécula teste o acetaldeído. O resultado obtido foi que a cristalinidade é o fator que mais influencia a atividade fotocatalítica do ZnO.

### **3.3.3 Dopagem**

Um dos possíveis métodos de modificar semicondutores é por dopagem de sua estrutura. Dopagem pode ser definida como a formação intencional de uma liga de materiais semicondutores contendo concentrações controladas de impurezas doadoras ou receptoras. Assim, dopantes são elementos ou compostos adicionados deliberadamente em concentrações conhecidas, para obter efeito benéfico nas propriedades ou no processamento.

Existem problemas fundamentais para a aplicação em larga escala de semicondutores como fotocatalisadores. O  $\text{TiO}_2$  somente é ativado sob irradiação UV, mais especificamente radiação com comprimento de onda  $< 388 \text{ nm}$  e, desta forma, não pode ser excitado utilizando-se radiação na região do visível. Assim, o uso da radiação solar é pouco eficiente no processo, visto que ela possui somente uma pequena fração (7%) de radiação UV (MOURÃO *et al.*, 2009).

Tentativas para contornar este problema vêm sendo desenvolvidas a fim de estender a banda de absorção para a região do visível para aperfeiçoar a eficiência do processo fotocatalítico em materiais semicondutores sob irradiação com radiação solar: 1) dopagem de um semicondutor com metais de transição; 2) dopagem de um semicondutor com elementos não metálicos (por exemplo: N); 3) acoplamento de dois semicondutores, por exemplo: CdS e  $\text{TiO}_2$  (MOURÃO *et al.*, 2009; FELTRIN, 2010).

Selvam *et al.* (2007) estudaram a influência de alguns metais de transição na degradação fotocatalítica do 4-fluorofenol, como o  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Os íons de metais de transição do ferro apresentaram bom desempenho em pH ácido, tanto para o  $\text{TiO}_2$  quanto para o  $\text{ZnO}$ , porém em pH básico, o rendimento foi baixo, possivelmente pela formação de complexos. O íon de metal de transição do magnésio apresentou o melhor desempenho dentre os demais, independentemente do pH, tanto com o uso do  $\text{TiO}_2$  quanto com o uso do  $\text{ZnO}$ . O íon de metal de transição de cobre foi o menos eficiente, possivelmente devido ao baixo potencial de redução deste íon.

A introdução de dopantes não metálicos no  $\text{TiO}_2$  como C, N e S, torna o  $\text{TiO}_2$  mais eficiente em reações fotocatalíticas sob radiação solar. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura, ampliam a banda de absorção do material para comprimento de onda maior, causando maior atividade fotocatalítica devido ao aumento no número de cargas fotogeradas (MOURÃO *et al.*, 2009).

Li *et al.* (2009) mencionam que a dopagem do óxido de zinco pode alterar as suas propriedades. A dopagem com elementos do grupo II (Cd, Mg) influi no valor de *band-gap* e aumenta a intensidade de luminescência UV. Quando o  $\text{ZnO}$  é dopado com elementos do grupo III (Al, In), suas resistividade elétrica pode ser influenciada.

A inserção de metais nobres tais como Ag, Au, Fe, Ni, Cu, Pt, Rh, e Pd, nos semicondutores e íons metálicos permitem maior eficiência na fotoatividade, por meio do aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas. Por exemplo, a incorporação de Ag em  $\text{TiO}_2$ , causou aumento significativo na atividade fotocatalítica em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro. Também foi relatado o aumento da eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase com a incorporação de nanopartículas de Ag (WANG *et al.*, 2008).

Height *et al.* (2006) relataram o aumento na atividade fotocatalítica do  $\text{ZnO}$  com a inserção de Ag. Analogamente, Xu *et al.* (2010) relataram aumento similar por meio da impregnação do  $\text{TiO}_2$  em nanotubos de carbono, o que causou aumento do número de espécies  $\bullet\text{OH}$  e  $\text{O}_2^{\bullet-}$  produzidas.

### **3.4 Variáveis que influenciam a fotocatalise heterogênea**

Existem alguns parâmetros experimentais que regem o processo de fotocatalise heterogênea independente do semicondutor empregado como fotocatalisador. Estes parâmetros influenciam, de forma decisiva, a eficiência na mineralização dos compostos orgânicos poluentes.

#### **3.4.1 Concentração inicial do poluente**

Na fotocatalise heterogênea, quando predomina o mecanismo direto, a taxa de degradação de substâncias orgânicas segue o comportamento de saturação. Dessa forma, o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que aumenta a concentração inicial do poluente, até certo ponto, a partir do qual a taxa de degradação torna-se independente da concentração inicial (FERREIRA, 2005; MACHADO, 2011).

A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do catalisador. Nota-se também que o espectro de adsorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética de fotocatalise. Em particular, se o poluente é um grande adsorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada, ele vai recobrir a superfície do catalisador significativamente, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador reduzindo a eficiência catalítica (BERGER, 2011).

#### **3.4.2 Concentração de fotocatalisador**

A taxa inicial da reação é diretamente proporcional à concentração de fotocatalisador. Entretanto, depois de atingido certa concentração, a taxa de reação diminui e em algumas situações, torna-se independente a concentração de fotocatalisador. Este limite depende da geometria do fotoreator e das condições hidrodinâmicas, além da iluminação da superfície do fotocatalisador. Quando a concentração de fotocatalisador no meio é muito alta, a turbidez atrapalha a penetração da luz no fotoreator. Além disso, o aumento do teor de fotocatalisador na suspensão aumenta a agregação de suas partículas, diminuindo assim, a área superficial de sítios ativos e ainda, aumenta o espalhamento da luz impedindo a sua passagem para o interior da suspensão (SANTOS, 2007; BERGER, 2011).

Gogate e Pandit (2004) também relatam que o uso de catalisador em excesso, acima do valor ótimo, reduz a quantidade de fotoenergia sendo transferida ao meio devido à opacidade oferecida pelas partículas de catalisador, diminuindo a velocidade de degradação dos poluentes.

A importância da concentração ótima de catalisador está em evitar o desperdício de catalisador e garantir a absorção total de fótons de luz. Esta concentração ideal de catalisador depende da geometria, das condições de operação do fotoreator e do tipo de lâmpada UV (MACHADO, 2011). Desta forma, no estudo de um processo fotocatalítico é importante que a concentração ótima de fotocatalisador seja encontrada.

### **3.4.3 Intensidade de luz**

A radiação UV é a que gera os fótons necessários para a iniciação das reações fotocatalíticas. A energia destes fótons depende da intensidade da luz fornecida ao processo fotocatalítico e do seu comprimento de onda, quanto maior essa energia, maior a quantidade de radicais oxidantes liberados no meio reacional consequentemente, maior degradação dos compostos. Para um comprimento de onda fixo, a taxa de degradação fotocatalítica aumenta conforme o aumento da intensidade da luz, podendo esta relação ser linear para baixas intensidades ou não linear (SANTOS, 2007).

### **3.4.4 Temperatura**

A ativação da fotocatalise ocorre a velocidades muito elevadas, dessa forma, acredita-se que o sistema fotocatalítico não seja sensível à temperatura e que a energia de ativação seja próxima de zero. Devido à ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento, e a energia de ativação é muito pequena, de alguns  $\text{kJ mol}^{-1}$  na faixa de temperatura de 20°C a 80°C (FERREIRA, 2005; SANTOS, 2007).

## **3.5 Radiação ultravioleta**

A radiação ultravioleta é a parte do espectro eletromagnético que abrange a faixa de comprimentos de onda entre 100 e 400 nm, e é subdividida nas faixas de comprimento de onda UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm), UV-C (200-280 nm), fração mais energética do espectro ultravioleta e UV vácuo (100-200 nm) (ASSALIN, 2001; MOTA, 2010).

Essa divisão é feita de acordo com a sensibilidade da pele humana à luz UV. A UV-A causa queimaduras solares na pele; a UV-B pode causar queimaduras de sol e induzir ao câncer de pele; a UV-C é extremamente perigosa uma vez que é absorvida pelo DNA e RNA e pode resultar em mutações e morte de células (ASSALIN, 2001).

A irradiação UV-C, chamada de luz germicida, pode ser usada sozinha e com muito sucesso na inativação de micro-organismos patogênicos, em curto tempo de contato, pois causa danos no DNA, impedindo sua reprodução, sendo a mais utilizada para desinfecção. Além disso, a irradiação UV pode ser usada na destruição de compostos orgânicos em processos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos (DONAIRE, 2001).

### **3.5.1 Lâmpadas de vapor de mercúrio**

A escolha da fonte de luz para um POA é feita, principalmente, de acordo com o espectro de emissão da lâmpada, levando em consideração o espectro de absorção dos reagentes utilizados para cada tipo de processo.

Na prática, o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais, isto se deve ao fato delas terem, relativamente, custo baixo e facilidade de funcionamento. Além disso, possuem dois outros pontos favoráveis: boa eficiência energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e espectral (proporção de radiação emitida no UV). O espectro de emissão depende fortemente da pressão dos gases no interior do bulbo havendo, por este motivo, a distinção entre lâmpadas de baixa, média e alta pressão (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

As lâmpadas de baixa pressão são essencialmente monocromáticas com comprimento de onda de 253 nm, sua eficiência de conversão da potência em radiação UV é melhor do que as lâmpadas de média e alta pressão que, apesar de apresentarem potência nominal aproximadamente uma ordem de grandeza maior, convertem em luz UV somente cerca de 30% da potência elétrica consumida. No entanto, para compensar a baixa intensidade luminosa das lâmpadas de baixa pressão, torna-se conveniente a construção de bulbos compridos, às vezes enrolados em forma de espiral, de maneira a se obter maior fluxo luminoso total (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

As lâmpadas de média pressão são basicamente muito semelhantes às descritas anteriormente, à exceção da mistura mercúrio-índio que substitui o mercúrio-argônio das lâmpadas de baixa pressão. Sua capacidade de emitir irradiação UV a 365 nm é de 2 a 4 vezes superior à das lâmpadas convencionais de baixa pressão. A pressão no interior das lâmpadas dessa natureza pode ser de 0,001 a 0,01 mmHg. Este tipo de lâmpada é mais eficiente e mais resistente do que as lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade, em função da mistura mercúrio-índio manter um nível constante de átomos de mercúrio na forma de vapor (MANENTI, 2011).

As lâmpadas de alta pressão operam sob pressões entre 100 e 10.000 mmHg, próximas da pressão atmosférica, dentro de uma faixa de temperatura ideal de 600 a 800°C. Sob tais condições, praticamente todo o mercúrio existente em seu interior é vaporizado. Estas lâmpadas geram quantidade de UV de 50 a 100 vezes superiores às geradas pelas lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade (MANENTI, 2011).

### **3.5.2 Uso da radiação solar**

O Sol fornece anualmente, para a atmosfera terrestre,  $1,5 \times 10^{18}$  kWh de energia. Trata-se de um valor considerável, correspondendo a 10.000 vezes o consumo mundial de energia neste período. Este fato vem indicar que, além de ser responsável pela manutenção da vida na Terra, a radiação solar constitui-se numa inesgotável fonte energética, havendo enorme potencial de utilização por meio de sistemas de captação e conversão em outra forma de energia, seja ela térmica ou elétrica (SOUZA *et al.*, 2010).

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

O sol emite energia em praticamente todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético, permeados pelas diversas linhas de absorção. De toda energia emitida, 44% se concentra entre 400 e 700 nm, denominado espectro visível de energia. O restante é dividido entre radiação ultravioleta (< 400 nm) com 7%, infravermelho próximo (entre 700 e 1500 nm)

com 37% e infravermelho (> 1500 nm) com 11%. Menos de 1% da radiação emitida concentram-se acima da região do infravermelho, dando origem às microondas, ondas de rádio, e abaixo da região ultravioleta, como raios-X e raios gama (SANTOS, 2007).

A possibilidade do emprego da radiação solar no processo fotocatalítico é uma das características mais atrativas no POA. Os processos fotoquímicos solares se baseiam na captação de fótons na região do ultravioleta próximo (300 a 400 nm) ou do visível, capazes de promover reações fotoquímicas a partir da excitação eletrônica de catalisadores, ou pela fotólise direta dos substratos a serem degradados (para ativação do  $\text{TiO}_2$  a radiação deve estar entre 380/390 nm). Luz solar com comprimentos de onda superiores a 600 nm não é normalmente muito útil para a fotólise direta dos substratos, ou mesmo para ativar a quase totalidade dos fotocatalisadores conhecidos. No entanto, boa parte da radiação fornecida pelo sol possui comprimento de onda superior a 600 nm. O eficaz aproveitamento dessa radiação pode implicar no aumento da eficiência dos processos de degradação baseados no aproveitamento da radiação solar (MOTA, 2010).

Estudos com diferentes configurações de reatores fotocatalíticos, empregando essa fonte de UV têm sido realizados, visando o melhor aproveitamento do fluxo solar.

### **3.5.3 LED UV (*Ultraviolet Light Emitting Diode* ou Diodo Emissor de Luz Ultravioleta)**

Os processos fotocatalíticos precisam ser melhorados para que possam se tornar competitivos com outras tecnologias para aplicações industriais. Os diodos emissores de luz ultravioleta (LED) têm se mostrado, recentemente, uma alternativa promissora em pesquisas com fotocatalise.

O LED é um componente eletrônico composto por um semicondutor que tem a propriedade de transformar energia elétrica em luz. Quando polarizado diretamente, dentro do semicondutor ocorre a recombinação de lacunas e elétrons. Essa recombinação exige que a energia armazenada por esses elétrons seja liberada na forma de calor ou luz devido à passagem da corrente elétrica na junção anodo para o catodo (CHEN *et al.*, 2005).

Diferente de uma lâmpada, o LED não possui filamento, que é o grande responsável por converter a maior parte da energia elétrica em energia térmica e não energia luminosa. O LED é capaz de produzir muito mais luz visível do que calor ao ser comparado com uma lâmpada

incandescente, o que o torna mais eficiente chegando a economizar 50% da energia comparada às fontes tradicionais (CHEN *et al.*, 2005).

Os LED apresentam várias vantagens: são baratos, de pequeno porte, utilizam baixa voltagem, têm longa vida útil e alta eficiência, podem ser projetados para emitir comprimentos de onda específicos, são compactos e a sua resistência ao impacto e vibração é superior às lâmpadas incandescentes. Além disso, tem sido estudado seu efeito na inativação microbiana (CHEN *et al.*, 2012).

Os LED estão gradativamente substituindo as lâmpadas incandescentes em muitas aplicações. Estudos preliminares utilizando LED para degradar compostos como corantes, fenol e águas residuárias já foram realizados e LED com emissão nos comprimentos de onda de 210 nm estão sendo desenvolvidos (WANG e KU, 2006; TANIYASU *et al.*, 2006; VILHUNEN *et al.*, 2010; CHEVREMONT *et al.*, 2013).

Chen *et al.* (2005), estudaram a aplicabilidade de um reator fotocatalítico com LED UV como fonte de luz na oxidação de percloroetileno e comprovaram que o uso de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 com LED UV num pico de comprimento de onda de 375 nm promoveu a degradação de 43% do mesmo.

Li *et al.* (2010) estudaram a eficiência da degradação fotocatalítica do formaldeído utilizando LED azul com comprimento de onda de 458 nm, intensidade de radiação de 1,39 mW cm<sup>-2</sup> e como fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio (N-TiO<sub>2</sub>) que foi preparado com NH<sub>4</sub>F sendo chamado de F-N-TiO<sub>2</sub>. O tratamento com NH<sub>4</sub>F utilizando LED aumentou acentuadamente a atividade fotocatalítica do N-TiO<sub>2</sub>, aumentando a absorção visível do N-TiO<sub>2</sub> e diminuindo sua área de superfície específica além de influenciar a concentração de lacunas de oxigênio em N-TiO<sub>2</sub>.

### **3.6 Efeito do tratamento fotocatalítico sobre micro-organismos**

A identificação e contagem de micro-organismos nos corpos d'água são de particular interesse em relação aos aspectos de proteção da saúde pública. Entre os principais organismos encontrados nos corpos d'água e no esgoto estão bactérias, fungos, algas, protozoários, vírus, plantas e animais. Destes, apresentam importância particular aqueles capazes de causar doença ao homem, os chamados organismos patogênicos que costumam ser expelidos juntamente com os

excrementos do homem ou dos animais de sangue quente que estejam infectados ou sejam portadores de uma doença (JORDÃO e PESSOA, 2009).

O cloro tem sido o agente oxidante mais comumente empregado, na maioria das ETA brasileiras, em processos de desinfecção nos sistemas de tratamento e distribuição de água. Entretanto, pesquisas desenvolvidas nos últimos anos têm mostrado que esta tecnologia é ineficiente na eliminação de alguns micro-organismos epidêmicos, como *Giardia* sp e *Cryptosporidium* sp. Além disso, a reação do cloro residual livre com alguns compostos orgânicos naturais, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (precursores), acarreta a formação de diversos subprodutos da desinfecção, sendo alguns deles capazes de causar efeitos adversos à saúde humana, como câncer. Os trihalometanos e os ácidos haloacéticos são os principais subprodutos formados (ZHANG *et al.*, 2010; MARINA *et al.*, 2010).

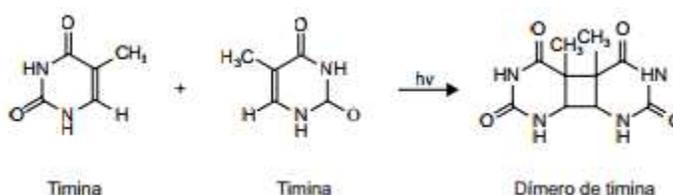
O descobrimento dos subprodutos formados quando da utilização do cloro levou à pesquisa de desinfetantes alternativos como, por exemplo, o dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação UV e outros. A fotocatalise heterogênea também tem demonstrado ser um método alternativo ao cloro ou mesmo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

A eficiência da remoção de patógenos é extremamente influenciada pela qualidade da água a ser desinfetada. Tem-se observado que a eficiência da desinfecção diminui significativamente com o aumento da concentração de sólidos suspensos e com o aumento da concentração de micro-organismos (ASSALIN, 2001; DANIEL, 2001).

Um estudo detalhado sobre o efeito bactericida da fotocatalise utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalisador foi realizado por Huang *et al.* (2000). Segundo estes pesquisadores, a sequência de eventos que resulta na inativação bacteriana são: danos oxidativos na parede celular; danos na membrana citoplasmática subjacente, o que aumenta, progressivamente, a permeabilidade celular e permite a saída do conteúdo intracelular resultando na morte da célula. Além disso, pode ocorrer o ataque direto das partículas livres do fotocatalisador aos componentes intracelulares das células com membrana danificada, que acelera a morte da célula. Em determinadas doses, a absorção da radiação UV pelo DNA pode inibir a capacidade da célula de se reproduzir.

A timina sofre uma única reação fotoquímica, a união de duas timinas adjacentes por meio da absorção de um fóton UV (dimerização), que quebra a estrutura do DNA impedindo sua replicação, como é demonstrado na Figura 3 (BOLTON, 1999). Caso esses dímeros não sejam removidos por enzimas específicas de reparo intracelular, a replicação do DNA pode ser inibida ou alterada, causando mortes ou mutações. Quanto maior o tempo de incidência de UV na bactéria, maior a quantidade de bases modificadas.

Figura 3. Dimerização da timina



Fonte: Montagner *et al.* (2005)

Assim, uma desvantagem significativa dos processos de desinfecção UV para monitorar os micro-organismos de veiculação hídrica, tanto em água potável quanto em água residuária, seria a capacidade dos micro-organismos para reparar os danos causados na estrutura do seu DNA, caso uma dose subletal seja usada (CORDEIRO *et al.*, 2004).

Estudos revelaram que os vírus são os micro-organismos mais sensíveis ao processo, seguidos pelas células e esporos bacterianos, o que sugere que diferentes micro-organismos respondem diferentemente ao fotocatalisador, devido às suas diferenças estruturais, como a espessura de sua parede celular (MONTAGNER *et al.*, 2005).

Alguns aspectos positivos da fotocatalise heterogênea com fotocatalisador como método de desinfecção são os seguintes (WEI *et al.*, 1994; FERREIRA, 2005):

- Não há consumo de oxidantes caros: os oxidantes, oxigênio atmosférico e o catalisador não são tóxicos nem caros;
- A luz necessária para ativar o catalisador pode ser a radiação solar, sem necessidade de fonte artificial de energia;
- A manutenção do sistema é praticamente nula;

- O oxidante produzido é forte e não seletivo, com o potencial de causar a morte de muitos micro-organismos e mineralizar a maioria dos compostos orgânicos, incluindo os trialometanos;
- A tecnologia é simples para aplicação em áreas remotas e na zona rural.

As desvantagens da fotocatalise como método de desinfecção de água de acordo com Coletti (2003) são:

- Não apresenta efeito residual.
- Doses baixas podem não ser suficientes para inativar alguns vírus, esporos ou cistos.
- Alguns micro-organismos podem reparar ou reverter os efeitos causados pela radiação UV por meio dos mecanismos denominados de fotoreativação (presença de luz) ou recuperação no escuro (ausência de luz).
- Necessidade do controle da deposição de sólidos no envoltório das lâmpadas.
- A concentração de sólidos sedimentáveis totais e a turbidez das águas residuárias podem prejudicar a desinfecção.
- A eletricidade necessária para as tecnologias competitivas com a desinfecção fotocatalítica (ozônio e radiação UV) pode ser um obstáculo proibitivo nessas áreas.

Kühn *et al.* (2003) investigando a desinfecção de superfícies pelo processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  também concluíram que o ataque inicial do radical  $\bullet\text{OH}$  aos micro-organismos ocorre na parede celular. Para Cho *et al.* (2004), considerando que há uma correlação linear bem estabelecida entre a quantidade de radical  $\bullet\text{OH}$  e a inativação de *E. coli*, as espécies primárias responsáveis pela inativação de micro-organismos quando a desinfecção por  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  é empregada são os radicais  $\bullet\text{OH}$ . Ibañez *et al.* (2003) também atribuíram ao radical  $\bullet\text{OH}$  a inativação de bactérias por fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ .

Guimarães e Barreto (2003) realizaram estudo sobre inativação de *Clostridium perfringens* e colifagos em água, utilizando radiação UV e  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Os colifagos foram totalmente inativados em apenas 89 segundos de exposição ao processo fotocatalítico quando a água não apresentava cor nem turbidez, e concentração inicial de colifagos igual a 13.180 UFP

100 mL<sup>-1</sup>. Com relação ao *Clostridium perfringens*, a eficiência obtida variou de 98 a 99,9%, dependendo da cor e da turbidez da suspensão bacteriana, após tempo de irradiação de 159 segundos. De acordo com os autores, o processo combinado TiO<sub>2</sub>/UV apresentou melhores resultados quando comparado à radiação UV.

Cordeiro *et al.* (2004) investigaram a inativação fotocatalítica com TiO<sub>2</sub> de dois gêneros bacterianos: *E. coli* e *Pseudomonas* sp. O catalisador foi utilizado em suspensão sob irradiação UV artificial. Foram testadas diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub> (0,1; 0,2; 0,4 e 1,0 mg L<sup>-1</sup>), intensidades de radiação (8 e 108 W/m<sup>2</sup>), tempos de exposição (5, 10, 15 e 20 minutos) e concentrações iniciais de micro-organismos (10<sup>4</sup>, 10<sup>6</sup>, 10<sup>9</sup> e 10<sup>10</sup> UFC mL<sup>-1</sup>). A bactéria *E. coli* foi mais resistente ao processo de desinfecção do que *Pseudomonas* sp. As taxas de sobrevivência dos micro-organismos diminuíram para a menor concentração celular inicial, maior intensidade luminosa, maior tempo de irradiação e maior concentração de TiO<sub>2</sub>.

Rahim *et al.* (2012) estudaram a inativação de *E. coli* com concentração inicial de 10<sup>8</sup> UFC 100 mL<sup>-1</sup>, sob a irradiação de lâmpada fluorescente de 240 V, utilizando 0,1, 1,0 e 2,5 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que a melhor concentração para a inativação dos micro-organismos foi obtida em 1,0 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, com 80% de inativação em 6 horas de tratamento. As outras concentrações de TiO<sub>2</sub> utilizadas não se mostraram eficazes para a inativação dos micro-organismos em 6 horas nessas condições de tratamento.

Melián *et al.* (2000), em experimentos de desinfecção com o sobrenadante de esgoto sanitário após sedimentação, demonstraram que a total inativação fotocatalítica de coliformes totais e *Streptococcus faecalis* é possível tanto com luz solar quanto artificial. Neste trabalho, também foi investigado o recrescimento de coliformes totais após o tratamento apenas com radiação UV e com UV/TiO<sub>2</sub>. Em ambos casos houve recrescimento, todavia nas amostras submetidas à fotocatalise, as taxas de recrescimento foram menores. Para os pesquisadores, um dos motivos para as elevadas taxas de recrescimento após tratamento fotocatalítico é que as bactérias ficam menos danificadas que aquelas submetidas à fotocatalise. Os autores destacaram ainda a necessidade de novos estudos para avaliar o efeito exato da fotocatalise com TiO<sub>2</sub> com propósitos de desinfecção, e apontaram algumas limitações do processo, como longo tempo de exposição para obtenção de inativação segura dos micro-organismos.

### **3.7 Matéria orgânica natural (MON) em águas de abastecimento**

A presença de matéria orgânica natural em águas de abastecimento tem recebido a atenção de inúmeros pesquisadores desde a década de 70. A presença elevada de MON em mananciais para abastecimento público apresenta aspectos negativos, dentre os quais pode-se citar: confere cor elevada à água bruta; dependendo dos compostos orgânicos presentes pode causar odor e sabor; pode gerar subprodutos ao ser exposta a agentes oxidantes e desinfetantes como cloro, dióxido de cloro, ozônio, cloraminas, radiação ultravioleta, etc., que podem ser tóxicos, cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos e que, em elevadas concentrações e longos períodos de exposição, podem causar danos à população (TANGERINO e DI BERNARDO, 2002).

A remoção da matéria orgânica natural dissolvida tem sido encarada como a melhor estratégia para minimizar a formação de subprodutos da desinfecção, em estações de tratamento de água.

Como as características físicas e químicas da MON variam largamente, nenhuma técnica analítica está disponível para caracterizar diretamente a MON. Por isso, são usados parâmetros substitutos para descrever suas características gerais. Os parâmetros substitutos são usados para monitorar a MON nas águas naturais e para determinar o desempenho do tratamento na remoção dos mesmos.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), os parâmetros indiretos que podem fornecer informações importantes sobre a MON, mesmo embora tendo suas limitações são:

- Carbono orgânico total (COT);
- Absorbância da radiação ultravioleta específica, absorbância medida no comprimento de onda de 254 nm (UV 254);
- Oxigênio consumido.

#### **3.7.1 Oxigênio consumido**

A oxidação de uma amostra utilizando o permanganato de potássio em meio ácido, como agente oxidante, tem sido empregada há bastante tempo na determinação indireta da quantidade de matéria orgânica, sendo o seu resultado expresso em termos de oxigênio consumido, que reflete uma DQO (PEREIRA *et al.*, 1997). Existem duas técnicas para a análise da DQO, uma que emprega o dicromato de potássio e a outra utilizando titulometria redox com permanganato

de potássio, sendo esta última, utilizada nesse trabalho, mais conhecida como oxigênio consumido.

A diferença entre a aplicação dos dois métodos decorre do limite de detecção de ambos. Enquanto o método do permanganato possui o limite de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e para amostras com níveis menores que  $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ , a técnica do dicromato de potássio somente é utilizada para níveis de DQO acima de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ .

### **3.7.2 Absorbância UV em $\lambda = 254 \text{ nm}$**

Muitos compostos orgânicos presentes em águas naturais apresentam alto grau de aromaticidade, grande número de ligações duplas e triplas e grupos funcionais fenólicos e, pelo fato destes possuírem a capacidade de absorver radiação ultravioleta, a determinação da absorbância de uma amostra no comprimento de onda de  $254 \text{ nm}$  torna-se um parâmetro válido para a determinação de matéria orgânica. Na determinação, as amostras devem ser filtradas com o objetivo de controlar as variações que podem existir relacionadas à presença de partículas em suspensão (ANDRADE *et al.*, 2003).

Ferreira Filho (2001) avaliou os parâmetros UV 254 e COT, usando as águas que abastecem a ETA-ABV na cidade de São Paulo, SP e fez correlações com os valores obtidos no estudo e observou que há correlação entre COT e UV 254, ou seja, por meio do parâmetro UV 254 é possível fazer a projeção do COT. A facilidade e custos da determinação do parâmetro UV 254 em relação ao COT, tornam este parâmetro mais simples de ser utilizado.

O uso de UV 254 e COT para monitoramento da concentração de compostos orgânicos presentes em águas naturais não é recente e tem sido utilizado desde a década de 1970 (FERREIRA-FILHO, 2001; WEISHAAR *et al.*, 2003). Acredita-se que o seu uso em conjunto com demais parâmetros pode ser de grande importância na otimização do processo de tratamento de água.

O UV 254 é usado na Europa para monitorar a remoção de THM nas ETA e nos Estados Unidos como parâmetro substituto no controle do COT, precursores de THM, compostos organohalogenados e na remoção do COT e precursores de THM em ETA que operam por filtração direta (CESCO, 2007).

Edzwald *et al.* (1985) relataram que a absorvância na faixa UV em 254 nm é um parâmetro excelente para estimar a concentração de matéria orgânica e de precursores de THM em amostras de água bruta de rios e reservatórios de cor elevada.

As vantagens de se utilizar métodos simples, como a absorvância UV em 254 nm, estão em não requerer equipamentos sofisticados, treinamentos especiais para os operadores, fornecer resultados rápidos e permitir uma boa estimativa do parâmetro alvo com custos relativamente econômicos (CESCO, 2007).

### **3.8 Nitrato em águas de abastecimento**

Há atualmente uma preocupação mundial com as quantidades dos íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) que estão chegando aos corpos d'água, principalmente pelas atividades agrícolas. A determinação precisa e acurada das concentrações de nitrato em águas para consumo humano, tem se tornado objeto de interesse em Saúde Pública frente à contaminação antropogênica do meio ambiente e às associações que se tem feito entre o consumo de águas com níveis elevados de nitrato. O íon nitrato ocorre geralmente em concentrações relativamente baixas em águas superficiais, mas pode atingir níveis altos em águas subterrâneas; é encontrado em pequenas quantidades em águas residuárias domésticas, mas alcança concentrações superiores a 30 mg de nitrato como nitrogênio por litro em efluentes de plantas de tratamento biológico nitrificante (SOUTO *et al.*, 2006).

Por isso, verifica-se um aumento significativo do interesse por métodos analíticos de determinação desses íons nos corpos d'água, que sejam eficientes e de baixo custo. Os valores das concentrações de  $\text{NO}_3^-$  em águas podem auxiliar os governos na tomada de decisões quanto ao controle da qualidade de determinados corpos hídricos. Então, considerando a importância do conhecimento das quantidades desses nutrientes nos corpos d'água, tecnologias que sejam capazes de mensurar essas substâncias de modo eficiente são fundamentais para o controle da qualidade ambiental (NETO e KORN, 2006).

Embora existam vários métodos analíticos disponíveis, a determinação da concentração de nitrato em soluções aquosas não é tarefa trivial: os procedimentos, em sua maioria, são relativamente complexos e as faixas de concentração de alguns dos métodos analíticos são limitadas, além de existir a alta probabilidade da presença de interferentes. Assim, os métodos mais simples disponíveis, baseados em espectrofotometria na região UV, são extremamente

atraentes devido não somente à simplicidade, mas também devido ao baixo custo (SOUTO *et al.*, 2006).

### **3.9 Avaliação da toxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*)**

Na maioria dos casos, a aplicação dos POA leva à total eliminação dos compostos tóxicos presentes em águas submetidas ao tratamento. Porém, nem sempre é possível alcançar a mineralização total ou a mineralização pode ocorrer em tempos muito altos. Quando isto ocorre, compostos intermediários tóxicos gerados durante os processos de degradação podem estar presentes, constituindo assim um sério problema para o meio ambiente ou para o consumo, no caso de águas potáveis (FREITAS, 2008).

A determinação da toxicidade (ou da redução dela) em diferentes fases do tratamento em POA com bioensaios de toxicidade aguda, utilizando diferentes organismos, é outra forma de monitorar os processos e diminuir seus custos operacionais (FERNÁNDEZ-ALBA *et al.*, 2002). Os organismos utilizados para avaliação da toxicidade podem ser de diferentes níveis tróficos e/ou funcionais, de preferência os organismos devem pertencer aos níveis tróficos padronizados mundialmente. Como por exemplo, os produtores primários representados por *Lactuca sativa*, os consumidores primários *Daphnia magna* e os consumidores secundários *Hydra attenuata* e *Chironomus xanthus*. A importância no uso de mais de uma espécie está fundamentada na informação de que nenhuma espécie é sensível a todas as substâncias tóxicas e sua sensibilidade varia de acordo com o agente tóxico e com as condições ambientais (MESSIAS, 2008).

A avaliação da germinação e do desenvolvimento da raiz e da radícula constituem indicadores representativos para determinar a capacidade de estabelecimento e desenvolvimento da planta em meios potencialmente tóxicos. Desde que as sementes sejam mantidas em ambiente seco, elas permanecem dormentes e podem ser estocadas por longos períodos sem perder sua viabilidade. Entretanto, uma vez hidratadas rompe-se seu estado de dormência e inicia-se a fase de germinação (FREITAS, 2008).

A germinação é uma sequência de eventos fisiológicos influenciada por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação das sementes); cada fator pode atuar por si ou em interação com os demais. A germinação é um fenômeno biológico que pode ser considerado pelos botânicos como a retomada do crescimento do embrião, com o

subsequente rompimento do tegumento pela radícula (FERREIRA e BORGHETTI, 2004). Dentre os principais fatores que afetam a germinação pode-se citar: a luz, a temperatura, a disponibilidade de água e o oxigênio.

Entre os fatores ambientais, a água é o fator que mais influencia o processo de germinação. Com a absorção de água, por embebição, ocorre a reidratação dos tecidos e, conseqüentemente, a intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que resultam com o fornecimento de energia e nutrientes necessários para a retomada de crescimento por parte do eixo embrionário (PALÁCIO, 2009). Com isso, infere-se que se a água estiver contaminada por agentes tóxicos, todo o processo germinativo estará ameaçado, desta forma, a avaliação da germinação de espécies sensíveis se torna altamente importante.

A semente de alface (*Lactuca sativa*) não é uma espécie representativa de ecossistemas aquáticos. A informação gerada a partir desta prova de toxicidade proporciona dados a cerca do possível efeito dos contaminantes nas comunidades vegetais das margens dos corpos de água contaminados. É também uma espécie interessante de considerar por sua importância do ponto de vista do setor olerícola, sendo uma das espécies vegetais bastante empregadas na avaliação da germinação, por ser facilmente obtida e por oferecer resultados rápidos e fáceis de avaliar (GARCIA, 2006). Os bioensaios com este tipo de semente são provas estáticas de toxicidade aguda (120 h de exposição), nos quais se podem avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou de misturas complexas no processo de germinação e no crescimento das raízes durante os primeiros dias de crescimento. Vários pesquisadores têm empregado esta espécie em seus estudos (DELLAMATRICE, 2005; FREITAS, 2008; MESSIAS, 2008; PALÁCIO, 2009).

Diferentemente da prova tradicional de germinação de sementes (contagem de sementes que sofreram rompimento do tegumento), a avaliação do efeito no crescimento da raiz e radícula das plântulas permite ponderar sobre o efeito tóxico de compostos solúveis presentes em níveis de concentração tão baixos que não são suficientes para inibir a germinação, mas que, no entanto, podem retardar ou inibir completamente os processos de crescimento da raiz ou da radícula, dependendo do modo e sítio de ação do composto (USEPA, 1996).

Desta maneira, a inibição no crescimento da raiz e radícula constituem indicadores subletais muito sensíveis para a avaliação de efeitos biológicos em vegetais. Este ensaio pode ser aplicado para a avaliação da toxicidade de compostos puros solúveis, de águas superficiais (lagos

e rios), águas subterrâneas, águas para consumo humano, águas residuais domésticas e industriais, além de lixiviados de solos, sedimentos, lodos e outras matrizes sólidas (PALÁCIO, 2009).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Ponto de coleta

O ponto de coleta de água selecionado para o estudo está localizado no rio Piracicaba, dentro do município de Piracicaba, SP. Como expressa a Figura 4, o ponto é na margem do rio Piracicaba, junto à captação de água da estação de tratamento de água (ETA 1, Luiz de Queiróz, SEMAE).

Figura 4. Foto tirada por satélite da área do entorno do ponto de coleta, no rio Piracicaba, município de Piracicaba, SP (22°42'50.54"S, 47°38'56.77"O, 502 m de altitude)



Fonte: Google Earth (2012)

O clima da região, segundo a classificação de Koeppen, é do tipo mesotérmico, Cwa, isto é, subtropical úmido com estiagem no inverno (junho a setembro), cujas chuvas do mês mais seco

não atingem 30 mm e a temperatura do mês mais quente é superior a 22°C, enquanto a do mês mais frio é inferior a 18°C. A precipitação anual média é de aproximadamente 1300 mm. Cerca de 70% do volume de precipitação ocorre no verão (dezembro a março), situação característica de clima tropical; em termos geomorfológicos, a bacia está localizada em terrenos sedimentares que formam a Depressão Periférica (LUCAS *et al.*, 2010).

#### **4.2 Coleta de amostras e local de pesquisa**

As amostras de água foram coletadas com auxílio de um balde de aço inoxidável de 10 L, armazenadas em frascos de polietileno e posteriormente armazenadas sob refrigeração a 4°C até a realização das análises.

As coletas foram realizadas uma vez por mês, aproximadamente, totalizando nove coletas no decorrer do período de Março de 2012 a Novembro de 2012.

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Sistemas para Saneamento Ambiental (LADESSAM), no Laboratório Físico-Químico e no Laboratório de Microbiologia da Faculdade de Tecnologia da UNICAMP, Campus I de Limeira, SP.

#### **4.3 Preparação dos fotocatalisadores**

A seguir, são apresentadas as condições de preparação das amostras de fotocatalisadores, baseados no trabalho de Li *et al.* (2010), realizadas em dezembro de 2011 à março de 2012. Todos os reagentes utilizados foram pesados em balança analítica AUY 220 da Shimadzu.

##### **4.3.1 Composto puro (SiZnO)**

Misturou-se 12,0 g de sulfato de zinco ZnSO<sub>4</sub>, (Riedel) e 12,0 g de sílica (Merck) em 200 mL de água destilada sob agitação durante 1 hora. O pH foi ajustado para 7,2 com hidróxido de sódio, NaOH P.A. (Nuclear) para produzir um precipitado branco e deixado em repouso por 12 horas, protegido da luz. Em seguida a suspensão foi filtrada em membrana de celulose de 0,45 µm (Sartorius) e lavada com água destilada para remover o sulfato. A análise do sulfato foi realizada de acordo com metodologia preconizada por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Após, a amostra foi evaporada em estufa por 10 horas a

60°C e calcinada por 2 horas a 300°C. Depois da calcinação, o material foi triturado de modo a obter um pó mais fino possível.

#### **4.3.2 Composto dopado (N-SiZnO)**

Para obter o composto dopado, foi utilizado o mesmo procedimento do composto puro, porém com o uso do hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  P.A. (Lafan) como precipitador, no lugar do NaOH.

#### **4.3.3 Composto dopado modificado com fluoreto de amônio (F-N-SiZnO)**

Misturou-se 1,0 g do composto dopado (N-SiZnO) com 0,2 g de fluoreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{F}$  P.A. (Synth), com 4 mL de água destilada em banho ultra-sônico por 40 minutos e foi deixado em repouso por 10 horas, protegido da luz. Em seguida, o composto foi evaporado em estufa, por 60°C durante 12 horas, depois foi calcinado por 300°C por 2 horas para obter F-N-SiZnO. Após a calcinação, o material foi triturado de modo a obter um pó mais fino possível.

#### **4.3.4 Composto dopado com cloreto de amônio (N-SiZnO + $\text{NH}_4\text{Cl}$ )**

Misturou-se 1,0 g do composto dopado (N-SiZnO) com 0,2 g de cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  P.A. (Lafan), com 4 mL de água destilada em um banho ultra-sônico por 40 minutos e foi deixado em repouso por 10 horas, protegido da luz. Em seguida, o composto foi evaporado em estufa, por 60°C durante 12 horas, depois foi calcinado por 300°C por 2 horas. Após a calcinação, o material foi triturado de modo a obter um pó mais fino possível.

#### **4.3.5 Dióxido de titânio P25 dopado com compostos nitrogenados**

Foram sintetizados fotocatalisadores seguindo o mesmo procedimento dos itens 4.3.1 a 4.3.3, substituindo o  $\text{ZnSO}_4$  por  $\text{TiO}_2$  comercial P25 (Degussa) com diâmetro médio de partícula de 25 nm (de acordo com o fabricante).

#### **4.3.6 Dióxido de titânio P25 e óxido de zinco**

Para efeitos comparativos da eficiência dos fotocatalizadores sintetizados, foi utilizado o  $\text{TiO}_2$  comercial P25 (Degussa), assim como o  $\text{ZnO}$  comercial P.A. (Vetec) por serem largamente utilizados em reações fotocatalíticas.

### **4.4 Descrição do sistema experimental**

#### **4.4.1 Reator fotocatalítico**

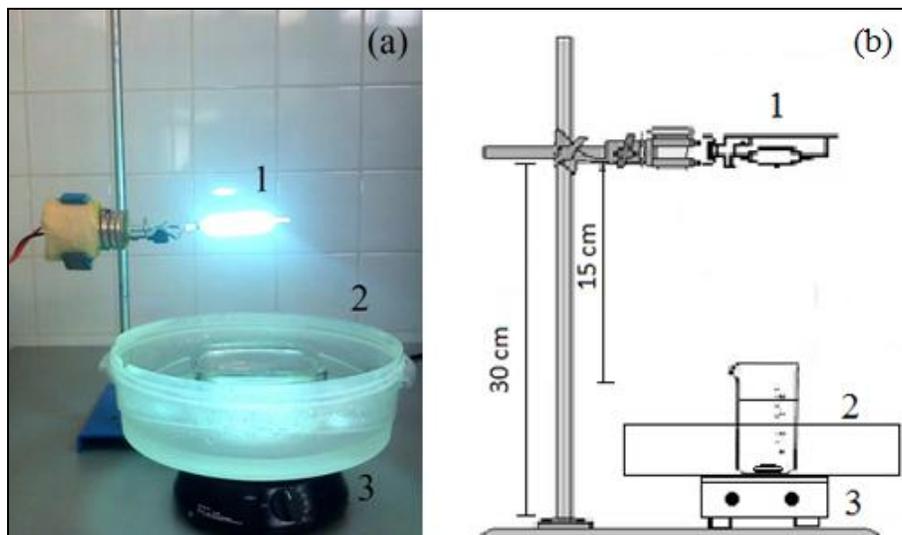
Para a realização dos experimentos de determinação da atividade fotocatalítica, foram construídos três reatores fotocatalíticos diferentes, sob radiação de lâmpada de vapor de mercúrio, simulador solar e LED UV.

#### **4.4.2 Lâmpada de vapor de mercúrio**

Os tratamentos das amostras foram realizados em um béquer com capacidade para 450 mL, equipado com um agitador magnético modelo 752 (Fisatom). A radiação foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (Avant<sup>®</sup>), sem o bulbo de vidro.

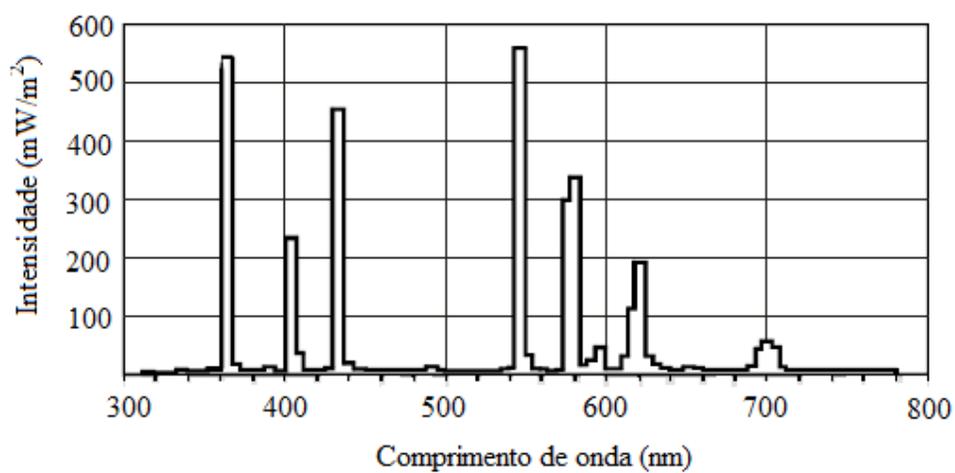
As lâmpadas de vapor de mercúrio chegam a temperaturas de 300°C. Para o controle da temperatura do reator, foi colocado um recipiente com gelo para resfriamento, sendo substituído, de modo a manter a temperatura sempre abaixo dos 25°C. A variação na temperatura foi monitorada por meio de um termômetro (Incoterm), e o pH com um pHmetro HI-221 (Hanna). As lâmpadas foram posicionadas a uma distância de 15 cm da superfície da amostra. Na Figura 5 é apresentado o sistema experimental e a representação esquemática utilizado no processo.

Figura 5. (a) Sistema experimental e (b) representação esquemática do reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de mercúrio. 1. Lâmpada de vapor de mercúrio; 2. Reservatório de resfriamento e béquer contendo a amostra; 3. Agitador magnético



Pelo espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio fornecido pela Avant<sup>®</sup> na Figura 6, observa-se que além de emitir na faixa de onda do ultravioleta (300 - 400 nm) essa também emite radiação na região do visível (400 - 750 nm).

Figura 6. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio

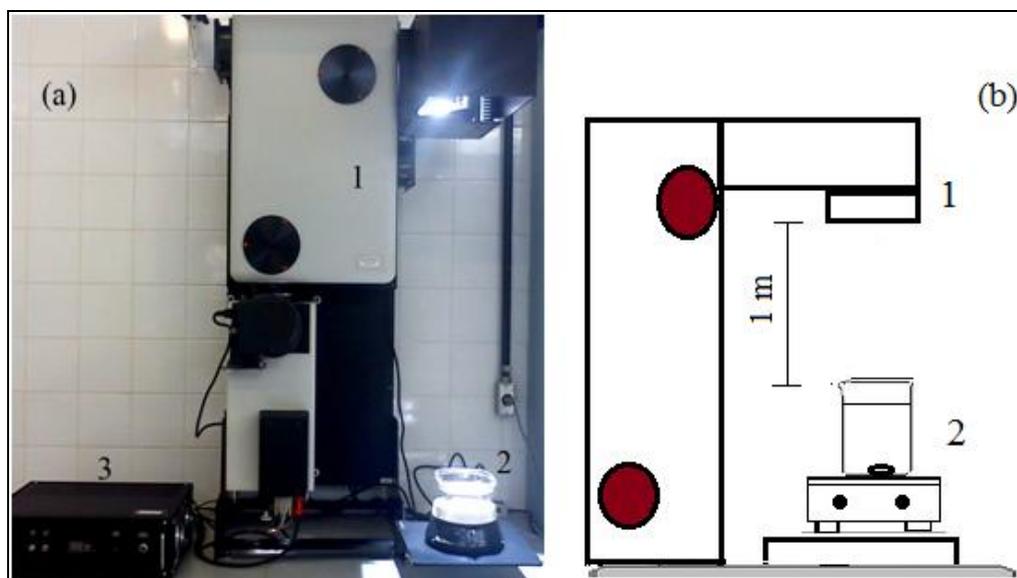


Fonte: Avant<sup>®</sup> (2012)

#### 4.4.3 Simulador Solar

Os experimentos foram realizados em um simulador solar SSUV 1.6 K (Sciencetech), com potência ajustada para 957 W. Este equipamento simula as condições desejadas, sem a dependência de fatores ambientais externos. Foram simuladas as condições solares a partir de dados meteorológicos obtidos para a localidade, relativo de 9:00 h as 16:00 h. Foi utilizado um béquer com capacidade para 450 mL, destinado à amostra, a qual foi mantida em constante agitação. A variação da temperatura e o pH foram monitorados por meio de um termômetro (Incoterm) e um pHmetro HI-221 (Hanna), respectivamente. A amostra foi posicionada a 1 metro da fonte de luz. Na Figura 7 é apresentado o sistema experimental e a representação esquemática utilizado no processo. Para evitar a propagação da radiação UV no laboratório, o simulador solar foi utilizado em um compartimento isolado.

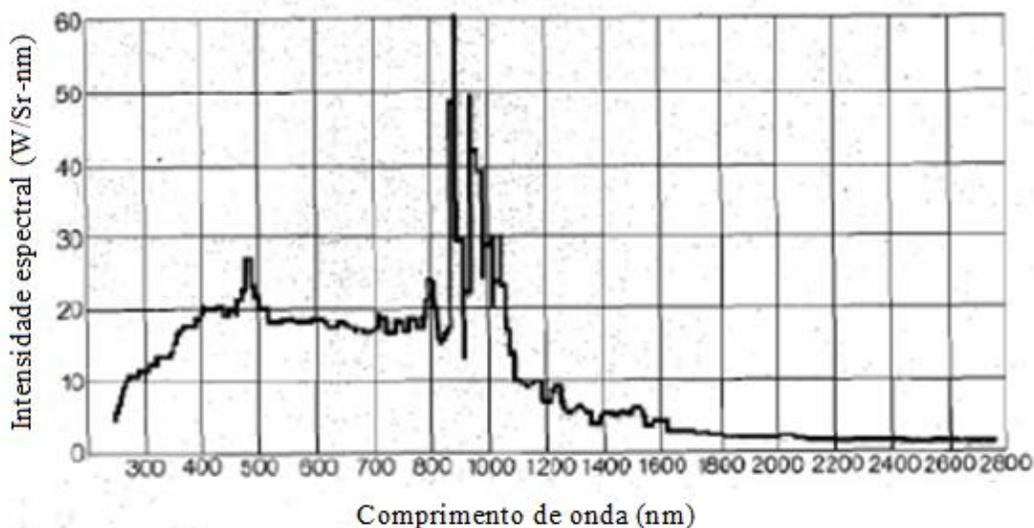
Figura 7. (a) Foto do sistema experimental e (b) representação esquemática do processo fotocatalítico utilizando simulador solar. 1. Simulador solar; 2. Agitador magnético e béquer contendo amostra. 3. Fonte de alimentação



A curva espectral do simulador solar foi fornecida pela Sciencetech. Conforme é expresso na Figura 8, pode-se dizer que o simulador solar emite radiação em praticamente todos os comprimentos de onda do espectro UV-IV. De toda energia emitida, 44% se concentra entre 400

e 700 nm, o restante é dividido entre radiação ultravioleta (< 400 nm) com 7%, infravermelho próximo (entre 700 e 1500 nm) com 37% e infravermelho (> 1500 nm) com 11%. Menos de 1% da radiação emitida concentram-se acima da região do infravermelho, dando origem às micro-ondas, ondas de rádio, e abaixo da região ultravioleta, como raios-X e raios gama.

Figura 8. Espectro de emissão do simulador solar

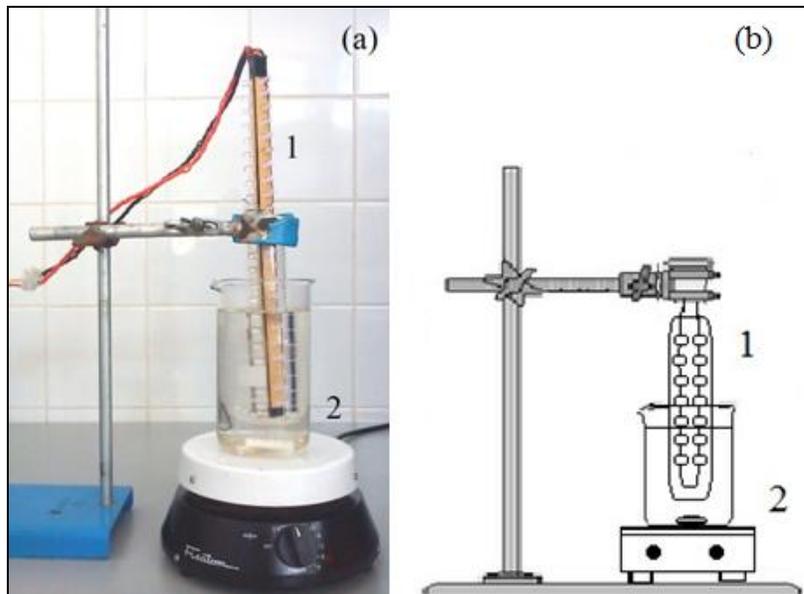


Fonte: Sciencetech (2012)

#### 4.4.4 LED UV

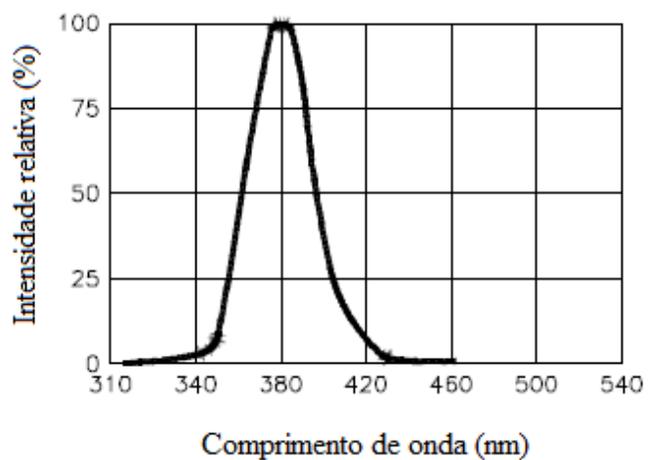
Confeccionou-se um reator fotocatalítico utilizando um béquer com capacidade para 450 mL, destinado à solução teste, que foi mantida em constante agitação. No ânulo central do reator acoplou-se um recipiente cilíndrico de quartzo contendo um sistema de LED, a qual foi inserida na solução teste. Cada LED utilizado é do tipo UV com 100 mcd,  $\lambda = 385$  nm e 0,12 W. Foi utilizado uma barra triangular com 69 LED UV, dos quais 24 foram utilizados efetivamente. A parte externa do reator foi revestida com um refletor de alumínio para melhorar a reflexão do sistema. A temperatura foi analisada constantemente, assim como o pH (HI-221 da Hanna). Na Figura 9 é apresentada a foto e a representação esquemática do sistema experimental utilizado no processo.

Figura 9. (a) Foto do sistema experimental e (b) representação esquemática do reator fotocatalítico com lâmpada de LED UV. 1. LED UV com tubo de quartzo; 2. Agitador magnético e béquer contendo amostra



Pelo espectro do LED UV (Figura 10) fornecido pela fabricante (Vcc), observa-se que a emissão de radiação está concentrada em 385 nm.

Figura 10. Espectro de emissão do LED UV



Fonte: Vcc (2012)

#### **4.5 Determinação da atividade fotocatalítica**

Os ensaios para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados em reator batelada com o fotocatalisador em suspensão, utilizados em duas concentrações, 0,5 g L<sup>-1</sup> e 1,0 g L<sup>-1</sup>, sob radiação de lâmpada de vapor de mercúrio, simulador solar e LED UV. Foram utilizados volume de 450 mL de solução a ser tratada, composta por água bruta do rio Piracicaba. Também foram realizados ensaios por irradiação na ausência do fotocatalisador (fotólise).

As amostras foram coletadas em diferentes tempos de tratamento: 0, 15, 30 e 60 min por meio de um sistema seringa/mangueira e armazenadas em frascos. Após a coleta, as amostras foram filtradas com membrana de celulose de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro da Sartorius para retirar os fotocatalisadores em suspensão.

Os experimentos foram conduzidos em duplicata e posteriormente foram realizadas médias finais desses valores.

#### **4.6 Procedimento analítico**

##### **4.6.1 Análises físico-químicas da água bruta**

As análises físico-químicas foram realizadas conforme APHA (2005). Foram avaliados os seguintes parâmetros para a amostra de água bruta:

###### **4.6.1.1 Cor verdadeira (uC)**

Realizada no espectrofotômetro HACH DR 3900 em comprimento de onda de 445 nm. A medida ocorria com a amostra homogeneizada e colocada diretamente na cubeta de leitura.

###### **4.6.1.2 Turbidez (UNT)**

Foi realizada no turbidímetro HACH 2100, no qual a turbidez é resultado da leitura da luz transmitida em função da concentração da fase dispersa, sendo que a luz passa através da solução pela cubeta, em relação a padrões fixos de turbidez padronizados pelo fabricante do equipamento.

#### **4.6.1.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO – mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>)**

A análise foi realizada utilizando-se o sistema de digestão em refluxo fechado em equipamento da Hach (DRB 200). Este método mede a quantidade de matéria orgânica na solução. O oxigênio equivalente da matéria orgânica é oxidado por Cr (VI) em meio ácido, que por sua vez reduz-se para Cr (III). O oxidante usado é o dicromato de potássio na presença de um catalisador de sulfato de prata. Após o teste, a leitura é realizada no espectrofotômetro HACH DR 3900 em 620 nm.

#### **4.6.1.4 pH**

O pH foi medido pela técnica potenciométrica por meio de um medidor de pH de bancada Hanna modelo HI-221.

#### **4.6.1.5 Condutividade (μS cm<sup>-1</sup>)**

As amostras foram submetidas à medição de condutividade por meio de um condutivímetro de bancada da ORION modelo 105.

#### **4.6.1.6 Oxigênio Dissolvido (OD - mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>)**

Esta análise foi determinada no momento de coleta no rio, com um Oxímetro portátil digital YSI modelo 55.

#### **4.6.2 Análises microbiológicas da água de coleta**

Foram realizadas conforme metodologia APHA (2005), para a água bruta do rio. Para coliformes totais e *Escherichia coli*, foi utilizado o sistema Colilert 24 horas da IDEXX-USA, utilizando Cartela *Quanti-Tray* 2000 para quantificação bacteriana após incubação por 24 h a 35°C. No sistema Colilert, a presença de *E. coli* é indicada pela emissão da fluorescência azul, e a de coliformes totais pela emissão de cor amarela. A quantificação foi realizada pela tabela estatística do Número Mais Provável em 100 mL (NMP 100 mL<sup>-1</sup>) do sistema *Quanti-Tray* 2000.

### **4.6.3 Análises físico-químicas da amostra pós-tratamento**

Para as determinações dos parâmetros pertinentes ao monitoramento das amostras tratadas, foram realizados os seguintes procedimentos analíticos:

#### **4.6.3.1 pH**

As amostras foram submetidas à medição de pH por meio de um medidor de pH de bancada Hanna HI-221.

#### **4.6.3.2 Temperatura**

O controle da temperatura foi efetuado utilizando-se um termômetro da Incoterm, escalada de  $-10^{\circ}\text{C}$  +  $110^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.6.3.3 Matéria orgânica natural**

A seguir estão as metodologias para a quantificação da matéria orgânica que foram utilizadas neste trabalho nas amostras de água após o tratamento fotocatalítico.

##### **a) Oxigênio consumido ( $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$ )**

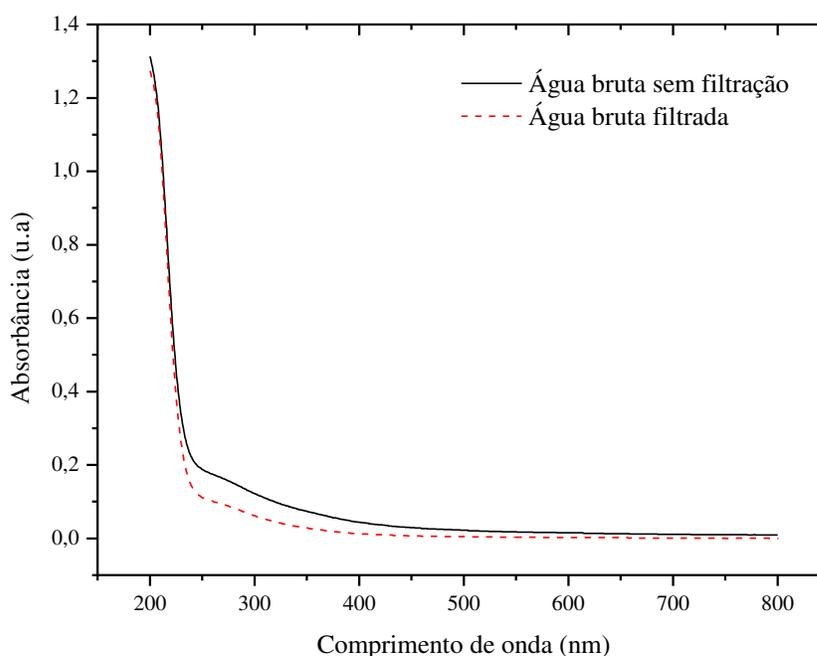
A análise de oxigênio consumido para confecção da reta padrão foi realizada conforme APHA (2005), sendo uma determinação indireta da quantidade de matéria orgânica de uma amostra pela oxidação por permanganato de potássio, que inclui apenas a matéria carbonatada, em detrimento a nitrogenada. Baseia-se na digestão da amostra com excesso de permanganato de potássio, em meio ácido, próximo do ponto de ebulição ( $80$  a  $90^{\circ}\text{C}$ ), durante um determinado intervalo de tempo de 10 minutos. O excesso de permanganato reage com um volume de oxalato, equivalente em volume de permanganato e o excesso de oxalato é titulado com permanganato. Dentre os interferentes estão ferro, amônia, nitrato e cloretos em concentrações superiores a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

##### **b) Absorbância UV em $\lambda = 254 \text{ nm}$**

Nesse trabalho, optou-se pela utilização da análise de absorbância (UV 254) para as amostras tratadas, por ser um método mais econômico em relação ao oxigênio consumido. Além

disso, pelo fato da amostra ter sido filtrada após o tratamento para remoção do fotocatalisador, ocorria a retenção de matéria orgânica na membrana de filtração, em cerca de 30% (Figura 11), ficando inviável a realização da análise de DQO, por exemplo, por seu limite de detecção ser mais alto do que para oxigênio consumido e UV 254.

Figura 11. Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para a água do rio Piracicaba bruta e após a filtração



A determinação da absorbância de luz UV foi realizada no comprimento de onda de 254 nm (UV 254), sendo considerada uma avaliação indireta substituta para o teor de matéria orgânica em águas, por meio de espectrofotômetro da Shimadzu, UV-VIS UV-1650PC, de acordo com MacCraith *et al.* (1994) e Weishaar *et al.* (2003).

Inicialmente, visando confeccionar a reta padrão, foram preparadas diluições da amostra da água do rio, sendo 20, 40, 60, 80 e 100%. Foram realizadas análises de oxigênio consumido de cada amostra diluída a fim de determinar a concentração de matéria orgânica (MO) dessas amostras por meio de titulação com permanganato de potássio. Os valores obtidos nas amostras diluídas foram, respectivamente, 3,1; 3,8; 5,0; 6,1 e 7,1 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Também, foi determinada a absorbância em 254 nm de cada amostra diluída, conforme a Figura 12. A partir dos valores de

oxigênio consumido e absorvância (Abs.) obtidos, confeccionou-se a reta padrão (Figura 13) e calculou-se a equação na reta (equação 12), onde

$$\text{MO (mg O}_2\text{ L}^{-1}) = (\text{Abs} + 0,06829) / 0,03305 \quad (12)$$

Figura 12. Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda para a água bruta do rio Piracicaba e diluições. Gráfico interno: ampliação na região de 254 nm

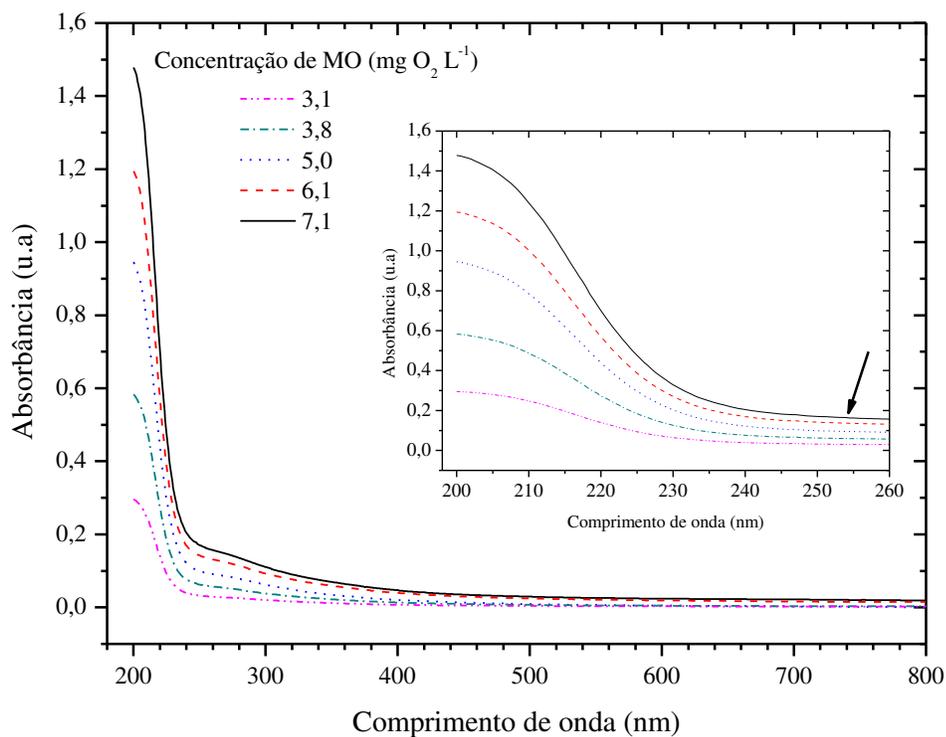
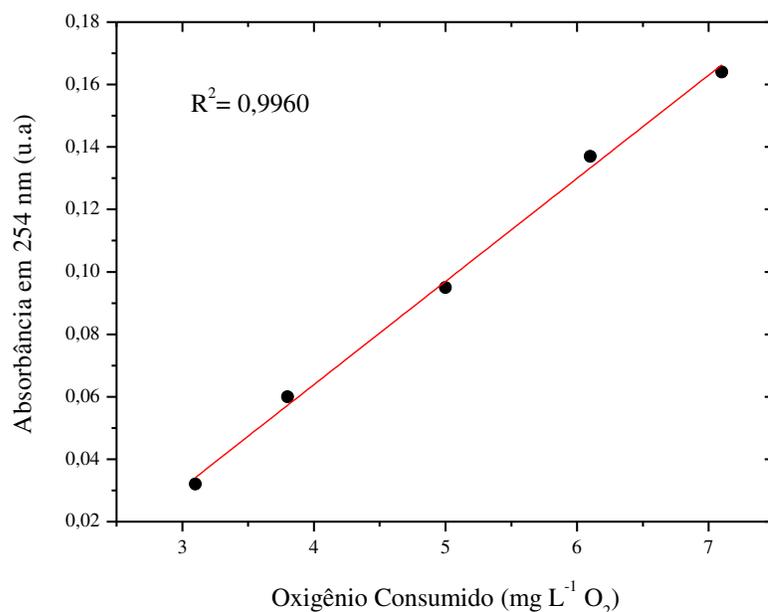


Figura 13. Reta padrão para avaliação indireta de matéria orgânica



#### 4.6.3.4 Nitrato (mg L<sup>-1</sup>)

Neste trabalho, a análise de nitrato foi realizada conforme APHA (2005). Constitui-se na acidificação de 50 mL da amostra de água com 1 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, para eliminar a interferência de hidróxido e de carbonatos (até 1000 mg L<sup>-1</sup>, como CaCO<sub>3</sub>), seguindo-se leitura da absorbância em 220 nm com correção para absorção não específica, em 275 nm (oriunda de matéria orgânica porventura presente, onde nitrato não absorve). Para calcular a absorção devida ao nitrato, subtrai-se do sinal em 220 nm duas vezes a absorção em 275 nm (neste método, estima-se que a absorção devida a compostos orgânicos seja duas vezes maior em 220 nm do que em 275 nm).

Inicialmente, visando confeccionar a reta padrão, amostras padrões de nitrato com concentrações conhecidas foram preparadas. A solução padrão de nitrato (100 mg L<sup>-1</sup>) foi diluída com água destilada em balões volumétricos a fim de obter amostras com as seguintes concentrações de nitrato, em mg L<sup>-1</sup>: 1, 2, 4, 6, 8, 10. Após o preparo destas amostras padrões, as absorbâncias (Abs.) foram medidas no espectrofotômetro UV-VIS nos comprimentos de onda 220 nm e 275 nm, conforme a Figura 14. A partir das concentrações de nitrato preparadas e

absorbâncias obtidas, confeccionou-se a reta padrão (Figura 15) e calculou-se a equação da reta (equação 13).

$$\text{NO}_3^- = (\text{Abs} + 0,00337) / 0,23514 \quad (13)$$

Figura 14. Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para amostras padrões de nitrato

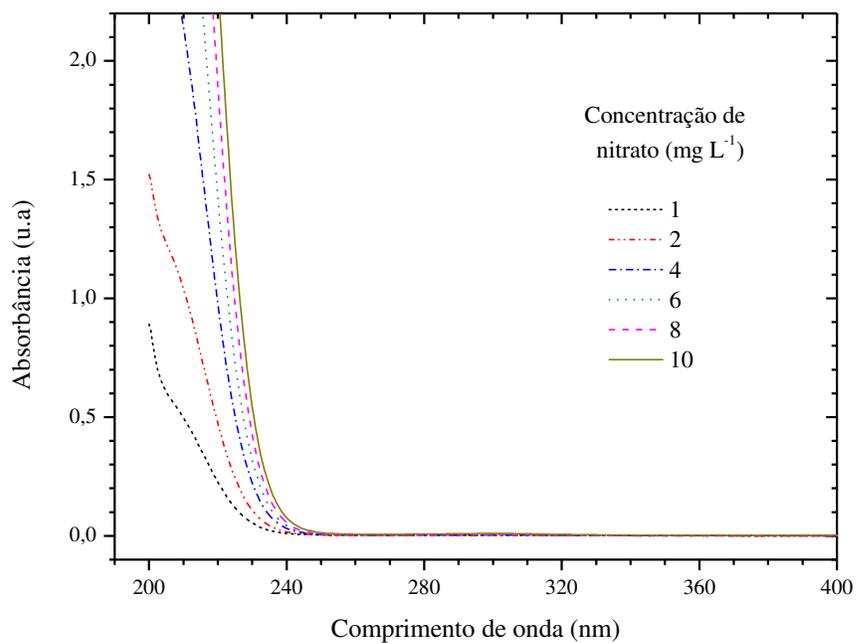
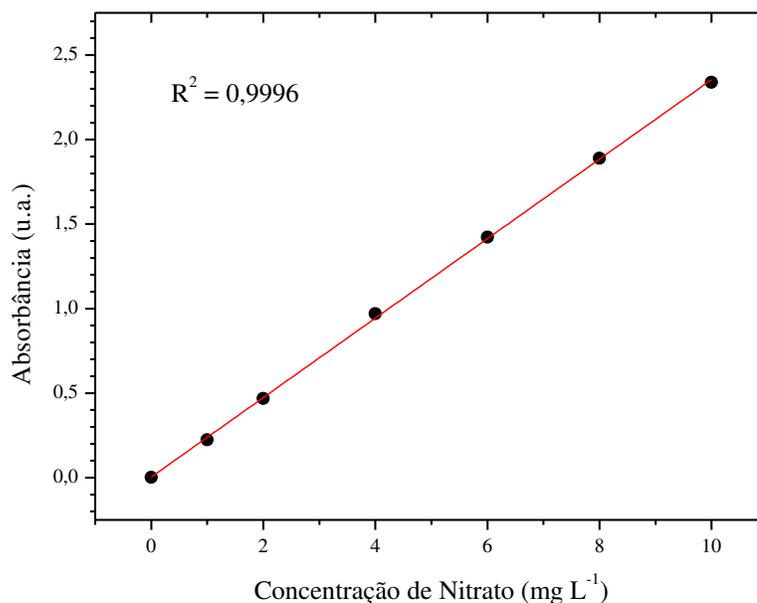


Figura 15. Reta padrão da concentração de nitrato



#### 4.6.3.5 Nitrito (mg L<sup>-1</sup>)

A análise de nitrito foi realizada segundo o Método Colorimétrico 4500 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), no qual o nitrito reage com o ácido sulfanílico, sob condições ácidas, para formar um íon diazônio. Este íon acopla com um composto naftil (dicloreto de N- (1- naftil)- etilenodiamina) para formar um corante azo vermelho violeta.

A leitura foi realizada colorimetricamente utilizando espectrofotômetro HACH DR 2000, em 543 nm. Obteve-se a concentração de nitrito em mg L<sup>-1</sup> por leitura direta no equipamento, por meio da curva de calibração inserida no espectrofotômetro.

#### 4.6.4 Análises microbiológicas da amostra pós-tratamento

Os organismos indicadores de contaminação fecal avaliados foram os coliformes totais e *Escherichia coli* pela técnica de membrana filtrante, com uma membrana de filtração de celulose, estéril, de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro (Sartorius) em um sistema de filtração a vácuo, acoplado a uma bomba de vácuo, com resultados expressos em UFC 100 mL<sup>-1</sup> (Unidades Formadoras de Colônia por 100 mL) conforme Funasa (1999) e APHA (2005).

#### 4.6.4.1 Eficiência de desinfecção

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

Segundo Donaire (2001), a eficiência do processo de desinfecção de água é dada por:

$$E = -\log (N/N_0) \quad (14)$$

Sendo:

$N$ : concentração de micro-organismos remanescentes após um tempo  $t$  (NMP ou UFC 100 mL<sup>-1</sup>).

$N_0$ : concentração inicial de micro-organismos (NMP ou UFC 100 mL<sup>-1</sup>).

#### 4.7 Intensidade de radiação

A intensidade de radiação foi medida por meio de um radiômetro com sensores em comprimentos de onda de 200 a 400 nm e 400 a 780 nm (Solar Light, PMA 2200). A medição foi realizada na mesma posição da amostra.

#### 4.8 Testes de fitotoxicidade com semente de alface (*Lactuca sativa*)

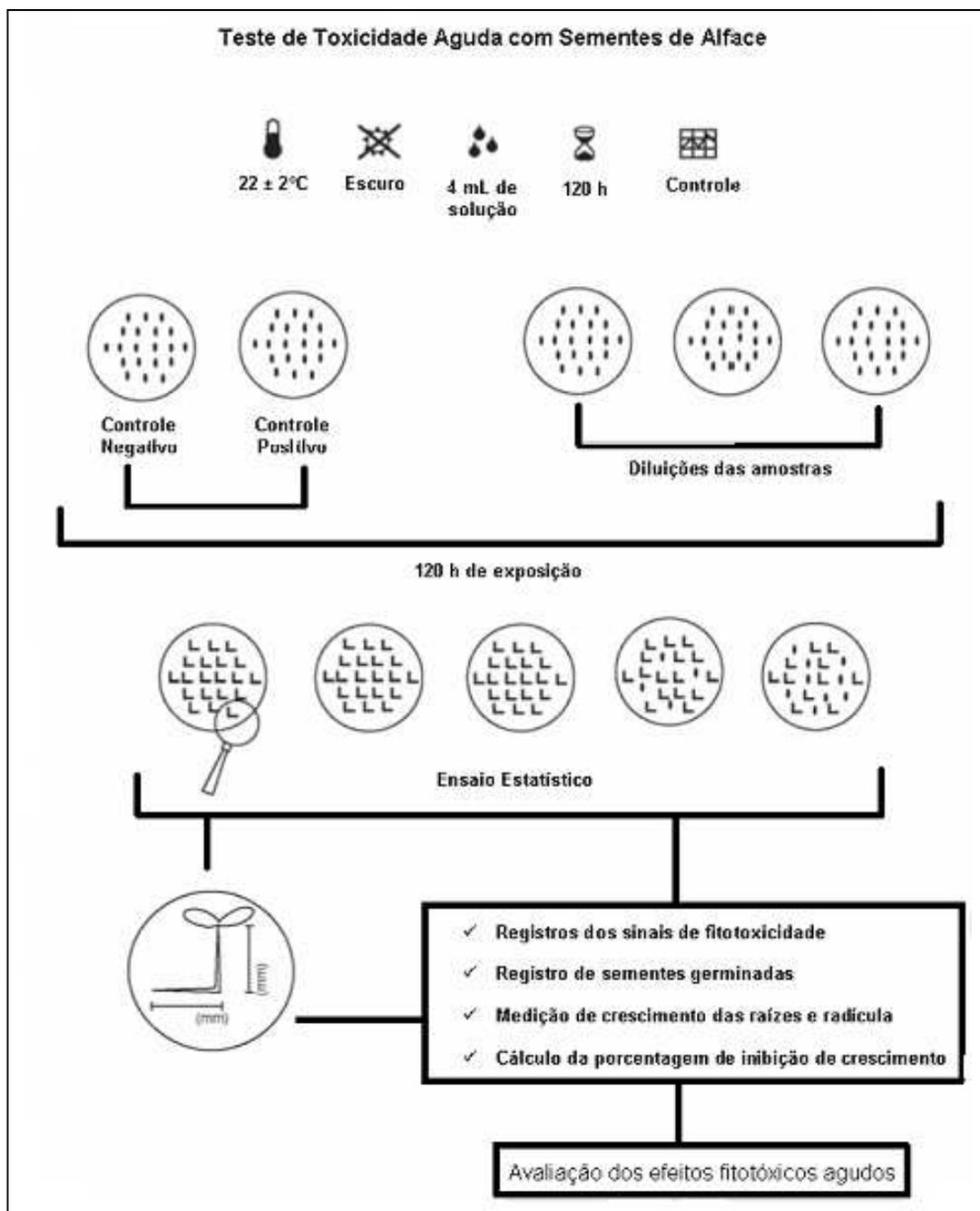
A metodologia empregada foi a proposta por Morales (2004). Um disco de papel de filtro (Whatman nº 3, 90 mm de diâmetro) foi colocado em cada placa de Petri (100 mm de diâmetro) previamente marcada com a amostra correspondente. O papel foi posteriormente saturado com 4 mL da respectiva amostra. Com a ajuda de uma pinça, vinte sementes de *Lactuca sativa* variedade Regina de verão, sem defensivos (Isla sementes), foram cuidadosamente acondicionadas sobre o papel com espaço suficiente entre elas para permitir o crescimento das raízes. Ao controle positivo foram adicionados 4 mL de solução de sulfato de zinco 0,05 M para testar a sensibilidade das sementes utilizadas e ao controle negativo foi adicionada 4 mL de água destilada. As placas foram tampadas e envoltas por folhas de alumínio e na sequência incubadas durante 5 dias (120 h) em temperatura de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , em ausência total de luz. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Após esse período, as plântulas foram retiradas para medição. Para cada plântula, a raiz foi medida com régua. A partir das medidas calculou-se a média de crescimento em cada tratamento e inseridas na equação 14 para obter a porcentagem de inibição no alongamento da raiz, de acordo com Dellamatrice (2005). Foi avaliado o crescimento da raiz em relação ao controle (água destilada). A Figura 16 apresenta o esquema do teste de toxicidade com *Lactuca sativa*.

$$\% \text{ inibição} = \frac{\text{comprimento médio amostra} - \text{comprimento médio controle}}{\text{comprimento médio do controle}} \times 100 \quad (15)$$

As avaliações de fitotoxicidade desse bioensaio consideram o agente: tóxico (acima de 40% de inibição da germinação), início de toxidez, inibição de germinação de 10 a 40%, e não tóxico, inibição até 10%.

Figura 16. Representação esquemática do teste de toxicidade aguda por meio do cálculo da porcentagem de inibição de crescimento de raízes de alface (*Lactuca sativa*)



Fonte: Palácio (2009)

#### 4.9 Planejamento Experimental

Foi realizado um planejamento experimental, modelo geral, utilizando os softwares Design Expert<sup>®</sup> 8.0 (Stat-Ease Inc.) e Minitab 15 (Minitab Inc.).

Os fatores e os níveis das variáveis independentes estão representados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Fatores e níveis utilizados no planejamento experimental

Fatores	Símbolo	Níveis		
Concentração de fotocatalisador ( $\text{g L}^{-1}$ )	A	0,5	1,0	
Tempo de tratamento (min)	B	15	30	60
Intensidade de radiação ( $\text{mW cm}^{-2}$ )	C	6,80	4,20	0,16

Usando esta notação, foram avaliados os efeitos de cada um dos fatores bem como de sua interação, sobre a eficiência do processo fotocatalítico. Os resultados foram analisados usando a análise de variância (ANOVA). Quando o teste F da análise de variância indicou significância ao nível de 5% de probabilidade de erro, os efeitos principais e interação foram considerados significativos estatisticamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Características físico-químicas e microbiológicas da água coletada

Preliminarmente aos processos de tratamento, efetuou-se a caracterização físico-química e microbiológica da água do rio Piracicaba coletada, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Resultados dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água do rio Piracicaba, em Piracicaba, SP, no período de março a novembro de 2012

	Parâmetros								
	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.
pH	6,5	6,8	7,0	7,2	7,0	7,2	6,8	7,0	6,9
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	210,8	198,0	200,0	187,0	200,0	329,0	432,0	362,0	330,0
OD ( $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$ )	3,6	1,5	3,2	4,0	5,3	3,0	2,1	1,7	1,86
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	50	45	32	45	20	32	38	61	55
Cor (uC)	130	70	40	125	65	49	60	68	42
Turbidez (UNT)	18,5	22,3	55,1	62,0	15,1	10,1	13,2	8,0	12,3
Nitrato ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2,0	2,5	3,49	2,99	1,9	0,98	2,10	2,50	2,90
Coliformes Totais (NMP 100 $\text{mL}^{-1}$ )	24.000	30.000	110.000	160.000	160.000	50.000	160.000	90.000	30.000
<i>Escherichia coli</i> (NMP 100 $\text{mL}^{-1}$ )	8.000	3.000	21.000	14.000	5.000	3.000	8.000	8.000	23.000

A variação do pH da água ao longo do tempo é expresso na Tabela 5. Os valores de pH apresentaram baixa variabilidade, entre 6,5 a 7,2, dentro das recomendações estabelecidas pelas resoluções CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011 que estabelecem para águas de classe 1, 2, 3 e 4 uma faixa com índices de pH entre 6,0 e 9,0 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

O pH influencia em diversos equilíbrios que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamentos de águas, sendo de tal forma um importante parâmetro para estudos relacionados ao saneamento ambiental. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos ocorre devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies, podendo em determinadas

condições contribuir para a precipitação de elementos tóxicos químicos ou exercer influencia sobre a solubilidade dos nutrientes (CETESB, 2009).

A condutividade da água registrada de março a novembro de 2012 foi acima do padrão para águas naturais –  $100,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ , principalmente no mês de setembro, época de seca, quando foi registrado o maior valor de  $432,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ , conforme expresso na Tabela 5. Em geral, níveis superiores a  $100,0 \mu\text{S cm}^{-1}$  indicam ambientes impactados (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). As Resoluções CONAMA 357/05 e 430/2011 não faz menção ao parâmetro condutividade em seu texto.

A condutividade é a medida resultante da aplicação de uma dada força elétrica, que é diretamente proporcional à quantidade de sais presentes em uma solução. Esse parâmetro não determina, especificamente, quais os íons que estão presentes em determinada amostra de água, mas pode contribuir para possíveis reconhecimentos de impactos ambientais que ocorram na bacia de drenagem ocasionada por lançamentos de resíduos industriais ou domésticos (FLECK *et al.*, 2012).

A Tabela 5 apresenta os valores de OD nos meses de coleta no ponto do rio Piracicaba, variando de 5,3 a  $1,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ , sendo esta última a menor concentração apresentada, correspondente ao mês de abril.

Fiorucci e Filho (2005) afirmam que o OD é o oxidante mais importante que existe em águas naturais, sendo suas principais fontes a atmosfera e a fotossíntese. Por outro lado, as perdas de oxigênio são causadas principalmente pela oxidação da matéria orgânica, e também por perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos, nitrificação e oxidação química abiótica de substâncias como íons metálicos – ferro (II) e manganês (II).

A DQO do rio Piracicaba no ponto coletado, conforme evidenciado pela Tabela 5, apresentou variação de 20 a  $61 \text{ mg L}^{-1}$  não sendo referenciada na Resolução 357/2005 e Resolução 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

A DQO é o principal parâmetro para estimar a quantidade de matéria orgânica presente no meio líquido, a partir da qual é possível estimar a quantidade equivalente de oxigênio necessário para oxidar o material orgânico, utilizando como oxidante um composto químico (FLECK *et al.*, 2012).

Em face do risco que representa, a concentração de nitrato na água não deve exceder 10 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de acordo com os limites adotados pelo CONAMA 357/2005 e 430/2011. Para as amostras do rio Piracicaba coletadas, durante todos os meses, os valores de nitrato permaneceram dentro do limite estabelecido pelo CONAMA, conforme evidenciado pela Tabela 5.

Das diversas formas de nitrogênio presentes na natureza, a amônia (NH<sub>3</sub>) e, em especial, o nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) podem ser indicações de perda de qualidade da água. Embora a amônia, quando presente na água em altas concentrações, possa ser letal aos peixes pela toxicidade que representa para esse grupo da fauna, a amônia originada no solo ou aplicada via fertilizantes tende a ser rapidamente convertida em amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e esse, por sua vez, é convertido em nitrato pelo processo microbiano da nitrificação. Portanto, o nitrato é a principal forma de nitrogênio associada à contaminação da água pelas atividades agropecuárias (RESENDE, 2002).

O nitrato ocorre em quantidades pequenas em águas superficiais, em aproximadamente 3,0 mg L<sup>-1</sup>. A presença de nitrato caracteriza uma poluição remota, em função de que o nitrogênio se encontra no seu último estágio de oxidação.

Os valores do número mais provável por 100 mL (NMP 100 mL<sup>-1</sup>), de coliformes totais e *E. coli* encontrados nas amostras analisadas estão apresentados na Tabela 5.

A concentração de bactérias do grupo coliformes totais apresentou grandes variações. Os maiores níveis de bactérias deste grupo são vistos nos meses de junho, julho e setembro, meses de inverno, considerados como secos para essa região, enquanto que a menor concentração se apresentou no mês de março. Apesar da detecção da presença desses micro-organismos ser importante na análise das águas as Resoluções 357/2005 e 430/2011 do CONAMA não fazem menção ao grupo coliformes totais em seus textos.

Para *E. coli*, observou-se a partir do exposto na Tabela 5 que as contagens estiveram entre 3.000 e 23.000 NMP 100 mL<sup>-1</sup>. Fica evidente que nesse ponto de coleta, ou anteriormente a ele, ocorrem ações antrópicas, pois recebem elevadas cargas de rejeitos industriais e esgoto domésticos.

As bactérias *E. coli* são de fácil cultivo em laboratório e relativamente conhecidas sob o ponto de vista genético, além de serem empregadas como indicador de contaminação fecal recente, pois têm seu habitat exclusivo no trato intestinal. Sua presença na água indica a possibilidade de também estarem presentes micro-organismos patogênicos, ressaltando que

alguns sorotipos de *E. coli* são responsáveis por gastroenterites, sendo a diarreia o principal sintoma (CORDEIRO *et al.*, 2004).

Esses dados mostram que o Rio Piracicaba está sofrendo impacto em sua qualidade, principalmente pela entrada de esgoto doméstico, pela alta concentração de coliformes encontrada. Os resultados obtidos apontam a água do rio Piracicaba como um fator de risco à saúde humana, uma vez que, no grupo de micro-organismos avaliados, são encontrados agentes infecciosos envolvidos em enfermidades como diarreia e infecções urinárias.

## 5.2 Intensidade de radiação

Os valores de intensidade de radiação obtidos são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Intensidade de radiação das lâmpadas nos sistemas utilizados

Lâmpada	Intensidade de Radiação	Distância lâmpada-amostra
Vapor de Mercúrio	6,80 mW cm <sup>-2</sup>	15 cm
Simulador Solar	4,20 mW cm <sup>-2</sup>	100 cm
LED UV	0,16 mW cm <sup>-2</sup>	1 cm

## 5.3 Características da amostra tratada

### 5.3.1 Valores de pH e temperatura

Analisando-se os resultados, observou-se que a variação de pH em todos os tratamentos foi pequena, indicando que nas condições que os mesmos foram realizados, não há influência significativa nesse parâmetro. O pH mínimo observado após os tratamentos foi de 6,5 e o máximo de 7,8, para as três fontes de radiação nas duas concentrações utilizadas.

O pH é um parâmetro importante e que tem grande influência nos processos fotocatalíticos. Variações no valor do pH acarretam alterações na interface semicondutor/líquido, levando a modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do catalisador. Em alguns casos, o pH é o principal fator de influência sobre a taxa de degradação do substrato submetido ao processo fotocatalítico (BATISTA, 2008).

A temperatura nas três fontes de radiação se manteve constante, próxima à temperatura ambiente, sendo que para a lâmpada de vapor de mercúrio foi necessário durante o tratamento realizar o processo de resfriamento da amostra.

### **5.3.2 Medida da matéria orgânica natural (UV 254 nm)**

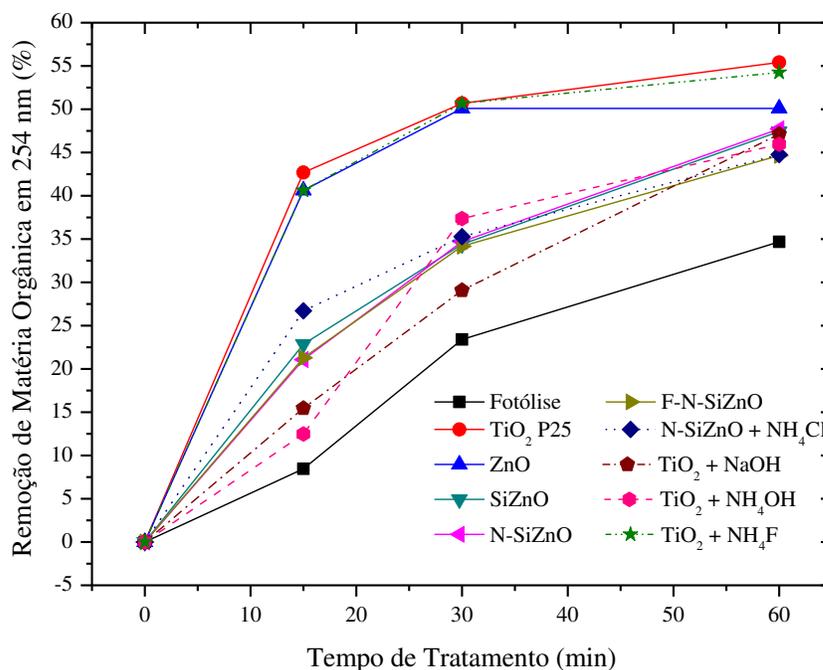
#### **5.3.2.1 Tratamento utilizando lâmpada de vapor de mercúrio**

As Figuras 17 e 18 apresentam a porcentagem de remoção de matéria orgânica da amostra submetida à degradação oxidativa por meio dos processos fotocatalítico e fotolítico utilizando lâmpada de vapor de mercúrio em diferentes concentrações do fotocatalisador, em 15, 30 e 60 minutos de tratamento. A degradação da matéria orgânica na ausência do fotocatalisador, (fotólise), também é expressa.

Na Figura 17, é possível verificar que ocorreu decréscimo da concentração de matéria orgânica em função do tempo de tratamento. Das amostras coletadas, o tempo que ocorreu menor eficiência na remoção de matéria orgânica foi em 15 minutos. Para o fotocatalisador ZnO, não houve diferença na degradação, se mantendo constante em 30 e 60 minutos de tratamento. Para todos os outros fotocatalisadores, os maiores valores de remoção de matéria orgânica ocorreu em 60 minutos de tratamento. Dos nove fotocatalisadores estudados, para a concentração de 1,0 g L<sup>-1</sup>, em 60 minutos de tratamento, o que apresentou maior remoção de matéria orgânica (55,42%) foi o TiO<sub>2</sub> P25. Dos fotocatalisadores sintetizados, o TiO<sub>2</sub> dopado com NH<sub>4</sub>F apresentou a mesma eficiência para remoção que o TiO<sub>2</sub> P25, seguido pelos fotocatalisadores N-SiZnO, SiZnO, TiO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>OH com 47,72, 47,43 e 45,95% de eficiência, respectivamente. Os fotocatalisadores N-SiZnO + NH<sub>4</sub>Cl e F-N-SiZnO apresentaram a mesma eficiência nessas condições (44%), sendo este o menor valor obtido entre os fotocatalisadores sintetizados.

Nota-se que a fotólise teve o menor desempenho na remoção da matéria orgânica (34,69%) quando comparada com a eficiência da fotocatalise heterogênea. Portanto, para a remoção de matéria orgânica em 60 min de tratamento, o uso dos fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> P25 e TiO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>F aumentaram em 20,73% a remoção obtida pela fotólise, enquanto os fotocatalisadores N-SiZnO + NH<sub>4</sub>Cl e F-N-SiZnO aumentaram em 9,31%.

Figura 17. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para lâmpada de vapor de mercúrio. Concentração  $1,0 \text{ g L}^{-1}$

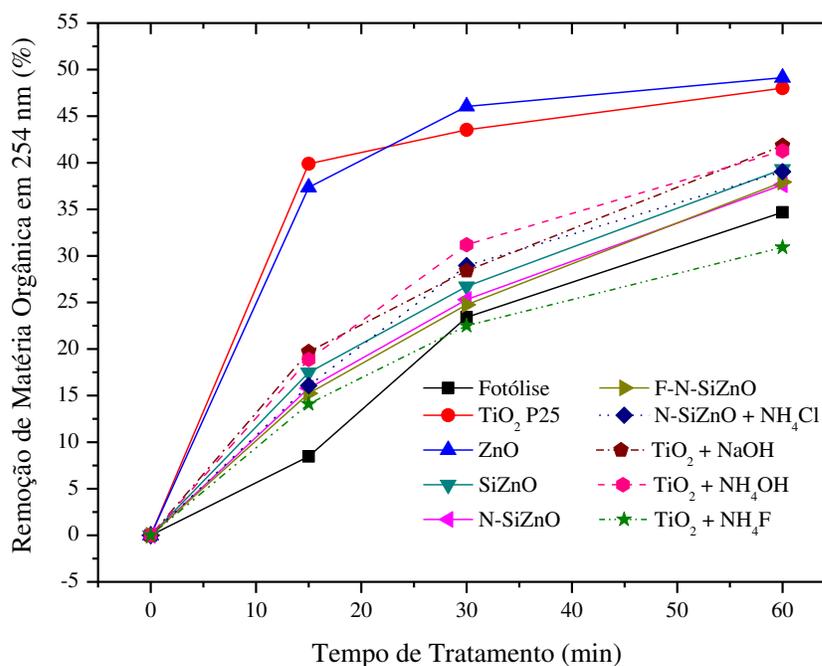


De acordo com a Figura 18, também para a concentração de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , o tempo de menor eficiência na remoção de matéria orgânica ocorreu em 15 minutos. Para os fotocatalisadores ZnO e TiO<sub>2</sub> P25, houve praticamente a mesma eficiência de remoção em 30 e 60 minutos de tratamento. Para todos os outros fotocatalisadores, os melhores valores de remoção de matéria orgânica ocorreu 60 minutos.

Sendo assim, dos nove fotocatalisadores estudados, conforme expressa a Figura 18, tiveram alta remoção de matéria orgânica em 60 minutos de tratamento, o ZnO e o TiO<sub>2</sub> P25, com 49,13 e 48,01% respectivamente. Dos fotocatalisadores sintetizados, o TiO<sub>2</sub> dopado com NaOH e o TiO<sub>2</sub> dopado com NH<sub>4</sub>OH foram os mais eficientes, apresentando respectivamente, 41,84 e 41,28% de remoção de matéria orgânica, seguidos por SiZnO e N-SiZnO + NH<sub>4</sub>Cl com 39%. Os fotocatalisadores que apresentaram as menores eficiências nessas condições para remoção de matéria orgânica foi o TiO<sub>2</sub> dopado com NH<sub>4</sub>F com 30,92%, valores próximos da fotólise (34,68%).

Ao se comparar o efeito dos fotocatalisadores com a fotólise, o ZnO e o TiO<sub>2</sub> P25 em 60 minutos de tratamento aumentaram em 14,45 e 13,33%, respectivamente, a remoção de matéria orgânica. Dos fotocatalisadores sintetizados o maior efeito foi apresentado utilizando o TiO<sub>2</sub> dopado com NaOH (7,16%) seguido do TiO<sub>2</sub> dopado com NH<sub>4</sub>OH (6,6%).

Figura 18. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para lâmpada de vapor de mercúrio. Concentração 0,5 g L<sup>-1</sup>



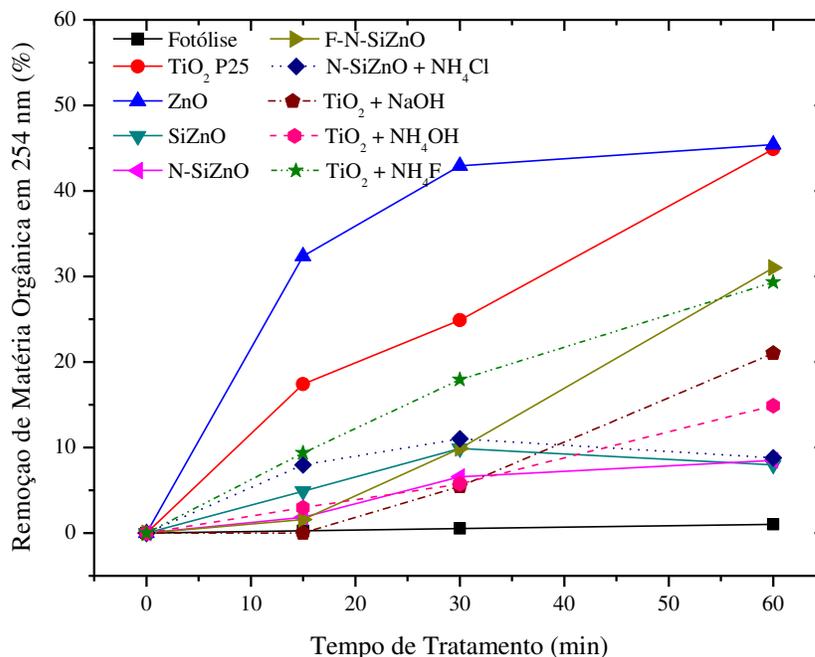
### 5.3.2.2 Tratamento utilizando simulador solar

As Figuras 19 e 20 expressam a remoção porcentual de matéria orgânica da amostra submetida à degradação oxidativa por meio do processo fotocatalítico utilizando o simulador de luz solar nas concentrações de 0,5 g L<sup>-1</sup> e 1,0 g L<sup>-1</sup> do fotocatalisador.

Em ambas as concentrações, nota-se eficiência do ZnO superior a do TiO<sub>2</sub> P25, assim como pouca diferença na eficiência de remoção de matéria orgânica de uma concentração para outra em 60 minutos de tratamento. De acordo com Sakthivel *et al.* (2003), para aplicações em fotocatalise, o ZnO tem atraído muito interesse pois, tal como o TiO<sub>2</sub>, apresenta habilidade na desintoxicação do meio por mecanismos fotocatalíticos similares. Entretanto, o TiO<sub>2</sub>, em muitos

casos, somente é excitado por radiação UV, já o ZnO tem ação conhecida sob irradiação com luz solar, por isso o melhor desempenho do ZnO para o simulador de luz solar, em relação ao tempo de tratamento.

Figura 19. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para o simulador solar. Concentração  $1,0 \text{ g L}^{-1}$



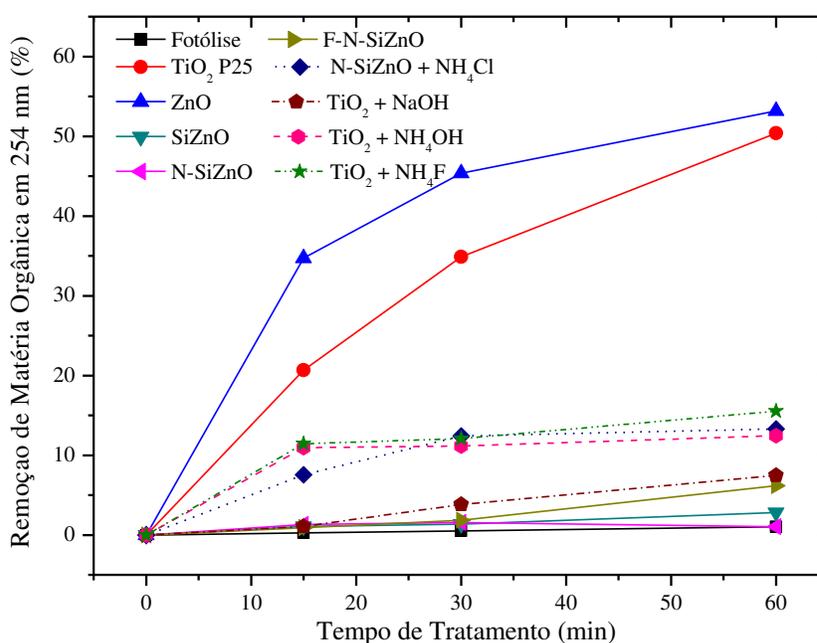
Na Figura 19 é possível observar que em 30 minutos de tratamento, os fotocatalisadores ZnO, SiZnO e N-SiZnO apresentaram aproximadamente a mesma eficiência de remoção que em 60 minutos. Dos fotocatalisadores sintetizados, o que demonstrou melhor desempenho para remoção de matéria orgânica (31%) foi o F-N-SiZnO seguido do TiO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>F (29,3% de remoção) em 60 minutos de tratamento. Porém o primeiro apresenta eficiência de remoção de 14,87% menor em relação ao ZnO. A fotólise não proporcionou remoção significativa de matéria orgânica nessas condições de tratamento.

Para a concentração de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  utilizando o simulador de luz solar, dos fotocatalisadores sintetizados, o que mais demonstrou eficiência na remoção de matéria orgânica em 60 minutos de tratamento foi o TiO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>F, ainda assim com uma eficiência de remoção de 37,66% menor em

relação ao ZnO. Esses fotocatalisadores apresentaram praticamente a mesma eficiência de remoção em 15 minutos e 60 minutos de tratamento, conforme a Figura 20.

A radiação solar artificial foi menos eficiente no processo fotocatalítico em relação à lâmpada de vapor de mercúrio, provavelmente devido à menor intensidade de radiação UV produzida em relação à lâmpada de vapor de mercúrio.

Figura 20. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para o simulador solar. Concentração  $0,5 \text{ g L}^{-1}$



### 5.3.2.3 Tratamento utilizando LED UV

As Figuras 21 e 22 expressam a porcentagem de remoção de matéria orgânica da amostra submetida à degradação oxidativa por meio do processo fotocatalítico utilizando o LED UV nas concentrações de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  do fotocatalisador.

Em ambas as concentrações, o LED UV apresentou baixa remoção de matéria orgânica em todos os tempos de coleta, quando comparado ao vapor de mercúrio e ao simulador solar, apresentando pouca diferença na eficiência de remoção em 30 minutos e 60 minutos de tratamento. Para  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de TiO<sub>2</sub> P25 (Figura 22), os tempos de 15 e 60 minutos apresentaram a mesma eficiência de remoção. Nota-se que a fotólise teve o menor desempenho na remoção da

matéria orgânica, na ordem de 3% quando comparada com a eficiência da fotocatalise heterogênea. Devido a intensidade de radiação do LED UV ser menor do que as outras lâmpadas estudadas, a produção dos radicais hidroxila pode ter ocorrido em baixa taxa, o que justificaria o pequeno incremento de remoção ocorrido com a adição do fotocatalisador.

Figura 21. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração  $1,0 \text{ g L}^{-1}$

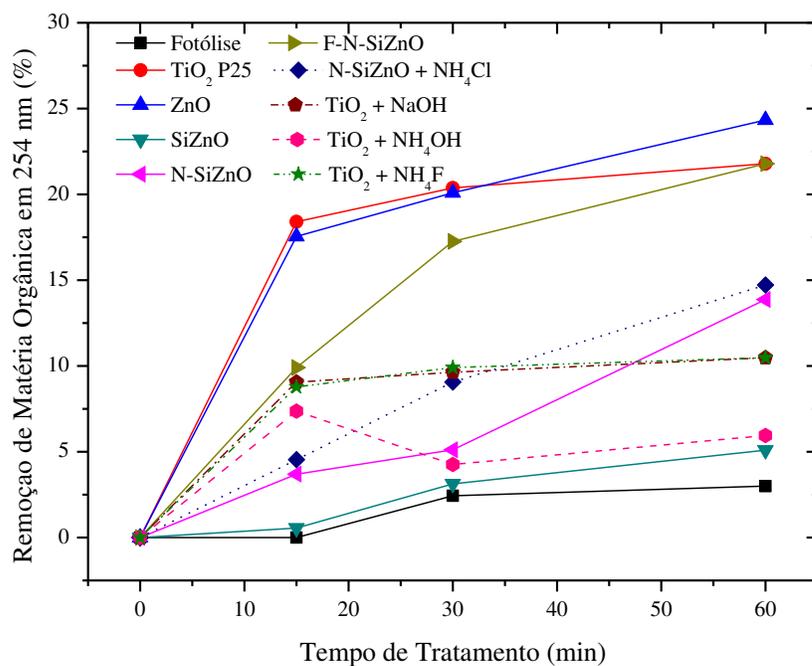
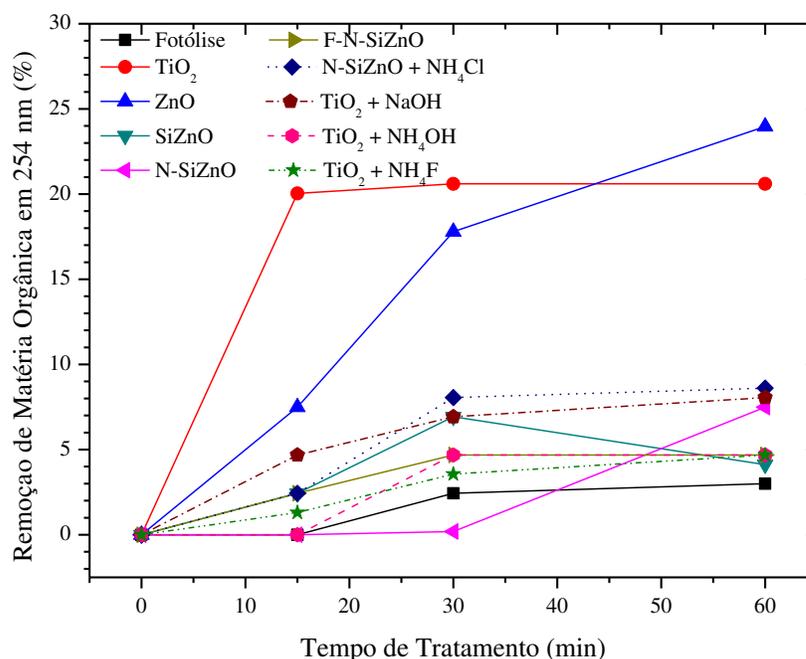


Figura 22. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração 0,5 g L<sup>-1</sup>



#### 5.3.2.4 Análise estatística dos resultados

A concentração do fotocatalisador é um parâmetro importante a ser analisado na fotocatalise heterogênea. Nas Figuras de 23 a 27 visualiza-se que nas concentrações de 0,5 e 1,0 g L<sup>-1</sup> as eficiências na remoção de matéria orgânica para TiO<sub>2</sub> P25 e ZnO com as três intensidades de radiação apresentam-se muito próximas entre si, fato este corroborado por meio da análise estatística, que mostra que os valores de matéria orgânica não são estatisticamente diferentes nestas concentrações. Assim, tem-se um indicativo de que em determinadas condições, um aumento da concentração do fotocatalisador não se reflete em aumento da eficiência do processo na mesma proporção.

Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os gráficos de efeitos principais e de interação respectivamente, para remoção de matéria orgânica utilizando TiO<sub>2</sub> P25.

Figura 23. Gráfico de efeitos principais utilizando o fotocatalisador TiO<sub>2</sub> P25 para remoção de matéria orgânica. A: Concentração de fotocatalisador (g L<sup>-1</sup>), B: Tempo de tratamento (min); C: Intensidade de radiação (mW cm<sup>-2</sup>)

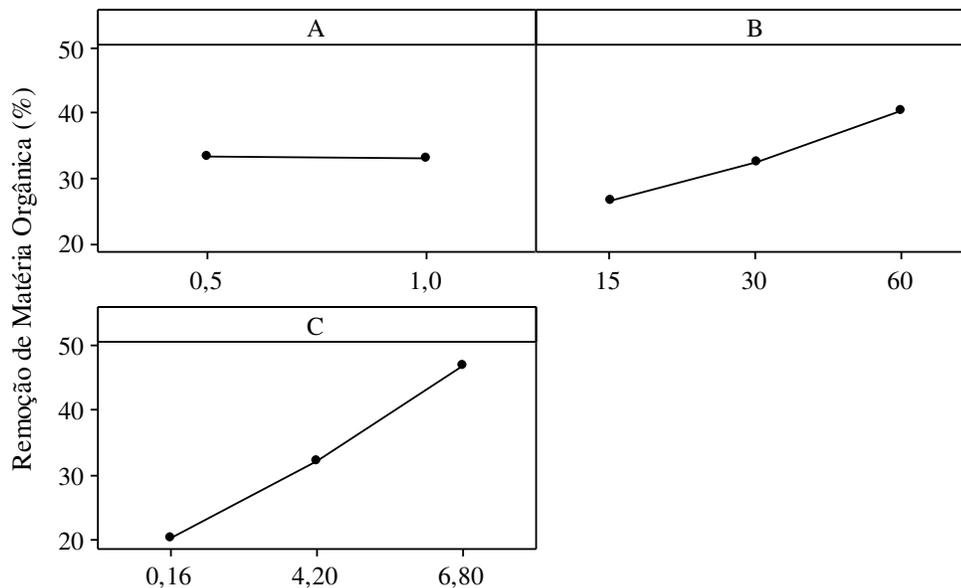
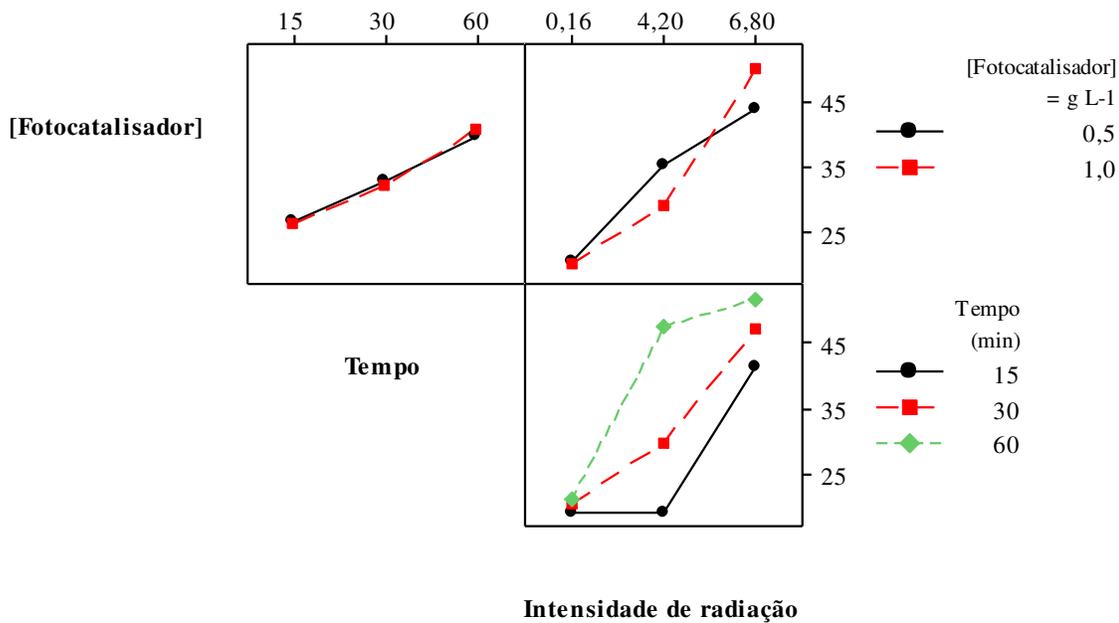


Figura 24. Gráfico de interação para remoção de matéria orgânica utilizando TiO<sub>2</sub> P25



Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os gráficos de efeitos principais e de interação respectivamente, para remoção de matéria orgânica utilizando ZnO.

Figura 25. Gráfico de efeitos principais utilizando o fotocatalisador ZnO para remoção de matéria orgânica. A: Concentração de fotocatalisador ( $\text{g L}^{-1}$ ), B: Tempo de tratamento (min); C: Intensidade de radiação ( $\text{mW cm}^{-2}$ )

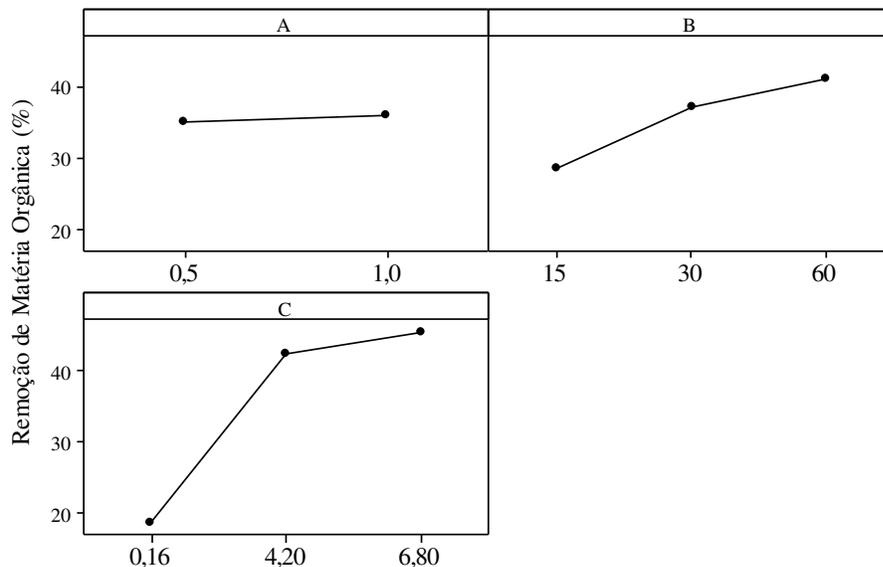


Figura 26. Gráfico de interação para remoção de matéria orgânica utilizando ZnO

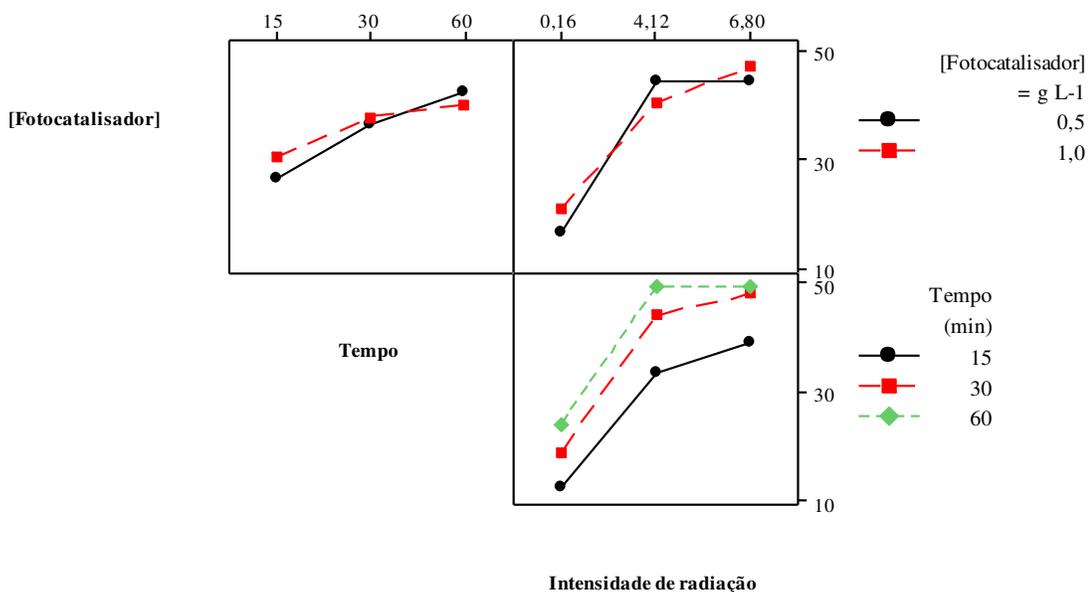
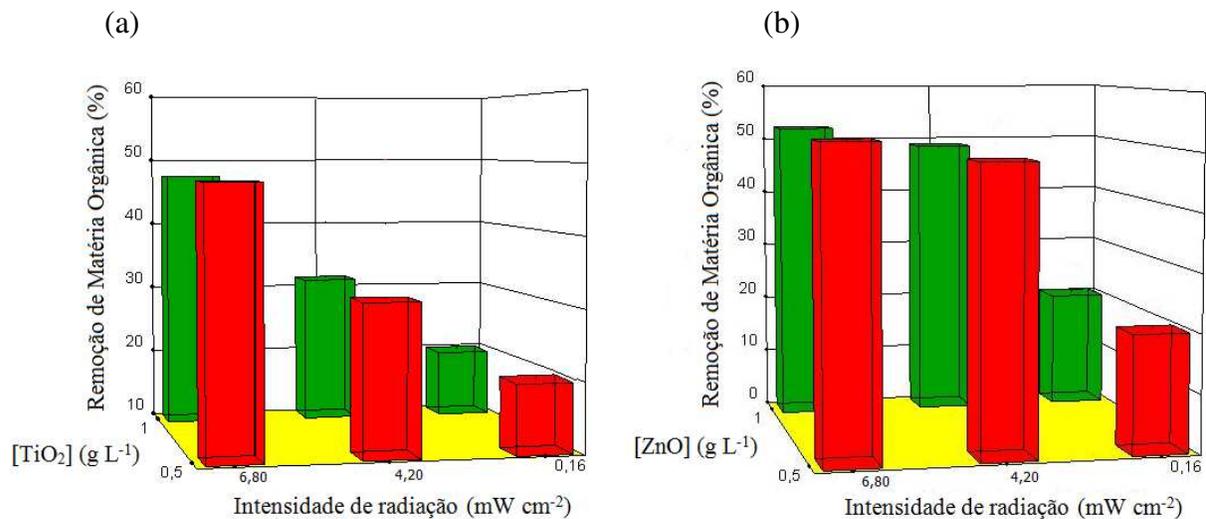


Figura 27. Gráfico 3-D das eficiências de remoção de matéria orgânica em relação à concentração do fotocatalisador e as intensidades de radiação: (a) TiO<sub>2</sub> P25; (b) ZnO, onde: 6,80 mW cm<sup>-2</sup>: vapor de mercúrio; 4,20 mW cm<sup>-2</sup>: simulador solar; 0,16 mW cm<sup>-2</sup>: LED UV



As Tabelas 7 e 8 apresentam os efeitos das interações dos coeficientes previstos para a eficiência na remoção da matéria orgânica utilizando como fotocatalisadores respectivamente, TiO<sub>2</sub> P25 e ZnO, pela análise de variância (ANOVA).

**Tabela 7.** Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção da matéria orgânica pela fotocatalise heterogênea utilizando TiO<sub>2</sub> P25 como fotocatalisador, ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ )

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valores de F	Nível de significância
<b>Regressão</b>	2144.44	2	1072.22	14.84	0.0003
<b>C</b>	2144.44	2	1072.22	14.84	0.0003
<b>Resíduos</b>	1083.83	15	72.26		
<b>Total</b>	3228.28	17			

Sendo: C = Intensidade de radiação (mW cm<sup>-2</sup>)

**Tabela 8.** Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção da matéria orgânica pela fotocatalise heterogênea utilizando ZnO como fotocatalisador, ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ )

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valores de F	Nível de significância
<b>Regressão</b>	3172.22	4	793.06	80.09	< 0.0001
<b>B</b>	517.44	2	258.72	26.13	< 0.0001
<b>C</b>	2654.78	2	1327.39	134.06	< 0.0001
<b>Resíduos</b>	128.72	13	9.90		
<b>Total</b>	3300.94	17			

Sendo: B = Tempo (min); C = Intensidade de radiação ( $\text{mW cm}^{-2}$ )

A análise da ANOVA, conforme apresentado nas Tabelas 7 e 8, expressa que os efeitos das interações entre as variáveis do processo são válidos no intervalo de confiança de 95%, sendo que quanto menor for o nível de significância, maior será o nível de confiança da estimativa indicando que os resultados obtidos são estatisticamente significantes. Segundo a distribuição F, o fator C (intensidade de radiação) apresentado na Tabela 7 e os fatores B (tempo) e C (intensidade de radiação) apresentados na Tabela 8 são significativos de acordo com o teste estatístico F com 95% de confiança.

Alguns autores como Gogate e Pandit (2004) acreditam que o excesso de  $\text{TiO}_2$  pode causar aumento da turbidez da solução, dificultando a passagem da luz (através da solução heterogênea e até o sítio fotocatalítico), isto é, um efeito de blindagem na penetração da energia fotônica diminuindo a fotodegradação. Esses autores também citam que a dosagem ótima do catalisador depende do tipo e da concentração dos poluentes, bem como do índice de geração dos radicais livres, que está relacionado às condições de operação do foto-reator utilizado.

No presente estudo optou-se por trabalhar com  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  dos fotocatalisadores, não somente pela eficiência relatada em trabalhos na literatura, mas também visando menor custo. Com aumento da concentração do fotocatalisador as partículas se agregam mais e diminuem a área superficial.

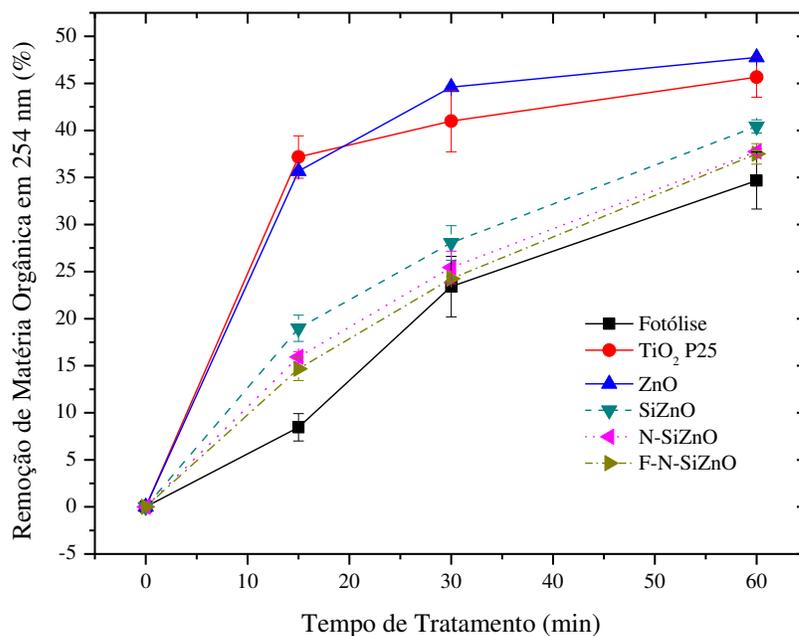
Dessa forma, os fotocatalisadores selecionados para fase seguinte do trabalho foram o  $\text{TiO}_2$  P25 e o ZnO comercial, o SiZnO, N-SiZnO e o F-N-SiZnO, devido ao custo e o

desempenho nas diferentes fontes de radiação. Os fotocatalisadores sintetizados com  $\text{TiO}_2$  dopado não apresentaram eficiência superior ao  $\text{TiO}_2$  P25.

#### 5.4 Medida de matéria orgânica natural utilizando os fotocatalisadores selecionados

As Figuras 28, 29 e 30 mostram a porcentagem de remoção de matéria orgânica das amostras submetidas à degradação oxidativa por meio do processo fotocatalítico utilizando, respectivamente lâmpada de vapor de mercúrio, simulador solar e LED UV, com  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  dos fotocatalisadores selecionados.

Figura 28. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para lâmpada de vapor de mercúrio. Concentração  $0,5 \text{ g L}^{-1}$

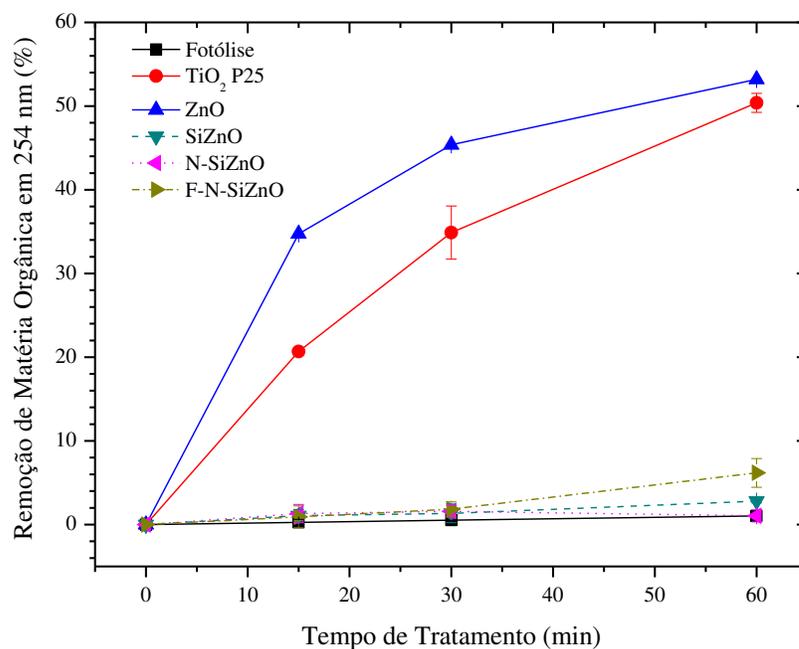


A Figura 28 evidencia que dos fotocatalisadores sintetizados, o que obteve melhor desempenho na remoção de matéria orgânica em 60 minutos, melhor tempo de tratamento, com a lâmpada de vapor de mercúrio foi o SiZnO com 40,43% seguido dos fotocatalisadores N-SiZnO e F-N-SiZnO ambos com 37% de remoção. A fotólise apresentou a menor eficiência (34,69%) na remoção de matéria orgânica nessas condições de tratamento. Ao comparar o uso dos fotocatalisadores sintetizados com a fotólise, o SiZnO em 60 minutos de tratamento, aumentou

em 5,75% a remoção de matéria orgânica e para os fotocatalisadores N-SiZnO e ocorreu aumento de 2,32%. Para o ZnO e o TiO<sub>2</sub> P25 ocorreram aumentos de 13 e 10% respectivamente a remoção de matéria orgânica.

Para o simulador solar, conforme expressa a Figura 29, os fotocatalisadores sintetizados apresentaram aproximadamente as mesmas eficiências de remoção de matéria orgânica para 30 minutos e 60 minutos de tratamento, sendo o mais eficiente deles o N-SiZnO em 60 minutos, pois resultou em 8,51% de remoção, ainda assim apresentando uma diferença significativa em relação ao ZnO de 47%. A fotólise não proporcionou remoção significativa de matéria orgânica nessas condições de tratamento.

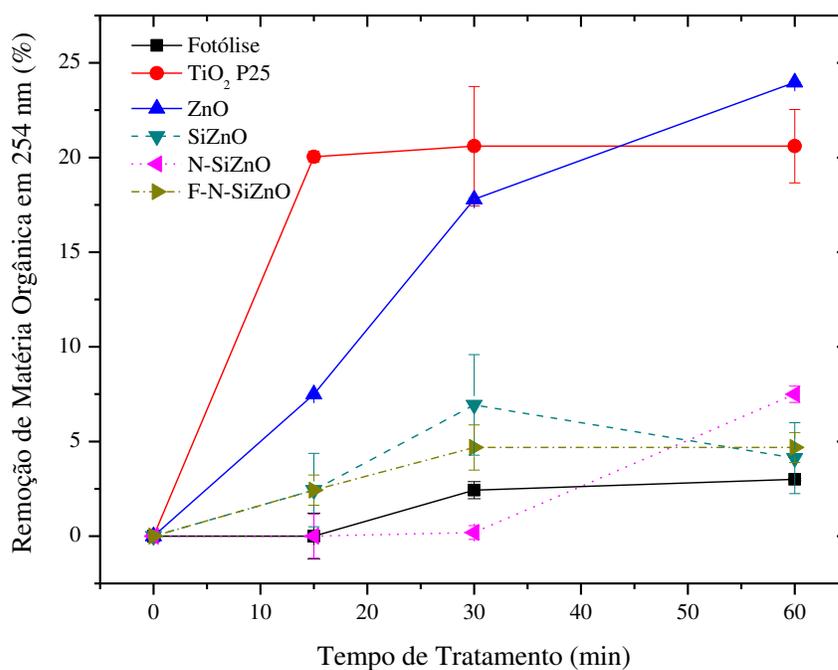
Figura 29. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para simulador solar. Concentração 0,5 g L<sup>-1</sup>



Analisando o espectro solar, apenas uma pequena fração de radiação UV (7%) possui comprimentos de onda abaixo de 380 nm, sendo que para serem ativados, os fotocatalisadores precisam de aproximadamente 365 nm (SANTOS, 2007). Esse fato pode justificar o baixo desempenho dos fotocatalisadores sintetizados para remoção de matéria orgânica utilizando simulador solar.

O LED UV apresentou menor remoção de matéria orgânica, até mesmo para os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  P25 e  $\text{ZnO}$ , conforme expresso na Figura 30. Dos fotocatalisadores sintetizados, todos apresentaram aproximadamente as mesmas eficiências de remoção de matéria orgânica para 30 minutos e 60 minutos de tratamento, sendo o mais eficiente deles o N-SiZnO em 60 minutos, pois resultou em 7,49% de remoção, quando comparado com o SiZnO e o F-N-SiZnO o qual resultou em 4% de remoção. A fotólise apresentou apenas 3% na remoção de matéria orgânica nessas condições de tratamento.

Figura 30. Remoção de matéria orgânica em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração  $0,5 \text{ g L}^{-1}$



Devido a intensidade do LED UV ser menor do que as outras fontes de radiação estudadas e também o comprimento de onda ser maior, ou seja, luz de menor energia, a produção dos radicais hidroxilas pode ter ocorrido em baixa intensidade, o que se reflete em uma menor taxa de degradação da matéria orgânica, fato que justificaria o pequeno incremento de remoção ocorrido com a adição do fotocatalisador.

Uma explicação para a melhor degradação em presença de fotocatalisador (ex.  $\text{TiO}_2$ ) pode ser ressaltada pelos processos de oxidação direta e indireta desse semicondutor. Segundo Freire *et al.* (2000), o  $\text{TiO}_2$  quando em presença de um composto orgânico pode agir por oxidação direta, quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage diretamente com o substrato e também por meio do processo de oxidação indireta, quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor produzindo o radical hidroxila que irá acelerar a oxidação da matéria orgânica (equações 16 a 18).



Das três fontes de radiação estudadas, a lâmpada de vapor de mercúrio foi a que apresentou melhor eficiência na remoção de matéria orgânica, para os fotocatalisadores sintetizados em relação às outras fontes de radiação devido sua elevada potência e intensidade de radiação. Em um sistema, quanto maior intensidade de radiação da lâmpada, maior será a quantidade de fótons emitidos para a solução, fazendo com que mais partículas do semicondutor sejam ativadas, com isso, mais frequente será a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  possibilitando uma degradação fotocatalítica dos compostos mais rápida e eficiente (RODRIGUES, 2007).

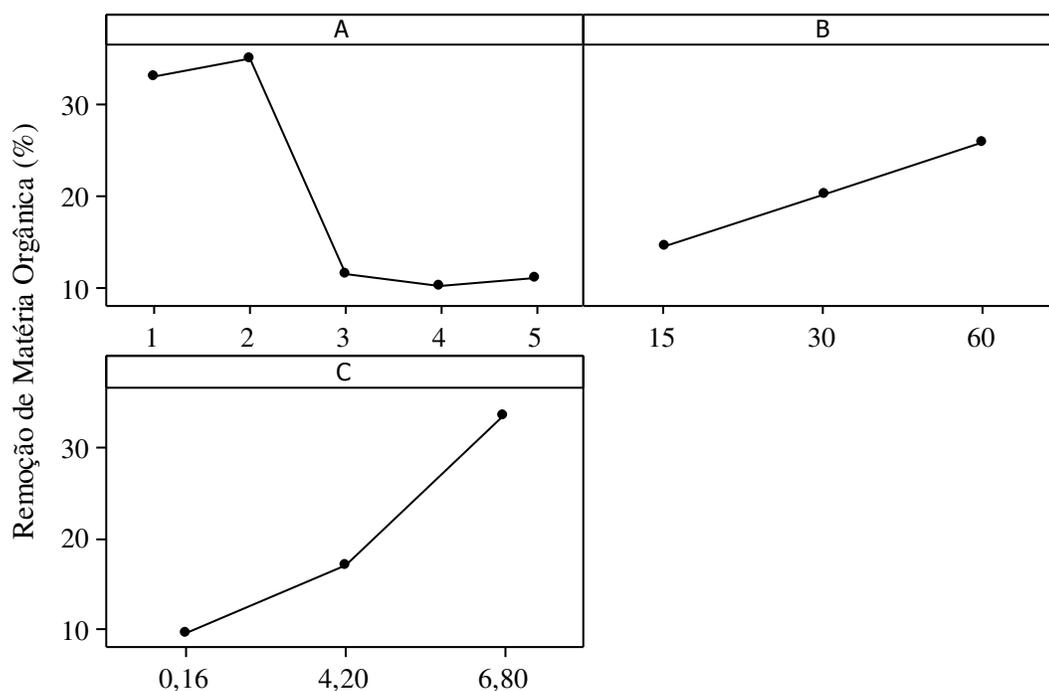
Além disso, de acordo com Machado (2011), com a radiação UV da lâmpada de vapor de mercúrio, tem-se a produção de ozônio no oxigênio puro e esta reação pode ser catalisada pela radiação. O ozônio molecular, que é produzido possivelmente no ar (entre a lâmpada e a amostra), reage diretamente com os contaminantes orgânicos presentes na amostra, oxidando-os. A oxidação de compostos orgânicos é uma combinação da oxidação pelo ozônio molecular com a oxidação pelos radicais  $\bullet\text{OH}$  formados na decomposição do ozônio, sendo a eficiência deste processo dependente do pH e das substâncias orgânicas presentes. Em solução, o ozônio absorve em 254 nm, podendo ser usado combinado com radiação UV, pois, nesta faixa de comprimento de onda, o ozônio se decompõe produzindo uma grande quantidade de radicais hidroxilas. Estes radicais podem recombinar-se, gerando  $\text{H}_2\text{O}_2$  que também sofre fotólise e pode combinar-se com o ozônio, como consequência tem-se um mecanismo radicalar complexo, fato este que pode ter

ocorrido no experimento melhorando a eficiência do processo fotocatalítico com a lâmpada de vapor de mercúrio.

#### 5.4.1 Análise estatística para os dados de remoção de matéria orgânica

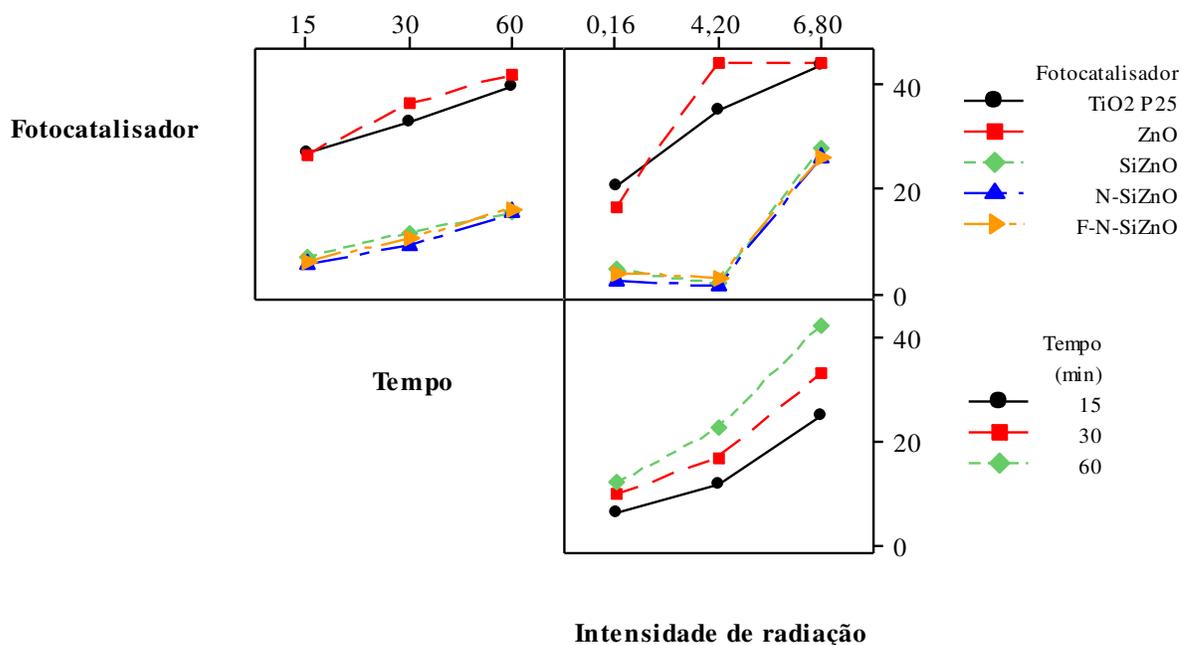
Nas Figuras 31 e 32 são apresentados os gráficos de efeitos principais e de interação respectivamente, para remoção de matéria orgânica utilizando os fotocatalisadores selecionados.

Figura 31. Gráfico de efeitos principais para remoção de matéria orgânica, onde: A: Fotocatalisador ( $\text{g L}^{-1}$ ), 1:  $\text{TiO}_2$  P25; 2:  $\text{ZnO}$ ; 3:  $\text{SiZnO}$ ; 4:  $\text{N-SiZnO}$ ; 5:  $\text{F-N-SiZnO}$ ; B: Tempo de tratamento (min); C: Intensidade de radiação ( $\text{mW cm}^{-2}$ )



Analisando a Figura 31, observa-se que os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  P25 e  $\text{ZnO}$  apresentaram praticamente a mesma eficiência para remoção de matéria orgânica, enquanto que os fotocatalisadores produzidos apresentaram menor eficiência de remoção. Fica evidente que quanto maior o tempo de tratamento assim como quanto maior a intensidade de radiação, maior a remoção, fato este discutido no item anterior.

Figura 32. Gráfico de interação para remoção de matéria orgânica



De acordo com a Figura 32, nas interações entre os fotocatalisadores e o tempo de tratamento, o efeito mais significativo observado foi quando se utiliza o maior tempo de tratamento (60 minutos), fato este apresentado para todos os fotocatalisadores selecionados. Nas interações entre os fotocatalisadores e a intensidade de radiação, o fotocatalisador ZnO obteve praticamente o mesmo desempenho de remoção de matéria orgânica tanto para vapor de mercúrio ( $6,8 \text{ mW cm}^{-2}$ ) quanto para simulador solar ( $4,2 \text{ mW cm}^{-2}$ ), sendo o fotocatalisador com melhor desempenho para essas condições. A remoção de matéria orgânica utilizando  $\text{TiO}_2$  P25 apresentou aproximadamente 10% de diferença em relação ao simulador solar ( $4,2 \text{ mW cm}^{-2}$ ) e vapor de mercúrio ( $6,8 \text{ mW cm}^{-2}$ ), sendo que este apresentou a mesma eficiência de remoção que o ZnO para vapor de mercúrio ( $6,8 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Os fotocatalisadores sintetizados apresentaram boa remoção em relação aos fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  P25 e ZnO utilizando lâmpada de vapor de mercúrio ( $6,8 \text{ mW cm}^{-2}$ ), com diferença de aproximadamente 12% na remoção de matéria orgânica. Para simulador solar e LED UV,  $4,2 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $6,8 \text{ mW cm}^{-2}$  de intensidade de radiação respectivamente, os fotocatalisadores sintetizados apresentaram aproximadamente a mesma remoção. Interagindo-se a intensidade de radiação e o tempo de tratamento, os dois

fatores mais influentes no processo, fica evidente, como já discutido, que quanto maior a intensidade de radiação e maior tempo de tratamento, maior é a remoção de matéria orgânica.

A Tabela 9 apresenta os efeitos das interações dos coeficientes previstos para a eficiência na remoção da matéria orgânica utilizando os fotocatalisadores selecionados, pela análise de variância (ANOVA).

**Tabela 9.** Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção da matéria orgânica pela fotocatalise heterogênea utilizando os fotocatalisadores selecionados, ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ )

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valores de F	Nível de significância (%)
<b>Regressão</b>	12931.24	16	808.20	31.62	< 0.0001
<b>A</b>	5759.62	4	1439.91	56.34	< 0.0001
<b>B</b>	963.44	2	481.72	18.85	< 0.0001
<b>C</b>	4385.74	2	2192.87	85.81	< 0.0001
<b>AC</b>	1304.15	8	163.02	6.38	<0.0001
<b>Resíduos</b>	715.56	28	25.56		
<b>Total</b>	13646.80	44			

Onde: A = [Fotocatalisador] = 0,5 g L<sup>-1</sup>; B = Tempo de tratamento (min); C = Intensidade de radiação (mW cm<sup>-2</sup>).

A análise da ANOVA, conforme apresentado na Tabela 9, mostrou que o valor de 0,0001 de significância para a análise é válido a 95% de confiança, sendo que quanto menor for o nível de significância, maior será o nível de confiança da estimativa indicando que os resultados obtidos são estatisticamente significantes. Segundo a distribuição F, os fatores A, B, C e a interação AC são significativos de acordo com o teste estatístico F com 95% de confiança.

### 5.5 Nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

Para águas superficiais e águas de abastecimento, as concentrações de nitrito não devem ultrapassar o valor de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, em termos nitrito de acordo com a Resolução 357/2005 e

430/2011 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011). Os resultados após os tratamentos, conforme é apresentado nas Figuras 33 a 35, para as três fontes de radiação mantiveram-se abaixo desse limite.

Para lâmpada de vapor de mercúrio e LED UV, Figuras 33 e 35 respectivamente, em 15 minutos de tratamento, ocorreu aumento na concentração de nitrito, sendo posteriormente reduzida em 30 e 60 minutos, porém não apresentaram redução nas concentrações presentes em relação a inicial, sendo que todos os experimentos com diferentes fotocatalisadores ocorreu comportamento similar. Para o experimento com o simulador solar (Figura 34), a remoção de nitrito não apresenta tendência definida, sendo que em 60 minutos de tratamento houve aumento em relação ao valor inicial.

Dos fotocatalisadores sintetizados, para vapor de mercúrio o que melhor demonstrou desempenho para oxidação do nitrito foi o N-SiZnO, enquanto que para o simulador solar e LED UV foi o SiZnO.

Figura 33. Concentração de nitrito em função do tempo de tratamento para vapor de mercúrio. Concentração  $0,5 \text{ g L}^{-1}$

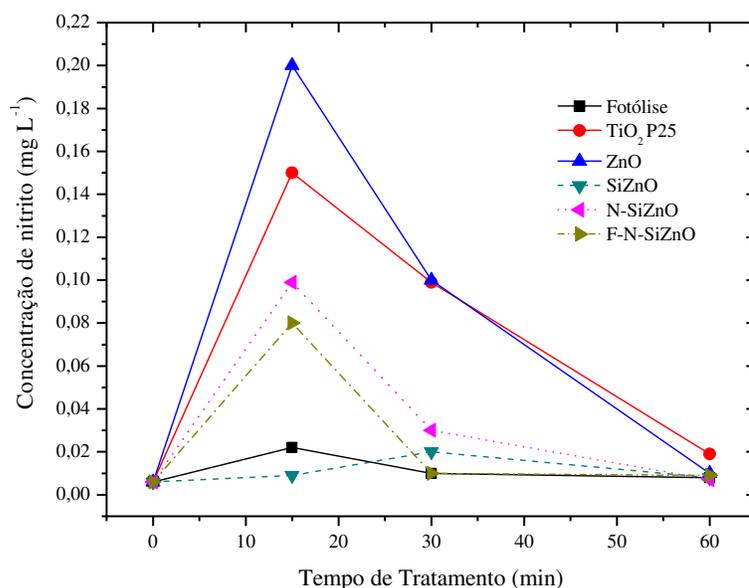


Figura 34. Concentração de nitrito em função do tempo de tratamento para simulador solar.  
Concentração  $0,5 \text{ g L}^{-1}$

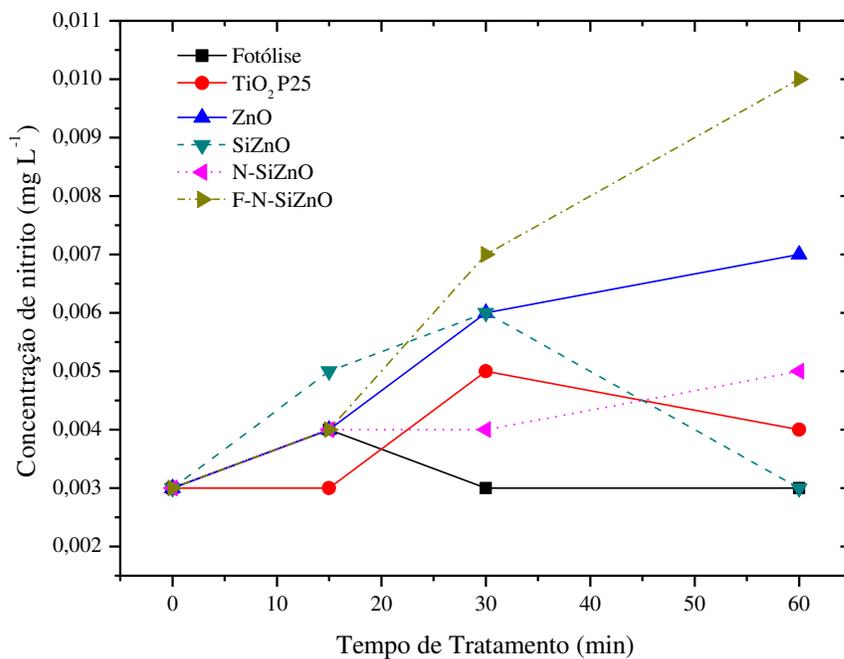
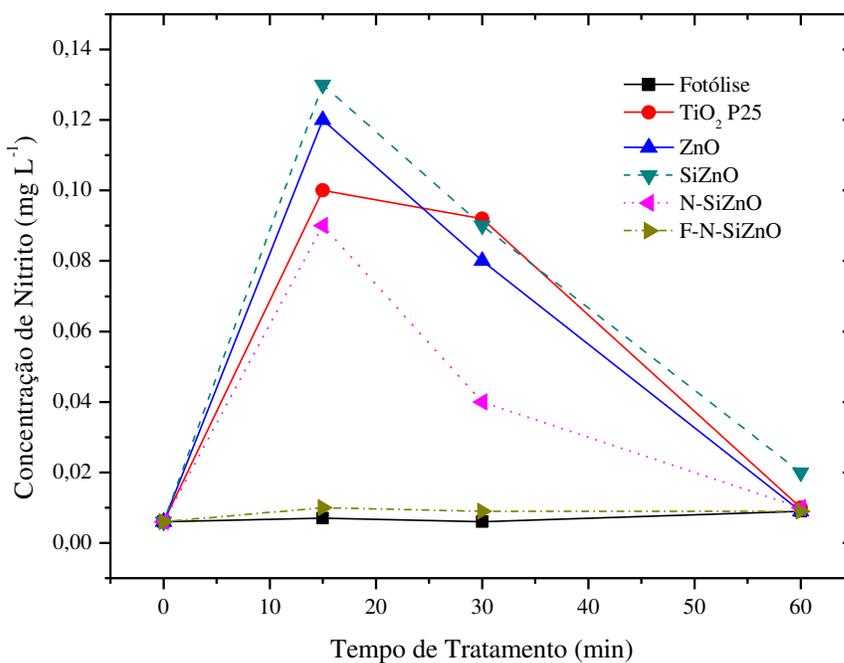


Figura 35. Concentração de nitrito em função do tempo de tratamento para LED UV.  
Concentração  $0,5 \text{ g L}^{-1}$



Segundo Araña (2002), a presença de íons inorgânicos podem influenciar o comportamento catalítico do TiO<sub>2</sub>. De fato, o aumento da concentração de íons de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> em 15 minutos de tratamento (Figura 33 e 35) pode ser devido à interação amônia (NH<sub>3</sub>) com radicais •OH.

A decomposição química da amônia pode acontecer por meio da oxidação direta com o radical hidroxila formando vários compostos nitrogenados, entre eles, o nitrogênio gasoso, óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e também compostos iônicos como nitrito e nitrato, como mostra as equações 19 e 20 (BRITO *et al.*, 2010). O radical hidroxila tem forte poder para oxidar nitrito em nitrato conforme expressa a equação 21 (MILIS *et al.*, 1994).



Entretanto, o processo de fotocatalise utilizando o simulador solar (Figura 34), pode não ter gerado, devido a intensidade de radiação, radicais hidroxila suficientes para a oxidação das moléculas de nitrogênio em menor tempo de tratamento, de acordo com Francisco (2009).

Brito (2009) utilizando uma lâmpada germicida de 15 W, variando a intensidade de radiação de 4,94 mW cm<sup>-2</sup> a 7,70 mW cm<sup>-2</sup> em reator batelada durante 4 horas, estudou a eficiência do processo fotocatalítico com TiO<sub>2</sub> na remoção de material orgânico em águas eutrofizadas. Os resultados evidenciaram que houve pequena remoção de nitrito de 0,022 mg L<sup>-1</sup> para 0,006 mg L<sup>-1</sup>. Esses resultados não indicaram boa eficiência da fotocatalise heterogênea para remoção de nitrito e nitrato, assim como foi constatado no presente trabalho.

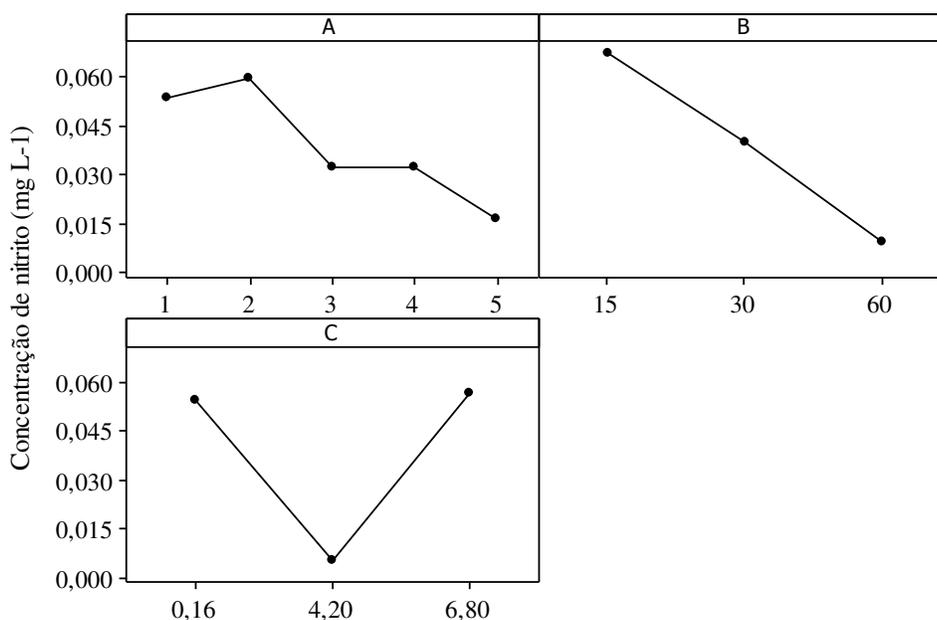
A concentração de nitrito em águas superficiais é normalmente cerca de 0,001 mg L<sup>-1</sup>, raramente acima de 1 mg L<sup>-1</sup>. Altas concentrações de nitrito geralmente indicam a presença de efluentes industriais ou estão associadas à baixa atividade microbiológica na água. O nitrato, que é uma forma de nitrogênio comum encontrada em águas naturais, pode ser bioquimicamente reduzido a nitrito por processos de desnitrificação (CETESB, 2009). O seu consumo por meio das águas de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à saúde: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> pode reagir com o ferro (II) da hemoglobina e gerar uma doença conhecida como metemoglobinemia que, quando

em bebês, é conhecida como “síndrome do bebê azul” em razão da mucosa do bebê doente apresentar-se com uma coloração azul e a formação de nitrosaminas que são potentes agentes cancerígenos (REIS *et al.*, 2009).

### 5.5.1 Análise estatística para os dados de remoção de nitrito

Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os gráficos de efeitos principais e de interação respectivamente, para remoção de nitrito.

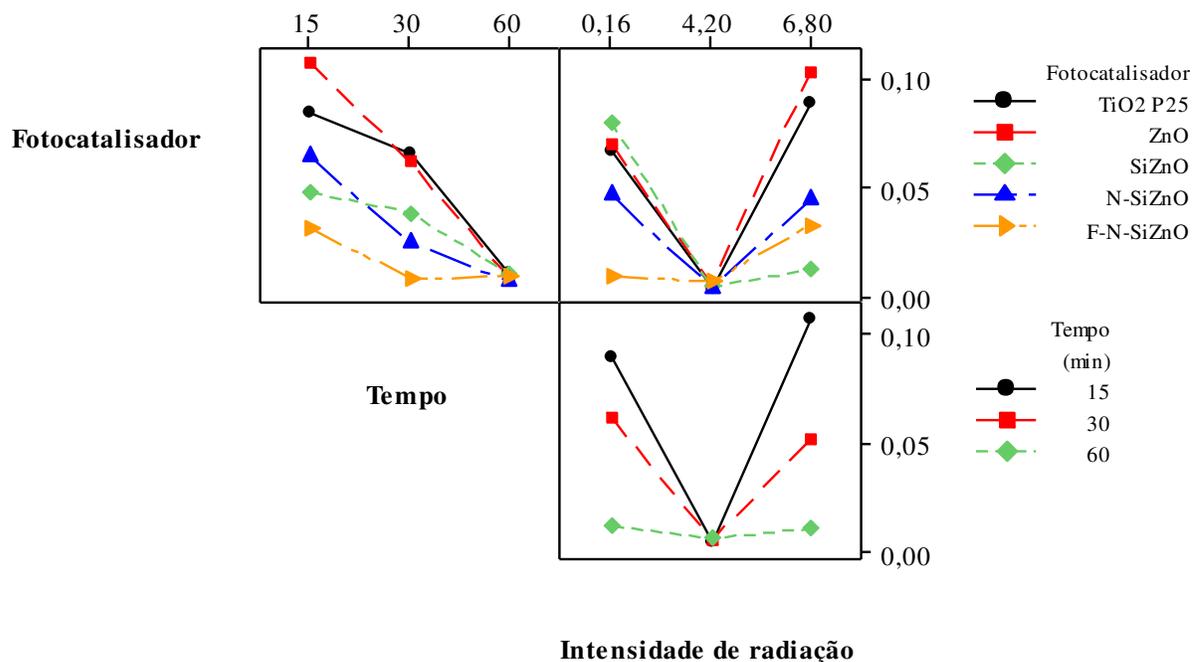
Figura 36. Gráfico de efeitos principais para remoção de nitrito, onde: A: Fotocatalisador (0,5 g L<sup>-1</sup>), 1: TiO<sub>2</sub> P25; 2: ZnO; 3: SiZnO; 4: N-SiZnO; 5: F-N-SiZnO; B: Tempo de tratamento (min); C: Intensidade de radiação (mW cm<sup>-2</sup>)



De acordo com a Figura 36, pode-se observar que o fotocatalisador F-N-SiZnO foi o que apresentou melhor desempenho para oxidação de nitrito, sendo que se comportou de maneira menos irregular em relação aos outros fotocatalisadores. O SiZnO e o N-SiZnO apresentaram praticamente o mesmo comportamento. Em relação ao tempo de tratamento, o tempo 15 minutos aumentou a concentração de nitrito, conforme explicado no item 5.5, sendo, portanto, para essas condições de tratamento, o tempo 60 minutos o melhor tempo de tratamento para remoção de

nitrito. O simulador solar ( $4,20 \text{ mW cm}^{-2}$ ) foi o que apresentou menor aumento da concentração de nitrito em relação ao vapor de mercúrio e LED UV.

Figura 37. Gráfico de interação para remoção de nitrito



Na Figura 37 é observado que nas interações entre os fotocatalisadores e o tempo de tratamento, fica evidente, assim como na Figura 36, que para todos os fotocatalisadores o melhor tempo para remoção de nitrito foi 60 minutos, sendo o tempo de 15 minutos o menos eficiente, pelo fato explicado no item 5.5, que ocorre oxidação da amônia a nitrito e posteriormente a nitrato. Interagindo-se a intensidade de radiação com o fotocatalisador, nota-se que os fotocatalisadores foram pouco eficientes na oxidação de nitrito para intensidade de radiação de  $4,20 \text{ mW cm}^{-2}$  (simulador solar). Destes, os que melhor apresentaram desempenho para oxidação de nitrito a nitrato, foi o  $\text{TiO}_2$  P25 e o ZnO para  $6,80 \text{ mW cm}^{-2}$  referente a vapor de mercúrio, desempenho próximo ao do fotocatalisador SiZnO quando utilizado LED UV ( $0,16 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Na interação entre intensidade de radiação e tempo, conforme dito anteriormente, o tempo de maior eficiência de oxidação de nitrito foi o de 60 minutos, com resultados de oxidação de nitrito parecidos para as três fontes de radiação.

A Tabela 10 apresenta os efeitos das interações dos coeficientes previstos para a eficiência na remoção de nitrito utilizando os fotocatalisadores selecionados, pela análise de variância (ANOVA).

**Tabela 10.** Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção de nitrito pela fotocatalise heterogênea utilizando os fotocatalisadores selecionados, ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ )

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valores de F	Nível de significância
B	0,02508	2	0,01254	9,70	<0,0001
C	0,02560	4	0,01280	9,90	<0,0001
Resíduos	0,04654	36	0,00129		
Total	0,10831	42			

Onde: B = Tempo de tratamento (min); C = Intensidade de radiação ( $\text{mW cm}^{-2}$ ).

A análise da ANOVA, conforme apresentado na Tabela 10, mostrou que os efeitos das interações entre as variáveis do processo são válidos no intervalo de confiança de 95%, sendo que quanto menor for o nível de significância, maior será o nível de confiança da estimativa indicando que os resultados obtidos são estatisticamente significantes. Segundo a distribuição F, os fatores B e C são significativos de acordo com o teste estatístico F com 95% de confiança.

## 5.6 Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )

O nitrato representa a principal fonte de nitrogênio para os produtores primários, sendo a forma mais oxidada e a única estável dos compostos nitrogenados. De modo geral, os níveis de nitrato são baixos em águas superficiais.

Analisando-se os gráficos das Figuras 38 a 40, observa-se que os níveis de nitrato variaram entre as três fontes de radiação, apresentando tendência de redução de valores em 60 minutos de tratamento para vapor de mercúrio e LED UV, em relação ao tempo inicial e tendência de aumento para o simulador solar. Esta diminuição nos valores de nitrato pode ter ocorrido devido a processo de redução química para nitrito, o que não é desejável.

Figura 38. Concentração de nitrato em função do tempo de tratamento para vapor de mercúrio.  
Concentração 0,5 g L<sup>-1</sup>

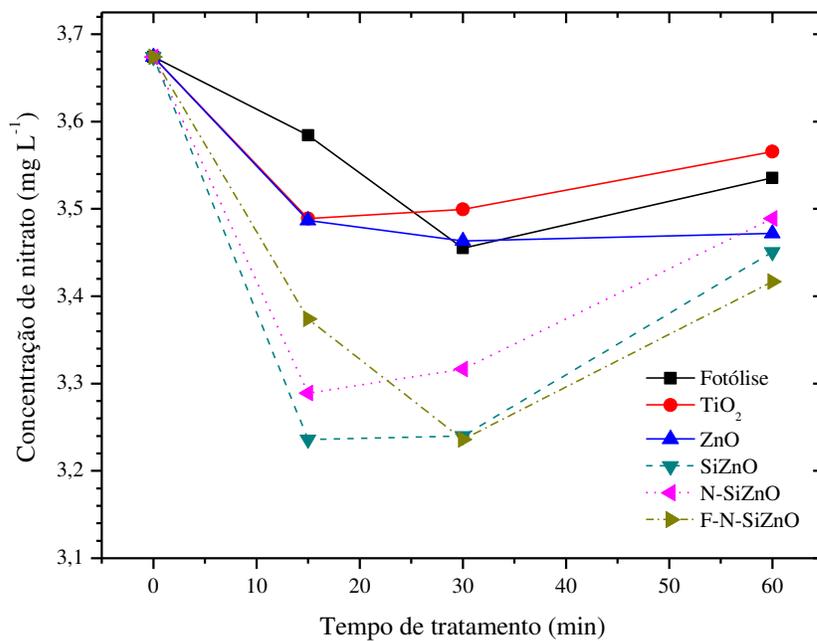


Figura 39. Concentração de nitrato em função do tempo de tratamento para simulador solar.  
Concentração 0,5 g L<sup>-1</sup>

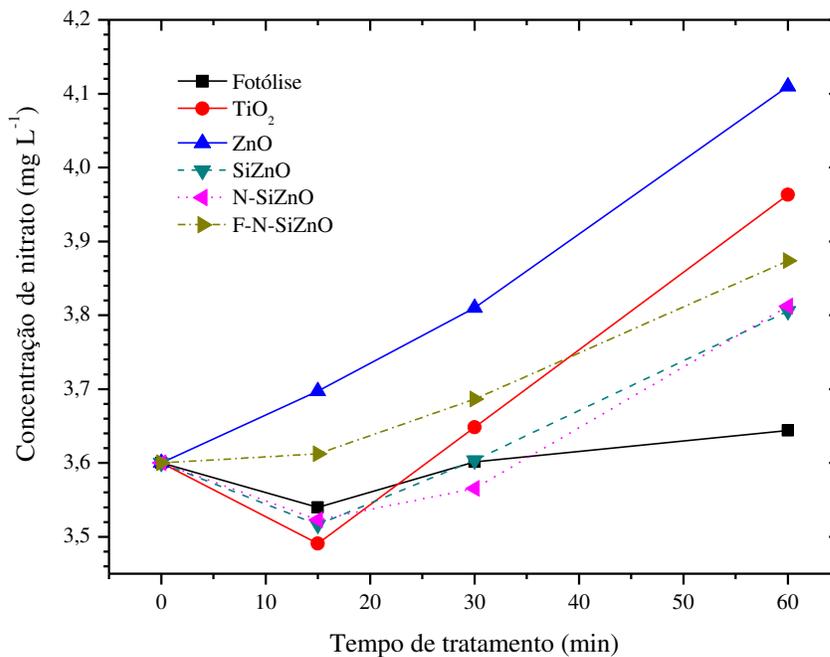
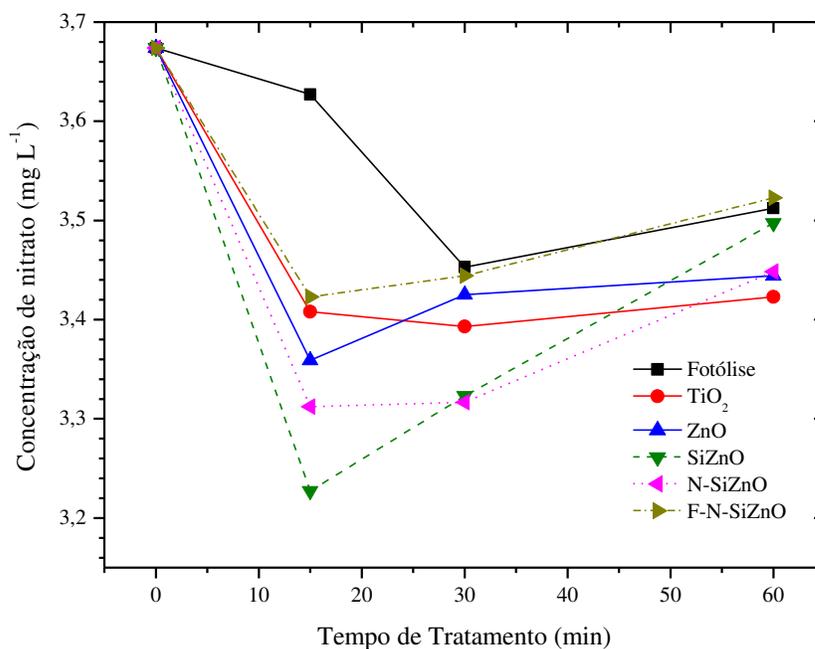


Figura 40. Concentração de nitrato em função do tempo de tratamento para LED UV. Concentração 0,5 g L<sup>-1</sup>



De acordo com Herrmann *et al.* (1993) e como já citado no ítem 5.5, o nitrito é oxidado a nitrato quando o TiO<sub>2</sub> é usado como fotocatalisador, aumentando o valor em 60 minutos de tratamento, fato esse que ocorre também com o ZnO, SiZnO, N-SiZnO e F-N-SiZnO. O aumento das concentrações de nitrito em 15 minutos de tratamento verificadas nas Figuras 33 a 35 do item 5.5 e posteriormente do nitrato (Figuras 38 a 40) em 30 e 60 minutos, indicam que possivelmente esteja ocorrendo nitrificação no sistema, com a oxidação da amônia a nitrito e este a nitrato. Com o simulador solar, observa-se que há uma tendência de ocorrer essa alteração entre as formas de nitrogênio, porém com velocidade inferior em comparação com a lâmpada de vapor de mercúrio e LED UV.

Além disso, segundo Luiz (2010), o aumento da concentração de nitrato durante os tempos de tratamento por fotocatalise pode ser devido à oxidação da matéria orgânica nitrogenada cujos agrupamentos nitrogenados também sofrerão oxidação até a forma estável de nitrato.

### 5.6.1 Análise estatística para os dados de remoção de nitrato (possível redução a nitrito)

Nas Figuras 41 e 42 são apresentados os gráficos de efeitos principais e de interação respectivamente, para remoção de nitrato.

Conforme é expresso pela Figura 41, dos fotocatalisadores sintetizados, os que apresentaram melhor eficiência para remoção de nitrato foram o SiZnO e o N-SiZnO. Com relação ao tempo, o que apresentou maior remoção foi em 15 minutos de tratamento, ocorrendo aumento nos valores de nitrato em 30 e 60 minutos. Para a intensidade de radiação, as que obtiveram melhores eficiências conforme citado no item 5.6, foi com vapor de mercúrio,  $6,8 \text{ mW cm}^{-2}$  e LED UV,  $0,16 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Figura 41. Gráfico de efeitos principais para remoção de nitrato, onde: A: Fotocatalisador ( $\text{g L}^{-1}$ ), 1:  $\text{TiO}_2$  P25; 2: ZnO; 3: SiZnO; 4: N-SiZnO; 5: F-N-SiZnO; B: Tempo de tratamento (min); C: Intensidade de radiação ( $\text{mW cm}^{-2}$ )

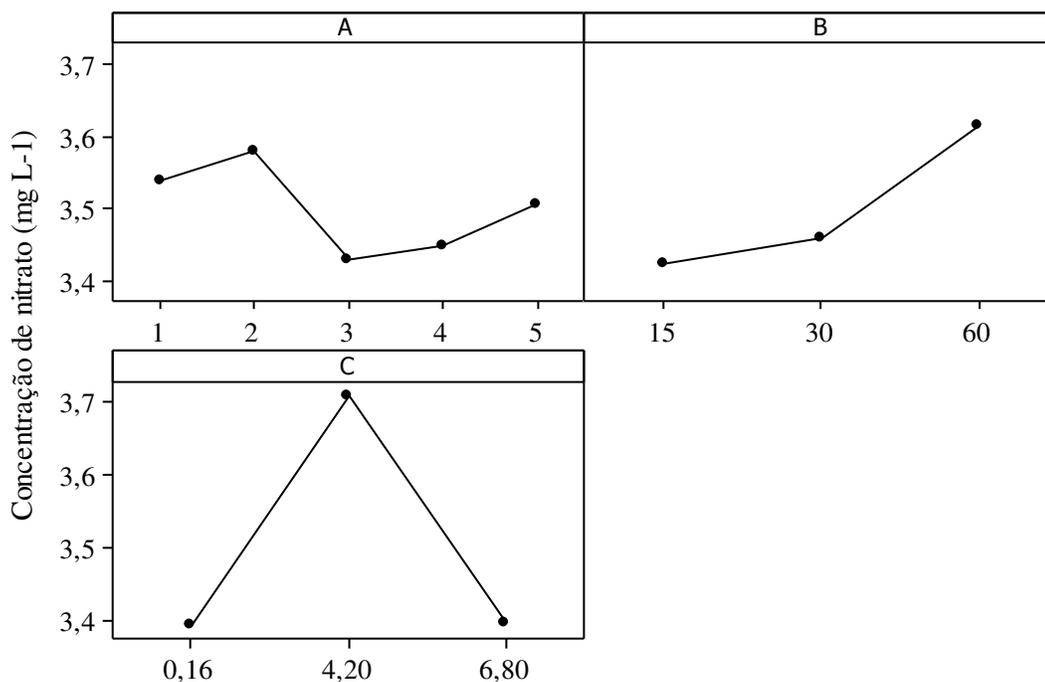
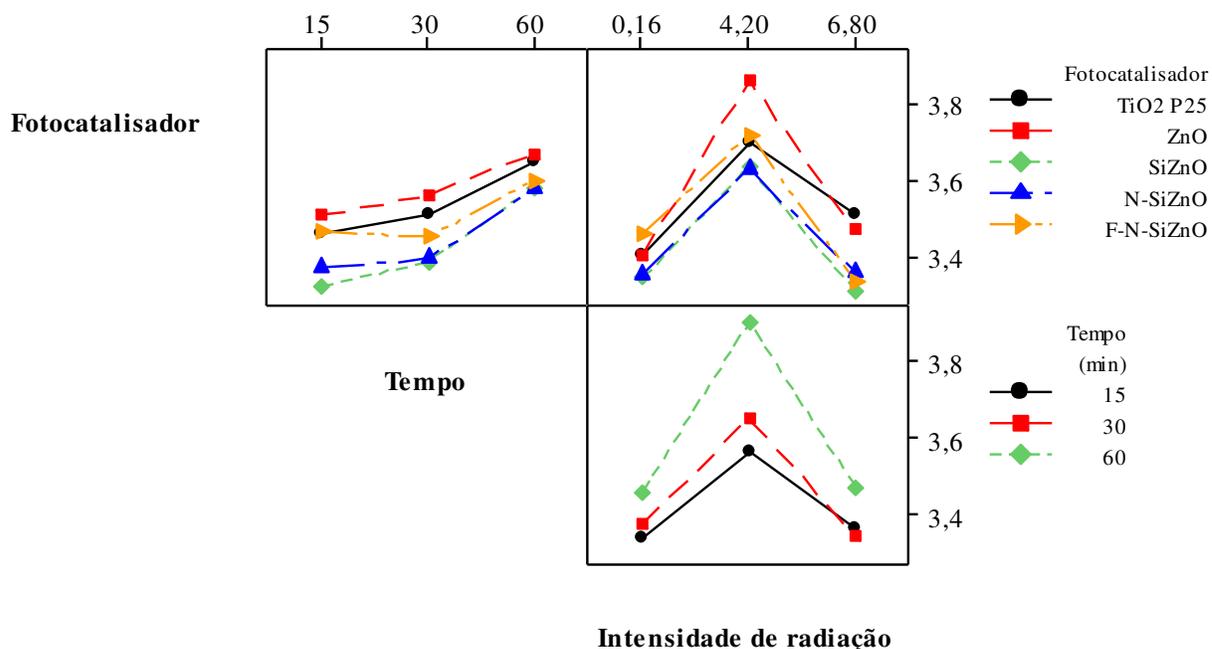


Figura 42. Gráfico de interação para remoção de nitrato



De acordo com a Figura 42, nas interações entre fotocatalisadores e tempo de tratamento, fica evidente que para todos os fotocatalisadores quanto maior o tempo, maior a concentração de nitrato devido a possível oxidação do nitrito, sendo assim o tempo mais eficiente de 15 minutos, com o SiZnO como melhor fotocatalisador para oxidação. Interagindo a intensidade de radiação com os fotocatalisadores, é notório que para o simulador solar ( $4,2 \text{ mW cm}^{-2}$ ) ocorreu aumento na concentração de nitrato em relação às outras fontes de radiação. Ao interagir a intensidade de radiação com o tempo, observa-se que conforme já evidenciado pela Figura 41, o tempo que apresentou menor aumento da concentração de nitrato foi em 15 minutos de tratamento, aumentando os valores de nitrato em 30 e 60 minutos para as três fontes de radiação.

A Tabela 11 apresenta os efeitos das interações dos coeficientes previstos para a eficiência na remoção de nitrato utilizando os fotocatalisadores selecionados, pela análise de variância (ANOVA).

**Tabela 11.** Teste da análise de variância (ANOVA) para os efeitos das interações entre as variáveis do processo para remoção de nitrato pela fotocatalise heterogênea utilizando os fotocatalisadores selecionados, ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ )

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valores de F	Nível de significância
A	0,13948	4	0,03487	5,03	0,003
B	0,30865	2	0,15433	22,28	<0,0001
C	0,99233	4	0,49617	71,65	<0,0001
Resíduos	0,24941	36	0,00693		
<b>Total</b>	1,68988	44			

Onde: A = Fotocatalisador =  $[0,5 \text{ g L}^{-1}]$ ; B = Tempo de tratamento (min); C = Intensidade de radiação ( $\text{mW cm}^{-2}$ ).

A análise da ANOVA, conforme apresentado na Tabela 11, mostrou que os efeitos das interações entre as variáveis do processo são válidos no intervalo de confiança de 95%, sendo que quanto menor for o nível de significância, maior será o nível de confiança da estimativa indicando que os resultados obtidos são estatisticamente significantes. Segundo a distribuição F, os fatores A, B e C são significativos de acordo com o teste estatístico F com 95% de confiança.

## 5.7 Eficiência da desinfecção

O ensaio de desinfecção foi realizado com as amostras do rio Piracicaba coletadas no mês de novembro de 2012, conforme expresso na Tabela 5 do item 5.1.

### 5.7.1 Desinfecção utilizando lâmpada de vapor de mercúrio

As concentrações iniciais ( $N_0$ ) e finais ( $N$ ) de micro-organismos são apresentadas na Tabela 12 correspondendo às médias aritméticas das contagens de colônias viáveis das alíquotas de cada amostra nos tempos de coleta pré-determinados, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio.

**Tabela 12.** Inativação de micro-organismos em função do tempo de tratamento utilizando lâmpada de vapor de mercúrio com diferentes fotocatalisadores (0,5 g L<sup>-1</sup>)

	<b>Tempo de exposição (min)</b>	<b>Coliformes totais (UFC 100 mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Inativação de coliformes totais (%)</b>	<b><i>E. coli</i> (UFC 100 mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Inativação de <i>E. coli</i> (%)</b>
<b>Fotólise</b>	0 (N <sub>0</sub> )	1,74 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	2 x 10 <sup>3</sup>	98,85	3 x 10 <sup>2</sup>	98,5
	30	8,8 x 10 <sup>2</sup>	99,49	5 x 10 <sup>1</sup>	99,75
	60 (N)	1,6 x 10 <sup>1</sup>	99,99	2,4 x 10 <sup>1</sup>	99,88
	Redução	4,0 log		2,92 log	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0 (N <sub>0</sub> )	1,74 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	7,2 x 10 <sup>1</sup>	99,95	82 x 10 <sup>1</sup>	99,59
	30	0	100,00	0	100,00
	60 (N)	0	100,00	0	100,00
	Redução	> 5,2 log		> 4,3 log	
<b>ZnO</b>	0 (N <sub>0</sub> )	1,5 x 10 <sup>5</sup>	-	1,8 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	0	100,00	0	100,00
	30	0	100,00	0	100,00
	60 (N)	0	100,00	0	100,00
	Redução	> 5,2 log		> 4,3 log	
<b>SiZnO</b>	0 (N <sub>0</sub> )	1,74 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	10,3 x 10 <sup>1</sup>	99,94	6 x 10 <sup>1</sup>	99,95
	30	6 x 10 <sup>0</sup>	99,99	6 x 10 <sup>0</sup>	99,97
	60 (N)	0	100,00	2 x 10 <sup>0</sup>	99,99
	Redução	> 5,2 log		4,0 log	
<b>N-SiZnO</b>	0 (N <sub>0</sub> )	1,74 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	14,2 x 10 <sup>1</sup>	99,91	3,4 x 10 <sup>1</sup>	99,83
	30	2,5 x 10 <sup>1</sup>	99,98	1 x 10 <sup>0</sup>	99,95
	60 (N)	2 x 10 <sup>0</sup>	99,99	0	100,00
	Redução	4,93 log		> 4,3 log	
<b>F-N-SiZnO</b>	0 (N <sub>0</sub> )	1,74 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	24,5 x 10 <sup>1</sup>	99,85	2,8 x 10 <sup>1</sup>	99,86
	30	6 x 10 <sup>0</sup>	99,99	1,8 x 10 <sup>1</sup>	99,91
	60 (N)	0	100,00	0	100,00
	Redução	> 5,2 log		> 4,3 log	

As Figuras 43 e 44 ilustram a eficiência de inativação para coliformes totais e *E. coli* em função do tempo de exposição, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio para os fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ .

Figura 43. Gráfico da eficiência de desinfecção de coliformes totais em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  utilizando lâmpada de vapor de mercúrio

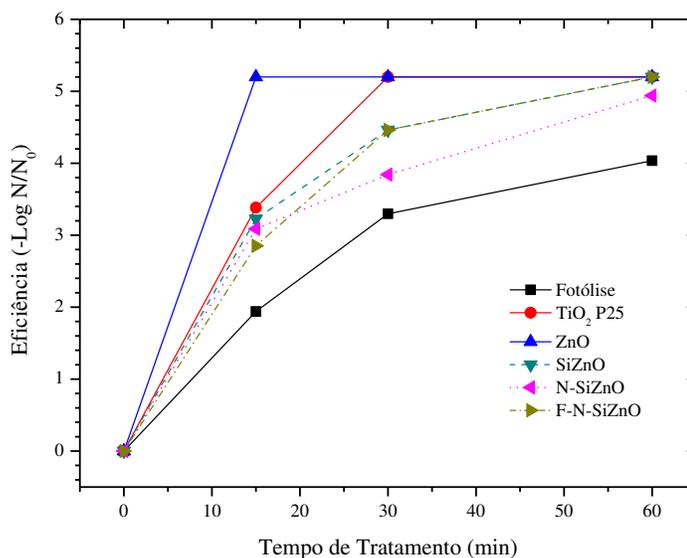
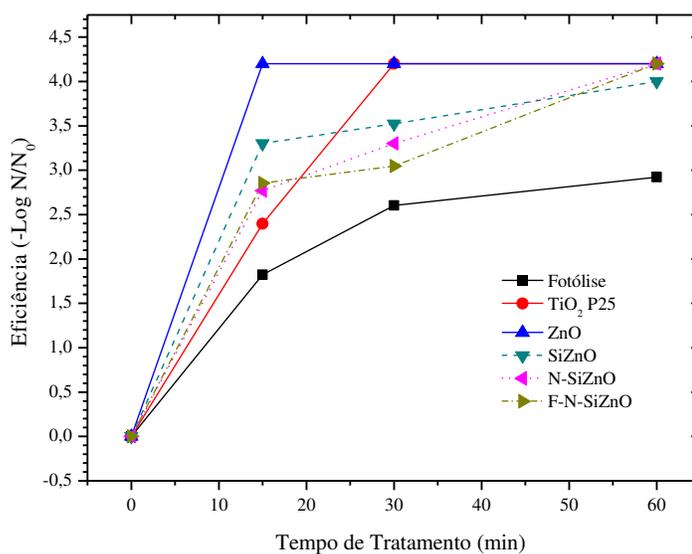


Figura 44. Gráfico da eficiência de desinfecção de *E. coli* em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  utilizando lâmpada de vapor de mercúrio



Os resultados de desinfecção obtidos para coliformes totais e *E. coli*, tanto para a fotólise como para o processo fotocatalítico ilustram as diferentes resistências apresentadas quando micro-organismos diferentes estão sendo simultaneamente inativados.

De acordo com a Tabela 12 e a Figura 43, com a fotocatalise utilizando lâmpada de vapor de mercúrio, para coliformes totais a concentração inicial foi de  $1,74 \times 10^5$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>. Após a fotocatalise, 30 minutos de tratamento foi suficiente para inativar 100% dos micro-organismos utilizando TiO<sub>2</sub> P25 e ZnO, sendo que os fotocatalisadores sintetizados, apresentaram concentração remanescente de 6,0 UFC 100 mL<sup>-1</sup> para SiZnO e F-N-SiZnO e 25 UFC 100 mL<sup>-1</sup> para N-SiZnO. Em 60 minutos de tratamento ocorreu inativação de 100% dos micro-organismos (maior que 5 log) para os fotocatalisadores, exceto para o N-SiZnO que apresentou concentração remanescente de apenas 2,0 UFC 100 mL<sup>-1</sup>. A fotólise, em 60 minutos de tratamento, apresentou 99,99% ou 4,0 log de inativação de coliformes totais, ficando com uma concentração remanescente de  $1,6 \times 10^1$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>.

Para *E. coli*, a concentração inicial foi de  $2 \times 10^4$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>. Observa-se na Figura 44 e na Tabela 12 aumento significativo na eficiência do processo de desinfecção pela fotocatalise heterogênea em relação à fotólise. Após a fotocatalise, 30 minutos de tratamento foi suficiente para atingir eficiência de inativação de 100% para TiO<sub>2</sub> P25 e ZnO, sendo que para os sintetizados, o SiZnO, N-SiZnO e F-N-SiZnO apresentaram concentrações remanescentes de 6,0, 1,0 e 18 UFC 100 mL<sup>-1</sup> respectivamente. Em 60 minutos de tratamento, houve inativação de 100% (maior que 4 log) de *E. coli*, resultando na completa desinfecção da água utilizada nos experimentos para os fotocatalisadores, exceto para o SiZnO que apresentou concentração remanescente de 2 UFC 100 mL<sup>-1</sup>, inativando 4,0 log de *E. coli*. Assim como para coliformes totais, a fotólise em 60 minutos de tratamento não inativou 100% de *E. coli*, inativando 2,92 log (99,99%).

No tratamento com radiação UV e fotocatalisador ocorre a combinação de dois processos, o ataque das células pelos radicais hidroxila ( $\bullet$ OH), gerados pela degradação na superfície do fotocatalisador e, também, a absorção direta da radiação UV pelas células, sendo que esta é a maior responsável da inativação celular (CORDEIRO *et al.*, 2004).

É possível que a inativação de 100% de coliformes totais e *E. coli* evidenciada nas Figuras 43 e 44 tenha sido decorrente da alta intensidade de radiação da lâmpada de vapor de mercúrio,

fazendo com que mais partículas do semicondutor fossem ativadas. Com isso, sabe-se que quanto maior a intensidade luminosa, mais frequente será a combinação  $e^-/h^+$  e maior será a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  possibilitando uma degradação fotocatalítica mais rápida e eficiente (RODRIGUES, 2007).

Comparando-se o resultado de eficiência para coliformes totais e *E. coli*, em relação ao tempo de tratamento apresentados na Tabela 12, verifica-se maior eficiência de desinfecção para o primeiro, porém como a carga bacteriana inicial de *E. coli* era menor do que de coliformes totais obteve-se redução maior do valor de  $N_0$  para esta espécie.

Estudos realizados por Rincón e Pulgarin (2004), não detectaram nenhum efeito bactericida do  $\text{TiO}_2$  quando utilizado uma suspensão com cultura pura de *E. coli* K12 (ATCC 23716), sob agitação por 180 minutos, na ausência de luz. As eficiências da fotocátalise em relação à fotólise foram pouco superiores, para coliformes totais e *E. coli*, confirmando o efeito desinfetante da excitação dos fotocatalisadores utilizados, para a lâmpada de vapor de mercúrio.

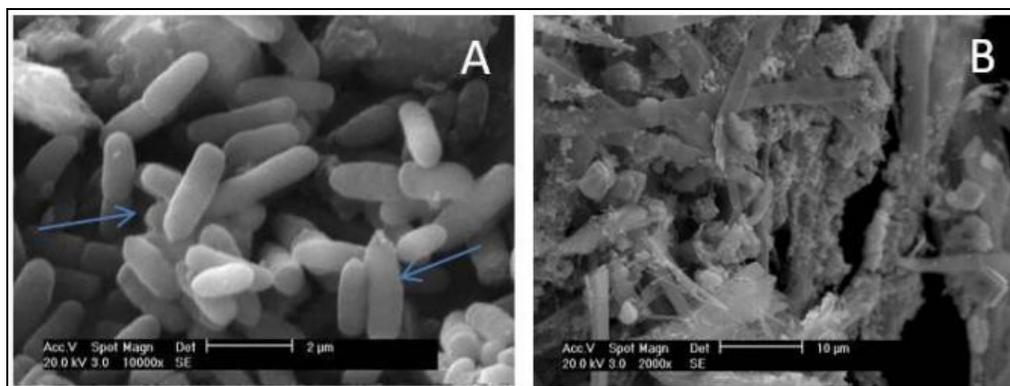
Guimarães *et al.* (2010), avaliaram o potencial de inativação da bactéria *E. coli* utilizando a fotólise e a fotocátalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) com lâmpadas germicidas de 254 nm e 15 W. Os micro-organismos foram inoculados em águas preparadas em laboratório (com características físico-químicas similares às de águas naturais) e, em amostras de água provenientes de uma ETA. Pelos resultados obtidos foi possível observar que a fotocátalise heterogênea mostrou-se mais eficiente do que a fotólise na inativação de *E. coli*, apresentando valores de eficiência compreendidos entre 7,17 a 7,80 unidades de log comparados com os valores encontrados pela fotólise, que foram de 4,38 a 7,15 unidades de log. Porém, ambos os processos apresentaram alta eficiência de desinfecção (99,99%) em amostras com alto teor de coliformes termotolerantes ( $10^7$  NMP  $100 \text{ mL}^{-1}$ ) e com valores de cor e turbidez semelhantes àqueles geralmente encontrados em águas de abastecimento.

Segundo Huang *et al.* (2000), a descontaminação feita com radiação UV e  $\text{TiO}_2$  é assegurada pelos maiores prejuízos causados aos micro-organismos com o uso do catalisador  $\text{TiO}_2$ . A ação oxidativa exercida pelo processo UV/ $\text{TiO}_2$  ocasiona danos na parede celular e na membrana citoplasmática. A ação fotocatalítica aumenta progressivamente a permeabilidade celular, permitindo o efluxo livre do conteúdo intracelular, que conduz finalmente à morte celular. As partículas livres de  $\text{TiO}_2$  podem também penetrar nas células danificadas, e o ataque

direto posterior nos componentes intracelulares, como enzimas e DNA, pode acelerar a morte celular. Com esse mecanismo, os autores enfatizaram a importância da parede celular e da membrana citoplasmática como os alvos principais do ataque do  $\text{TiO}_2$ .

Em relação ao fotocatalisador  $\text{ZnO}$ , em todos os experimentos ocorreu 100% de inativação como pode ser observado nas Tabelas 12, 13 e 14, tanto para coliformes totais quanto para *E. coli*, em 15 minutos de tratamento. Wang *et al.* (2012) realizaram um estudo para avaliar o efeito bactericida de nanopartículas de  $\text{ZnO}$  em relação a *E. coli* K88. Foram utilizados diferentes concentrações de nanopartículas de  $\text{ZnO}$  (0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) para uma concentração inicial de  $5 \times 10^9$  UFC  $100 \text{ mL}^{-1}$  de *E. coli*. Foi realizada microscopia eletrônica de varredura para verificar o efeito do  $\text{ZnO}$  nas células bacterianas (Figura 45). Foram 4 horas de tratamento, porém após 30 minutos do  $\text{ZnO}$  em contato com a *E. coli* não foram encontradas células intactas. Com as concentrações de 0,025 e 0,05  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{ZnO}$ , não houve efeito bactericida. Quando aumentaram as concentrações de  $\text{ZnO}$ , mais rápido foi o efeito bactericida. Os resultados revelaram que as nanopartículas de  $\text{ZnO}$  podem danificar as membranas das células, levando a perda citoplasmática matando as células bacterianas.

Figura 45. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da *E. coli* k88 (a) sem e (b) com o tratamento de óxido de zinco



Fonte: Wang *et al.* (2012)

Estes resultados evidenciam que o  $\text{ZnO}$  possui efeitos antibacterianos, resultados encontrados também por Sawai (2003), Hernandez-Sierra *et al.* (2008), Liu *et al.* (2009) e

Kairyte e Luksiene (2012). Os autores relataram que o ZnO ou suas nanopartículas também possuem atividade contra *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus*, *E. coli* 745 e *E. coli* O157: H7.

No presente trabalho, com os tratamentos utilizando luz UV e ZnO, ocorreu a intensificação do processo de morte dos micro-organismos. Provavelmente, além do contato do ZnO com a membrana da célula bacteriana provocar sua morte, ocorreu a fotólise direta, onde a absorção da radiação UV pelas proteínas presentes nas membranas celulares, levou ao seu rompimento causando a morte celular e a geração dos radicais hidroxila na superfície do fotocatalisador, também realizando o ataque as membranas celulares.

### **5.7.2 Desinfecção utilizando simulador solar**

As concentrações iniciais ( $N_0$ ) e finais ( $N$ ) de micro-organismos são apresentadas na Tabela 13 correspondendo às médias aritméticas das contagens de colônias viáveis das alíquotas de cada amostra nos tempos de coleta pré-determinados, utilizando simulador solar.

**Tabela 13.** Inativação de micro-organismos em função do tempo de tratamento utilizando simulador solar com diferentes fotocatalisadores (0,5 g L<sup>-1</sup>)

	<b>Tempo de tratamento (min)</b>	<b>Coliformes totais (UFC 100 mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Inativação de coliformes totais (%)</b>	<b><i>E. coli</i> (UFC 100 mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Inativação de <i>E. coli</i> (%)</b>
<b>Fotólise</b>	0	1,68 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	9,2 x 10 <sup>4</sup>	45,23	1,02 x 10 <sup>4</sup>	49,00
	30	1,62 x 10 <sup>4</sup>	90,35	6,4 x 10 <sup>2</sup>	96,80
	60	4,5 x 10 <sup>3</sup>	97,32	1,3 x 10 <sup>2</sup>	99,35
	Redução	1,57 log		2,18 log	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0	1,68 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	1,03 x 10 <sup>4</sup>	93,86	2,1 x 10 <sup>2</sup>	98,95
	30	2,8 x 10 <sup>3</sup>	98,33	1,2 x 10 <sup>2</sup>	99,40
	60	8 x 10 <sup>1</sup>	99,95	4,5 x 10 <sup>1</sup>	99,77
	Redução	3,32 log		2,64 log	
<b>ZnO</b>	0	1,3 x 10 <sup>5</sup>	-	1,8 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	0	100,00	0	100
	30	0	100,00	0	100
	60	0	100,00	0	100
	Redução	> 5 log		> 4,3 log	
<b>SiZnO</b>	0	1,68 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	1,52 x 10 <sup>4</sup>	90,95	2,5 x 10 <sup>3</sup>	87,5
	30	4 x 10 <sup>3</sup>	97,61	1,1 x 10 <sup>2</sup>	99,45
	60	7,2 x 10 <sup>1</sup>	99,95	6,6 x 10 <sup>1</sup>	99,67
	Redução	3,36 log		2,48 log	
<b>N-SiZnO</b>	0	1,68 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	2,03 x 10 <sup>4</sup>	87,91	1,12 x 10 <sup>4</sup>	44,00
	30	5,1 x 10 <sup>3</sup>	96,96	4,7 x 10 <sup>2</sup>	97,65
	60	3,4 x 10 <sup>2</sup>	99,79	7 x 10 <sup>1</sup>	99,65
	Redução	2,69 log		2,45 log	
<b>F-N-SiZnO</b>	0	1,68 x 10 <sup>5</sup>	-	2 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	7,7 x 10 <sup>4</sup>	54,16	3,8 x 10 <sup>3</sup>	81,00
	30	6,9 x 10 <sup>3</sup>	95,89	1,2 x 10 <sup>2</sup>	99,40
	60	8,6 x 10 <sup>1</sup>	99,94	5,2 x 10 <sup>1</sup>	99,74
	Redução	3,29 log		2,58 log	

As Figuras 46 e 47 ilustram a eficiência de inativação para coliformes totais e *E. coli* em função do tempo de exposição, utilizando simulador solar para os fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ .

Figura 46. Gráfico da eficiência de desinfecção de coliformes totais em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  utilizando simulador solar

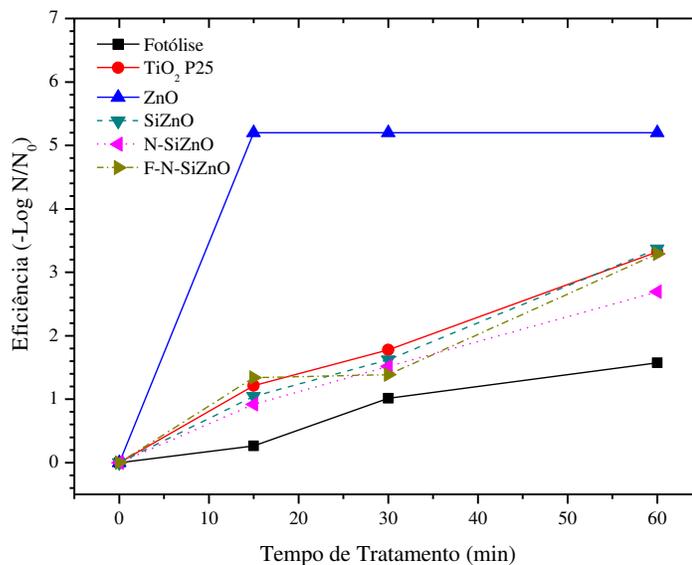
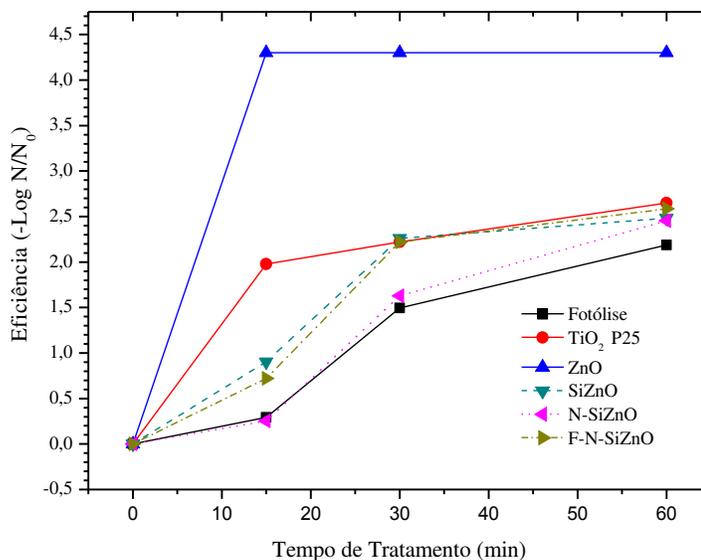


Figura 47. Gráfico da eficiência de desinfecção de *E. coli* em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  utilizando simulador solar



Com a fotocátalise utilizando o simulador solar (Figura 46), para coliformes totais, a concentração inicial foi de  $1,68 \times 10^5$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>. Após a fotocátalise, em 60 minutos de tratamento, não houve, para nenhum dos fotocatalisadores desinfecção total dos micro-organismos. Os fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> e SiZnO apresentaram a mesma eficiência de desinfecção com 99,95% ou 3,3 log em 60 minutos de tratamento, sendo consideradas as melhores eficiências de inativação. A fotólise, em 60 minutos de tratamento, apresentou 97,32% ou 1,57 log de inativação de coliformes totais.

Para *E. coli*, a concentração inicial foi de  $2 \times 10^4$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>. Conforme evidenciado na Figura 47, com o efeito dos fotocatalisadores em 60 minutos de tratamento, com exceção do ZnO, a maior inativação apresentada foi de 99,77% para o TiO<sub>2</sub> ou 2,64 log, apresentando uma concentração remanescente de  $4,5 \times 10^1$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>. Dos fotocatalisadores produzidos, em 60 minutos de tratamento, o SiZnO apresentou eficiência de desinfecção aproximada a fotólise (2,48 log), enquanto os fotocatalisadores N-SiZnO e F-N-SiZnO apresentaram inativação de aproximadamente 2,4 log, valores próximos ao encontrado para o TiO<sub>2</sub>. Assim como para coliformes totais, a fotólise em 60 minutos de tratamento não inativou 100% de *E. coli*, atingindo 99,35% ou 2,18 log.

Os valores de eficiência de desinfecção encontrados para simulador solar, tanto para coliformes totais quanto para *E. coli* são menores em relação aos encontrados para vapor de mercúrio, exceto quando utilizado o ZnO. Segundo Ferreira (2005), a eliminação total dos organismos patogênicos em águas contaminadas com elevadas concentrações, requer um mínimo de duas horas de exposição à radiação solar de 60 mW cm<sup>-2</sup>, valor este maior do que o utilizado neste trabalho, pois quanto maior for a concentração inicial, menor será a eficiência de desinfecção, sendo necessário maior tempo de exposição para a inativação bacteriana. Ainda, há certos contaminantes da água que podem reduzir a transmissão da radiação UV através da água, reduzindo a intensidade de radiação que deveria atingir as bactérias. Esses contaminantes, absorventes da radiação UV que possam estar contidos na água, incluem turbidez, ferro, ácidos húmicos e fúlvicos, comuns em águas de superfície. Partículas em suspensão também podem abrigar micro-organismos, interferindo na qualidade do tratamento.

A propriedade germicida aplicável à desinfecção solar situa-se na faixa de 200 nm – 320 nm. O sol é uma fonte de luz ultravioleta em todo seu espectro eletromagnético, porém, a camada

de ozônio da atmosfera terrestre impede que quantidades significativas de radiação nesta faixa atinjam a superfície da Terra, chegando apenas 10 a 30% dependendo da latitude (FERREIRA, 2005). Neste caso também ocorre a diminuição de radiação nesta faixa de comprimento de onda, pois ocorre a simulação já com a passagem da luz pela camada de ozônio, o que também justifica as menores inativações dos micro-organismos pelo tratamento.

Embora a fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  sob luz solar seja um mecanismo efetivo para a inativação de bactérias, este processo não apresenta tanta praticidade quando comparada com a cloração ou ozonização, devido aos longos tempos de contato necessários (acima de 150 minutos).

Brandão *et al.* (2000), estudaram a radiação solar para desinfecção de água sintética e água natural utilizando 6,0 L de água com quantidades significativas de *E. coli* ( $10^5$  NMP 100  $\text{mL}^{-1}$ ), em lâmina de água de 5,0 cm. Nessa condição, foram necessárias 3 horas de exposição para inativar totalmente os organismos presentes na amostra.

Segundo Donaire (2001), atenção especial deve ser dada a literaturas que relatam as eficiências de desinfecção em termos de porcentagem. A exemplo de Amaral (2006), que relata uma eficiência de 99,9% de inativação de *E. coli*, em um processo de desinfecção solar, após 5 horas de exposição. Contudo, a concentração inicial de bactérias foi de  $7,5 \times 10^3$  UFC 100  $\text{mL}^{-1}$  e a concentração final de bactérias remanescentes foi de  $7,5 \times 10^0$  UFC 100  $\text{mL}^{-1}$ , valor ainda alto quando se deseja atingir uma desinfecção eficiente de uma água destinada a usos nobres, como fins domésticos.

Borges e Guimarães (2001), estudaram a eficiência do  $\text{TiO}_2$  fixado em leito de vidro utilizando-se radiação solar com intensidade de 1,0 a 2,0  $\text{mW cm}^{-2}$  para a inativação de *E. coli* em água natural. Os resultados mostraram boa eficiência de desinfecção no ensaio. A partir da concentração inicial de 163 NMP 100  $\text{mL}^{-1}$  de *E. coli*, obteve-se após 120 minutos de recirculação eficiência de 96,32% ou 1,43 log.

### **5.7.3 Desinfecção utilizando LED UV**

As concentrações iniciais ( $N_0$ ) e finais ( $N$ ) de micro-organismos são apresentadas na Tabela 14 correspondendo às médias aritméticas das contagens de colônias viáveis das alíquotas de cada amostra nos tempos de coleta pré-determinados, utilizando LED UV.

**Tabela 14.** Inativação de micro-organismos em função do tempo de tratamento utilizando LED UV com diferentes fotocatalisadores (0,5 g L<sup>-1</sup>)

	<b>Tempo de tratamento (min)</b>	<b>Coliformes totais (UFC 100 mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Inativação de coliformes totais (%)</b>	<b><i>E. coli</i> (UFC 100 mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Inativação de <i>E. coli</i> (%)</b>
<b>Fotólise</b>	0	7,5 x 10 <sup>4</sup>	-	1,1 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	5,7 x 10 <sup>4</sup>	24,00	1 x 10 <sup>4</sup>	9,09
	30	3,6 x 10 <sup>4</sup>	52,00	7 x 10 <sup>3</sup>	84,54
	60	8,2 x 10 <sup>3</sup>	89,06	3 x 10 <sup>3</sup>	81,81
	Redução	0,96 log		0,56 log	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0	7,5 x 10 <sup>4</sup>	-	1,1 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	5 x 10 <sup>4</sup>	33,33	6 x 10 <sup>3</sup>	45,45
	30	5,2 x 10 <sup>3</sup>	93,06	3,2 x 10 <sup>3</sup>	70,90
	60	4,2 x 10 <sup>3</sup>	94,40	6 x 10 <sup>2</sup>	94,54
	Redução	1,25 log		1,26 log	
<b>ZnO</b>	0	7 x 10 <sup>4</sup>	-	1 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	0	100	0	100
	30	0	100	0	100
	60	0	100	0	100
	Redução	> 4,8 log		> 4,0 log	
<b>SiZnO</b>	0	7,5 x 10 <sup>4</sup>	-	1,1 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	1,8 x 10 <sup>4</sup>	76,00	3,4 x 10 <sup>3</sup>	69,09
	30	4,6 x 10 <sup>3</sup>	93,86	2,5 x 10 <sup>3</sup>	77,27
	60	4 x 10 <sup>3</sup>	94,66	1 x 10 <sup>3</sup>	90,90
	Redução	1,27 log		1,04 log	
<b>N-SiZnO</b>	0	7,5 x 10 <sup>4</sup>	-	1,1 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	1,2 x 10 <sup>4</sup>	84,00	2 x 10 <sup>3</sup>	81,81
	30	6,1 x 10 <sup>3</sup>	91,86	9 x 10 <sup>2</sup>	91,81
	60	4,5 x 10 <sup>3</sup>	94,00	8 x 10 <sup>2</sup>	92,82
	Redução	1,22 log		1,13 log	
<b>F-N-SiZnO</b>	0	7,5 x 10 <sup>4</sup>	-	1,1 x 10 <sup>4</sup>	-
	15	4,5 x 10 <sup>4</sup>	40,00	2,8 x 10 <sup>3</sup>	74,54
	30	7,2 x 10 <sup>3</sup>	90,40	2 x 10 <sup>3</sup>	81,81
	60	4,6 x 10 <sup>3</sup>	93,86	1 x 10 <sup>3</sup>	90,90
	Redução	1,21 log		1,04 log	

As Figuras 48 e 49 avaliam a eficiência de inativação para coliformes totais e *E. coli* em função do tempo de exposição, utilizando LED UV para os fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ .

Figura 48. Gráfico da eficiência de desinfecção de coliformes totais em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  utilizando LED UV

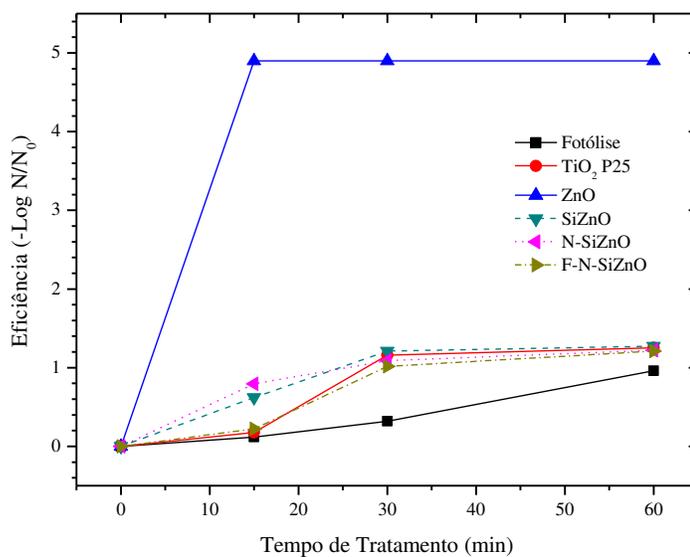
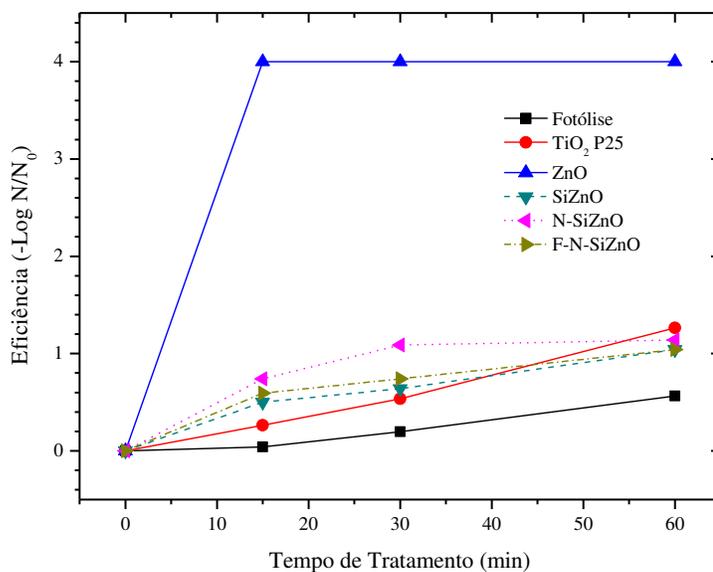


Figura 49. Gráfico da eficiência de desinfecção de *E. coli* em função do tempo de tratamento para diferentes fotocatalisadores em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  utilizando LED UV



De acordo com a Tabela 14 e a Figura 48, utilizando fotocatalise com LED UV, para coliformes totais, a concentração inicial foi de  $7,5 \times 10^4$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>. Após a fotocatalise, em 60 minutos de tratamento, houve 100% de inativação dos micro-organismos apenas para o ZnO. Os três fotocatalisadores produzidos, SiZnO, N-SiZnO e F-N-SiZnO apresentaram inativação de aproximadamente 94% ou 1,22 log em 60 minutos de tratamento, ficando com concentração remanescente de aproximadamente  $4 \times 10^3$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>, valor ainda elevado. A fotólise, em 60 minutos de tratamento, apresentou 89,06% de inativação de coliformes totais ou 0,96 log, ficando com uma concentração remanescente de  $8,2 \times 10^3$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>.

Para *E. coli*, a concentração inicial foi de  $1,1 \times 10^4$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>. Com o efeito dos fotocatalisadores em 60 minutos de tratamento, conforme mostra a Figura 49 houve inativação de 100% desses micro-organismos somente para o ZnO pelo fato já discutido anteriormente. O fotocatalisador sintetizado que melhor apresentou desempenho para inativação de *E. coli* com LED UV em 60 minutos de tratamento foi o N-SiZnO com 1,13 log, com concentração remanescente de  $8 \times 10^2$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>. A fotólise para *E. coli* foi menos eficiente em comparação com coliformes totais, inativando 0,56 log ou 81,81%, eficiência essa pouco expressiva.

Crawford *et al.* (2005) estudaram a inativação de *E. coli* ATCC #15597 utilizando LED UV de 270 nm e  $0,44 \text{ mW cm}^{-2}$ . Em 10 minutos de tratamento da amostra de água contendo *E. coli* com concentrações iniciais de  $10^5$  UFC 100 mL<sup>-1</sup> (água simulada), os autores obtiveram inativação de 1,89 log ou 95%, valor ainda alto quando se deseja atingir uma desinfecção eficiente para potabilidade. Esses mesmos autores estudaram o LED UV de 295 nm para inativação de *E. coli* ATCC # 11229 com concentrações iniciais de  $10^6$  UFC 100 mL<sup>-1</sup> em 10 minutos de tratamento. Os LED utilizados eram de 3 potências diferentes, sendo elas, 0,1, 0,05 e 0,02 mW. Os resultados demonstraram que tanto o LED de potência 0,1 mW quanto o de 0,05 mW inativaram em 10 minutos de tratamento 5,9 log de *E. coli*, enquanto que o LED de potência 0,02 mW inativou nessas mesmas condições 0,29 log.

Dos resultados obtidos de eficiência de desinfecção de coliformes totais e *E. coli* para LED UV, observa-se valores menores em relação aos encontrados pelos tratamentos com vapor de mercúrio e simulador solar. A influência da intensidade de radiação interfere na capacidade do fotocatalisador exercer sua atividade bactericida, além disso, segundo Nogueira e Jardim (1998),

a fração mais energética do espectro ultravioleta correspondente à faixa de 200 a 290 nm, sendo comumente utilizada como agente bactericida em tratamentos de água, permitindo uma taxa de desinfecção eficiente. O LED UV utilizado nesse trabalho apresenta comprimento de onda de 385 nm, sendo mais próximo do visível e, portanto, menos energético.

Esses fatores, intensidade e comprimento de onda, para essas condições de tratamento podem fazer com que menores quantidades de partículas do semicondutor sejam ativadas. Com isso a frequência de combinação  $e^-/h^+$  e a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  será menor, possibilitando uma degradação fotocatalítica menos eficiente.

Outros trabalhos utilizando-se a fotocatalise heterogênea para a inativação de micro-organismos foram realizados, porém não existe a possibilidade de comparar dados com estes trabalhos, visto que a concepção dos sistemas utilizados foram diferentes do sistema proposto.

Para todas as fontes de radiação utilizadas (vapor de mercúrio, simulador solar e LED UV), o número de micro-organismos sobreviventes após a desinfecção por fotólise é superior à desinfecção por fotocatalise heterogênea, demonstrando a influência da presença do fotocatalisador.

Outros trabalhos utilizando-se a fotocatalise heterogênea para a inativação de micro-organismos foram realizados, porém não existe a possibilidade de comparar dados com estes trabalhos, visto que a concepção dos sistemas utilizados foram diferentes do sistema proposto.

Para todas as fontes de radiação utilizadas (vapor de mercúrio, simulador solar e LED UV), o número de micro-organismos sobreviventes após a desinfecção por fotólise é superior à desinfecção por fotocatalise heterogênea, demonstrando a influência da presença do fotocatalisador.

### **5.8 Ensaio de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*)**

Os resultados de fitotoxicidade obtidos para a espécie *Lactuca sativa* mostraram que esta foi capaz de se estabelecer em meio potencialmente tóxico e a se desenvolver, apresentando também efeitos letais (inibição da germinação) e sub-letais (inibição do desenvolvimento das raízes).

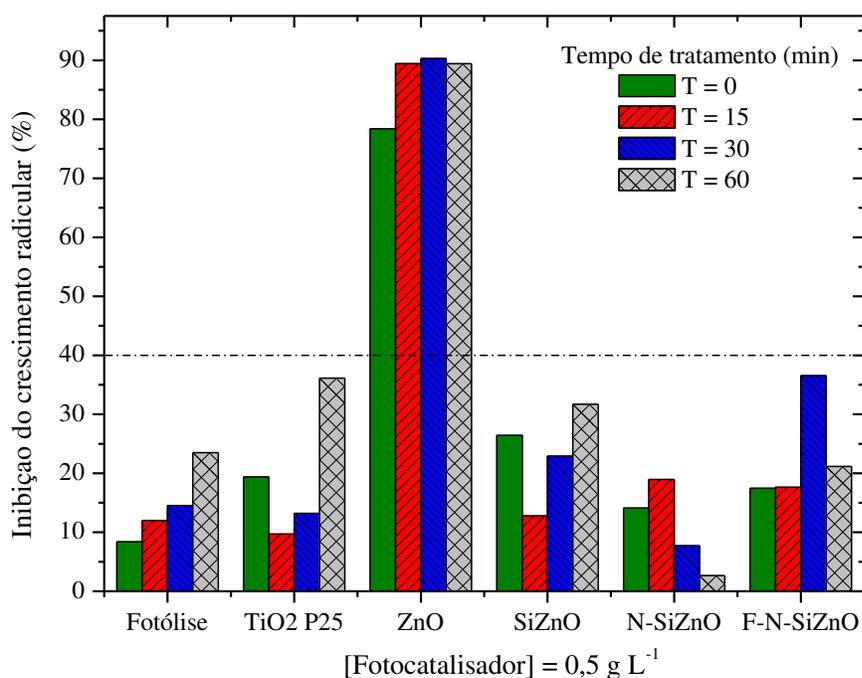
As Figuras 50 a 52 apresentam a porcentagem de inibição no alongamento da raiz de *Lactuca sativa* pelos fotocatalisadores selecionados na concentração de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  em relação ao

controle negativo, utilizando a lâmpada de vapor de mercúrio, simulador solar e LED UV respectivamente, nos diferentes tempos de tratamento.

Os ensaios realizados com água destilada comprovaram que as sementes de alface são hábeis para germinação, sendo assim, utilizado como amostra do controle.

Vale lembrar que todos os resultados referidos neste contexto equivalem aos estudos realizados sem diluição das amostras, pois mesmo em 100% de amostra bruta não houve efeitos toxicológicos, levando-se em consideração que a diluição diminuiria ainda mais a toxicidade das mesmas. Também vale lembrar que as avaliações de fitotoxicidade desse bioensaio consideram o agente: tóxico (acima de 40% de inibição da germinação), início de toxidez, inibição de germinação de 10 a 40%, e não tóxico, inibição até 10%.

Figura 50. Gráfico de porcentagem de inibição no crescimento da raiz de *Lactuca sativa* em função do tipo de fotocatalisador, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio



Considerando o tempo zero sendo a amostra do rio com a adição do fotocatalisador sem a irradiação de luz, pelos resultados apresentados nas Figuras 50 a 52 nota-se que todos os fotocatalisadores apresentaram início de toxicidade no tempo zero (entre 10 a 40% de inibição),

quando comparados com a amostra bruta (tempo zero da fotólise) que não apresentou toxicidade (menor que 10% de inibição).

Durante a evolução do tratamento, para os fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> P25 e SiZnO assim como para a fotólise, ocorreu aumento da toxicidade em 60 minutos de tratamento com a inibição do crescimento da raiz de alface (36,12, 89,42 e 33,48% respectivamente), conforme evidencia a Figura 50. Este fato demonstra que durante o processo fotocatalítico existe um provável aumento na concentração de intermediários tóxicos que não foram totalmente mineralizados, visto que em 15 minutos a toxicidade para os fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> P25 e SiZnO se apresentaram menores que para 60 minutos. Para o fotocatalisador F-N-SiZnO ocorreu aumento da toxicidade em 30 minutos de tratamento (36,56%), porém, em 60 minutos, ocorreu redução na toxicidade (21,14%). Os fotocatalisadores, TiO<sub>2</sub> P25, SiZnO e F-N-SiZnO, assim como a fotólise apresentaram em 60 minutos de tratamento toxicidade baixa, (de 10% a 40%). O fotocatalisador N-SiZnO foi o único que reduziu a toxicidade, não apresentando toxicidade em 30 e 60 minutos de tratamento, se apresentando com porcentagem menor que 10% de inibição.

Figura 51 Gráfico de porcentagem de inibição no alongamento da raiz de *Lactuca sativa* em função do tipo de fotocatalisador, utilizando simulador solar

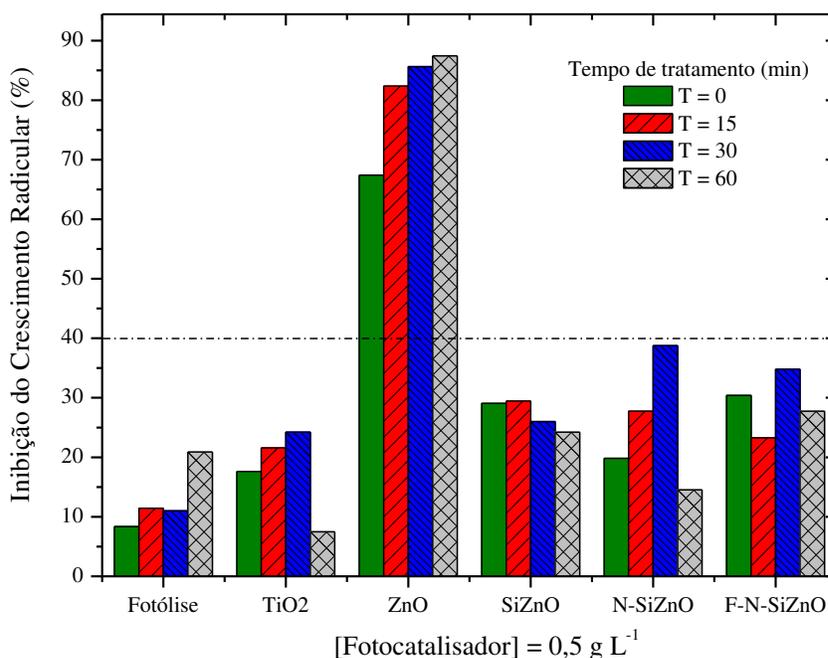
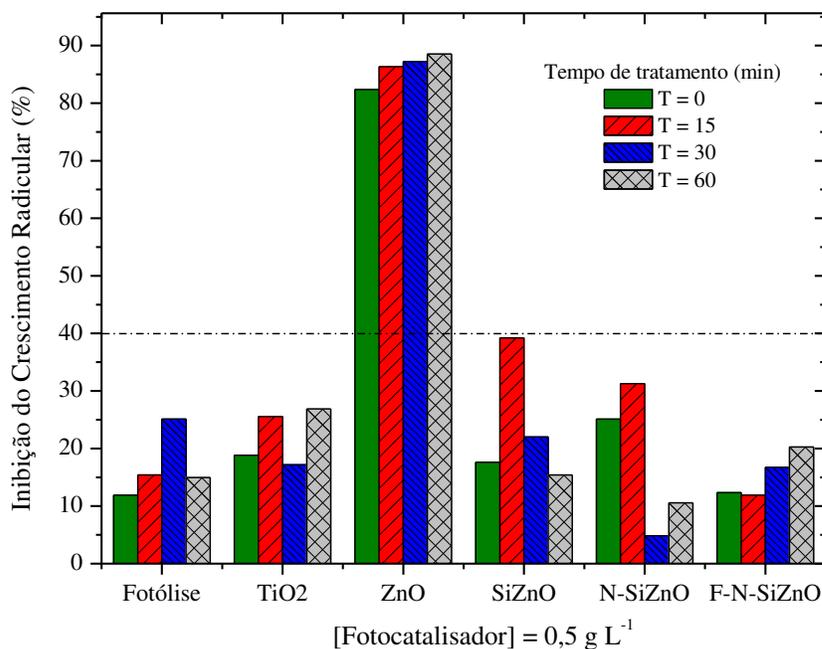


Figura 52. Gráfico de porcentagem de inibição no alongamento da raiz de *Lactuca sativa* em função do tipo de fotocatalisador, utilizando LED UV



De acordo com a Figura 51, utilizando o simulador solar, todos os fotocatalisadores, exceto o ZnO, reduziram a toxicidade em 60 minutos de tratamento em relação ao tempo zero, sendo que dos fotocatalisadores sintetizados, o que apresentou menor toxicidade foi o N-SiZnO em 60 minutos (14,53%). O aumento da toxicidade em 15 minutos de tratamento e posterior redução em 30 e 60 minutos de tratamento, demonstra que durante o processo fotocatalítico ocorreu um provável aumento na concentração de intermediários tóxicos que foram possivelmente mineralizados no decorrer do tempo de tratamento, se tornando menos tóxicos que a molécula original.

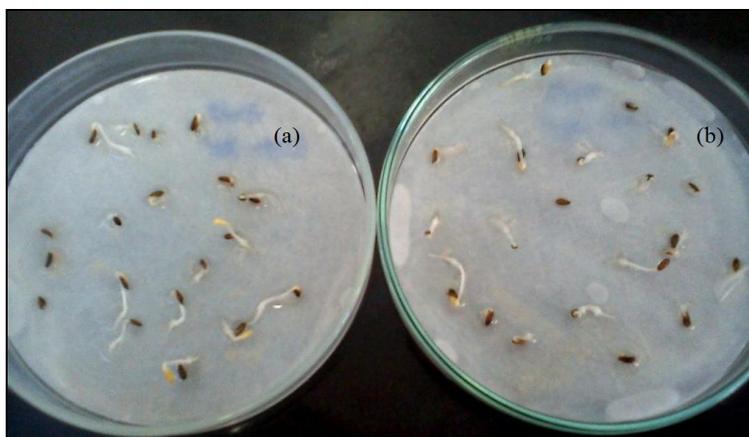
Para LED UV, conforme a Figura 52, nenhum dos fotocatalisadores, exceto o ZnO apresentaram alta toxicidade (com inibição maior que 40%), sendo o N-SiZnO o fotocatalisador que obteve o melhor desempenho na redução da toxicidade com *Lactuca sativa*, assim como para as outras fontes de radiação.

Em relação ao fotocatalisador ZnO, para as três fontes de radiação, ocorreu aumento significativo da toxicidade como pode ser observado nas Figuras 50, 51 e 52, atingindo em 60 minutos de tratamento, aproximadamente 89% de inibição do crescimento radicular, indicando

alta toxicidade para *Lactuca sativa*. Observa-se ainda que o ZnO no tempo zero apresentou alta toxicidade (aproximadamente 80%) ocorrendo aumento com o tempo de tratamento, devido provavelmente à formação de subprodutos mais tóxicos que o contaminante inicial. Ao comparar com o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>, este apresentou menor toxicidade aguda do que o ZnO e a *Lactuca sativa* mostrou alta sensibilidade a estes subprodutos.

A Figura 53 mostra o efeito nas sementes de alface quando expostas a amostra contendo 0,5 g L<sup>-1</sup> de ZnO em 30 e 60 minutos de tratamento com lâmpada de vapor de mercúrio, apresentando alta inibição do crescimento da raiz.

Figura 53. Foto da inibição do crescimento da raiz de alface (*Lactuca sativa*) para amostra com (a) ZnO em 30 minutos de tratamento e (b) ZnO em 60 minutos de tratamento com lâmpada de vapor de mercúrio



Outros estudos também corroboram esta discussão, demonstrando efeitos adversos de ZnO sobre diversos organismos aquáticos como o peixe *Danio rerio*, *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* e alga *P. subcapitata* (FRANKLIN *et al.*, 2007; HEINLAAN *et al.*, 2008; ZHU *et al.*; 2008; MACHADO, 2011).

Além disso, pode-se observar que os valores de inibição do crescimento da raiz de *Lactuca sativa* para os processos de fotólise sob as três fontes de radiação são menores que para o processo de fotocatalise, principalmente do ZnO, sugerindo a maior toxicidade dos produtos gerados na presença dos fotocatalisadores.

Dos fotocatalisadores sintetizados, o que apresentou menor toxicidade foi o N-SiZnO, sendo que para as três fontes de radiação houve potencialmente a degradação dos compostos reduzindo a toxicidade da amostra com o tempo de tratamento, obtendo melhor desempenho a lâmpada de vapor de mercúrio.

Com base nesses resultados, maior tempo de tratamento seria necessário para garantir a completa mineralização dos compostos, minimizando assim, a formação de subprodutos tóxicos e garantindo a eficiência e segurança da aplicação de tal processo.

## 6. CONCLUSÕES

Todos os fotocatalisadores utilizados nesse trabalho apresentaram atividade fotocatalítica com  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de concentração, sendo que nenhum dos fotocatalisadores sintetizados (SiZnO, N-SiZnO, F-N-SiZnO, N-SiZnO +  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{TiO}_2$  + NaOH,  $\text{TiO}_2$  +  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{TiO}_2$  +  $\text{NH}_4\text{F}$ ) foi capaz de proporcionar uma degradação superior ao  $\text{TiO}_2$  P25 e ao ZnO comercial para remoção de matéria orgânica e inativação de micro-organismos da água do rio Piracicaba.

Os melhores resultados dos fotocatalisadores sintetizados foram obtidos com o SiZnO e N-SiZnO sob radiação UV, para todos os parâmetros estudados. A atividade fotocatalítica foi mais eficiente com a lâmpada de vapor de mercúrio.

A partir da fotocatalise heterogênea utilizando o SiZnO e o N-SiZnO foi possível observar remoção de 39% e 37%, respectivamente, da matéria orgânica em 60 minutos. Em relação ao nitrito não houve redução nas concentrações em 60 minutos de tratamento, porém, ocorreu aumento nos valores de nitrito em 15 minutos de tratamento, indicando provável oxidação a nitrato.

As fontes de radiação de vapor de mercúrio e simulador solar em combinação com os fotocatalisadores foram eficientes na inativação de micro-organismos; entretanto, o LED UV foi pouco eficiente para inativação. Os resultados obtidos nas condições experimentais utilizadas mostraram maiores eficiências com lâmpada de vapor de mercúrio para coliformes totais e *E. coli* em 30 minutos de tratamento, considerando os melhores fotocatalisadores ( $\text{TiO}_2$  P25 e o ZnO), obtendo-se 100% ou  $> 5,2 \text{ log}$  de inativação para coliformes totais e *E. coli*; enquanto que para os fotocatalisadores sintetizados (SiZnO e N-SiZnO) obteve-se inativação de 4,4 log e 3,84 log

respectivamente para coliformes totais e 3,5 log e > 4,3 log respectivamente para *E. coli* em 60 minutos de tratamento, considerando as concentrações iniciais de  $1,74 \times 10^5$  UFC 100 mL<sup>-1</sup> e  $2 \times 10^4$  UFC 100 mL<sup>-1</sup>.

Para todos os testes, a fotocátalise se apresentou mais eficiente que a fotólise.

Os testes de toxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) demonstraram ser uma metodologia interessante para verificação da presença de substâncias tóxicas, sendo de baixo custo, rápida execução e alta sensibilidade.

Os fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> P25, SiZnO, N-SiZnO e F-N-SiZnO estudados com as três fontes de radiação não apresentaram toxicidade alta (acima de 40%), exceto o ZnO que apresentou elevada inibição do crescimento radicular. Destes, o que apresentou melhor redução de toxicidade para *Lactuca sativa* em relação ao tempo de tratamento foi o N-SiZnO (menor que 15% de inibição), considerado, por isso, o fotocatalisador sintetizado de melhor desempenho para todos os parâmetros.

A fotocátalise heterogênea poderia ser aplicada como tratamento de água de entrada de uma ETA convencional de ciclo completo, auxiliando na redução de matéria orgânica e inativação de micro-organismos, reduzindo posteriormente a quantidade necessária de cloro e consequente possível formação de compostos orgânicos halogenados. Entretanto, devido à necessidade de separação dos fotocatalisadores da água e aumento da toxicidade, é recomendada uma minuciosa análise de custo x benefício.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABH-PCJ – Agência das Bacias Hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí. Relatório de Gestão e Situação das Bacias PCJ. 2011. Disponível em: <<http://www.agenciapcj.org.br/novo/images/stories/gestao/2a-situacao-pcj-2011.pdf>>. Acesso em 15 Dez. 2012.

AMARAL, L. A.; NUNES, A. P.; CASTANIA, J.; LORENZON, C. S.; BARROS L. S. S.; FILHO, A. N. Uso da radiação solar na desinfecção da água de poços rasos. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 73, n. 1, pp. 45-50, 2006.

ANDRADE, M. I. R.; PEREIRA, J. B.; TROFINO, J. C.; PÁDUA, V. L. Avaliação de metodologias utilizadas na determinação de carbono orgânico em águas bruta e tratada. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Joinville, SC, Setembro, 2003.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21. ed., Washington: APHA/AWWA, 2005.

ARAÑA, J.; MELIÁN, J. A. H.; RODRIGUEZ, J. M. D.; DÍAZ, G.; VIERA, A.; PEÑA, J. P.; SOSA, P. M.; JIMÉNEZ, V. E. TiO<sub>2</sub>-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated Wastewater. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, pp. 279-289, 2002.

ASSALIN, M. R. **Aplicação da fotólise e fotocatalise heterogênea na desinfecção de águas contaminadas com *E. coli***. 2001. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

AVANT. **Avant: Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <[sota@avantsp.com.br](mailto:sota@avantsp.com.br)> Data de recebimento, 10 Dez. 2012.

BATISTA, C. H. **Estudo do processo de desinfecção de água via energia solar utilizando um reator experimental**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, SE. 2008.

BERGER, C. **Degradação fotocatalítica de 4-clorofenol em meio aquoso utilizando catalisadores modificados de dióxido de titânio**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

BOLTON, J. R. **Light Compendium**. Ultraviolet Principles and Applications. EPA- Newsletter, n. 66, pp. 31, 1999. Disponível em: < <http://www.i-aps.org/nl-nov99/nl-nov99.pdf>> Acessado em 04 Mar. 2013.

BORGES, J. T.; GUIMARÃES, J. R. Inativação de *Escherichia coli* utilizando-se reator solar em fotocátalise heterogênea com dióxido de titânio em leito fixo. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, João Pessoa - PB, 2001.

BRANDÃO, C. C. S.; MONTEIRO, P. C. G.; FONSECA, B. M.; ARANTES, C. Avaliação da desinfecção solar na região centro-oeste do Brasil usando diferentes organismos indicadores de contaminação. In: 27º CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, p. 1-8, Porto Alegre – RS, 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 3 Set. 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 18 Out. 2012.

BRITO, D. F. **Avaliação da fotocatalise heterogênea na remoção de material orgânico de águas eutrofizadas**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2009.

BRITO, N. N.; PATERNIANI, J. E. S.; BROTA, G. A.; PELEGRINI, R. T. Ammonia removal from leachate by photochemical process using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Revista Ambiente e Água**, v. 5, n. 2, pp. 51-60, 2010.

BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, V. B. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 32, n. 1, pp. 67-71, 2009.

CASTELLANO, M.; BARBI, F. Avanços na Gestão compartilhada dos recursos hídricos nas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. **São Paulo em Perspectiva**, v. 20, n. 2, p. 46-58, abr./jun. 2006.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. O Uso de radiação ultravioleta para o pré- tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, pp. 913-921, 2003.

CBH-PCJ - Comitês das Bacias Hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Relatório da Situação dos Recursos Hídricos. 2010a, 33 p. Disponível em: <[http://www.agenciadeaguapcj.org.br/download/PCJ\\_RelatorioSituacao2010.pdf](http://www.agenciadeaguapcj.org.br/download/PCJ_RelatorioSituacao2010.pdf)> Acesso em: 22 Out. 2012.

CBH-PCJ - Comitês das Bacias Hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Deliberação dos Comitês PCJ nº 097/10, de 09/12/2010. Aprova o “Plano das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, para o período de 2010 a 2020, com propostas de Atualização do Enquadramento dos Corpos d’Água e de Programa para Efetivação do Enquadramento dos Corpos d’Água até o ano de 2035”. 2010b. Disponível em:

<<http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/DelibComitesPCJ097-10.pdf>>. Acesso em: 22 Out. 2012.

CELLA, A. L. **Ecotoxicologia do agrotóxico fipronil em pacu (*Piatactus mesopotamicus* Holmerg) e paulistinha (*Danio rerio*) e resíduos de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí.** 2010. 93 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2009.

CESCO, D. D. **Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento.** 82 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, SP, 2007.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: 2004a. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/relatorios.asp>>. Acesso em: 20 out. 2012.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Renovação da outorga do Sistema Cantareira: Aspectos de qualidade. In: REUNIÃO DO GT – CANTAREIRA, 5, Jundiaí: Ciesp, 2004b.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologia analíticas e amostragem. 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>>. Acesso em: 06 Nov. 2012.

CHAI, Y. S.; LEE, J. C.; KIM, B. W. Photocatalytic disinfection of *E. coli* in a Suspended TiO<sub>2</sub>/UV reactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 6, pp. 633-637, 2000.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 112, n. 3, pp. 269-278, 2004.

CHEN, D. H., YE, X., LI, K. Oxidation of PCE with a UV LED photocatalytic reactor. **Chemical Engineering and Technology**, v. 28, n. 1, pp. 95-97, 2005.

CHEN, H.; XIE, Z.; JIN, X.; LUO, C.; YOU, C.; TANG, Y.; CHEN, S.; LI, Z.; FAN, X. TiO<sub>2</sub> and N-Doped TiO<sub>2</sub> induced photocatalytic inactivation of *Staphylococcus aureus* under 405 nm LED blue light irradiation. **International Journal of Photoenergy**, pp. 1-5, 2012.

CHEVREMONT, A. C.; BOUDENNE, J. L.; COULOMB, B.; FARNET, A. M. Impact of watering with UV-LED-treated wastewater on microbial and physico-chemical parameters of soil. **Water Research**, v. 47, n. 6, pp. 1971–1982, 2013.

CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection. **Water Research**, v. 38, pp. 1069-1077, 2004.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water research**, v. 44, pp. 2997-3027, 2010.

COLETTI, F. J. **Inativação de micro-organismos indicadores presentes em efluentes secundários de esgoto sanitário com radiação ultravioleta**. 2003. 239 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003.

CONG, Y.; WU, Z.; LI, Y. Electrochemical inactivation of coliforms by in-situ generated hydroxyl radicals. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n.4, pp. 727-731, 2008.

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

CRAWFORD, M. H.; BANAS, M. A.; ROSS, M. P.; RUBY, D. S.; NELSON, J. S.; BOUCHER, R.; ALLERMAN, A. A. **Final LDRD Report: Ultraviolet Water Purification Systems for**

**Rural Environments and Mobile Applications.** 2005, 37 p. Disponível em: <<http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2005/057245.pdf>> Acesso em 20 Dez. 2012.

DANIEL, L. A. (coord.). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável.** São Carlos, SP: PROSAB, ABES, 2001. 139 p.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP.** 2005. 137 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP. 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** 2. ed. São Carlos, SP: Rima, 2005.

DONAIRE, P. P. R. **Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea.** 2001. 130 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2001.

DUNLOP, P. S. M.; BYRNE, J. A.; MANGA, N.; EGGINS, B. R. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1-3, pp. 355-363, 2002.

EDZWALD, J. K.; BECKER, W. C.; WALTIER, K. L. Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors. **Journal of the American Water Works Association**, v.77, n.4, pp.122-32, 1985.

FELTRIN, C. W. **Síntese e propriedades do ZnO: Correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica.** 2010. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; HERNANDO, D.; AGUERRA, A.; CACERES, J.; MALATO, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOP efficiency. **Water Research**, n. 36, pp. 4255-4262. 2002.

FERREIRA FILHO, S. S. Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.6, n.2, pp.53 – 60, 2001.

FERREIRA, A. G.; BORGHETTI, R.. **Germinação: do básico ao aplicado**. Artmed. Ed. Porto Alegre, 2004.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 187 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2005.

FIORUCCI, A. R; FILHO, E. B. A importância de oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. **Química Nova na Escola**. São Paulo, n.22, 2005.

FLECK, L.; QUEIROZ, C. B.; EYNG, E.; SCHUTZ, F. Análise físico-química da qualidade da água do Rio Alegria localizado no município de Medianeira-PR. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, v. 1, n. 5, pp. 65-71, 2012.

FRANCISCO, A. R. **Pós-tratamento de esgoto por fotocatalise heterogênea solar antes e após filtração lenta**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

FRANKLIN, N.; ROGERS, N.; APTE, S.; BATLEY, G.; GADD, G.; CASEY, P. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a freshwater microalgae (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility. **Environmental Science and Technology**, v. 41, pp. 8484-8490, 2007.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4 pp. 504-511, 2000.

FREITAS, A. M. **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias**. 2008. 132 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

FUNASA. Fundação Nacional de Saúde. **Manual técnico de análise de água para consumo humano**. Brasília: Departamento de Saneamento, 1999. p. 199-212.

GARCIA, J. C. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO<sub>2</sub>**. 2006. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006.

GOGATE, P.; PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment. **Advances in Environmental Research**, v. 8, pp. 501–551, 2004.

GUIMARÃES, J. R.; BARRETO, A. S. Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 4, pp. 403-411, 2003.

GUIMARÃES, J. R.; SANTOS, L. U.; ASSALIN, M. R.; FIGUEIREDO, R. F. Inativação de *Escherichia coli* por Fotólise e Fotocatálise Heterogênea. **Revista DAE**, v. 184, pp. 35-42, set. 2010.

HE, C.; XIONG, Y.; SHU, D.; XIHAI, Z.; LI, X. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO<sub>2</sub>) – TiO<sub>2</sub> hybrid films: Thin Solid Films. **Thin Solid Films**, v. 503, pp. 1-7, 2006.

HEIGHT, M. J.; PRATSINIS, S. E.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRASERTHDAM, P. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 3-4, pp. 305-312, 2006.

HEINLAAN, M.; IVASK, A.; BLINOVA, I.; DUBOURGUIER, H-C.; KAHRU, A. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. **Chemosphere**, v. 71, n. 7, pp. 1308-1316, 2008.

HERNANDEZ-SIERRA J. F.; RUIZ F.; PENA D. C. C.; MARTINEZ-GUTIERREZ F.; MARTINEZ A. E.; GUILLEN A. J. P.; TAPIA-PEREZ H.; CASTANON G. M. The antimicrobial sensitivity of *Streptococcus mutans* to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 4, n. 3, pp. 237-240, 2008.

HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, v.17, pp 7-20, 1993.

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

HUANG, Z.; MANESS, P.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; SMOLINSKI, S. L. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, n. 2-3, pp. 163-70, 2000.

IBÁÑEZ, J. A.; LITTER, M. I.; PIZARRO, A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on *Enterobacter cloacae*. Comparative study with other Gram (-) bacteria. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, pp. 81-85, 2003.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, A. C. **Tratamento de esgoto doméstico**. 5.ed. Rio de Janeiro, 2009, 940 p.

KAIRYTE, K.; LUKSIENE, Z. Photoactivated ZnO nanoparticles destroy main food pathogens *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* ATCL3C 7644. **Cheminè Technologija**, v. 61, n. 3, pp. 32-36, 2012.

KERWICK, M. I.; REDDY, S. M.; CHAMBERLAIN, A. H. L.; HOLT, D. M. Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection. **Electrochimica Acta**, v. 50, pp. 5270-5277, 2005.

KÜHN, K. P.; CHABERNY, I. F.; MASSHOLDER, K.; STICHLER, M.; BENZ, V. M.; SONNTAG, H.; ERDINGER, L. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UV-A light. **Chemosphere**, v. 53, pp. 71-77, 2003.

LAURENTIS, G. L.; DEMANBORO, A. C.; CONFORTI, T. B.; ADAMI, S. F.; BETTINE, S. C. Diagnóstico ambiental da bacia hidrográfica do Rio Atibaia, SP, utilizando ferramentas de geoprocessamento. In: II SEMINÁRIO DE RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PARAÍBA DO SUL: Recuperação de áreas degradadas, serviços ambientais e sustentabilidade, Taubaté, Brasil. **Anais...** 2009.

LEME, P. C. **Filmes de nanopartículas de dióxido de titânio com undecatungstofosfatomanganês (melamina) e sua reatividade frente à atrazina.** 2010. 103f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2010.

LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v.5,1 n.2, pp. 129-137, 2003.

LI, H.; ZHANG, Y.; PAN, X.; ZHANG, H.; WANG, T.; XIE, E. Effects of In and Mg doping on properties of ZnO nanoparticles by flame spray synthesis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, n. 4, pp. 917-921, 2009.

LI, Y.; JIANG, Y.; PENH, S.; JIANG, F. Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> modified with NH<sub>4</sub>F for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under blue light-emitting diodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, pp. 90-96, 2010.

LIU, Y.; HE, L.; MUSTAPHA, A.; LI, H.; HU, Z. Q.; LIN, M. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7. **Journal of Applied Microbiology**, v. 107, pp. 1193-1201, 2009.

LOPES, P. R. M. **Degradação fotocatalítica de efluente simulado de refinaria de petróleo e monitoramento de sua toxicidade com microrganismos**. 2009. 184 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas – Microbiologia Aplicada) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro, SP, 2009.

LOPES, P. R. M.; MONTAGNOLLI, R. N.; BIDOIA, E. D. Photocatalytic Degradation of Phenol by Thermal Titanium Dioxide Thin Layer Electrodes. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 223, n. 7, pp. 3673-3688, 2012.

LUIZ, D. B. **Combinação de tratamentos químicos para a potabilização das águas descartadas de frigoríficos**. 2010. 185 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2010.

LUCAS, A. A. T.; FOLEGATTI, M. V.; DUARTE, S. N. Qualidade da água em uma microbacia hidrográfica do Rio Piracicaba, SP. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 9, pp. 937-943, 2010.

MACCRAITH, B.; GRATTAN, K. T. V.; CONNOLLY, D.; BRIGGS, R.; BOYLE, W. J. O.; AVIS, M. Results of a cross-comparison study: optical monitoring of total organic carbon (TOC) of a limited range of samples. **Sensors and Actuators B**, v. 22, pp. 149-153, 1994.

MACEDO, L. C.; PAULI, E. D.; MANECHINI, B. P.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 27, n. 1, pp. 11-21, 2006.

MACHADO, T. C. **Degradação fotocatalítica de rosuvastatina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão. Cinética, subprodutos e toxicidade.** 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-fenton.** 2011. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2011.

MARINA, L. S.; AVERDI, M.; LERTXUNDI, A.; BASTERRETXEA, M.; GONAKI ALVARE, F.; ARRANZ, L.; BLARDUNI, E.; IBARLUZEA, J. M. Concentración de trihalometanos y de ácidos haloacéticos en el agua de consumo y estimación de su ingesta durante el embarazo en la cohorte INMA-Guipúzcoa (España). **Gaceta Sanitaria**; v. 24, n. 4, pp. 321–328, 2010.

MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso.** 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI, 2011.

MELIÁN, J. A. H.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; SUÁREZ, A. V.; RENDÓN, E. T.; CAMPO, C. V.; ARANA, J.; PEÑA, J. P. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. **Chemosphere**, v. 41, n. 3, pp. 323-27, 2000.

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

MESSIAS, T. G. **Influência da toxicidade da água e do sedimento dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro na bacia do Corumbataí**. 2008. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2008.

MILIS, A.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Heterogeneous photocatalytic oxidation of nitrite over iron-doped TiO<sub>2</sub> samples. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 87, pp. 67-74, 1994.

MONTAGNER, C. C. PASCHOALINO, M. P. JARDIM, W. F. **Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar**. Caderno temático, v. 4. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Agosto de 2005.

MONTEIRO, R. T. R.; ABREU JÚNIOR, C. H.; ARMAS, E. D.; JARDIM, G. M.; ANTUNES, P. M.; SEYDELL, J. A. R. B.; AGUILAR, J. F.; RIBEIRO, E. C.; CANALE, I.; FERREIRA, A. C. Projeto Políticas Públicas FAPESP – Qualidade da água da sub-bacia do rio Corumbataí. In: ASSEMBLÉIA NACIONAL DA ASSEMAE, 34. Saneamento Ambiental: a hora da solução. **Anais...** Caxias do Sul, RS: ASSEMAE, 2004.

MORALES, G. C. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. México: IMTA, 2004. 189 p.

MORGADO, A. **A influência do Comitê das Bacias Hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (CBH-PCJ) na descentralização da gestão hídrica brasileira – avaliação quantitativa da participação da sociedade civil de 1993-2003**. 2008. 155 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP. 2008.

MORO, C. C.; BAGNARA, M. A. L. Nanotubos de TiO<sub>2</sub>, dopados com nitrogênio: Comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, pp. 1560 – 1565, 2012.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campo de petróleo.** 2010. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, pp. 2181-2190, 2009.

NAKAMURA, L. K. O.; VAZ, J. M. Influencia do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 34, n. 7, pp. 1173-1176, 2011.

NETO, A. R. P.; KORN, M. G. Os nutrientes nitrato e nitrito como contaminantes ambientais e alternativas de determinação. **Revista Virtual**, v. 2, n. 2, pp. 90–97, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 5, pp. 671-673, 1998.

PALÁCIO, S. M. **Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil.** 2009. 285 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2009.

PBH – PCJ. Plano de bacias hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá. Plano de Bacia Hidrográfica 2000-2003. Síntese do Relatório Final. COPLAENGE Projetos de Engenharia Ltda. 2000. Disponível em: < <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/PB/PlanoBacia-PCJ-Cap-4.pdf>> Acesso em: 20 Out. 2012.

PEREIRA, C. E. B.; ORNELAS, R. B.; SÁ, P. F. G. Estimativa e quantificação de matéria orgânica em águas – Uma avaliação metodológica e proposição de mudanças. In: 19º

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. ABES, Foz do Iguaçu, 1997.

RAHIM, S.; RADIMAN, S.; HAMZAH, A. Inactivation of *Escherichia coli* Under Fluorescent Lamp using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized Via Sol Gel Method. **Sains Malaysiana**, v. 41, n. 2, pp. 219–224, 2012.

REIS, S. M.; PINTO, C. H. C.; RODRIGUES, B. C.; BENEVIDES, M. G. Investigação dos íons nitrato e nitrito nas águas de abastecimento do campus central e epílogo de campus - UERN no município de Mossoró-RN. In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. Porto Alegre, RS, Out. 2009.

RESENDE, A. V. Agricultura e qualidade da água: Contaminação da água por nitrato. Documento 57. Embrapa Cerrados. 2002. Disponível em: <[http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/24718/1/doc\\_57.pdf](http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/24718/1/doc_57.pdf)> Acesso em: 08 Nov. 2012.

RINCÓN, A.; PULGARIN, C. Bactericidal action of illuminated TiO<sub>2</sub> on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 2, pp. 99-112, 2004.

RODRIGUES, M. M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. 2007. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M. V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 77, pp. 65–82, 2003.

SANTOS, S. K. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes**. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2007.

SAWAI, J.; SHINOBU, S.; IGARASHI, H.; ATSUSHI, H.; TAKAO, K.; MASARU, S.; HIROMITSU, K.; Hydrogen Peroxide as an Antibacterial Factor in Zinc Oxide Powder Slurry. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 86, n. 5, pp. 521-522, 1998.

SELVAM, K.; MURUGANANDHAM, M., MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. The influence of inorganic oxidants and metals ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, pp. 51-57, 2007.

SCIENCETECH. **Espectro de emissão do simulador solar**. PortHuron Mi, USA, 2012. CD-ROM.

SOUTO, M. A. M.; OKADA, M. M.; OKADA, I. A.; DOVIDAUSKAS, S. A determinação de nitrato em águas por espectrofotometria UV: usos e precauções. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 65, n. 1, pp. 66-69, 2006.

SOUZA, K. T.; MIRANDA, L. S.; SILVA, M. A. Aquecimento de água através do uso de coletores planos. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, pp. 51-57, 2010.

TANGERINO, E. P.; DI BERNARDO, L. Remoção de substâncias húmicas em sistema de oxidação com peróxido de hidrogênio e ozônio. In: XXVIII CONGRESSO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Cancun, México, Outubro, 2002.

TANIYASU, Y., KASU, M., MAKIMOTO, T. An aluminum nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nm. **Nature**, v.441, pp. 325–328, 2006.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados. Conceitos teóricos.** Caderno temático, v. 3. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

ULLA, R.; DUTTA, J. Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques. In: 2<sup>nd</sup> INTERNACIONAL CONFERENCE ON EMERGING TECHNOLOGIES, pp, 353-357, 2006.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Ecological Effects Test Guidelines: OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test.** April 1996.

VCC. UV LED lamp. Disponível em:  
<[http://vcclite.com/\\_pdf/LED/3mm%20TH%20single%20color%20flange/VAOL-3GUV8Y4-LED-3mm-UV.pdf](http://vcclite.com/_pdf/LED/3mm%20TH%20single%20color%20flange/VAOL-3GUV8Y4-LED-3mm-UV.pdf)>. Acesso em 10 Dez. 2012.

VILLASEÑOR, J.; REYES, P.; PECCHI, G. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO<sub>2</sub> supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, pp. 121-131, 2002.

VILHUNEN, S.; ROKHINA, E.; VIRKUTYLE, J. Evaluation of UV LEDs Performance in Photochemical Oxidation of Phenol in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Environmental Engineering**, v. 136, n. 3, pp. 274-280, 2010.

XU, Y. J.; ZHUANG, Y.; FU, X. J. New Insight for Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Doping Carbon Nanotubes: A Case Study on Degradation of Benzene and Methyl Orange. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 6, pp. 2669-2676, 2010.

WANG, W.; KU, Y. Photocatalytic degradation of reactive red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation. **Water Resource**, v. 40, pp. 2249–2258, 2006.

WANG, H. W.; LIN, H. C.; KUO, C. H.; CHENG, Y. L.; YEH, Y. C.; J. Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> powders incorporated Ag nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 2-3, pp. 633-636, 2008.

WANG, C.; LIU, L.; ZHANG, A.; XIE, P.; LU, J.; ZOU, X. Antibacterial effects of zinc oxide nanoparticles on *Escherichia coli* K88. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 44, pp. 10248-10254, 2012.

WEI, C.; LIN, W-Y.; ZANAI, Z.; WILLIAMS, N. E.; ZHU, K.; KRUZIC, A. P. Bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst in aqueous media: Toward a solar-assisted water disinfection system. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 5, pp. 934-938, 1994.

WEISHAAR, J. L.; AIKEN, G. R.; BERGAMASCHI, B. A.; FRAM, M. S.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 20, pp. 4702-4708, 2003.

ZHANG, Y.; COLLINS, C.; GRAHAM, N.; TEMPLETON, M. R.; HUANG, J.; NIEUWENHUIJSEN, M. Speciation and variation in the occurrence of haloacetic acids in three water supply systems in England. **Water and Environment Journal**, v. 24, n. 3, pp. 237-245, 2010.

ZHU, X.; ZHU, L.; DUAN, Z.; QI, R.; LI, Y.; LANG, Y. Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage. **Journal of Environmental Science and Health. Part A**, v. 43, pp. 278-284, 2008.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, pp. 319-325, 1998.

## ANEXO A

Figura A.1. Análise de coliformes totais dos rios Piracicaba e Corumbataí, no período de 2011 e 2012.

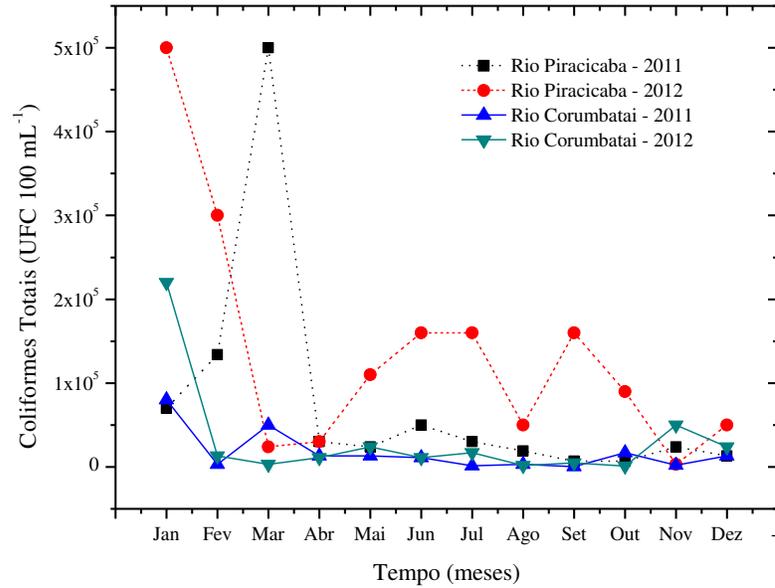


Figura A. 2. Gráfico de coliformes fecais dos rios Piracicaba e Corumbataí, no período de 2011 e 2012.

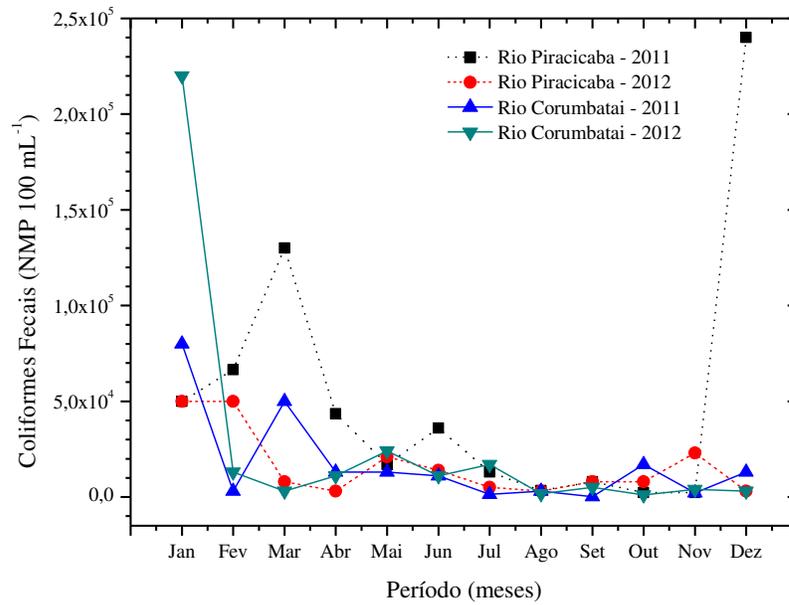


Figura A.3. Análise de DQO dos rios Piracicaba e Corumbataí, no período de 2011 e 2012.

