

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº: 94

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESINFECÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM
ESCHERICHIA COLI: DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE
DE FOTORREATOR E ESTUDO CINÉTICO

Andreza Barbosa da Silva

Orientadores: Prof. Dra. Sandra Maria Sarmiento
Prof. Dra. Maria de Los Angeles Perez
Fernandez Palha

Linha de Pesquisa:

Geral: Reatores Químicos e Catálise.

Específica: Aplicações Ambientais dos Processos Fotoquímicos

Recife/PE

Junho/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESINFECÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM *ESCHERICHIA*
***COLI*: DESENVOLVIMENTO DE FOTORREATOR E ESTUDO**
CINÉTICO

Andreza Barbosa da Silva

Recife
Junho, 2007.

Andreza Barbosa da Silva

**DESINFECÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM *ESCHERICHIA*
COLI: DESENVOLVIMENTO DE FOTORREATOR E ESTUDO
CINÉTICO.**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa:

Geral: Reatores Químicos e Catálise

Específica: Aplicações Ambientais dos Processos Fotoquímicos

Orientadores: Prof^ª Dr^ª Sandra Maria Sarmento e
Prof^ª Dr^ª Maria de Los Angeles Fernandez Perez Palha.

Recife
Junho, 2007.

S586d**Silva, Andreza Barbosa da.**

Desinfecção de água contaminada com Escherichia Coli: desenvolvimento de fotorreator e estudo cinético / Andreza Barbosa da Silva. - Recife: O Autor, 2007
xix, 129 folhas, il : figs., tabs.

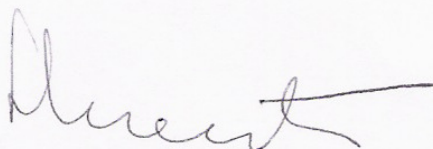
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química 2007.

Inclui bibliografia e Apêndices

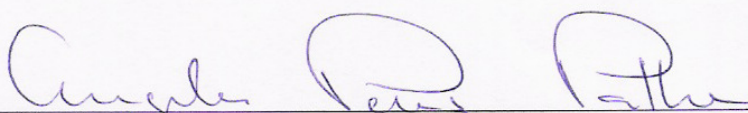
1. Engenharia química. 2. Escherichia Coli. 3. Desinfecção. 4. Fotorreator Anular. 5. Modelagem Cinética. 1. Título.

UFPE**660.2****CDD (22. ed.)****BCTG/2007-131**

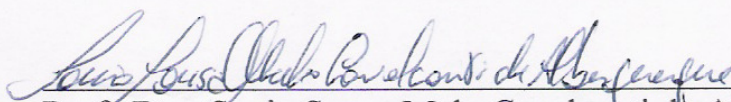
Dissertação de Mestrado defendida em 15 de junho de 2007 e Banca Examinadora constituída pelos professores:



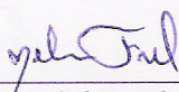
Profª.Dra. Sandra Maria Sarmiento
Departamento de Engenharia Química da UFPE



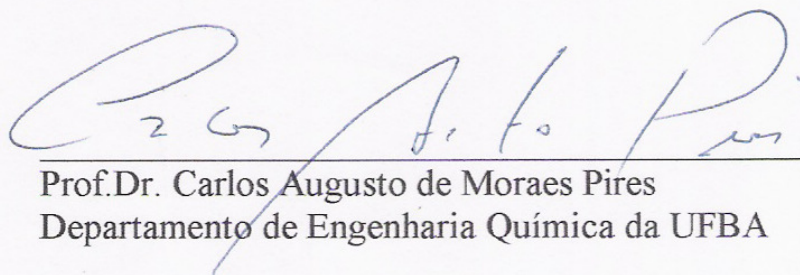
Profª.Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profª.Dra. Sonia Sousa Melo Cavalcanti de Albuquerque
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Química da UFRN



Prof.Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires
Departamento de Engenharia Química da UFBA

Agradecimentos

- A coordenação do curso de mestrado em Engenharia Química da UFPE, que me permitiu o ingresso neste curso;
- Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro recebido;
- Ao Prof. Dr. César A. M. de Abreu por ter me recebido no Laboratório de Processos Catalíticos da UFPE;
- Ao Laboratório de Combustíveis, na pessoa do Prof. Luiz Stragevitch pelo apoio financeiro durante período em que esta pesquisa esteve sem suporte do CNPq.
- Às minhas orientadoras, Prof.^a Dra. Sandra Maria Sarmiento e Prof.^a Dra. Maria de Los Angeles Fernandez Perez Palha por terem me aceitado como aluna e por suas orientações, neste projeto de mestrado;
- Ao Professor Nelson Medeiros, pela orientação e grande apoio recebidos;
- Ao meu amigo, Marco Antônio, meu co-orientador para assuntos hidrodinâmicos e áreas afins;
- A meu amigo, Valdério, pela paciência, atenção e auxílio recebido em todas as horas solicitadas;
- A meu companheiro de trabalho, Felipe Prestrêlo, pela dedicação nos experimentos realizados;
- A Ceça, pela grande ajuda, sem ela o Laboratório de Microbiologia pára;
- A Márcia e Olga, que contribuíram também para a realização deste trabalho;
- A todos meus colegas de curso que foram meus verdadeiros amigos nestes últimos anos.

Dedico este trabalho aos meus pais, Jane e Rui, a meus irmãos, Greta e Egon.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
NOMENCLATURA.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Água, desinfecção e saúde humana	3
2.2 Microrganismo Indicador	5
2.2.1 <i>Escherichia Coli</i>	5
2.3 Radiação Ultravioleta	6
2.3.1 Mecanismo de Inativação do DNA Via Radiação UV-C	8
2.3.2 Lâmpadas UV	11
2.3.3 Fotorreatores	13
2.3.4 Fatores que Afetam um Processo de Desinfecção UV-C	17
2.3.5 Fotorreativação	17
2.3.6 Cinética de Inativação de Microrganismos	18
2.3.7 Dinâmica do Sistema pela Técnica de Distribuição de Tempos de Residência	27
2.3.7.1 Tempo Espacial	29
2.3.7.2 Tempo Adimensional	29
2.3.7.3 Distribuição de Tempos de Residência	30
2.3.7.4 Modelo para um CSTR ou Tanque de Mistura Perfeita	31
3. MODELOS MATEMÁTICOS	32
3.1 Introdução	32
3.2 Modelagem do Processo de Inativação de Bactérias por Radiação UV a 253,7nm	33
3.2.1 Modelo Cinético	33
3.2.2 Modelo para o Perfil de Concentração de um Microrganismo Ativo “i”	35
3.2.3 Modelagem de Propriedades Intrínsecas de um Campo de Radiação de acordo com o “Modelo Radial de Incidência”	38
3.2.3.1 Energia Incidente e Taxa Volumétrica de Absorção de Fótons (LVRPA)	38
3.3 Energia Incidente na Entrada Ótica do Fotorreator	44

3.4 Modelos Particularizados para a bactéria <i>E. coli</i>	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1 Materiais	49
4.1.1 Equipamento.....	49
4.2 Métodos	51
4.2.1 Metodologia Geral da Pesquisa	51
4.2.2 Distribuição do Tempo de Residência.....	52
4.2.3 Energia Incidente na Entrada Ótica do Fotorreator (G_w)	53
4.2.3.1 Medição Actinométrica	53
4.2.4 Estudo Cinético	54
4.2.4.1 Microrganismos	54
4.2.4.2 Meios de Cultura - Manutenção e Crescimento	54
4.2.4.3 Suspensão de Bactérias.....	55
4.2.4.4 Metodologia de Contagem de Bactérias Ativas	55
4.2.4.4.1 Cálculo NMP	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Desenvolvimento e Análise de um Fotorreator Anular de Bancada	58
5.1.1 Dinâmica de Escoamento no Tanque de Reciclo	62
5.2 Análise do Campo de Radiação de um Fotorreator Anular de Acordo com o Modelo Radial de Incidência.....	67
5.2.1 Energia Incidente na Entrada Ótica do Fotorreator	68
5.2.2 Análise do Campo de Radiação.....	73
5.3 Processo de Desinfecção via Radiação UV-C.....	78
5.3.1 Desempenho de um Fotorreator Anular	78
5.3.2 Dose de Radiação UV-C.....	81
5.3.3 Estudo Cinético	86
5.3.3.1 Modelo Cinético	86
5.3.3.2 Energia Incidente.....	87
5.3.3.3 Estudo Cinético e Verificação de Modelos para o Perfil de Concentração de Bactérias Ativas	90
6. CONCLUSÃO.....	93
7. SUGESTÕES	96
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
9. APÊNDICE A	103

9.1 Dados Experimentais Provenientes do Estudo da Distribuição do Tempo de Residência.....	103
9.2 Cálculo do Tempo Médio de Residência no Tanque de Reciclo.....	106
10. APÊNDICE B.....	107
10.1 Dados Experimentais Provenientes da Medição Actinométrica.....	107
10.2 Cálculo da potência útil da lâmpada na entrada do fotorreator.	107
10.3 Cálculo dos parâmetros óticos a partir dos dados actinométricos.	107
10.4 Estudo das funções do campo de radiação	109
10.4.1 Radiação Incidente na entrada ótica do fotorreator	109
10.4.2 Taxa Volumétrica de Absorção de Fótons (LVRPA).....	109
11. APÊNDICE C.....	111
11.1 Dados Experimentais Provenientes da Contagem de Bactérias Ativas.....	111
11.2 Dados experimentais obtidos no processo de desinfecção de <i>E. coli</i>	117
11.2.1 Cálculo do Coeficiente de absorção neperiano (K_T).	117
11.2.2 Valores encontrados para a dose incidente de radiação	118
11.2.3 Radiação Incidente aplicada à bactéria.....	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro eletromagnético (Fonte: EPA, 2003).	7
Figura 2: Espectro de absorção de Luz UV pelos ácidos nucléicos e inativação celular da <i>E.coli</i> (Fonte: Tarrán, 2003).	8
Figura 3: Seqüência de DNA normal e modificado (Fonte: www.hanovia.com).	8
Figura 4: Reação de formação do dímero da pirimidina a partir da base timina via fotólise direta a 254 (Fonte: Bolton, 1999).	9
Figura 5: Emissão relativa de lâmpadas de baixa e média pressão de mercúrio (Fonte: EPA, 2003).....	12
Figura 6: Diferentes modelos de fotorreatores (Fonte: Chernicharo <i>et al</i> , 2001).....	14
Figura 7: Fotorreator anular, lâmpada imersa e escoamento em conduto forçado (Fonte: Romero <i>et al.</i> , 1997).	14
Figura 8: a - Reator cilíndrico de mistura perfeita com base irradiada por uma fonte tubular e um refletor parabólico; b - Reator de fluxo contínuo, tubular, dentro de um refletor cilíndrico com seção transversal elíptica (Fonte: Cassano <i>et al.</i> , 1995).	15
Figura 9: a - Reator único de fluxo contínuo com múlti-lâmpadas; b - Reatores de fluxo contínuo multitubular com uma única lâmpada (Fonte: Cassano <i>et al.</i> , 1995).	16
Figura 10: Reator tubular com refletores parabólicos (Fonte: Labas <i>et al.</i> , 2006).....	16
Figura 11: Modos de interação da radiação UV com o sistema. (Fonte EPA, 2003).....	17
Figura 12: Representação do feixe de radiação em uma cubeta.....	20
Figura 13: Reatores com comportamento divergindo do escoamento de mistura perfeita. (Levenspiel, 2000).	27
Figura 14: Técnicas estímulo-resposta comumente utilizadas (Fonte: Sasaki, 2005). .	28
Figura 15: Representação esquemática de um estímulo instantâneo tipo pulso e da respectiva resposta (Fonte: Sasaki, 2005).	29
Figura 16: Esquema simplificado do sistema experimental (1. Fotorreator; 2. Tanque de reciclo; 3. Ponto de coleta de amostras).	35
Figura 17: Representação de elementos de um campo de radiação. (a) Volume de controle infinitesimal de um meio reativo participantes (Whitaker, 1977); (b) Representação dos mecanismos de transporte de radiação em um elemento de volume (Adaptado de Cassano <i>et al.</i> , 1995).	38
Figura 18: Fotorreator anular. (Fonte: Adaptado de Romero <i>et al.</i> , 1997).....	40

Figura 19: Sistema experimental: (a) Esquema diagramático; (b) Fotografia do sistema (1. Fotorreator, 2. Lâmpada UV, 3. Agitador, 4. Tanque de reciclo, 5. Ponto de amostragem, 6. Dreno, 7. Bomba, 8. Condensador).....	49
Figura 20: Modificação do sistema experimental (Figura 19) para o estudo da DTR. ...	52
Figura 21: Cultura de <i>Escherichia coli</i> em meio de Mueller-Hinton.....	55
Figura 22: Esquema da determinação da contagem de bactérias ativas (Fonte: Adaptado de Palha <i>et al</i> , 2004).	56
Figura 23: Fotorreator anular montado no Laboratório de Processos Catalíticos – DEQ/UFPE.	59
Figura 24: (a) Sistema desenvolvido por Miranda (2003) e (b) Foto do tanque de reciclo.	60
Figura 25: Evolução dinâmica da concentração de <i>E. coli</i> no sistema sem agitação mecânica utilizando a lâmpada TUV HO 75W (Fonte: Brugos <i>et al.</i> , 2005).....	61
Figura 26: Tanque de reciclo com agitação mecânica e ponto de amostragem.	61
Figura 27: Evolução dinâmica da concentração de <i>E. coli</i> para sistema com agitação mecânica de 250 rpm, utilizando a lâmpada TUV HO 75W.....	62
Figura 28: Distribuição de idades das partículas materiais do fluido no tanque de reciclo submetido a diferentes velocidades de agitação.	63
Figura 29: Comparação entre a curva, teórica e a obtida experimentalmente para o tanque de reciclo com velocidade de agitação de 0 rpm.	65
Figura 30: Comparação entre a curva, teórica e a obtida experimentalmente para o tanque de reciclo com velocidade de agitação de 250 rpm.	65
Figura 31: Comparação entre a curva, teórica e a obtida experimentalmente para o tanque de reciclo com velocidade de agitação de 1000 rpm.	66
Figura 32: Indicação qualitativa da fotoredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} ao longo do processo. .	69
Figura 33: Evolução dinâmica do coeficiente volumétrico de absorção do Fe^{3+} e Fe^{2+} . 69	
Figura 34: Evolução dinâmica das concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+}	70
Figura 35: Evolução dinâmica da conversão de Fe^{2+}	70
Figura 36: Coeficiente volumétrico de absorção do Fe^{2+} em função da concentração do Fe^{2+} no sistema.	71
Figura 37: Perfil radial de energia incidente.	75
Figura 38: Perfil radial da LVRPA.....	75
Figura 39: Comparação entre dados oriundos de modelos e experimentos para VRPA.77	
Figura 40: Perfil dinâmico da concentração de <i>E.coli</i> . (Lâmpada TUV HO 75 W).	79

Figura 41: Perfil dinâmico da concentração de <i>E.coli</i> . (Lâmpada TUV 36 W).	79
Figura 42: Comparação entre os perfis dinâmicos da concentração de <i>E.coli</i> (Lâmpadas: Philips TUV OH 75W e TUV 36 W)	80
Figura 43: Relação funcional entre a dose de radiação UV e a inativação logarítmica. (Lâmpadas TUV 36W e TUV HO 75 W).	84
Figura 44: Curva de calibração para o coeficiente volumétrico de absorção da <i>E. coli</i>	88
Figura 45: Perfil radial da energia incidente para $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm ³ . (Lâmpada TUV HO 75W).	89
Figura 46: Perfil radial da energia incidente para $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm ³ . (Lâmpada TUV 36W).	89
Figura 47: Comparação dos perfis radiais da Energia Incidente para a inativação da <i>E. coli</i> (Tempo de processo: 120s, Lâmpada TUV HO 75W).	90
Figura 48: Comparação dos perfis radiais da Energia Incidente para a inativação da <i>E. coli</i> (Tempo de processo: 120s; Lâmpada TUV 36W).	90
Figura 49: Perfil dinâmico para a concentração de bactérias ativas.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dose necessária de radiação UV e constantes de inativação de alguns microrganismos irradiados com ultravioleta. (Chernicharo <i>et al</i> , 2001).....	10
Tabela 2: Modelos Particularizados para a <i>E. coli</i>	48
Tabela 3: Dados geométricos dos fotorreator e fonte de radiação UV.....	50
Tabela 4: Parâmetros de análise inerentes a DTR	64
Tabela 5: Ajuste linear aplicado aos dados de concentração do Fe^{2+} em função do tempo para as respectivas lâmpadas.	71
Tabela 6: Energia incidente que chega à entrada ótica do fotorreator.....	72
Tabela 7: Dados do fabricante e deste trabalho sobre a potência radiante das lâmpadas utilizadas.....	72
Tabela 8: Modelos semi-empíricos para as propriedades do campo de radiação.....	74
Tabela 9: Evolução da taxa de reação do Fe^{2+} ao longo do espaço reacional e tempo. .	76
Tabela 10: Informações gerais sobre a eficiência de processo.....	81
Tabela 11: Valores para as variáveis da Equação 5.1.....	82
Tabela 12: Tempos de amostragem, números de ciclos e tempo de irradiação.....	83
Tabela 13: Relação entre a eficiência de processo e a dose de irradiação (Lâmpada TUV HO 75W).	85
Tabela 14: Relação entre a eficiência de processo e a dose de irradiação (Lâmpada TUV 36W).	85
Tabela 15: Parâmetros cinéticos e taxa de reação inicial para o processo de desinfecção de águas contaminadas com <i>E. coli</i> (Lâmpada Philips TUV HO 75W).....	92
Tabela 16: Parâmetros cinéticos para o processo de desinfecção de águas contaminadas com <i>E. coli</i> considerando segundo Labas et al. (2005).	92
Tabela A. 1: Dados referentes ao estudo do tanque de reciclo operando sem agitação.....	103
Tabela A. 2: Dados referentes ao estudo do tanque de reciclo operando a 250 rpm....	104
Tabela A. 3: Dados referentes ao estudo do tanque de reciclo operando a 1000 rpm..	105
Tabela B. 1: Dados referentes à medição actinométrica da lâmpada de 75 e 36 W.....	107
Tabela B. 2: Dados experimentais calculados a partir da actinometria; Concentração do íon férrico e ferroso, Coeficiente volumétrico do Fe^{3+} e Fe^{2+} e da mistura reacional (K_T).	108
Tabela B. 3: Conversão do Fe^{2+} ao longo do tempo.....	108

Tabela B. 4: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo.	109
Tabela B.5: Dados referentes aos valores calculados para a taxa volumétrica de absorção de fótons (LVRPA) ao longo do raio e tempo.....	109
Tabela B. 6: Percentual da taxa de absorção de fótons (LVRPA).....	110
Tabela C.1: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $1,60 \times 10^{11}$ NMP/ 100cm^3 (Fonte: Brugos et al., 2005).....	111
Tabela C.2: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $1,60 \times 10^{11}$ NMP/ 100cm^3	111
Tabela C.3: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm^3	112
Tabela C.4: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $> 1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm^3	112
Tabela C.5: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm^3	112
Tabela C.6: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 75 W – concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm^3	113
Tabela C.7: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 75 W – concentração $1,60 \times 10^6$ NMP/ 100cm^3	113
Tabela C.8: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm^3	114
Tabela C.9: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $> 1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm^3	114
Tabela C.10: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm^3	114
Tabela C.11: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm^3	115
Tabela C.12: Número de bactérias viáveis versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $1,60 \times 10^6$ NMP/ 100cm^3	115
Tabela C.13: Índice de NMP e limites de confiança de 95%, quando são utilizados inóculos de 10 cm^3 , 1 cm^3 e $0,1\text{ cm}^3$ em séries de 5 tubos. (Tabela de Hoskins).	116
Tabela C.14: Relação entre a ABS e concentração obtida nas corridas com concentração inicial da ordem de 10^6 e 10^8	117

Tabela C.15: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³ e Lâmpada TUV HO 75W.....	118
Tabela C.16: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³ e Lâmpada TUV HO 75W.	118
Tabela C.17: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³ e Lâmpada TUV HO 75W.	119
Tabela C.18: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $1,60 \times 10^6$ NMP/100cm ³ e Lâmpada TUV HO 75W.	119
Tabela C.19: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³ e Lâmpada TUV 36W.	120
Tabela C.20: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³ Lâmpada TUV 36W.	120
Tabela C.21: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³ Lâmpada TUV 36W.	121
Tabela C. 22: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $1,60 \times 10^6$ NMP/100cm ³ Lâmpada TUV 36W.	121
Tabela C.23: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV HO 75W e concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³	122
Tabela C.24: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV HO 75W e concentração $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³	123
Tabela C.25: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV HO 75W e concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³	124

Tabela C.26: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV HO 75W e concentração $1,60 \times 10^6$ NMP/100cm ³	125
Tabela C.27: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV 36W e concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³	126
Tabela C.28: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV 36W e concentração $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³	127
Tabela C.29: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV 36W e concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/100cm ³ ..	128
Tabela C.30: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV 36W e concentração $1,60 \times 10^6$ NMP/100cm ³ ...	129

NOMENCLATURA

A	Área irradiada (cm ²)
$B_{i,n}$	Microrganismo inativado
C_{bact}^{at}	Concentração de bactérias ativas (NMP)
C_i	Concentração da espécie i (mol/cm ³)
C_o	Concentração do oxidante (mol/ cm ³)
CSTR	<i>Continuous-stirred tank reactor</i>
D	Dose necessária para inativação (mW.s/cm ²)
DTR	Distribuição do tempo de residência
EXP	Experimental
G_v	Energia incidente (Einstein/cm ² .s)
G_w	Energia incidente que chega à entrada ótica do fotorreator (Einstein/cm ² .s)
I_λ	Intensidade de radiação específica espectral (Einstein/s.sr.cm)
k	Constante de inativação (s ⁻¹ (cm ³ .Eisntein ⁻¹)m)
K_v	Coefficiente neperiano molar de absorção (cm ⁻¹)
$K_{\lambda,i}$	Coefficiente volumétrico de absorção neperiano da espécie i (cm ⁻¹)
LVRPA	Taxa volumétrica de absorção de fótons, e_v^a , (Einstein/cm ³ s)
L_L	Comprimento da lâmpada (cm)
L_R	Comprimento do reator (cm)
N	Número de microrganismos vivos (NMP/100cm ³)
N_o	Número de microrganismos inicial (NMP/100cm ³)
nm	nanômetro
PD	Processo de desinfecção
PD - UV	Processo de desinfecção utilizando a radiação UV
POA	Processo de desinfecção avançada
r	Raio genérico do fotorreator (cm)
r_p^e	Raio do cilindro de pirex (cm)
r_q^i	Raio do cilindro de quartzo (cm)
R_{Act}	Taxa de reação actinômica (Mol/cm ³ .s)

$R_{Hom,i}$	Taxa de reação homogênea referente ao componente i
$R_{i,\lambda}$	Taxa de reação fotoquímica referente à espécie i
R_C	Taxa de crescimento de microrganismo (NMP/100cm ³ .s)
RDP	Reações de danificação parcial
V_R	Volume do fotoreator (cm ³)
V_T	Volume do total do sistema (cm ³)
UV	Ultravioleta

LETRAS GREGAS

α_{Ec}	Absortividade molar neperiana da bactéria <i>E.coli</i> (cm ² /MNP)
ϕ	Rendimento quântico
$\phi_{Fe^{2+}}$	Rendimento quântico global do Fe ²⁺
λ	Comprimento de onda (nm)
ν	Frequência (Hz)
Ω	Direção de propagação da radiação em um ângulo sólido
ε	Absorvidade molar (cm ² /MNP)
τ	Tempo espacial (min)
\bar{t}	Tempo de residência médio (min)
θ	Tempo adimensional

RESUMO

A água tem influência direta sobre a saúde, a qualidade de vida e o desenvolvimento do ser humano. A maioria das enfermidades (80%) que ocorrem em países em desenvolvimento é ocasionada por contaminação microbiana da água. Em consequência, a desinfecção de água de consumo e residuária é necessária. O uso da Radiação UV-C ($\lambda = 253,70$ nm) como agente germicida data do início do Século XX. A princípio foi discreto devido aos problemas relacionados com alguns fatores, tais como, o alto custo de processo e manutenção, o projeto dos fotorreatores, as lâmpadas não-eficientes. Este processo é limpo, pois não apresenta subprodutos tóxicos ou carcinogênicos, como no caso da cloração, que gera os trihalometanos quando em presença de substâncias húmicas. O poder germicida da Radiação UV-C deve-se a modificações genéticas no DNA dos microrganismos que levam a formação do dímero da pirimidina. O presente trabalho utilizou a radiação UV-C para desinfetar água destilada e estéril contaminada com a bactéria *Escherichia coli*. Desenvolveu-se um fotorreator anular em escala de bancada, especialmente, apropriado para obtenção da cinética intrínseca do processo. O fotorreator foi acoplado em série a um tanque de reciclo dentro de um circuito contínuo. Objetivando-se simplificações no modelo desenvolvido para o perfil de concentração de bactérias ativas, o tanque de reciclo munido de agitação mecânica foi projetado para ter um volume útil dez vezes superior ao do fotorreator. As simplificações de modelo matemático permitiram que o ponto de amostragem fosse posicionado a 8 cm após a saída do tanque. As fontes de radiação UV-C foram as lâmpadas germicidas de baixa potência, TUV HO 75W (alta emissão) e TUV 36W (baixa emissão). Foram realizados estudos sobre a distribuição do tempo de residência no tanque de reciclo para sistema sem e com agitação mecânica (250 rpm e 1000 rpm), utilizou-se a técnica de estímulo resposta (tipo pulso). A agitação mecânica trouxe melhorias na qualidade de mistura do líquido no tanque de reciclo, assim como levou o comportamento dinâmico a aproximar-se consideravelmente de um tanque de mistura perfeita, o que possibilitou a aquisição de dados cinéticos na saída do tanque de reciclo. O modelo utilizado para taxa de reação de inativação de bactérias ativas foi uma simplificação do proposto por Labas et al. (2006) e apenas um evento de exposição à radiação UV-C foi considerado. Os modelos desenvolvidos para as propriedades do campo de radiação são semi-empíricos, utilizou-se o modelo radial de incidência para representar a propagação de fótons no espaço reacional. Os valores obtidos para a energia incidente na entrada ótica do fotorreator foram: $1,34 \times 10^{-9}$ Einstein.cm⁻².s⁻¹ (TUV HO 75W) e $1,36 \times 10^{-9}$ Einstein.cm⁻².s⁻¹ (TUV 36W), estes resultados mostraram que a lâmpada de 75W encontrava-se com uma emissão inferior à esperada. No processo de desinfecção de água a concentração inicial de bactérias ativas variou dentro da faixa de 106 a 108 NMP/100 cm³, a vazão de reciclo e a velocidade de agitação foram 48,30 cm³.s⁻¹ e de 1000 rpm. Em todas as corridas experimentais a eficiência de inativação foi de 100%, ocorrendo em tempos distintos de processo cujo máximo foi de 1440 s, o que correspondeu ao tempo efetivo de irradiação de 87,28 s. A inativação das bactérias não foi observada de imediato em todas as corridas, o que está relacionado com a dose de radiação UV-C, que depende diretamente da concentração inicial de bactéria e da energia radiante na entrada ótica do fotorreator. A dose mínima de Radiação UV foi compatível com valores observados na literatura para 90% de inativação. A avaliação da cinética do processo utilizando a simplificação do modelo de Labas et al. (2006) forneceu resultados coerentes dentro da faixa de erro de 4,68 – 5,15%. A taxa de reação inicial de inativação, a constante de inativação e a ordem de reação foram: a) concentração inicial de $1,60 \times 10^6$ NMP/100 cm³: 0,06 NMP/100 cm³.s, $2,24 \times 10^2$ s⁻¹(cm³.Einstein⁻¹)m e 0,50; b) concentração inicial de $1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³: 0,13 NMP/100 cm³, $4,01 \times 10^2$ s⁻¹(cm³.Einstein⁻¹)m e 0,40.

Palavras-chave: *Escherichia coli*, Desinfecção, Radiação UV, Fotorreator Anular, Modelagem, Cinética.

ABSTRACT

Water has a direct influence on the health, the quality of life and the development of the human being. The majority of the diseases (80%) that occur in developing countries are caused by microbiana contamination of the water. In consequence, the disinfection of wastewater and water for supply is needed. The use of UV-C radiation ($\lambda = 253,70$ nm) as germicidal agent date of the beginning of Century XX. In the beginning, it was discrete due to the problems related with some factors, such as, the high cost of process and maintenance, the photoreactor project, the not-efficient light bulbs. This process is clean, because it does not present toxic or carcinogenics by-products, as in the case of the chlorination, that generates the trihalometanes when in presence of humic substance. The germicidal power of UV-C radiation is due to genetic modifications in the microorganism DNA what led to the formation of a pyrimidine dymer. The present work used UV-C radiation to disinfect distilled and sterilized water contaminated with the *Escherichia coli* bacteria. An annular photoreactor in bench scale was developed for attainment of the process intrinsic kinetic. The photoreactor was connected in series to a recycling tank inside of a continuous circuit. Objectifying simplifications in the developed model for the profile of active bacteria concentration, the recycling tank armed of mechanical agitation was projected to have a useful volume ten times to the one of the photoreactor. The simplifications of mathematical model had allowed that the sampling point was located 8 cm after the exit of the tank. The sources of radiation UV-C was low power germicidal UV lamps, TUV HO 75W (high emission) and TUV 36W (low emission). Studies on the distribution of residence times in the recycling tank had been carried out with and without mechanical agitation (250 rpm and 1000 rpm), using pulse trace technique. The mechanical agitation brought improvements in the mixture homogenization of the liquid in the recycling tank, as well as took the dynamic behavior considerably close to a perfect mixture tank, what made possible the acquisition of kinetic data in the exit of the recycling. The model used for the rate of inactivation of active bacteria was a simplification of that one developed by Labas et al. (2006) and only one event of exposition to radiation UV-C were considered. The models developed for the properties of the radiation field are half-empiricists, using the radial model of incidence to represent the propagation of photons in the reactional space. The values obtained for the incident energy in the entrance optics of the photoreactor were: $1,34 \times 10^{-9}$ Einstein.cm².s⁻¹ (TUV HO 75W) and $1,36 \times 10^{-9}$ Einstein.cm².s⁻¹ (TUV 36W), revealing lower emission than expected from the 75W lamp. In the process of water disinfection, the initial concentration of active bacteria varied in the range of 10^6 to 10^8 NMP/100 cm³, at constant recycling flowrate (48,30 cm³.s⁻¹) and agitation speed (1000rpm). In all the experimental runs, the inactivation efficiency was of 100%, occurring in distinct times of process whose maximum was of 1440s, corresponding to an effective time of irradiation of 87,28s. The inactivation of the bacteria was not observed immediately in all the runs, what it is related with the UV-C radiation, that directly depends on the initial concentration of bacteria and the incident radiation in the entrance optics of the photoreactor. The minimum UV radiation dose was compatible with values observed in literature for 90% of inactivation. The kinetic evaluation of the process using the simplification of the model of Labas et al. (2006) achieved results coherent with a error between 4,68 - 5,15%. The initial inactivation rate, the inactivation kinetic constant and the order of reaction were (for the initial concentration of $1,60 \times 10^6$ NMP/100 cm³): 0,06 NMP/100 cm³.s, $2,24 \times 10^2$ s⁻¹(cm³.Einstein⁻¹)^m e 0,50 and (for the initial concentration of $1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³): 0,13 NMP/100 cm³, $4,01 \times 10^2$ s⁻¹(cm³.Einstein⁻¹)^m e 0,40, respectively.

1. INTRODUÇÃO

Os problemas de escassez e degradação dos recursos hídricos resultantes do aumento populacional e forte industrialização registrada nos últimos séculos demandam uma reeducação no uso das águas. Diante da possibilidade de crise na disponibilidade desse recurso em várias partes do mundo tornam-se necessárias mudanças de comportamento, entre estas, certamente, tratar a água como um bem de valor econômico que para alguns trata-se de um *Commodity Ambiental* (Santos, 2002).

A *World Commission on Water*, patrocinada pela Organização das Nações Unidas (ONU) e Banco Mundial, estimam que o crescimento da população até 2005 requererá 17% de aumento na disponibilidade de água para irrigação e 70% para o abastecimento urbano, o que associados aos demais usos, deverá representar um acréscimo de 40% na demanda total. A comissão avalia também, que será necessária a duplicação dos investimentos em tratamento de água e saneamento, passando de cerca de US\$ 70 bilhões anuais para US\$ 180 bilhões, a fim de atender a demanda crescente e reduzir o número de pessoas sem água potável (1 bilhão) e sem saneamento (3 bilhões) em todo o mundo para cerca de 330 milhões até 2025 (Santos, 2002).

A água tem influência direta sobre a saúde, a qualidade de vida e o desenvolvimento do ser humano. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2001) “todas as pessoas, em qualquer estágio de desenvolvimento e condição sócio-econômica, têm o direito de ter acesso a um suprimento adequado de água potável”.

Os riscos à saúde, associados à água, podem ser de curto prazo, quando resultam da poluição de água causada por elementos microbiológicos ou químicos, ou de médio e longo prazo, quando resultam do consumo regular e contínuo, durante meses ou anos, de água poluída com produtos químicos, como certos metais ou pesticidas.

A desinfecção da água para fins de consumo e residuária (chorume, esgoto sanitário e industrial) é necessária e pode ser feita por meios químicos e físicos. Nos processos químicos se lança mão de compostos oxidantes como cloro gasoso, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Nos processos físicos utilizam-se, principalmente, o calor e a radiação ultravioleta (Palha *et al.*, 2004).

Entre as várias técnicas utilizadas no Processo de Desinfecção (PD) de águas e esgotos, as mais antigas são: cloração e irradiação com luz ultravioleta. O emprego das mesmas teve início no século XX, o cloro e seus derivados nos EUA e a radiação

ultravioleta, na França (Aguilar *et al.*, 2002; Wolfe, 1990). O cloro é um desinfetante eficiente e de baixo custo operacional. Porém, em 1974, o uso do mesmo foi questionado quando observou-se a formação de compostos organoclorados (trihalometanos entre outros) em águas de abastecimentos onde o composto havia sido utilizado (Souza, 2001).

A busca por tecnologias limpas, eficientes e econômicas tem sido aperfeiçoada e apresentam elevada eficiência na remoção de matéria orgânica nos tratamentos de água, porém têm apresentado desempenho precário quanto à inativação de microrganismos. Uma alternativa que vem sendo estudada como processo limpo de desinfecção de água é o PD-UV. Esta técnica permite uma taxa de desinfecção eficiente devido ao emprego de lâmpadas germicidas que não agridem ao meio ambiente e não formam produtos tóxicos ou carcinogênicos. Além disso, os avanços científicos na área de desenvolvimento de equipamentos, fotorreatores, têm levado ao aperfeiçoamento de lâmpadas mais potentes e eficazes, reduzindo os custos de implantação e de processo (Gonçalves, 2003).

A taxa de inativação de microrganismos via PD-UV é seriamente afetada pela cor e turbidez da água assim como pela aglomeração de colônias microbianas e presença de substâncias orgânicas como biofilmes. (Gonçalves, 2003).

A radiação ultravioleta age sobre as bases púricas e pirimidínicas do DNA celular que absorvem a radiação UV, provocando mutações letais ou modificações químicas irreversíveis tais como: a dimerização da timina, o que impede a replicação do DNA das células dos organismos. Entretanto, há alguns microrganismos que devido a sua morfologia apresentam uma maior resistência à ação dos raios UV, o que gera um processo de desinfecção ineficiente devido à baixa taxa de inativação (Gonçalves, 2003; Tortora *et al.*, 2000).

Nesse contexto, pesquisas sobre processos de desinfecção alternativos, bem como o uso de microrganismos indicadores, despertam interesse e são realizadas em todo o mundo. Por ser algo ainda relativamente novo, estudos referentes à dosagens aplicadas, tempos de contato, possibilidade de formação de subprodutos potencialmente perigosos à saúde humana e efetividade de desinfecção em diferentes grupos de microrganismos constituem um vasto e promissor campo para muitas pesquisas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Água, desinfecção e saúde humana

A água foi reconhecida como veículo transmissor de doenças somente na segunda metade do século XIX, com o trabalho do médico inglês Jonh Snow. Ele comprovou sua teoria em um episódio acontecido na cidade de Londres. Após mapear as mortes ocorridas durante a epidemia de cólera, Snow constatou que todas ocorreram num raio de 230 m nas cercanias da estação de abastecimento de água de *Broad Street*. Ao impedir a comunidade de se abastecer desta fonte, o número de infectados pela epidemia de cólera estabilizou-se imediatamente (Daniel, 2001).

Com o aumento de incidência de doenças de veiculação hídrica começaram a surgir as primeiras medidas (em grande escala) para o tratamento da água de consumo, destacando a filtração, que era realizada com o objetivo de eliminar a turbidez e odores, e a desinfecção, cujo objetivo, ainda baseado em idéias ultrapassadas, era eliminar odores ruins (Souza, 2001).

Hoje, sabe-se que o objetivo principal da desinfecção da água é a inativação de bactérias e vírus entéricos patogênicos.

Em linhas gerais, as bactérias patogênicas têm no trato gastrointestinal do hospedeiro seu *habitat*, porém a maioria delas só é capaz de provocar doenças acima de um certo número, geralmente elevado. Abaixo deste número infectante, o hospedeiro é um portador assintomático, o que não deixa de ter sua importância epidemiológica como reservatório do agente etiológico e da doença. Como postulado geral, pode-se afirmar que as bactérias patogênicas não se reproduzem fora do organismo hospedeiro, entretanto, algumas podem fazê-lo, temporariamente, e em condições extremamente favoráveis, como disponibilidade de nutrientes, pouca competição, predação, temperatura, pH e umidade adequados. Essas condições determinam a capacidade de sobrevivência das bactérias no meio ambiente, a qual varia de acordo com a espécie, mas que de um modo geral situa-se em torno de duas semanas na água e no solo (Gonçalves, 2003).

Sabe-se que os agentes oxidantes causam danos à parede celular, destroem parcial ou totalmente a membrana citoplasmática, causam danos às proteínas e aos ácidos nucleicos, interferem na síntese e na replicação do DNA e podem provocar lise ou morte das células. Não necessariamente as bactérias morrem, mas têm sempre suas

funções metabólicas comprometidas, por isso, usualmente emprega-se o termo inativação de bactérias para descrever, genericamente, a ação dos desinfetantes (Gonçalves, 2003).

Os principais agentes químicos utilizados no tratamento da água são:

- Cloro
- Hipocloritos
- Cloraminas
- Dióxido de Cloro
- Permanganato de Potássio
- Ozônio
- Peróxido de Hidrogênio

O agente químico mais comumente utilizado é o cloro, líquido ou gasoso. Ele tem sido empregado como desinfetante primário na maioria das estações que tratam águas, superficial ou subterrânea, tanto como pré-desinfetante como pós-desinfetante. Os outros desinfetantes químicos são considerados alternativos. Por outro lado, pesquisas recentes têm mostrado que muitos desses agentes, por serem oxidantes muito fortes, podem gerar alguns subprodutos da desinfecção que, apesar da pequena concentração, podem ser danosos aos usuários de águas tratadas e ao meio ambiente (Daniel, 2001).

Cairns (1995) propõe que o processo de desinfecção ideal deveria apresentar os seguintes atributos:

- Inativar todos os patogênicos, com obtenção de concentração de organismos viáveis abaixo do limite de detecção, ou em níveis que assegurem o risco mínimo de transmissão de doenças;
- Ser pouco sensível à variação dos parâmetros físico-químicos da água;
- Não produzir subprodutos durante o processo de desinfecção;
- Inativar patógenos mesmo na presença de material particulado na água;
- Impedir eventuais processos de reparo do dano provocado ao organismo pelo desinfetante;
- Apresentar custo acessível e facilidade para ser incorporado às demais etapas de tratamento em que esteja inserido.

Não existe desinfetante “ideal” para toda e qualquer situação, ou capaz de apresentar conjuntamente todos os atributos propostos por Cairns (1995). O que deve ocorrer é a avaliação criteriosa e idônea sobre as diversas tecnologias e processos de

desinfecção existentes e escolher entre um ou mais processos, os que aplicados isoladamente ou de forma combinada, possam vir a ser os mais eficazes, sob determinadas circunstâncias, às finalidades a que se destinam (USEPA, 1999).

2.2 Microrganismo Indicador

2.2.1 *Escherichia Coli*

Os indicadores microbianos servem para avaliar as condições sanitárias a que o produto foi submetido. O uso de *Escherichia coli* como indicador de contaminação de origem entérica em águas e alimentos foi proposto em 1892, uma vez que esse microrganismo é encontrado nos intestinos do homem e de animais de sangue quente, sendo o mais utilizado por preencher alguns requisitos, tais como:

- a) Ser um microrganismo que prevalece em esgotos e é excretado pelo homem e outros animais (50 milhões de células/g de dejetos humanos);
- b) Ocorrer em número muito alto e em relação direta ao grau de contaminação fecal;
- c) Ser incapaz de se multiplicar em ambiente aquático;
- d) Apresentar alta resistência ao ambiente extra-enteral;
- e) Ser detectado por técnicas rápidas, simples, precisas e econômicas.

As bactérias do grupo coliforme fazem parte da flora normal do intestino, onde não causam doenças, e são fundamentais ao funcionamento normal desse órgão. No entanto, esses microrganismos mostram-se patogênicos quando estão fora do trato intestinal, colonizando outros tecidos, como trato urinário, peritônio, meninges, entre outros e, dependendo das condições de defesa do indivíduo, podem causar doenças e morte (Palha *et al.*, 2004).

O grupo Coliforme é composto por bactérias da família *Enterobacteriaceae* que apresentam as seguintes características: bastonetes Gram negativos, não formadores de esporos, anaeróbios facultativos ou aeróbios e capazes de fermentar um grande número de carboidratos (Jawetz *et al.*, 2000). O grupo engloba as seguintes bactérias:

- 1) *Escherichia: E. coli*;
- 2) *Klebsiella: K.pneumoniae*;
- 3) *Citrobacter*
- 4) *Enterobacter : E. aerogenes*;

Alguns microrganismos entéricos, como por exemplo, *Escherichia coli*, fazem parte da flora normal do intestino e, acidentalmente, causam doenças, enquanto outros, como *Salmonella* e *Shigella*, são sempre patógenos aos seres humanos. *Citrobacter*, *Enterobacter* e *Klebsiella*, além de serem encontrados nas fezes, também encontram-se em vegetais e solo, onde persistem por tempo superior ao de bactérias patogênicas de origem intestinal. A *E. coli* é o subgrupo mais importante, sendo escolhido como microrganismo indicador de contaminação fecal, hidroliza o dissacarídeo lactose e fermenta este açúcar com produção de ácidos e gás, quando incubado a 35-37°C, por 48h. Espécies relacionadas, fermentadoras da lactose também são encontradas no solo e em desenvolvimento sobre plantas. O *E. aerogenes*, principal representante desse subgrupo, também fermentador da lactose, é encontrado tipicamente no solo e em plantas. Pode ocorrer igualmente no trato intestinal do homem e de animais de sangue quente, não parecendo, contudo, ser ali seu habitat regular, por isso se atribui pouca importância à sua presença na água. Não obstante, a presença de qualquer tipo de microrganismo coliforme em água potável sugere, um tratamento inadequado ou acesso de material indesejável à água, após o tratamento (Macedo, 2001).

A velocidade de morte de uma população de *Escherichia coli* em água, em geral, acompanha a taxa de mortalidade das bactérias patogênicas, como *Salmonella typhi* nesse mesmo meio. Os outros membros do grupo coliforme, como o *E. aerogenes*, têm resistência um pouco maior (Palha *et al*, 2004).

Não existe um indicador ideal ou universal, que reúne todos os requisitos necessários, de modo que a sua ausência ateste uma água de puríssima qualidade. Assim, vários autores preconizam a pesquisa de bactérias do gênero *Pseudomonas* aliada à bactéria *E. coli*, uma vez que essa bactéria, em determinadas concentrações, inibe o crescimento da *Escherichia*, no entanto segundo a portaria publicada no Diário Oficial em vigor (Nº35 - 19/02/2001), esse cuidado não é necessário (Palha *et al*, 2004).

2.3 Radiação Ultravioleta

A luz ultravioleta faz parte do espectro eletromagnético com comprimentos de onda entre 100 e 400 nanômetros (nm). A Figura 1 mostra a posição da luz UV dentro do espectro eletromagnético. O espectro da luz ultravioleta pode ser dividido em 4 bandas: UV vácuo (100 a 200 nm), UV – C (200 a 280 nm), UV – B (280 a 315 nm) e UV – A (315 a 400 nm).

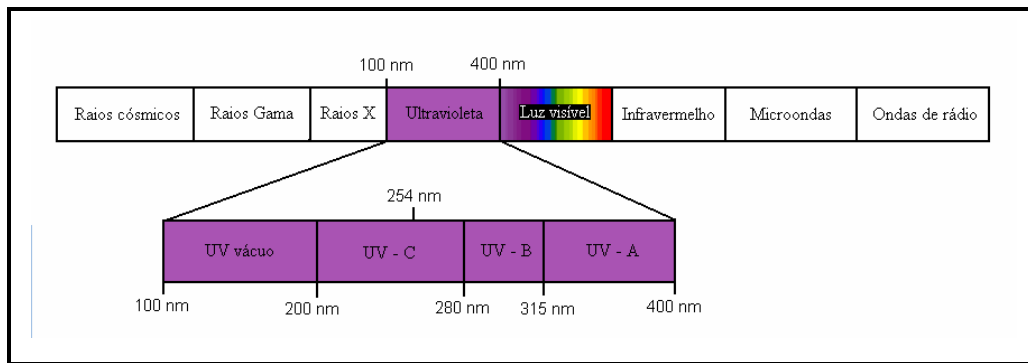


Figura 1: Espectro eletromagnético (Fonte: EPA, 2003).

A faixa de UV vácuo (UV-V), especificamente com comprimento de onda de 185 nm, é própria para a produção de ozônio (O_3). A faixa UV – A é a menos perigosa para os seres humanos, devido à baixa energia (a “luz negra” encontra-se nessa faixa). É o tipo de radiação UV utilizada para causar fluorescência em materiais, sendo muito usada em fototerapia e câmaras de bronzeamento. A UV – B é considerada a mais destrutiva forma da luz UV, porque tem energia para gerar danos em tecidos biológicos e em quantidade mínima para não ser completamente absorvida na atmosfera pela camada de ozônio. É a forma de radiação UV identificada como causadora do câncer de pele. A UV – C é a faixa de radiação aplicada como germicida. O comprimento de onda de maior efeito bactericida é o de 254 nm, estando, portanto, inserido na faixa do UV-C. (Gonçalves, 2003). A absorção máxima de radiação ultravioleta ocorre em 260 nm, e o comprimento de onda de 254 nm é relativo à emissão máxima de lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio.

A Figura 2 mostra a similaridade entre a habilidade da luz ultravioleta em inativar a *E. coli* e a habilidade dos ácidos nucleicos em absorver luz ultravioleta. Observe que a emissão de luz ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm é muito próxima da melhor condição de absorção da luz UV pelo ácidos nucleicos da célula microbiana.

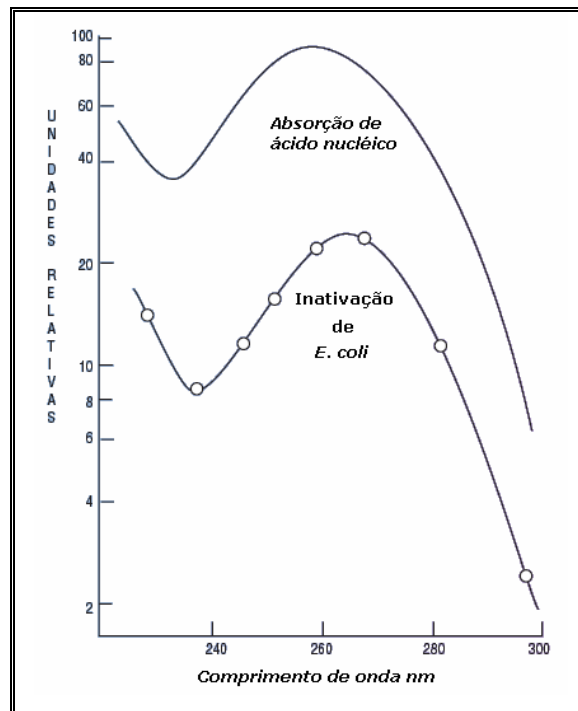


Figura 2: Espectro de absorção de Luz UV pelos ácidos nucleicos e inativação celular da *E.coli* (Fonte: Tarrán, 2003).

2.3.1 Mecanismo de Inativação do DNA Via Radiação UV-C

A radiação UV é absorvida por moléculas de proteínas, RNA e DNA de alguns microrganismos. O DNA é um polímero de ácidos nucleicos no formato de uma dupla hélice ligados uma a outra por uma seqüência de quatro bases nitrogenadas (adenina, citosina, guanina e timina), que formam o código genético ligados em pares (adenina/timina e citosina/guanina), mantendo unidas as duas hélices (Figura 3).

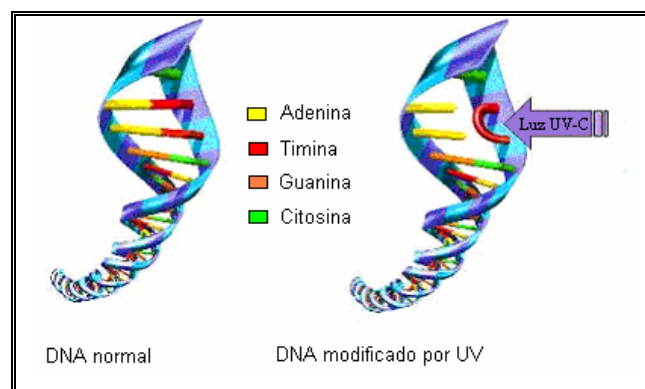


Figura 3: Seqüência de DNA normal e modificado (Fonte: www.hanovia.com).

Destas quatro bases, apenas a timina sofre reação fotoquímica, a dimerização, união de duas timinas adjacentes por meio da absorção de um fóton UV, como mostra a Figura 4. Há a formação de dímeros via outras combinações (T-C e C-C), mas, a que apresenta maior rendimento é a T-T, que quebra a estrutura do DNA impedindo a sua replicação (Montagner, 2005). Ou seja, há o comprometimento da síntese protéica e, portanto, os microrganismos tornam-se estéreis e inativos (Borzani, 2001).

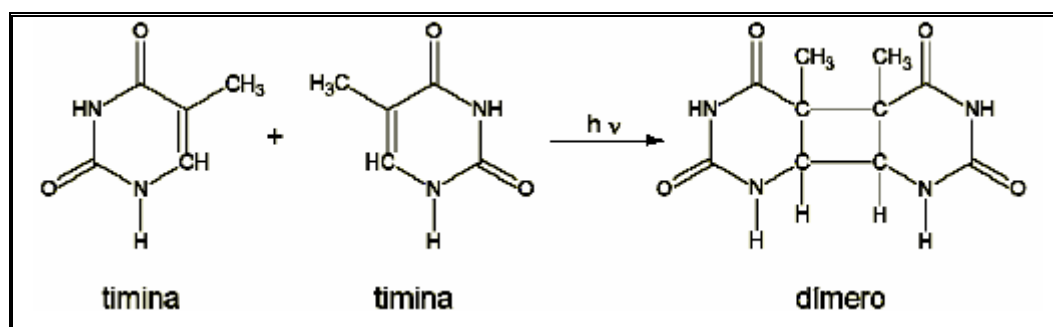


Figura 4: Reação de formação do dímero da pirimidina a partir da base timina via fotólise direta a 254 (Fonte: Bolton, 1999).

Existem microrganismos que apresentam maior resistência à radiação ultravioleta, visto que diferem quanto a sua estrutura morfológica, necessitando de uma dose maior de radiação para a sua inativação. De acordo com Tarrán (2003) a desinfecção atinge vários níveis de redução. A Tabela 1 apresenta as doses necessárias de radiação UV para inativação de diversos organismos (patogênicos ou não aos seres humanos). De um modo geral, bactérias e vírus são muito sensíveis à radiação UV, bastando doses efetivas da ordem de 20 mWs/cm² para inativar a maioria das espécies.

Tabela 1: Dose necessária de radiação UV e constantes de inativação de alguns microrganismos irradiados com ultravioleta. (Chernicharo *et al*, 2001).

Grupo	Microrganismo	Dose* (mWs/cm ²)	Dose** (mWs/cm ²)	K*** (cm ² /mWs)
Bactéria	<i>Aeromonas hydrophila</i>	1,54	-	1,50
	<i>Bacillus anthracis</i>	4,5	8,7	0,51
	<i>Bacillus anthracis (esporos)</i>	54,5	-	0,04
	<i>Bacillus subtilis (esporos)</i>	12,0	22,0	0,19
	<i>Clostridium tetani</i>	12,0	22,0	0,19
	<i>Corynebacterium diphtheriae</i>	3,4	6,5	0,68
	<i>Escherichia coli</i>	3,2	6,6	0,72
	<i>Klebsiella terrigena</i>	2,61	-	0,88
	<i>Legionella pneumophila</i>	2,49	2,8	0,93
	<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	6,0	10,0	0,38
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	5,5	10,5	0,42
	<i>Salmonella paratyphi</i>	3,2	-	0,72
	<i>Salmonella typhi</i>	2,5	-	0,92
	<i>Salmonella typhimurium</i>	8,0	6,0	0,29
	<i>Shigella dysenteriae</i>	2,2	4,2	1,05
	<i>Staphylococcus aureus</i>	5,0	6,6	0,46
	<i>Streptococcus faecalis</i>	4,4	-	0,52
<i>Vibrio cholerae</i>	3,4	6,5	0,68	
Vírus	<i>Colifago</i>	3,6	-	0,64
	<i>Colifago MS-2</i>	18,6	-	0,012
	<i>Bacteriófago F-específico</i>	6,9	-	0,33
	<i>Hepatite A</i>	7,3	-	0,32
	<i>Vírus da gripe</i>	3,6	-	0,64
	<i>Poliovírus</i>	7,5	-	0,31
	<i>Poliovírus 1</i>	5,0	-	0,50
	<i>Poliovírus tipo 1</i>	7,7	-	0,30
	<i>Rotavírus</i>	11,3	-	0,20
	<i>Rotavírus SA-11</i>	9,86	-	0,23
<i>Rotavírus SA-11</i>	8,0	-	0,30	
Protozoário	<i>Giardia muris</i>	82,0	-	0,03
	<i>Acanthamoeba castellanii</i>	35,0	-	0,07

* Dose necessária para inativar 90% dos microrganismos; ** Dose necessária para inativar 99% dos microrganismos (Tarrán, 2003); *** Constante de inativação Cinética de primeira ordem.

As formas encistadas dos protozoários são muito resistentes à radiações UV, exigindo doses extremamente elevadas e, na maioria dos casos, antieconômicas, para resultar numa eficiente inativação.

2.3.2 Lâmpadas UV

A luz ultravioleta é produzida como resultado de fluxo de corrente através do vapor de mercúrio entre os eletrodos da lâmpada. A principal diferença entre a lâmpada germicida e a fluorescente é que a germicida é construída com quartzo com um eletrodo de tungstênio em cada extremidade, ao passo que a fluorescente é com vidro, com camada interna de fósforo que converte a luz UV para luz visível.

Colisões entre elétrons e átomos de mercúrio provocam emissões de radiação ultravioleta, que não é visível ao olho humano. Quando esses raios UV colidem com o fósforo, eles “fluorescem” e se convertem em luz visível. A lâmpada germicida é envolvida em tubo de quartzo, que transmite 93% dos raios UV da lâmpada ao passo que o vidro emite muito pouco (Tarrán, 2003).

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. Segundo Cavicchioli & Gutz (2003), as propriedades dos três tipos de lâmpadas são:

a) Baixa Pressão (10^{-3} - 10^1 Torr)

Espectro de emissão:

- Duas bandas estreitas em 253,7 nm (80%) e 189,9 nm;
- Elevada taxa de conversão da potência elétrica consumida em radiação UV.

Características:

- Tempo de vida relativamente longo (aproximadamente 8000 horas);
- Precisa de maior comprimento para proporcionar aumento do fluxo radiante;
- Temperatura típica: 40 °C.

b) Média Pressão ($\sim 10^3$ Torr) e Alta Pressão ($\sim 8 \times 10^4$ torr)

Espectro de emissão:

- Apresentam várias bandas alargadas na região UV, sendo os mais intensos os picos em 365 nm (média pressão) e em 436nm e 546 nm (alta pressão). Ocorre emissão não desprezível no visível e no infravermelho (15% e 35% respectivamente) típica para lâmpadas de média pressão.

Características:

- Tempo de vida inferior ao das lâmpadas de baixa pressão;
- Elevado fluxo radiante, portanto podem ser compactas (10-40 cm);
- Atingem temperaturas elevadas (600-800 °C).

As lâmpadas de baixa pressão de mercúrio emitem de 80 a 90% da energia no comprimento de onda de 253,4 nm, sendo consideradas monocromáticas. As lâmpadas de média e alta pressão são policromáticas, pois emitem radiações em vários comprimentos de ondas. As lâmpadas podem ser caracterizadas como sendo de alta e baixa emissão de acordo com a mistura de vapor de mercúrio com um gás inerte, ou seja, mercúrio-índio e mercúrio-argônio, respectivamente. A Alta emissão é mais eficiente em função da mistura do mercúrio-índio manter um nível constante de átomos de mercúrio na forma de vapor (Gonçalves, 2003). A figura 5 mostra a intensidade de emissão relativa de lâmpadas de baixa e média pressão.

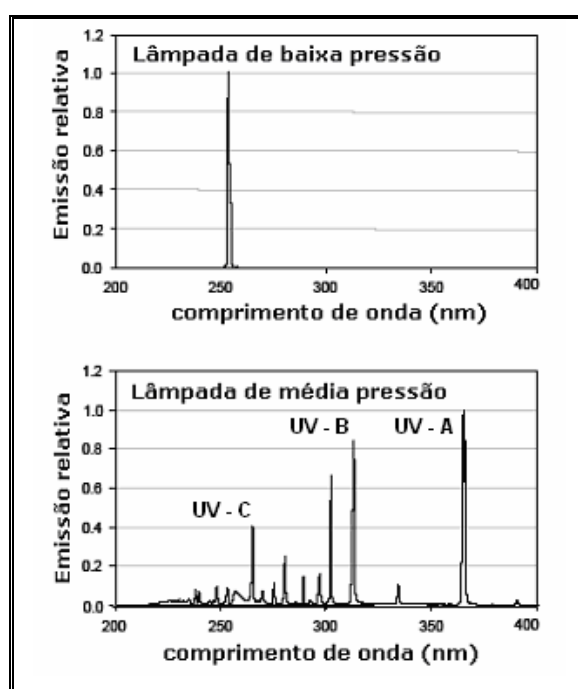


Figura 5: Emissão relativa de lâmpadas de baixa e média pressão de mercúrio

(Fonte: EPA, 2003).

As lâmpadas de baixa pressão apresentam uma eficiência de conversão de potência em radiação UV maior do que as lâmpadas de média e alta pressão que, apesar de apresentarem uma potência nominal numa ordem de grandeza maior, convertem em luz UV somente cerca de 30% da potência elétrica consumida (Golimowski *et al*, 1996).

As propriedades germicidas da luz ultravioleta foram descobertas em 1887. No entanto, a primeira aplicação ocorreu em Marselle, na França, em 1910 (Clarke, 2006). Desde então descobriu-se e pesquisou-se uma série de processos fototécnicos e fotobióticos, dos quais resultaram muitas aplicações na química e na biologia

(FIGAWA, Associação Federal das Empresas do Setor de Gás e Água, 1998). O uso da radiação ultravioleta para fins germicida tem se aprimorado nos últimos 10 anos em virtude dos benefícios que oferece sobre os processos químicos de desinfecção, uma vez que problemas associados com equipamentos estão sendo resolvidos, visando minimizar os custos operacionais e de manutenção.

2.3.3 Fotorreatores

Uma das classificações mais usuais para os processos que utilizam a radiação UV tem por base o posicionamento das lâmpadas em relação ao líquido submetido à desinfecção. Outro tipo de classificação refere-se à forma de escoamento do líquido, que pode ocorrer em canais ou em condutos forçados, descritos a seguir:

- a) Lâmpadas emersas, fixadas em refletores: é caracterizado pelo escoamento livre do líquido a ser desinfetado em um ou mais canais de funcionamento em paralelo, assumindo, geralmente o formato de uma mesa (Figura 6 a). Cada lâmpada é posicionada o mais próximo possível da lâmina d'água, a fim de otimizar a distribuição da radiação UV no líquido. Os canais são cobertos por tampas constituídas ou revestidas por material refletor, geralmente o alumínio. As tampas têm como finalidade melhorar o aproveitamento da radiação UV emitida pelas lâmpadas, bem como proteger os operadores do sistema.
- b) Lâmpadas imersas: protegidas por material transparente à radiação ultravioleta, geralmente o quartzo ou Teflon. O quartzo absorve em torno de 5% de radiação UV, enquanto o Teflon absorve até 35% (USEPA, 1999). O posicionamento das lâmpadas pode ser realizado horizontal ou perpendicularmente ao sentido do fluxo do líquido no canal. Também podem ser dispostas paralela ou transversalmente ao sentido do escoamento (Figura 6 b e Figura 7).
- c) Lâmpadas externas a tubos transparentes, no interior dos quais escoo o líquido: as lâmpadas são posicionadas externamente a tubos transparentes à radiação UV, em quartzo ou Teflon, por onde escoo o líquido a ser desinfetado (Figura 6 c).

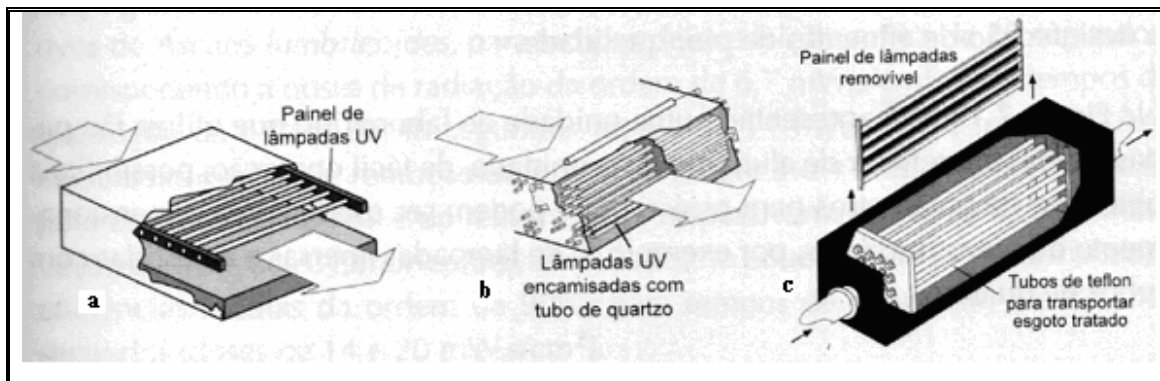


Figura 6: Diferentes modelos de fotorreatores (Fonte: Chernicharo *et al*, 2001).

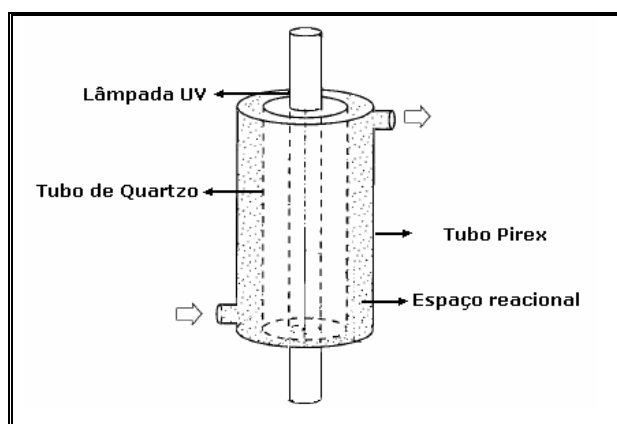


Figura 7: Fotorreator anular, lâmpada imersa e escoamento em conduto forçado (Fonte: Romero *et al.*, 1997).

Em muitos casos, os reatores fotoquímicos são irradiados com o auxílio de refletores. A Figura 8.a mostra o caso em que o reator é irradiado na sua base por uma lâmpada tubular que está localizada no eixo focal de um refletor cilíndrico de seção transversal parabólica. Ambos, o refletor e a lâmpada possuem forma cilíndrica e o eixo da fonte tubular é paralelo a linha geratriz do refletor.

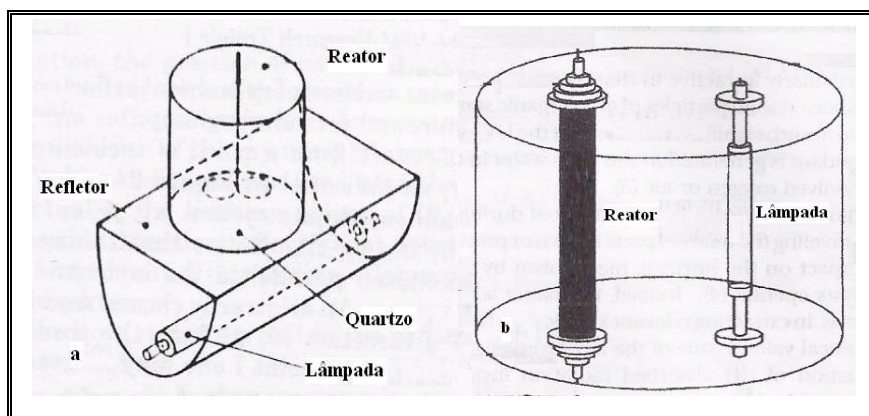


Figura 8: a - Reator cilíndrico de mistura perfeita com base irradiada por uma fonte tubular e um refletor parabólico; b - Reator de fluxo contínuo, tubular, dentro de um refletor cilíndrico com seção transversal elíptica (Fonte: Cassano *et al.*, 1995).

A Figura 8.b mostra o caso em que o refletor é um cilindro com seção transversal elíptica. Uma lâmpada tubular está disposta paralelamente ao refletor em um eixo focal e o reator está localizado no outro eixo. As características da superfície elíptica fazem com que o raio que emerge da lâmpada se concentre em todo o espaço ocupado pelo reator. Nos dois casos, em 8 - a e 8 - b as contribuições da irradiação direta são insignificantes (Santos, 2003).

Uma extensão do conceito usado para descrever o desempenho de refletores elípticos e parabólicos foi empregada em modelos de um único reator e múltiplas lâmpadas. A Figura 9.a mostra um reator cilíndrico tubular com várias lâmpadas ao seu redor. Cada uma das lâmpadas possui um refletor com diferentes seções transversais. A Figura 9.b mostra um multitubular (vários reatores) com uma única lâmpada como fonte de radiação. Neste caso, os reatores estão envolvidos por um refletor de seção circular.

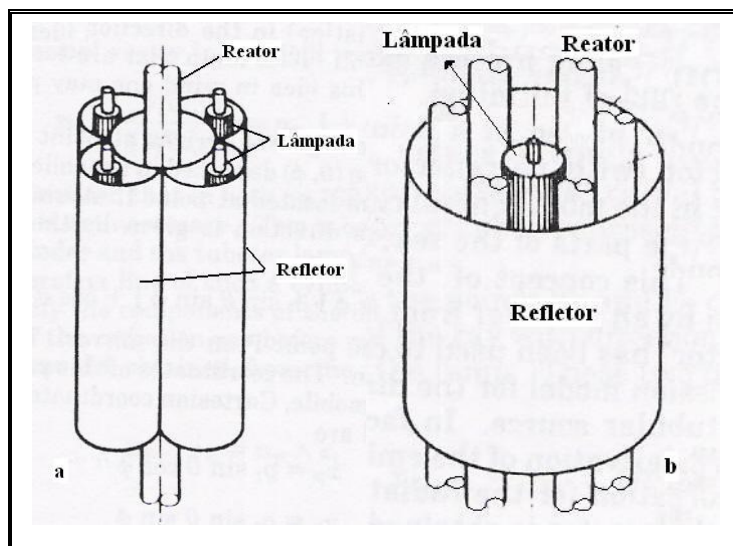


Figura 9: a - Reator único de fluxo contínuo com múltiplas lâmpadas; b - Reatores de fluxo contínuo multitubular com uma única lâmpada (Fonte: Cassano *et al.*, 1995).

A figura 10 mostra um reator cilíndrico fechado com duas janelas feitas de quartzo (quase-isoactínico). A radiação é produzida por duas lâmpadas localizadas no eixo focal do refletor parabólico. As janelas permitem operar de duas formas: bloqueando a passagem da luz para que a lâmpada estabilize a sua emissão e variando a taxa de irradiação das lâmpadas de acordo com a densidade do filtro, localizado após as janelas.

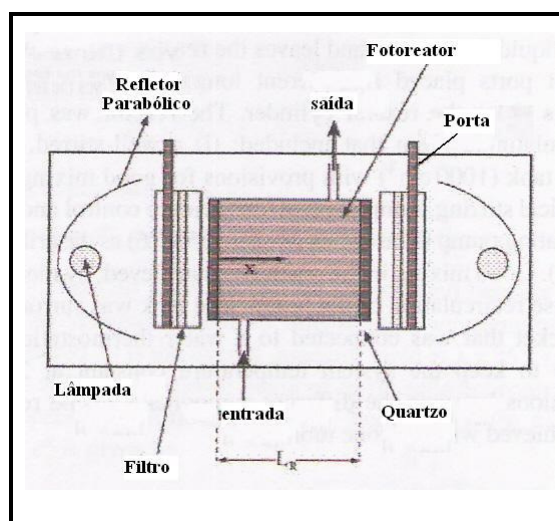


Figura 10: Reator tubular com refletores parabólicos (Fonte: Labas *et al.*, 2006).

2.3.4 Fatores que Afetam um Processo de Desinfecção UV-C

Na construção de fotorreatores, os fatores-chave são o melhor aproveitamento da radiação, com otimização de esquemas de reflexão e focalização, e o controle da temperatura (Cavicchioli & Gutz, 2003).

A inativação de microrganismos não sofre interferência de características físico-químicas, tais como: pH, temperatura, alcalinidade e carbono inorgânico total. No entanto, é de se esperar que as substâncias dissolvidas na água e os sólidos em suspensão interfiram na eficiência da desinfecção, por absorverem energia ou espalharem os raios ultravioleta. (Chernicharo *et al*, 2001). A Figura 11 mostra que a presença de materiais sólidos dissolvidos ou em suspensão pode proteger microrganismos da ação da radiação.

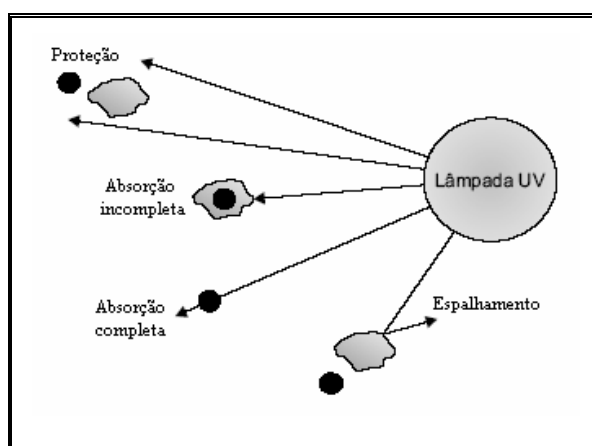


Figura 11: Modos de interação da radiação UV com o sistema. (Fonte EPA, 2003).

2.3.5 Fotorreativação

Alguns microrganismos atingidos pela radiação podem desenvolver mecanismos de reconstituição celular, reativando-se, dentro de certos limites, tanto no claro como no escuro. O fenômeno da reativação está mais associado ao processo de desinfecção por luz ultravioleta, ainda assim, alguns autores observaram que o fenômeno é pouco significativo, ocorrendo quando alguns grupos de organismos são expostos a determinados comprimentos de onda específicos durante um certo tempo mínimo necessário. Os protozoários parasitas *Cryptosporidium* e *Giardia* são exemplos de

microrganismos patogênicos que podem estar associados ao fenômeno da reativação (Daniel, 2001).

São dois os principais mecanismos de reativação dos microrganismos irradiados com ultravioleta:

- Fotorreativação: Reversão das alterações produzidas pela radiação ultravioleta. A recuperação é obtida por meio de recuperações fotoenzimáticas que monomerizam *in situ* os dímeros de pirimidina pela ação de enzimas na presença de radiação na faixa de comprimento de onda entre 300 e 500 nm.

- Recuperação no escuro: Substituição dos nucleotídios lesados pela radiação ultravioleta. A substituição pode ser feita por meio de remoção da parte lesada e de uma seqüência de nucleotídios adjacentes, com posterior síntese da seqüência original de nucleotídios. Esse processo se denomina recuperação por excisão-ressíntese, e ocorre na ausência de luz.

A extensão do fenômeno depende da dose de radiação aplicada para desinfecção. Quanto maiores as doses, menores os efeitos da fotorreativação. Em doses elevadas, a quantidade de dímeros é maior que a capacidade de recuperação do microrganismo, não havendo tempo para reverter todas as alterações antes que inicie a duplicação da célula. Considerando os fatores ambientais que influenciam a fotorreativação, esta deve ser controlada, aumentando-se a dose de radiação no sistema de desinfecção (Gonçalves, 2003).

2.3.6 Cinética de Inativação de Microrganismos

Segundo WEF (1996), a destruição de bactérias e vírus resulta de ações físicas, químicas e bioquímicas que podem ser previstas por expressões cinéticas simples (base empírica). No entanto, a aplicabilidade de tais relações não é universal, estando sujeitas às condições locais específicas que podem exigir alterações substanciais em modelos experimentais.

O processo de desinfecção depende do tempo de contato e da intensidade do agente físico ou concentração do agente químico utilizado. A associação dessas ações resulta na grandeza conhecida por dose, de grande valia para o controle dos processos de desinfecção. A dose pode ser definida como:

- a) Processos Físicos (radiação UV):

$$Dose = I.t \quad [1]$$

Onde: I: Intensidade de radiação

t: Tempo de exposição

- b) Processos Químicos:

$$Dose = C.t \quad [2]$$

Onde: C: Concentração do agente químico.

A informação essencial para o projeto de um sistema de desinfecção é a taxa de inativação dos microrganismos. O efeito da concentração ou da intensidade do agente desinfetante sobre a velocidade de destruição é imprescindível para a associação com o tempo de contato e definição das doses a serem aplicadas.

No entanto, a dose de radiação é definida por Labas *et al.*, (2006) como sendo uma função da radiação incidente média (G_v) aplicada ao espaço reacional do fotorreator.

$$Dose = \langle G_v(t) \rangle_{V_R} t_{irr} \quad [3]$$

Onde t_{irr} representa o tempo de irradiação sofrido pelas bactérias presentes na água. Segundo Labas, em cada ponto do reator, a inativação é resultado da absorção da radiação pelo microrganismo em questão, que varia de acordo com o coeficiente de absorção.

Nos processos fotoquímicos o coeficiente de absorção é de suma importância e está relacionado com a Lei de Lambert-Beer que diz:

a) a fração de radiação absorvida por um meio transparente independe da intensidade da radiação incidente;

b) a radiação absorvida é proporcional ao número de moléculas absorventes.

Esta lei é derivada dos princípios de transmitância e absorbância descritas a seguir. A Figura 12 descreve o feixe de radiação antes e depois de passar através de uma solução de concentração C contida em uma cubeta de largura b.

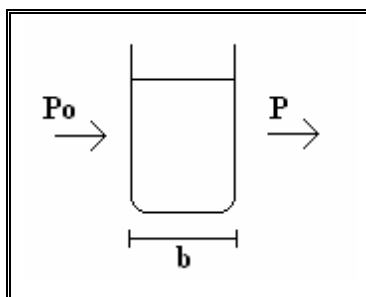


Figura 12: Representação do feixe de radiação em uma cubeta.

Como consequência da interação entre os fótons e partículas, a intensidade do feixe de radiação é atenuada de P_0 para P . A transmitância da solução é definida como a fração de radiação incidente transmitida pela solução, ou seja:

$$T = \frac{P_0}{P} \quad [4]$$

A absorbância da solução é definida como:

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad [5]$$

Existe uma relação entre absorbância e transmitância. É uma relação funcional entre a medida da quantidade de absorção e a concentração C , conhecida como Lei de Beer e pode ser escrita:

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon_{\lambda} b c \quad [6]$$

Onde ε é a absorptividade molar ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$), b é o percurso atravessado pela radiação, ou seja, o largura da cubeta (cm) e C é a concentração da solução em mol/L.

$$A = \ln \frac{P_0}{P} = \alpha_{\lambda} b c \quad [7]$$

Onde:

α_{λ} é a absorptividade molar Neperiana.

A relação entre a absorptividade molar ε e a absorptividade molar Neperiana α_{λ} é a seguinte:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{\alpha_{\lambda}}{2,303} \quad [8]$$

A magnitude da intensidade de radiação UV tem sido obtida através da aplicação da Equação de Lambert - Beer:

$$I = I_{\lambda} \exp(-\alpha x) \quad [9]$$

Onde I_λ , α , x representam a intensidade específica de radiação que chega a superfície do líquido (entrada óptica), absorvância do meio a 253,7 nm e comprimento ótico, respectivamente (Norest & Schild, 1986; Sobotka, 1992; Hassen *et al.*, 2000).

A intensidade específica (I_λ) não varia unicamente com o comprimento ótico quando o meio de propagação é transparente e quando não existe emissão de radiação. Quando ocorre absorção, I_λ varia como foi estabelecido pela equação de Lambert - Beer para o meio homogêneo. Portanto, se outros fenômenos estão presentes, como por exemplo, a dispersão, a equação citada não é suficiente para descrever o fenômeno envolvido. Conseqüentemente, a avaliação do coeficiente de absorção é necessária para a distinção entre os meios homogêneo e heterogêneo. Este último é encontrado quando partículas sólidas forem incorporadas à fase gasosa ou líquida no sistema fotoquímico. A diferença entre os dois meios é o fato de que a heterogeneidade causa dispersão no campo de radiação. Por esta razão, torna-se importante enfatizar que a equação de Lambert - Beer é uma formulação constitutiva válida apenas para fenômenos unidirecionais: absorção da radiação ao longo da direção de propagação Ω . Levando-se em consideração que a luz se propaga na direção de um ângulo sólido. A absorção é um processo que envolve somente a direção Ω .

Quando outro fenômeno além da absorção está presente, a propagação do raio ao longo da direção é um processo que requer uma representação mais elaborada, ou seja, que não desconsidere simultaneamente todas as direções de propagação da radiação no espaço tridimensional. No caso de considerar todas as direções de propagação Ω' no espaço, o uso da equação de Lambert - Beer para representar a absorção e a dispersão pode introduzir erros significativos.

No meio homogêneo, a intensidade da radiação ao longo da direção de propagação varia unicamente por causa do processo de absorção do volume material. Esta variação da intensidade específica ao longo da trajetória do raio pode ser expressa pela equação que envolve o coeficiente volumétrico de absorção $K_{\lambda,i}$ que é função do comprimento de onda (λ), da temperatura, da pressão e da concentração. A forma exata da função do coeficiente de absorção pode ser determinada pela teoria microscópica da matéria, pelo estudo da absorção de fótons por átomos ou moléculas expostas ao campo de radiação. Macroscopicamente, o coeficiente volumétrico de absorção, também conhecido como coeficiente de absorção Neperiano, é uma função linear da concentração das espécies absorventes:

$$K_{\lambda,i} = \alpha_{\lambda,i} C_i \quad [10]$$

Onde C_i é concentração molar da espécie i em mol L^{-1} e $\alpha_{\lambda,i}$ é a absortividade molar Neperiana da espécie i (m^{-1}). Se mais espécies participam do processo de absorção da radiação a equação pode ser escrita como:

$$K_{T,\lambda} = \sum_1^n K_{i,\lambda} = \sum_1^n \alpha_{i,\lambda} C_i \quad [11]$$

Estas equações são válidas unicamente para soluções diluídas. Quando forem usadas como equação constitutiva, o resultado é conhecido como "Lei de Lambert - Beer".

A literatura mostra que foram feitas várias tentativas no sentido de propor um modelo cinético para a desinfecção de águas por via química, a partir do modelo de Chick-Watson. Estas tentativas tinham por finalidade obter uma melhor representação matemática para diferentes características de processos.

O preceito fundamental da cinética da desinfecção por via química foi enunciado por Chick em 1908, atualmente conhecido como Lei ou Modelo de Chick, o qual reconheceu que a inativação dos microrganismos em função do tempo obedece ao modelo de uma reação de primeira ordem, ou seja:

$$-\frac{\delta N}{\delta t} = k N \quad [12]$$

Onde: $-\frac{\delta N}{\delta t}$: Taxa de inativação ou de morte dos microrganismos;

k : Constante de inativação;

N : Número de microrganismos vivos ($\text{NMP}/100\text{cm}^3$ ou UFC/cm^3);

t : tempo (s)

A solução da Equação 12 é conhecida como Modelo empírico de Chick para processos de desinfecção via métodos químicos, ou seja:

$$N = N_0 \exp(-k t) \quad [13]$$

Onde N_0 representa o número de microrganismos inicial.

Na prática, são observadas discrepâncias em relação ao decaimento exponencial, reconhecendo-se a influência de diversos fatores como: as mudanças na concentração do agente desinfetante no decorrer do tempo, as diferenças entre as resistências de diversos organismos presentes na mesma cultura com idades diferentes, a ocorrência de

aglomerados de microrganismos ou a oclusão pelos sólidos em suspensão (USEPA, 1999; Borzani, 2001).

Na mesma época, Watson (1908) analisou dados de sistemas com várias concentrações de desinfetantes e demonstrou que há relação logarítmica definida entre a concentração do desinfetante e a velocidade média da reação. Propôs a seguinte equação, que relaciona a constante da velocidade da reação de inativação com a concentração de desinfetante:

$$k = k' C^n \quad [14]$$

Onde: C: Concentração do oxidante

n: ordem da reação;

k': Constante da reação de inativação independente de "C" e "N"

A junção das Equações empíricas 12 e 14 leva ao clássico modelo empírico de Chick-Watson para processos de desinfecção por via química:

$$-\frac{\delta N}{\delta t} = k' C^n N \quad [15]$$

Freqüentemente tem-se observado, em experimentos em batelada, que mesmo quando a concentração do desinfetante é mantida constante não se consegue o padrão exponencial de decaimento dos microrganismos de acordo com a Lei de Chick (USEPA, 1999). Por essa razão, várias tentativas foram feitas para o refinamento da Lei de Chick ou do modelo de Chick-Watson. Horm (1972) desenvolveu uma formulação cinética empírica, modificando as equações de Chick-Watson da seguinte forma (WEF, 1996):

$$-\frac{\delta N}{\delta t} = k' N^m C^n \quad [16]$$

Onde "m" é determinado experimentalmente.

Para o processo de desinfecção de águas via irradiação com luz ultravioleta, Haas (1990), propôs o uso do modelo clássico de Chick-Watson com a modificação que substitui a concentração do oxidante pela Intensidade de radiação UV (I), ou seja:

$$-\frac{\delta N}{\delta t} = k' N I^n \quad [17]$$

Diante de tanto esforço científico, a primeira contribuição específica concernente à cinética em sistemas que usam radiação UV foi dada por Severin (1982) que propôs a abordagem em "modelos em série". Este modelo foi capaz de descrever o comportamento nos estágios iniciais de desinfecção.

Oliver & Cosgrove (1975) observaram que qualquer substância que absorva ou que proteja os microrganismos da radiação UV deverá afetar profundamente a taxa de inativação. Este fenômeno foi confirmado por Emerick *et al.* (1999) ao observar formas de proteção de bactérias devido à aglomeração, associação com partículas sólidas suspensas ou alguns componentes do meio.

De acordo com Labas *et al.* (2005), a maioria dos projetos de fotorreatores tem como base o ajuste empírico de modelos tendo diferentes parâmetros que variam de acordo com o sistema em particular e com o efluente a ser tratado. Muito freqüentemente, o desempenho de tais fotorreatores é avaliado através de indicadores aproximados com base nas condições operacionais, como por exemplo, a energia elétrica (Stefan & Williamson, 2004).

Outros pesquisadores como Cassano *et al.* (1995), são inclinados a utilizar modelos determinísticos com base nos princípios fundamentais da engenharia de reatores e das reações, que quando necessário, descrevem o movimento dos fluidos e sua conseqüência na distribuição do tempo de residência assim como na distribuição espacial de energia, empregando a equação de energia radiante e finalmente, incorporando todas estas informações no balanço de massa com os correspondentes modelos cinéticos. Nestas expressões devem ser incluídas todas as características que afetam as taxas de desinfecção, tais como: os fenômenos de fotoproteção, agregação, associação etc. Estes fenômenos podem ser potencializados pelas características dos efluentes a serem tratados, podendo ter sólidos em suspensão e material orgânico nutriente.

De particular interesse aparece na literatura, o trabalho publicado por Emerick *et al.* (2000) que leva em consideração os efeitos da forma em que se encontram as células bacterianas sobre a taxa de inativação. Nesse trabalho, os autores citam que há dois processos que ocorrem em paralelo, ou seja:

a) Inativação de bactérias dispersas, que segue a lei de primeira ordem com respeito à concentração de células vivas;

b) Inativação em sistema contendo bactérias associadas a sólidos em suspensão, o modelo é descrito em termo de uma fração (entre 0 e 1) da luz que atinge a espécie em questão e a clássica taxa de inativação de primeira ordem.

Outros autores avaliaram a eficiência do processo de desinfecção associada com águas que apresentavam alguma turbidez, como em Aguiar *et al.* (2002). Neste trabalho, avaliou-se o desempenho da radiação UV na desinfecção de águas com turbidez e cor

moderada empregando-se dois tipos de águas turvas, contaminadas com *Escherichia coli* em diferentes concentrações e submetidas à exposição por radiação UV por tempos de contato de 1, 3 e 5 minutos. Utilizou-se um reator anular de 2,5 L de volume, dotado de lâmpada UV de potência 15W. Os ensaios realizados demonstraram que para os dois tipos de águas turvas obteve-se inativação completa dos microrganismos com tempo de contato iguais a 3 e 5 minutos. No tempo de contato de 1 minuto, apesar da redução da carga poluente, não foi suficiente para a inativação completa dos microrganismos, as características do sistema proporcionaram redução de até 6 log da carga afluyente, com média entre 3 e 4 log. Complementarmente realizou-se estudos cinéticos, utilizando-se água natural, com características similares às da água com turbidez moderada, objetivando-se a determinação da constante de inativação à UV da bactéria estudada. O valor encontrado para a constante de inativação para a *E. coli* foi de $2,52 \times 10^3$ ($\text{cm}^2/\text{mW}\cdot\text{s}$). De acordo com Aguiar, o sistema estudado apresentou boa eficiência na inativação de *E. coli* e nessas condições o aumento dos parâmetros turbidez e cor impostos à água experimental mostrou-se não influenciado significativamente nos resultados. No entanto, a influência dos sólidos neste processo não foi avaliada de forma mais aprofundada, devido às questões experimentais. Entretanto, a avaliação do tamanho das partículas, empreendidas por meio de filtração em membranas de poros de mesma dimensão das bactérias, mostrou que a presença de sólidos na água é capaz de proteger os microrganismos da ação do desinfetante, interferindo na eficiência do processo. Ele ressalta também a importância de estudar a eficiência do sistema com relação a microrganismos mais resistentes à ação da radiação UV.

Cordeiro *et al.* (2004) avaliaram o desempenho da fotocatalise empregando dióxido de titânio (TiO_2) e radiação UV na descontaminação de águas contendo *E. coli* e *Pseudomonas aeruginosa sp.* como bactérias-modelo. Os experimentos foram realizados partindo-se de diferentes concentrações bacterianas e variando-se o teor do catalisador TiO_2 , em diferentes intensidades de irradiação e tempos de exposição. Na avaliação da intensidade de radiação foi utilizada apenas a *E. coli*, nos resultados obtidos com concentração inicial desta bactéria de aproximadamente 10^9 UFC/mL e empregando-se lâmpada de mercúrio de alta pressão (250 W Philips HPL-N, irradiância: 108 W/m^2 em $\lambda > 254\text{nm}$), obteve ausência de bactérias após 10 minutos de irradiação UV com e sem TiO_2 . No entanto, os resultados obtidos com a lâmpada de menor intensidade (30W Toshiba GL, irradiância: 80 W/m^2), mostraram que após 20

minutos de irradiação, com e sem TiO₂, a concentração bacteriana reduziu para 3,13x10⁴ UFC/mL e 2,87x10² UFC/mL, respectivamente.

Comparando-se os resultados experimentais obtidos utilizando-se a lâmpada de menor intensidade e concentração inicial de aproximadamente 10⁸ UFC/mL para a *E. coli* e 10¹⁰ UFC/mL para *Pseudomonas aeruginosa sp.*, observou-se que após 20 minutos de irradiação UV, com ou sem TiO₂, os tratamentos foram eficientes para a completa eliminação da *Pseudomonas sp.* No entanto, com relação à *E. coli*, com uma concentração 100 vezes menor em relação à concentração inicial da *Pseudomonas sp.*, atingiu-se uma boa eficiência na eliminação das células em todos os tempos de exposição.

Os diferentes resultados obtidos justificam-se pela utilização de gêneros bacterianos diferentes, uma vez que os microrganismos são classificados de acordo com o gênero e espécie e com isto, há uma variedade de propriedades morfológicas e fisiológicas que levam à distintas respostas celulares, mesmo quando são submetidas às mesmas condições experimentais.

Os resultados obtidos por Cordeiro *et al.* (2004), confirmam que a irradiação UV associada ao TiO₂ exibe atividade bactericida e que a desinfecção está relacionada à dosagem utilizada até a concentração de estudo (1 mg/mL). As concentrações acima deste valor podem resultar na diminuição da eficiência bactericida pela possível redução da intensidade da radiação UV sobre a suspensão celular com TiO₂, causada pelas partículas do catalisador em suspensão, encobrendo as células microbianas.

Em Labas *et al.* (2006), estudou-se a cinética de inativação de *E. coli* empregando-se diferentes níveis de radiação UV através do uso de lâmpadas Philips TUV 15W e Heraeus UV-C 40W com 100% e 17% de radiação (através de filtros). Labas realizou ensaios com a lâmpada desligada fazendo o reciclo no sistema durante 120 minutos, tempo maior que o utilizado nos experimentos de inativação. Com esses ensaios, concluiu-se que quando o meio encontra-se muito diluído e a concentração de nutrientes na água é muito baixa, a possibilidade de crescimento de bactérias é nula.

Nos ensaios com a lâmpada de 40 W após 6 minutos de irradiação, partindo de uma concentração inicial de *E. coli* de 10⁵ UFC/mL, a concentração reduziu para 10² UFC/mL. A lâmpada de 15 W levou 10 minutos para atingir a mesma concentração. De acordo com Labas, este tempo para inativação relativamente longo é devido a razão entre o volume do reator e do tanque ser igual a 0,07, o que torna o intervalo de amostragem maior e mais preciso e com isto o tempo efetivo de contato com a radiação

é menor. No entanto, pode-se concluir que mesmo em curto tempo de contato, em águas relativamente limpas, o processo de inativação de bactérias sob essas condições é satisfatório.

2.3.7 Dinâmica do Sistema pela Técnica de Distribuição de Tempos de Residência

O escoamento de um fluido através de um determinado equipamento, seja em uma estação de tratamento de esgotos domésticos, seja em uma estação de tratamento de efluentes industriais, está sujeito a sofrer modificações que estão condicionadas às características do equipamento. O estudo da distribuição dos tempos de residência (DTR) de um fluido varia com vários fatores, tais como: a reologia do meio, a velocidade de agitação, a concentração de partículas em suspensão, as dimensões do tanque e o tipo de agitador. Dentre esses, a agitação é um parâmetro importante para explicar o afastamento do reator da idealidade. Num reator perfeitamente agitado, todas as partículas que se encontram no interior do reator têm a mesma hipótese de sair, independentemente da sua idade ou da sua posição no interior do reator. Uma má agitação pode provocar o aparecimento de zonas mortas ou de curto-circuito levando os resultados a se afastarem do ideal esperado, como mostra a Figura 13.

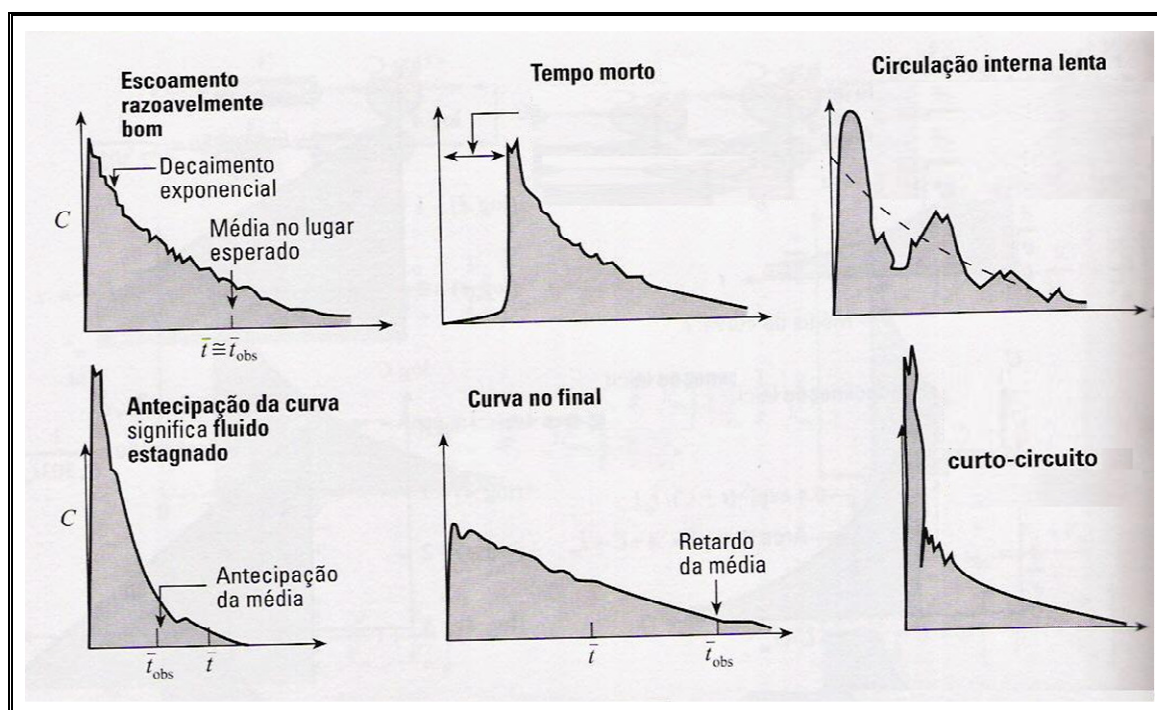


Figura 13: Reatores com comportamento divergindo do escoamento de mistura perfeita.

(Levenspiel, 2000).

Recorre-se à análise da distribuição dos tempos de residência (DTR) para a descrição de escoamento em sistemas não ideais, ou seja, sistemas nos quais o escoamento não segue os perfis do tipo pistão ou mistura perfeita (Silva, 2006).

A DTR é determinada experimentalmente injetando-se umas substâncias químicas inerte, chamada traçador, na entrada do equipamento em questão no tempo $t = 0$ e, então, medindo-se a concentração do traçador, C , na saída em função do tempo. A injeção é feita de maneira conhecida, que pode ser de diferentes formas: aleatória, pulso, degrau, etc. Os dois métodos de injeção mais usados são o de entrada de tipo pulso e de entrada do tipo degrau (Fogler, 2002). A Figura 14 ilustra esses sinais.

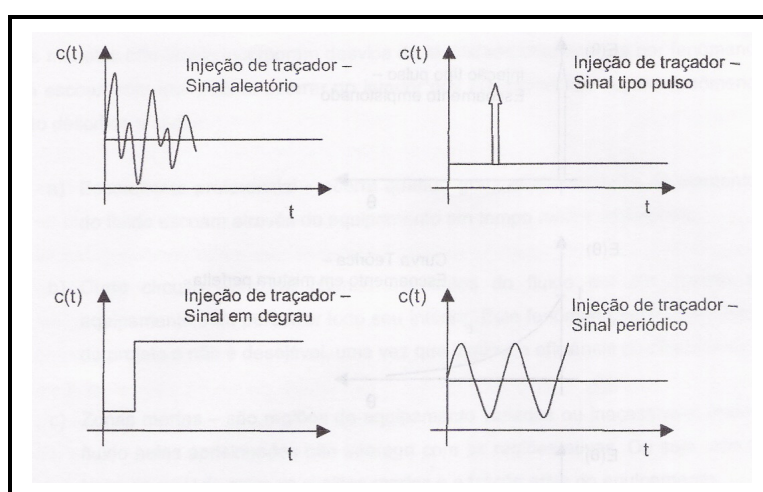


Figura 14: Técnicas estímulo-resposta comumente utilizadas (Fonte: Sasaki, 2005).

A perturbação e resposta do tipo impulso é representado pela adição de uma determinada quantidade de traçador de maneira instantânea. A Figura 15 representa esquematicamente o estímulo tipo pulso aplicado à entrada de um tanque ou reator e a resposta obtida na sua saída.

Para o estudo em questão, nos deteremos somente à injeção do tipo pulso por ser mais simples de ser aplicada.

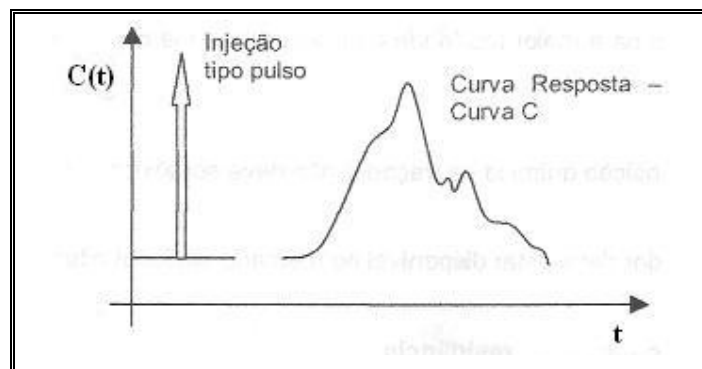


Figura 15: Representação esquemática de um estímulo instantâneo tipo pulso e da respectiva resposta (Fonte: Sasaki, 2005).

2.3.7.1 Tempo Espacial

O tempo espacial do fluido é definido como:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad [18]$$

Onde:

V = volume do reservatório (tanque);

Q = vazão de reciclo

2.3.7.2 Tempo Adimensional

É conveniente representar o tempo em relação ao tempo médio de residência do fluido no reservatório, de forma adimensional:

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad [19]$$

Onde:

t = tempo atual

\bar{t} = tempo de residência médio

2.3.7.3 Distribuição de Tempos de Residência

Elementos de fluido percorrem diferentes caminhos no reator e podem gastar tempos diferentes para passarem através dele. A distribuição desses tempos para a corrente de fluido que deixa o recipiente é chamada distribuição de idade de saída, E , ou a distribuição do tempo de residência (DTR) do fluido (Levenspiel, 2000).

Seja $E(t)$ a função que representa a distribuição de idades do fluido à saída do equipamento e $E(t).dt$ é a fração de elementos do fluido que deixa o dispositivo entre o intervalo $t + dt$. Como para tempos suficientemente elevados todos os elementos do fluido que entraram no sistema em $t = 0$ terão deixado o sistema, então:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad [20]$$

Ou seja, a soma de todas as frações do material à saída do reservatório é igual a unidade. A função $E(t)$ é definida como:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad [21]$$

Normalizando a curva $E(t)$ em relação à variável θ , a relação entre $E(t)$ e $E(\theta)$ fica:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = \int_0^{\infty} E(\theta) d\theta = 1 \quad [22]$$

Como $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$ a Equação 22 fica:

$$\bar{t} E(t) = E(\theta) \quad [23]$$

Utilizando-se de procedimentos estatísticos, caracteriza-se a DTR em termos de seus parâmetros, tais como: o tempo médio de distribuição, a dispersão do tempo médio e/ou cauda de distribuição. A média da DTR é calculada da seguinte forma:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t.C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad [24]$$

A dispersão da distribuição é medida através da variância (σ^2), definida como:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} - \bar{t}^2 \quad [25]$$

2.3.7.4 Modelo para um CSTR ou Tanque de Mistura Perfeita

A partir de um balanço material aplicado a um traçador injetado em um CSTR na forma de pulso no tempo adimensional $t = 0$, pode-se obter $E(t)$ (Fogler, 2002).

$$E(\theta) = e^{-\theta} \quad [26]$$

3. MODELOS MATEMÁTICOS

3.1 Introdução

A análise de fotorreatores, como para os reatores convencionais, é estabelecida através dos princípios básicos da termodinâmica e dos fenômenos de transportes (momento, massa e energia). Faz-se necessário, todavia, a inclusão de balanço de fótons (energia radiante) e pode-se não incluir no balanço de energia a parte relativa à energia térmica uma vez que o efeito desta sobre os processos fotoquímicos é ínfimo, portanto, negligenciável. Explica-se esta abordagem devido ao fato das reações fotoquímicas serem muito seletivas a uma modificação controlada e precisa no estado eletrônico de uma molécula pela energia radiante absorvida com aptidão térmica muito pobre (Cassano *et al.*, 1995).

Nas análises e modelagens de fotorreatores, ao expressar-se a taxa de reação, há que se levar em conta as reações não-fotoativadas (etapas escuras) e aquelas fotoativadas. A modelagem para as etapas escuras é a mesma realizada para reatores convencionais. No caso das reações fotoativadas, há que se considerar o parâmetro LVRPA (*Local Volumetric Rate of Photon Absorption*), uma vez que dependem intrinsecamente desta importante taxa. A LVRPA, ou $e_v^a(x,t)$, é uma função da distribuição espacial de energia radiante dentro do espaço reacional do fotorreator, da concentração da espécie que absorve luz e dos parâmetros físico-químicos. É o parâmetro fundamental na análise e no projeto de fotorreatores. Devido à dependência complexa da LVRPA com as variáveis citadas, os balanços de energia radiante e de matéria são acoplados, gerando equações modelos complexos que devem ser solucionados numericamente.

Este capítulo é dedicado a modelagem de um processo genérico de inativação de bactérias por radiação UV em um fotorreator anular, em escala laboratorial, especialmente projetado para colher dados cinéticos intrínsecos de uma determinada reação fotoquímica. Portanto, ter-se-á uma abordagem detalhada dos seguintes pontos:

- a) Modelo Cinético Geral;
- b) Modelo para o Perfil de Concentração de um Microrganismo Ativo “i”;

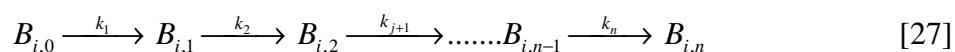
- c) Modelos para Propriedades Intrínsecas do Campo de Radiação de acordo com o “Modelo Radial de Incidência”, ou seja: Energia Incidente ($G_v(r,t)$) e Taxa Volumétrica Local de Absorção de Fótons (LVRPA ou $e_v^a(r,t)$) assim como para seus valores médios;
- d) Modelo para a Energia Incidente que chega à entrada óptica do fotorreator (G_w);
- e) Modelos Particularizados para a bactéria *E. coli*.

3.2 Modelagem do Processo de Inativação de Bactérias por Radiação UV a 253,7nm

3.2.1 Modelo Cinético

A inativação de uma célula microbiana (bactéria, vírus, protozoários, cistos) por radiação UV-C ($\lambda = 254,7$ nm) é um processo puramente fotoquímico, uma vez que a radiação UV-C absorvida pelo DNA forma dímeros de pirimidina a partir das bases Timina (T) e Citosina (C). Formam-se três tipos de dímeros: T < > T; C < > T e C < > C, sendo o dímero T < > T formado em maior proporção devido ao seu alto rendimento quântico (ϕ), ou seja, a timina absorve mais radiação UV-C que a citosina. Desta reação fotoquímica ocorre o impedimento da hélice na região do dímero, prejudicando a sua replicação, tornando os microrganismos estéres e inativos comprometendo a síntese protéica.

Muitos esforços têm sido feitos no sentido de propor um modelo que represente o processo de inativação de um microrganismo por radiação UV. O Modelo de Eventos-Seriados, proposto por Severin (1982), foi o primeiro a reconhecer que a reação de inativação de um microrganismo é composta de uma seqüência de eventos pelos quais cada célula microbiana passa durante todo o tempo de exposição à radiação UV. Este modelo foi recentemente modificado por Labas *et al.* (2006), os quais propuseram que a seqüência de eventos do modelo de Severin (1982) fosse visualizada como uma série consecutiva de Reações de Danificação Parciais (RDP) na estrutura do DNA do microrganismo, ou seja:



Sendo:

- i: Microrganismo a ser desativado;
 j = 0,1..... j... n; (número de eventos).
 $k_1 = k_2 = \dots k_n = k$

O número de eventos, ou RDP, necessário para que um microrganismo fique inativo ou estéril é “n”, assim como k – constante de inativação, deve ser obtida através da estimativa de parâmetros. Para o modelo, cada $B_{i,j}$ é considerado como uma espécie distinta, pois sofreu danos, porém mantendo-se ativa. Conseqüentemente, o modelo cinético gerado consta de um sistema contendo “(n+1)” equações linearmente independentes, incluindo-se aquela que não foi danificada originalmente ($B_{i,0}$).

Conceitualmente a taxa de reação fotoquímica é dada como uma função da concentração (C_i) e do rendimento quântico (Φ_i)¹ e da taxa volumétrica local de absorção de fótons (LVRPA ou e_{λ}^a)_i² da espécie fotolisada, ou seja:

$$R_{i,\lambda}(x,t) = \phi_i \cdot [C_i]^p \cdot [e_{\lambda}^a(x,t)]^m_i \quad [28]$$

Onde: i: espécie que sofre fotólise no sistema.

“m” e “p”: parâmetros cinéticos (a serem determinados via otimização).

Para um processo de desinfecção, modelos anteriores mostraram que a taxa de reação de inativação de um microrganismo é de primeira ordem com relação à concentração deste, ou seja: p = 1. Com base nesta informação e na Equação 28, as taxas de cada RDP podem ser propostas como:

$$j = 0 \quad R_{i,0}(x,t) = -k C_{i,0}(t) \left[e_{i,0}^a(x,t) \right]^m + R_C \quad [29]$$

$$j = 1,2..(n-1) \quad R_{i,j}(x,t) = -k \left\{ C_{i,j-1}(t) \left[e_{i,j-1}^a(x,t) \right]^m - C_{i,j}(t) \left[e_{i,j}^a(x,t) \right]^m \right\} + R_C \quad [30]$$

$$j = n \quad R_{i,n}(x,t) = k C_{i,j-1}(t) \left[e_{i,j-1}^a(x,t) \right]^m \quad [31]$$

¹ O rendimento quântico global para uma reação fotoquímica de uma espécie (Φ_i) é definido como a razão entre o número de moléculas (ou células microbianas) que são degradadas (ou inativadas), N_i , pelo número total de fótons absorvidos, N_f): $\Phi_i = \frac{N_i}{N_f}$. Em geral, é um indicador da natureza do mecanismo da reação. Se seu valor é alto,

indica que a reação dar-se em cadeia; se for pequeno, ocorre desativação ou reativação (Cassano *et al.*, 1995).

² A Taxa Volumétrica Local de Absorção de Fótons (LVRPA) representa a quantidade de fótons (em unidade de energia a uma dada frequência) que é absorvida em um processo por unidade de tempo e volume unitário (Cassano *et al.*, 1995).

O termo R_C inserido nas Equações 29 e 30 representa a “Taxa de Crescimento do Microrganismo” ao longo do processo quando há condições no meio para tal. Em água estéril ou com traços de meio de cultura ou qualquer outra substância, pode ser considerada como sendo nula (Labas et al., 2006), em outras situações, todavia, segue leis cinéticas descritas nos tratados de microbiologia ou de engenharia das reações bioquímicas (Ollis *et al.*, 1986).

As Equações 29 a 30 claramente mostram a necessidade de se conhecer os modelos para os perfis de concentração ativas e da taxa volumétrica local de absorção de fótons referente à bactéria que está sendo inativada. Estes modelos são obtidos nos itens seguintes de acordo com os primeiros princípios, ou seja, solucionando a Equação Geral de Transferência de Matéria (EGTM) quando aplicada ao sistema (fotorreator e tanque de reciclo) e a Equação Geral da Transferência de Energia Radiante (EGTER) quando aplicada ao fotorreator. Em seguida, as equações finais do modelo cinético serão desenvolvidas explicitamente.

3.2.2 Modelo para o Perfil de Concentração de um Microrganismo Ativo “i”

O modelo para o perfil de concentração de bactérias ativas (C_{Bact}) a ser empregado neste trabalho é oriundo da adaptação daquele desenvolvido por Miranda (2003) para a degradação do herbicida atrazina via POA (Processo de Oxidação Avançada) H_2O_2 -UV para o mesmo sistema experimental utilizado na presente pesquisa. Em termos de diagrama de blocos, o sistema pode ser simplificado, para fins de aplicação de balanços de matéria, de acordo com a Figura 16.

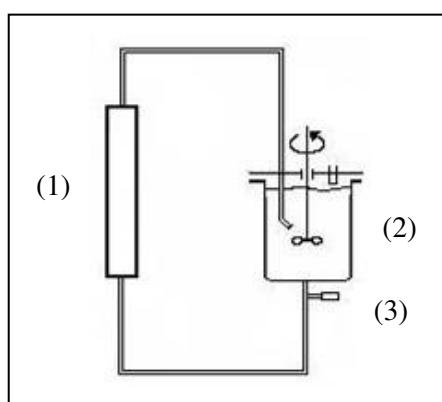


Figura 16: Esquema simplificado do sistema experimental (1. Fotorreator; 2. Tanque de reciclo; 3. Ponto de coleta de amostras).

De acordo com Bird *et al.* (2004), de uma forma genérica, o princípio da conservação da matéria aplicado sobre um volume de controle infinitesimal (VC), pode ser expresso através de seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i = R_{\text{Hom},i} \quad [32]$$

Onde:

C_i : Concentração da espécie "i" (no caso deste trabalho: Bactérias Ativas ou concentração de Fe^{+2} nos estudos actinométricos).

t: tempo.

N_i : Fluxo total (difusivo + convectivo) de massa da espécie 'i'.

$R_{\text{Hom},i}$: Taxa de reação homogênea da espécie "i"

O sistema utilizado trabalhou sob condições operacionais que permitem considerar o fotorreator como diferencial e que o tanque de reciclo comporta-se como um tanque de mistura. Conseqüentemente, o $\underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i = 0$, o que leva a Equação 32 a tomar a seguinte forma:

$$\frac{\partial C_i(r, z, t)}{\partial t} = R_{\text{Hom},i}(r, z, t) \quad [33]$$

Onde:

"i": espécie química ou microrganismo (*E. coli* no caso do trabalho atual);

V_T : volume total do sistema (tanque de reciclo e fotorreator; volume das canaletas e bomba são desprezíveis);

V_R : volume do fotorreator;

$V_T - V_R$: volume do tanque de reciclo;

λ : comprimento de onda em que se desenvolveu o processo.

Como o sistema experimental consiste de um fotorreator acoplado em série com um tanque de mistura dentro de um circuito contínuo, aplica-se a Equação 33, na sua forma integral, aos dois equipamentos deste circuito, a ver:

$$\int_{V_R} \frac{\partial C_i(r, z, t)}{\partial t} dV + \int_{V_T - V_R} \frac{\partial C_i(r, z, t)}{\partial t} dV = \int_{V_R} R_{\text{Hom},i}(r, z, t) dV \quad [34]$$

Aplicando-se a Transformada de Green a Equação 34, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_R} C_i(r, z, t) dV + \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_T - V_R} C_i(r, z, t) dV = \int_{V_R} R_{Hom,i}(r, z, t) dV \quad [35]$$

As taxas de reação média e da concentração média de “i” são definidas como:

$$\langle C_i(r, z, t) \rangle_{V_R} = \frac{\int_{V_R} C_i(r, z, t) dV}{V_R} \quad (\text{no fotorreator}) \quad [36]$$

$$\langle C_i(r, z, t) \rangle_{V_T - V_R} = \frac{\int_{V_T - V_R} C_i(r, z, t) dV}{V_T - V_R} \quad (\text{no tanque}) \quad [37]$$

$$\langle R_{Hom,i}(r, z, t) \rangle_{V_R} = \frac{\int_{V_R} R_{Hom,i}(r, z, t) dV}{V_R} \quad [38]$$

Dividindo-se e multiplicando-se a Equação 35 pelo volume respectivo do equipamento a que se refere, tem-se:

$$V_R \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_R} \frac{C_i(r, z, t)}{V_R} dV + (V_T - V_R) \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_T - V_R} \frac{C_i(r, z, t)}{V_T - V_R} dV = V_R \int_{V_R} \frac{R_{Hom,i}(r, z, t)}{V_R} dV \quad [39]$$

Considerando-se que o sistema é operado de forma que o fotorreator comporta-se como diferencial, tem-se que a concentração da espécie “i” é apenas função do tempo. Substituindo-se as Equações de 36 a 38 na Equação 39, teremos a equação de balanço para o processo em termos de valores médios ou integrais, isto é:

$$V_R \frac{\partial}{\partial t} \langle C_i(t) \rangle_{V_R} + (V_T - V_R) \frac{\partial}{\partial t} \langle C_i(t) \rangle_{V_T - V_R} = V_R \langle R_{Hom,i}(t) \rangle_{V_R} \quad [40]$$

Dividindo-se a Equação 40 por V_T e observando-se que a razão entre os volumes V_R e V_T tende a zero (0,07), e que a conversão por passo é diferencial, tem-se:

$$\boxed{\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{Hom,i}(t) \rangle_{V_R}} \quad [41]$$

A condição inicial para solução da Equação 41 é dada por:

$$t = 0 \quad \rightarrow \quad C_i(0) = C_i^o \quad [42]$$

Vale salientar que a taxa de reação é função da posição (z), devido à distribuição de luz dentro do espaço reacional. A Equação 41 representa um modelo para o perfil dinâmico da concentração de bactérias no tanque de reciclo (ou no fotorreator devido às

condições de operação diferencial impostas). No caso deste trabalho, a concentração de bactéria é expressa por NMP (Número Mais Provável) por 100 cm^3 de água.

3.2.3 Modelagem de Propriedades Intrínsecas de um Campo de Radiação de acordo com o “Modelo Radial de Incidência”

3.2.3.1 Energia Incidente e Taxa Volumétrica de Absorção de Fótons (LVRPA)

Santarelli (1983) e Cassano *et al.* (1995) sugerem que o procedimento para se lidar com transferência de energia radiante em um meio reativo participante dar-se como um resultado da “interação de um campo material multicomponente” com um campo “imaterial” constituído de fótons. Ambas as fases coexistem em uma dada região do espaço e interagem entre si de acordo com os mecanismos de absorção e espalhamento de fótons.

Para se caracterizar um campo de radiação, deve-se aplicar o balanço de fótons no sistema. Considere, então, um volume de controle infinitesimal (VC) fixo no espaço, como representado pela Figura 17(a). O volume de controle é circundado ou limitado por uma superfície de área A , sendo “ \underline{n} ” o vetor da normal a esta superfície.

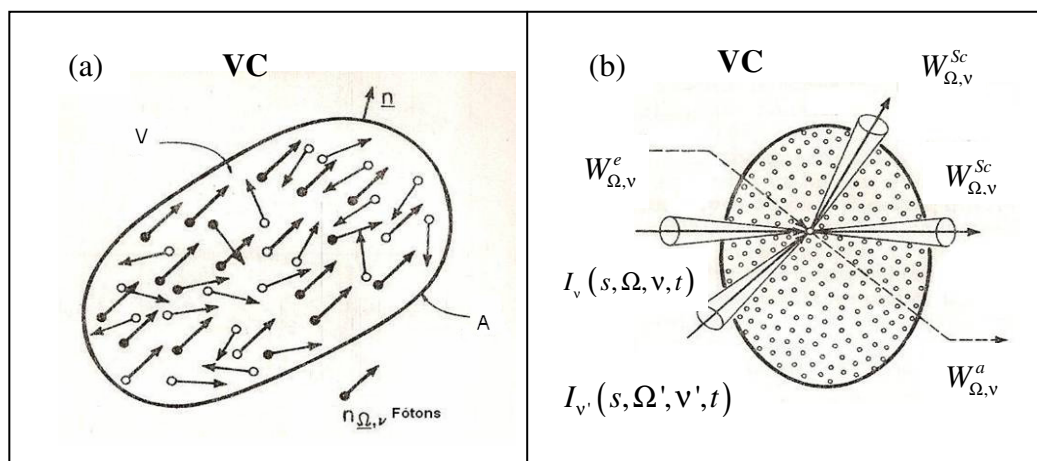


Figura 17: Representação de elementos de um campo de radiação. (a) Volume de controle infinitesimal de um meio reativo participantes (Whitaker, 1977); (b) Representação dos mecanismos de transporte de radiação em um elemento de volume (Adaptado de Cassano *et al.*, 1995).

O balanço de fótons levando em consideração os fenômenos de absorção, espalhamento e emissão de fótons mostrados na Figura 16 (b) é dado por (Whitaker, 1977; Ozisik, 1990):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de fótons } (\Omega, \nu) \\ \text{que entram em VC} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de fótons } (\Omega, \nu) \\ \text{que saem em VC} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{de fótons em VC} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de produção} \\ \text{de fótons em VC} \end{array} \right\} \quad [43]$$

A Equação 43 pode ser simbolicamente re-escrita em termos da função de distribuição espacial de energia radiante representada pela Intensidade Especifica Espectral (I_λ)³.

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\Omega, \nu}}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\Omega, \nu} \Omega) = -W_{\Omega, \nu}^a + W_{\Omega, \nu}^{Sc-e} + W_{\Omega, \nu}^e - W_{\Omega, \nu}^{Sc-s} \quad [44]$$

Onde:

c: velocidade da luz.

ν : Frequência de radiação dada em s^{-1} .

Ω : Direção do ângulo sólido.

Os termos $W_{\Omega, \nu}^a$, $W_{\Omega, \nu}^e$, $W_{\Omega, \nu}^{Sc-e}$ e $W_{\Omega, \nu}^{Sc-s}$ da Equação 44 representam as contribuições por absorção, emissão e espalhamento da luz entrando e saindo do espaço reacional, respectivamente.

A Equação 44 é conhecida como Equação Geral da Transferência de Radiação (EGTR). Devendo ser particularizada para o sistema a ser analisado. Para o caso particular da desinfecção de águas nas condições de trabalho levadas a cabo nesta pesquisa (bactérias suspensas e dispersas em um meio livre de nutriente, sem a presença de sólidos suspensos), pode-se analisá-la de acordo com as seguintes simplificações e suposições:

- Suspensão água pura/bactérias pode ser considerada como um pseudo-homogêneo (só uma fase existe no espaço reacional do fotorreator, bactérias não se aglomeram e o diâmetro celular está sendo considerado tão pequeno, o suficiente para não provocar o espalhamento de luz). Desta forma não há espalhamento da radiação no espaço reacional, portanto $W_{\Omega, \nu}^{Sc-e}$ e $W_{\Omega, \nu}^{Sc-s} = 0$.
- Não há fonte de radiação dentro do espaço reacional, portanto $W_{\Omega, \nu}^e = 0$.
- Devido ao valor da velocidade da luz, c, o fator $1/c$ é muito pequeno, logo o primeiro membro da Equação 44 tende a zero.

Levando-se em consideração as suposições apresentadas, o balanço de fótons na região reacional do fotorreator dado pela Equação 44 será simplificado para:

³ A Intensidade Especifica Espectral de Energia Radiante (I_λ) é definida como a energia radiante por unidade de tempo, por unidade de área e unidade de ângulo sólido na direção de propagação dos fótons (Cassano *et al.*, 1995).

$$\nabla \cdot (I_{\Omega, \nu} \Omega) = -W_{\Omega, \nu}^a \quad [45]$$

A Equação 45 é a forma tridimensional da ‘Equação de Lambert’ que representa a quantidade de Intensidade Específica de Energia Radiante Incidente absorvida pela matéria por unidade de tempo, unidade de volume, unidade de ângulo sólido e unidade de frequência.

O fotorreator utilizado nesta pesquisa foi especialmente projetado para apresentar transferência de fóton significativamente superior na direção radial. Conseqüentemente, as propriedades do campo de radiação apresentam apenas dependência radial (Martin *et al*, 1996, Alfano *et al*, 1986). A Figura 18 mostra as características do projeto do fotorreator que permitem fazer tal aproximação as quais são as seguintes:

- Espaço anular muito pequeno ($r_p^i - r_q^e$), raio interno do tubo pirex (r_p^i) e raio externo do tubo de quartzo (r_q^e).
- Comprimento do reator (L_R) muito menor que o comprimento da lâmpada (L_L).

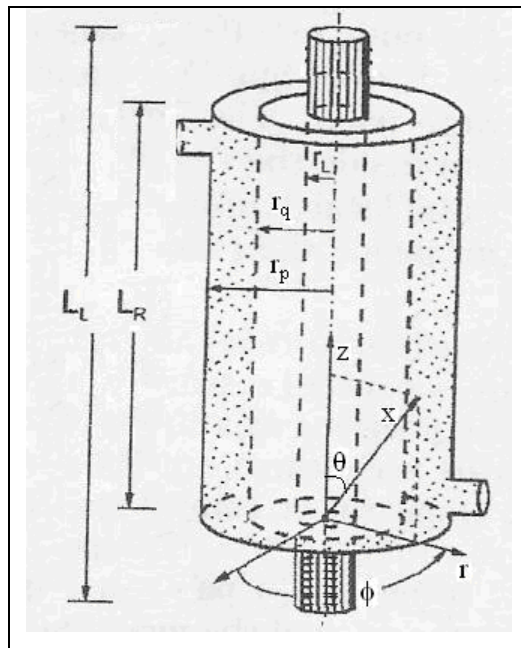


Figura 18: Fotorreator anular. (Fonte: Adaptado de Romero *et al.*, 1997).

Ao aplicar-se o modelo radial de incidência no sistema nas propriedades do campo de energia radiante, têm-se:

$$I_{\nu, \Omega} = f(\underline{x}, \Omega, t) = f'(r, \Omega, t) \quad [46]$$

$$K_{\nu} = g(\underline{x}, t) = g'(r, t) \quad [47]$$

Onde:

$K_v(r,t)$: Coeficiente de absorção (linear ou volumétrico) representa a fração de radiação incidente que a matéria absorve ao longo de uma direção.

Necessita-se, também, de uma Equação Constitutiva ou Fenomenológica para representar o fluxo de fótons absorvidos no sistema. Esta é dada pela expressão seguinte:

$$W_{\Omega,v}^a = K_v(r,t).I_v(r,\Omega,t) \quad [48]$$

Substituindo-se a Equação 48 na Equação 45, e considerando uma só direção Ω , tem-se:

$$\nabla(I_{v,\Omega}) = -K_v(r,t).I_v(r,t) \quad [49]$$

O campo de radiação pode ser modelado de acordo com dois tipos de modelos:

a) Modelos de incidência: Aqueles que geram um modelo matemático que assume a existência de uma distribuição de energia radiante nas vicissitudes do reator. O fator determinante para estes modelos é a energia radiante na parede do reator, sendo determinada experimentalmente;

b) Modelos de emissão: Aqueles que propõem um modelo de emissão para a fonte de energia radiante e que, através deste, o algoritmo de incidência é obtido. Os modelos fornecem a condição de contorno para a energia radiante dentro do reator.

Neste trabalho será utilizado o modelo de incidência. Estes modelos são semi-empíricos, pois necessitam de valor experimental da condição de contorno para a Equação 49 sendo esta em termos da Intensidade Específica Espectral avaliada na entrada ótica do fotorreator, I_v^w , ou em termos da energia incidente, G_v^4 .

De acordo com Cassano *et al.* (1995), as propriedades do campo de radiação Intensidade Específica Espectral e a Energia Incidente estão conceitualmente relacionadas entre si de acordo com a relação abaixo:

$$G_v(r,t) = \int_{\Omega} I_{v,t}(r,\Omega)d\Omega \quad [50]$$

Substituindo-se a Equação 50 na Equação 49, tem-se:

⁴ A radiação é emitida de todas as direções, a propriedade da energia incidente representa o somatório de todas as radiações que chegam a um determinado ponto do fotorreator (Cassano et al., 1995).

$$\nabla.[G_v(r,t)] = -K_v(r,t)G_v(r,t) \quad [51]$$

Ou seja:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} [rG_v(r,t)] = -K_v(r,t)G_v(r,t) \quad [52]$$

A condição de contorno necessária para se obter o modelo para o perfil de energia incidente no fotorreator é dada pelo valor da energia incidente na entrada ótica do fotorreator (G_v), que é obtido não invasivamente, experimento via "Técnica Actinométrica".

$$\forall t \text{ e } r=r_q^e \rightarrow G_v(r,t) = G_v \quad [53]$$

Separando-se as variáveis da Equação 52, tem-se:

$$\frac{1}{r} d[rG_v(r,t)] = -K_v(r,t).G_v(r,t) dr \quad [54]$$

Integrando-se a Equação 54, tem-se:

$$\int_{r_q^e, G_w}^{r, G} \frac{d[rG_v(r,t)]}{rG_v(r,t)} = - \int_{r_q^e}^r K_v(r,t) dr \quad [55]$$

Como o processo de desinfecção foi conduzido com radiação UV-C produzida artificialmente por uma lâmpada germicida monocromática, tem-se que o coeficiente neperiano de absorção volumétrico (K_v) não é função da coordenada espacial, mas, apenas do tempo, sendo representado por:

$$K_v(r,t) = K_T(t) \quad [56]$$

Conseqüentemente, tem-se:

$$\int_{r_q^e, G_w, v}^{r, G_v} \frac{d[rG_v(r,t)]}{rG_v(r,t)} = -K_T(t) \int_{r_q^e}^r dr \quad [57]$$

O perfil de energia incidente no fotorreator é dado por:

$$\boxed{G_v(r,t) = \frac{r_q^e}{r} G_w \exp[-K_T(t)(r-r_q^e)]} \quad [58]$$

O valor médio da energia incidente em cada instante do processo, $\langle G_v(t) \rangle$, é dado por:

$$\langle G_v(t) \rangle_{V_R} = \frac{\int_{V_R} G_v(r,t) dV}{\int_{V_R} dV} \quad [59]$$

Ou seja:

$$\langle G_v(t) \rangle_{V_R} = \frac{\int_0^{L_R} \int_0^{2\pi} \int_{r_q^e}^{r_p^i} G_v(r,t) r dr d\theta dz}{\int_0^{L_R} \int_0^{2\pi} \int_{r_q^e}^{r_p^i} r dr d\theta dz} \quad [60]$$

Substituindo-se Equação 58 na Equação 60, efetuando-se todas as operações indicadas e algebrismos implícitos, tem-se:

$$\langle G_v(t) \rangle_{V_R} = \frac{2 \cdot \pi \cdot L \cdot r_q^e \cdot G_w}{K_T(t) \cdot [(r_p^i)^2 - (r_q^e)^2] \cdot \pi \cdot L} \cdot \left\{ 1 - \text{Exp} \left[-K_T(t)(r_p^i - r_q^e) \right] \right\} \quad [61]$$

A Equação 61 pode ser expressa em termos da área irradiada, $A_I = 2\pi L_R r_q^e$, e do volume irradiado, $V_I = \pi[(r_p^i)^2 - (r_q^e)^2] L_R$:

$$\boxed{\langle G_v(t) \rangle_{V_R} = \frac{G_w \cdot A_I}{K_T(t) \cdot V_I} \cdot \left\{ 1 - \text{Exp} \left[-K_T(t)(r_p^i - r_q^e) \right] \right\}} \quad [62]$$

Vale salientar que o coeficiente $K_T(t)$ é referente da contribuição de todos os coeficientes de absorção dos componentes da mistura reacional que absorvem radiação UV, também conhecido como coeficiente neperiano de absorção “exponencial” devido ao fato de pertencer ao argumento da função exponencial da Equação 62 ou similar em outros processos.

A taxa volumétrica de absorção de fótons (LVRPA ou e_v^a) em um processo é uma função direta da energia absorvida, ou seja:

$$e_{v,i}^a(r,t) = K_{i,\lambda}(t) \cdot G_v(r,t) \quad [63]$$

Sendo $K_{i,\lambda}$ o coeficiente neperiano de absorção linear, ou seja, aquele referente a espécie primária que absorve radiação no processo (no caso deste trabalho, a bactéria ativa). Substituindo-se Equação 58 na Equação 63 e realizando o devido algebrismo necessário, tem-se:

$$\boxed{e_{v,i}^a(r,t) = \frac{r_q^e}{r} K_{i,\lambda}(t) G_w \exp[-K_T(t)(r - r_q^e)]} \quad [64]$$

A Equação 64 representa o perfil radial da taxa volumétrica de absorção de fótons no sistema. O valor médio desta propriedade do campo de radiação é obtido através de:

$$\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} = \frac{\int_{V_R} e_v^a(r,t) dV}{\int_{V_R} dV} \quad [65]$$

Ou seja,

$$\langle e_v^e(t) \rangle_{V_R} = \frac{\int_0^{L_R} \int_0^{2\pi} \int_{r_q^e}^{r_p^i} e_v^a(r,t) r dr d\theta dz}{\int_0^{L_R} \int_0^{2\pi} \int_{r_q^e}^{r_p^i} r dr d\theta dz} \quad [66]$$

Substituindo-se Equação 64 na Equação 66, efetuando-se todas as operações indicadas e algebrismos implícitos, tem-se:

$$\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} = \frac{K_{i,\lambda}(t)}{K_T(t)} \frac{2 r_q^i}{[(r_p^e)^2 - (r_q^i)^2]} G_w \left\{ 1 - \text{Exp} \left[-K_T(t)(r_p^e - r_q^i) \right] \right\} \quad [67]$$

Ou em termos da área e do volume irradiados:

$$\boxed{\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} = \frac{K_{i,\lambda}(t)}{K_T(t)} \frac{A_I}{V_I} G_w \left\{ 1 - \text{Exp} \left[-K_T(t)(r_p^i - r_q^e) \right] \right\}} \quad [68]$$

Os perfis radiais para o fluxo de energia incidente e a taxa volumétrica local de absorção de fótons foram obtidos via modelo simplificado de incidência, os quais são, conseqüentemente, semi-empíricos, logo, dependem das determinações experimentais dos “fluxos de energia incidente na entrada ótica do fotorreator” (tubo quartzo) e dos parâmetros óticos do sistema (coeficientes de absorção linear e não-linear). Esta determinação é feita com o auxílio da técnica da actinometria e a interpretação voltada para a análise de fotorreatores.

3.3 Energia Incidente na Entrada Ótica do Fotorreator

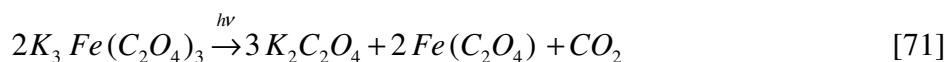
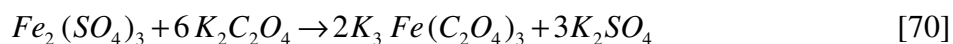
O valor da energia incidente na entrada ótica do fotorreator (G_w) e a condição de contorno para as Equações 58 e 64, podem ser precisamente obtidas via técnica da actinometria, combinada com o balanço de matéria para o actinômetro e expressão fenomenológica para a sua taxa de reação de fotólise direta a um determinado

comprimento de onda (Cassano *et al.*, 1995, Cabrera *et al.*, 1997), no caso deste estudo, a 253,7 nm.

Segundo Zalazar *et al.* (2005), a técnica da actnometria, introduzida na fotoquímica a mais de 70 anos, consiste em “titular virtualmente” o número de fótons que podem, potencialmente, ser absorvidos em um dado fotorreator. A idéia embutida neste método reside no fato de que uma vez conhecido o perfil dinâmico da concentração do reagente ou do produto da reação actinômica, pode-se analisar o processo no sentido de calcular-se a quantidade de fótons que entra no fotorreator para produzir tal resultado. Em termos cinéticos, sob condições específicas de operação, a taxa de reação é de primeira ordem, sendo exclusivamente uma função da LVRPA e quase independente de qualquer variável físico-química, inclusive, em determinados intervalos de temperatura. Em termos da Equação 28, pode ser expressa como:

$$R_{Act,v}(r,t) = \phi_{Act} \left[e_v^a(r,t) \right]_{Act} \quad [69]$$

O actnômetro de uso mais difundido é o ferroxalato de potássio devido ao seu alto rendimento quântico, por agir como um coletor de fótons que chega à entrada ótica do fotorreator (Romero *et al.*, 2003). A reação é descrita a seguir:



A reação pode ser representada simplificadamente por Fe^{3+} reduzido a Fe^{2+} :



A Equação 69, geral para processos fotoquímicos, pode ser re-escrita para o processo de fotólise do ferroxalato de potássio, como:

$$R_{Fe^{2+},v}(r,t) = \phi_{Fe^{2+}} \left[e_v^a(r,t) \right]_{Fe^{2+}} \quad [73]$$

Vale a pena salientar que a absorção de fótons pelo Fe^{3+} é tão intensa que a interpretação dos resultados torna-se simples, particularmente, quando os dados forem colhidos em um período de tempo de processo em que a conversão do Fe^{3+} à Fe^{2+} não é superior a 10%. Isto, para que não haja absorção significativa de fótons pelo produto. O Fe^{2+} é facilmente analisado via espectroscopia a 510nm através da formação de um complexo com a 1,10 fenantrolina. O rendimento quântico global do Fe^{2+} é

relativamente insensível ao comprimento de onda, a concentração do actinômetro, a temperatura e a intensidade de radiação, sendo seu valor igual a 1,25 mol Einstein (Murov, 1993).

Como a taxa volumétrica de absorção de fótons varia com a direção radial, a taxa de reação também não é constante ao longo da direção radial. Logo, devendo ser utilizada o valor médio desta taxa:

$$\langle R_{Fe^{2+}}(t) \rangle = \frac{\int_{V_R} \phi_{Fe^{2+}} [e_v^a(r,t)]_{Fe^{2+}} dV}{\int_{V_R} dV} \quad [74]$$

Ou seja,

$$\langle R_{Fe^{2+}}(t) \rangle_{V_R} = \phi_{Fe^{2+}} \frac{1}{V_R} \int [e_v^a(r,t)]_{Fe^{2+}} dr = \phi_{Fe^{2+}} \langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} \quad [75]$$

Nas condições de design do equipamento e operação do processo, o perfil de concentração do Fe^{2+} é dado por:

$$\left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{V_T-V_R} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{Fe^{2+},v}(z,t) \rangle_{V_R} \quad [76]$$

A condição inicial para a Equação 76 é dada por:

$$C_{Fe^{2+}}(0) = C_{Fe^{2+}}^0 \quad [77]$$

Substituindo-se Equação 75 na Equação 76, tem-se:

$$\left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{V_T-V_R} = \frac{V_R}{V_T} \phi_{Fe^{2+}} \langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} \quad [78]$$

O valor médio experimental da taxa volumétrica de absorção de fótons é obtido isolando-se o termo $\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R}$ na Equação 78:

$$\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} = \frac{V_T}{V_R \cdot \phi_{Fe^{2+}}} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{V_T-V_R} \quad [79]$$

A taxa volumétrica de absorção de fótons média do ferroxalato é dada pela Equação 68 sendo $K_i(t) = K_{Fe^{3+}}(t)$ e $K_T(t) = K_{Fe^{3+}}(t) + K_{Fe^{2+}}(t)$, tem-se:

$$\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} = \frac{K_{Fe^{3+}}(t)}{[K_{Fe^{3+}}(t) + K_{Fe^{2+}}(t)]} \frac{A_I}{V_I} G_w \left\{ 1 - \text{Exp} \left[-[K_{Fe^{3+}}(t) + K_{Fe^{2+}}(t)](r_p^i - r_q^e) \right] \right\} \quad [80]$$

A aplicação desta técnica é válida quando a conversão do Fe^{+3} a Fe^{+2} é menor que 10%. De acordo com Labas *et al.* (2006), em toda a reação a radiação absorvida pelo Fe^{+3} é muito alta ($K_{Fe^{3+}} \gg 1$). Conseqüentemente, pode-se considerar que o coeficiente linear do ferro do Fe^{+2} é aproximadamente zero ($K_{Fe^{2+}} \cong 0$). Com isto, o termo exponencial da equação 80 tende a zero. A equação fica:

$$\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} = \frac{A_I}{V_I} G_w \quad [81]$$

O volume irradiado (V_I) é outra maneira de se referir ao volume do fotorreator (V_R), conseqüentemente tem-se:

$$\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} = \frac{A_I}{V_R} G_w \quad [82]$$

Substituindo-se a Equação 82 na Equação 78, tem-se:

$$\left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{V_T - V_R} = \frac{A_I}{V_T} \phi_{Fe^{2+}} G_w \quad [83]$$

Conseqüentemente o valor da energia radiante que chega à entrada ótica do fotorreator anular é dado por:

$$G_w = \frac{1}{\phi_{Fe^{2+}}} \frac{V_T}{A_I} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} \quad [84]$$

A abordagem desenvolvida neste texto é válida para condições operacionais especiais, ou seja:

- a) Tanque perfeitamente agitado;
- b) Alta velocidade de circulação,
- c) Fotorreator operado de modo diferencial;
- d) Baixa conversão (até 10%)

Para baixas conversões, ao plotar-se a concentração de Fe^{2+} em função do tempo obtém-se um perfil linear. O coeficiente angular desta reta é exatamente o termo

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{EXP} \text{ da Equação 84.}$$

3.4 Modelos Particularizados para a bactéria *E. coli*

A Tabela 2 apresenta os modelos para as concentrações de *E. coli* ativas no sistema (C_{bact}^{at}), LVRPA e_v^a e energia incidente (G_v) no espaço anular do fotorreator, assim como para seus valores médios ($\langle LVRPA \rangle$ e $\langle G_v \rangle$), sendo estes obtidos ao particularizar para a *E. coli* as Equações Gerais 29, 30, 31, 41, 58, 62, 64 e 68.

Tabela 2: Modelos Particularizados para a *E. coli*.

Parâmetro	Modelo	Equação
R	$j = 0$ $\langle R_{Ec,0}(t) \rangle_{V_R} = -k [C_{Ec}(t)] [K_{Ec,0}(t)]^m \langle [G_{Ec}(r,t)]^m \rangle_R$	[29]
	$j = 1, 2, \dots, n-1$ $\langle R_{Ec,j}(t) \rangle_{V_R} = k [C_{Ec}(t)] [K_{Ec,j-1}(t)]^m \langle [G_{Ec}(r,t)]^m \rangle_R +$ $- k [C_{Ec}(t)] [K_{Ec,j}(t)]^m \langle [G_{Ec}(r,t)]^m \rangle_R$	[30]
	$j = n$ $\langle R_{Ec,n}(t) \rangle_{V_R} = k [C_{Ec}(t)] [K_{Ec,j-1}(t)]^m \langle [G_{Ec}(r,t)]^m \rangle_R$	[31]
C	$\left[\frac{dC_{Ec,j}(t)}{dt} \right]_{V_T - V_R} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{Ec,j}(r,t) \rangle_{V_R}$	[41]
	C.I-1 $t = 0$ e $\forall j = 0$ $C_{Ec,0}(0) = C_{Ec,0}^o$	[41i]
	C.I. 2 $j = 1, 2, \dots, n$ $C_{Ec,j}(0) = 0$	[41ii]
G_v	$G_{v,Ec,j}(r,t) = \frac{r^e}{r} G_w \exp[-K_{Ec,T}(r - r_q^e)]$	[58]
$\langle G_v \rangle$	$\langle G_{v,Ec,j}(t) \rangle_{V_R} = \frac{1}{K_{Ec,T}(t)} \frac{A_I}{V_I} G_w \{ 1 - \exp[-K_{Ec,T}(t)(r_p^i - r_q^e)] \}$	[62]
LVRPA	$e_{v,Ec,j}^a(r,t) = \frac{r^e}{r} K_{Ec,j}(t) G_w \exp[-K_{Ec,T}(t)(r - r_q^e)]$	[64]
$\langle LVRPA \rangle$	$\langle e_{v,Ec}^a \rangle_{VR} = \frac{K_{Ec,j}(t)}{K_{Ec,T}(t)} \frac{A_I}{V_I} G_w \{ 1 - \exp[-K_{Ec,T}(t)(r_p^i - r_q^e)] \}$	[68]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Equipamento

As Figuras 19(a) e 19(b) ilustram o esquema diagramático e a fotografia do sistema experimental utilizado para estudo cinético do processo de desinfecção de água contaminada por bactérias via fotólise direta a 253,7 nm. Consiste de um fotorreator, um tanque de reciclo munido de um agitador mecânico de marca Fisaton (modelo 715), de uma bomba centrífuga magnética Marca Bomax (modelo MD-10L) e de um trocador de calor tubular (condensador tipo bola) acoplados em série e formando um sistema de batelada com reciclo.

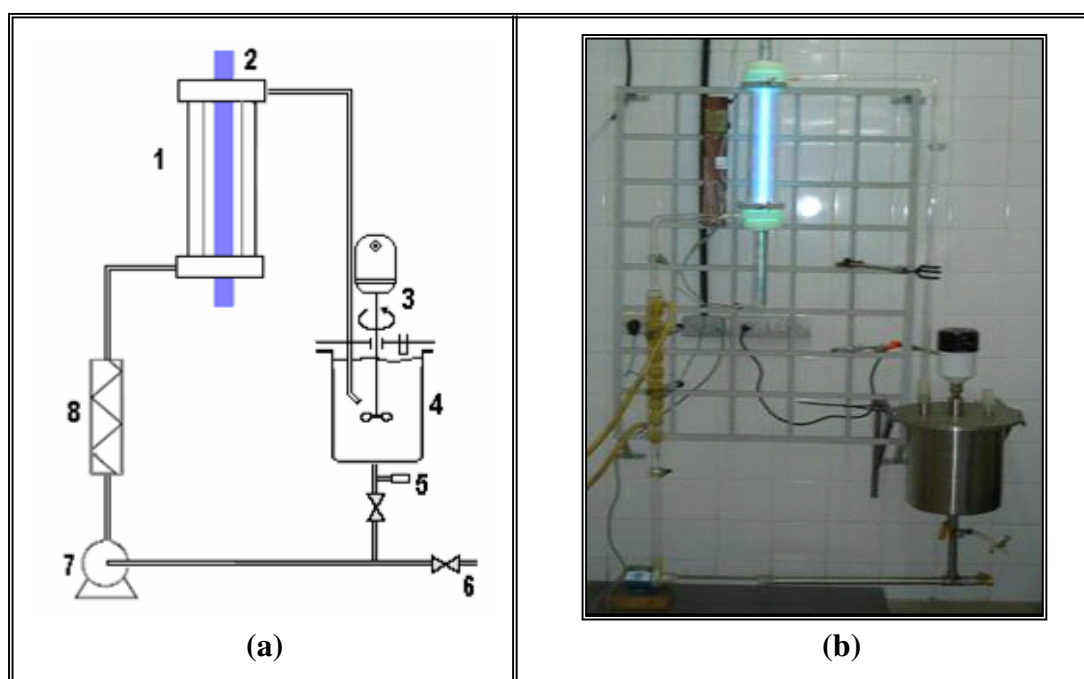


Figura 19: Sistema experimental: (a) Esquema diagramático; (b) Fotografia do sistema (1. Fotorreator, 2. Lâmpada UV, 3. Agitador, 4. Tanque de reciclo, 5. Ponto de amostragem, 6. Dreno, 7. Bomba, 8. Condensador).

O fotorreator foi construído em vidro de quartzo (tubo interno) e vidro Pyrex (tubo externo). O tanque de reciclo utilizado foi construído em aço Inox 316. As tubulações (diâmetro externo de 1,91cm) e conexões ("T", joelhos e juntas esféricas)

foram de vidro Pyrex, ressaltando a tubulação de aço inox que acompanha o tanque composta de duas válvulas de 90° (diâmetro de 1,27cm).

O fotorreator foi projetado no sentido de eliminar os efeitos de bordas com relação a distribuição do fluxo de energia incidente (radiação ultravioleta a 253,7nm), isto é, conservando as proporções adequadas, a altura do fotorreator e o comprimento da lâmpada UV. A espessura da região anular, onde a água contaminada flui absorvendo a energia radiante, foi dimensionada de modo que não houvesse pontos distantes da entrada ótica que não fossem iluminados, sem que ocorresse reação fotoquímica. O fluxo de radiação incidente na entrada ótica do fotorreator (parede do tubo de quartzo) foi provido por uma lâmpada germicida monocromática de Marca Phillips.

A Tabela 3 mostra os dados geométricos do fotorreator e das lâmpadas UV utilizados no trabalho, o comprimento do reator e a altura útil da fonte de radiação ultravioleta. O sistema total opera em batelada com reciclo a uma vazão de reciclo de $48,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 3: Dados geométricos dos fotorreator e fonte de radiação UV.

Item	Parâmetro	Valor
Fotorreator anular Tubo externo: Pyrex® Tubo interno: Quartzo Suprasil®	Comprimento irradiado Diâmetro externo Diâmetro interno Volume irradiado	48,00 cm 6,00 cm 4,45 cm 607,27 cm ³
Lâmpada UV de baixa pressão e baixa-emissão (Philips TUV 36 W)	Potência Nominal Potência a $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ Comprimento Nominal Diâmetro	36,00 W 14,60 W 119,94cm 2,60 cm
Lâmpada UV de baixa pressão e alta-emissão (Philips TUV HO 75W)	Potência Nominal Potência a $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ Comprimento Nominal Diâmetro	75,00 W 25,50 W 119,94cm 2,60 cm
Tanque de Reciclo (Aço Inox - 316)	Comprimento Diâmetro Volume útil	29,00 cm 23,00 cm 8000,00 cm ³

4.2 Métodos

4.2.1 Metodologia Geral da Pesquisa

O trabalho realizado no Departamento de Engenharia Química da UFPE consistiu em:

a) Análise de um fotoreator anular de bancada para a obtenção de parâmetros da cinética intrínseca da reação de inativação de microrganismos presentes em águas utilizando a radiação UV – C;

b) Estudo da cinética intrínseca do processo de desinfecção de água assim como do desempenho do processo.

O estudo da análise do fotoreator constou de:

a) Comportamento hidrodinâmico do sistema via análise do tempo de residência no tanque de reciclo;

b) Perfil dinâmico da evolução da concentração de microrganismo inativado no sistema;

c) Comportamento do campo de radiação no fotoreator:

c.1) Desenvolvimento de modelo e avaliação experimental do Fluxo de radiação incidente na entrada ótica do fotoreator (G_v) assim como seu perfil dinâmico ao longo do raio da região anular;

c.2) Desenvolvimento de modelo e avaliação experimental do Valor médio da Taxa Local Volumétrica de Fótons Absorvidos ($\langle LVRPA \rangle$ ou simplesmente $\langle e_a^\lambda \rangle$;

c.3) Desenvolvimento de modelo e avaliação experimental do valor dose média de radiação disponível no campo de radiação desenvolvido no fotoreator para a devida fonte de radiação utilizada.

O estudo da cinética do processo constou de:

a) Proposição de um modelo cinético;

b) Avaliação experimental dos dados da evolução dinâmica da concentração de bactérias ativas e do coeficiente de absorção da bactéria;

c) Avaliação dos parâmetros cinéticos (modelo desenvolvido juntamente com dados experimentais).

A análise dos fundamentos do fotoreator foi compreendida do desenvolvimento de modelos oriundos da proposição de modelo cinético para o processo de desinfecção,

da Equação Geral de Transferência de Matéria – EGTM (no sistema experimental) e da Equação Geral da Transferência de Energia Radiante – EGTER (no espaço anular do fotorreator). As equações estão descritas no Capítulo 3, os quais devem ser consultados para detalhes da modelagem, dos modelos desenvolvidos e suas condições de aplicação.

4.2.2 Distribuição do Tempo de Residência

O estudo da Distribuição do Tempo de Residência (DTR) da água no tanque de reciclo foi realizado através da técnica de estímulo-resposta (perturbação tipo impulso de Dirac). O tanque foi alimentado com 8000 cm^3 (volume padrão de trabalho) de água destilada. No ponto de alimentação do tanque foram injetados, sob forma de pulso perfeito, 10 cm^3 de um traçador (solução de KCl 0,1M) em um certo tempo ($t = 0$). A concentração de KCl, Marca Vetec, foi medida na corrente de saída, *on-line*, por condutivimetria. Utilizou-se o condutivímetro Mettler Toledo, modelo MC-226, acoplado em série a um microcomputador que gerava os dados experimentais em planilha Excel através do programa Winnedge. O sistema foi alterado de forma que as medidas da concentração do sal fossem decorrentes apenas do tanque, como mostra a Figura 20.

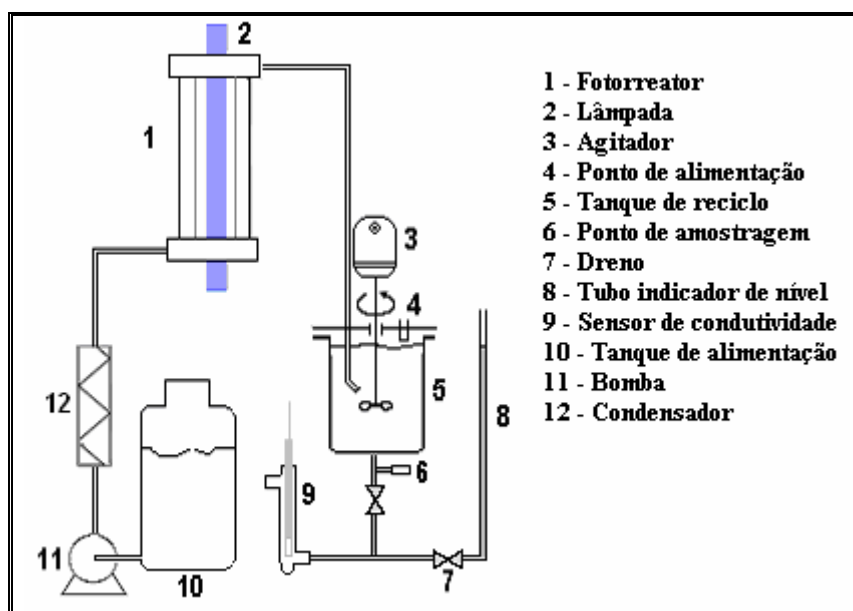


Figura 20: Modificação do sistema experimental (Figura 19) para o estudo da DTR.

Com os dados obtidos calculou-se o tempo de retenção médio, a variância ou a medida de espalhamento da curva, e determinou-se o modelo de comportamento do

líquido no tanque. Os experimentos no tanque de reciclo foram realizados para vazão de $48,30 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, variando-se a velocidade de agitação em 0,00; 250; 1000rpm.

4.2.3 Energia Incidente na Entrada Ótica do Fotorreator (G_w)

Como expresso no Capítulo 3, a condição de contorno da equação de modelo para o perfil do fluxo de energia incidente ao longo do raio da região angular é dada pelo fluxo desta energia que chega a entrada ótica do fotorreator anular (G_w), ou seja, a energia incidente na parede do tubo de quartzo deve ser obtida empiricamente. Utilizou-se a técnica da actnometria. Neste trabalho utilizou-se o clássico método do ferro oxalato de potássio (Murov, 1993), porém a interpretação dada aos dados experimentais foram seguidos de acordo com aquele sugerido por Cassano *et al.* (1995), Zalazar *et al.* (2005) e Labas *et al.* (2006). Esta técnica é uma ferramenta importante na área da fotoquímica que consiste em usar uma reação actnômica que tem a capacidade de “contar” o número de fótons que podem ser absorvidos no sistema. De acordo com Zalazar *et al.* (2005), sabendo-se a mudança na concentração do actinômetro (reagente que absorve radiação) após este ser irradiado por um período de tempo, pode-se calcular o número de fótons no fotorreator que chegam a entrada ótica do fotorreator ou G_w .

4.2.3.1 Medição Actinométrica

Preparou-se como sugere Murov (1993) uma solução actnômica com 0,2 M de Sulfato Férrico e 1,2 M de Oxalato de Potássio, ambos de Marca Vetec, misturando-se em uma proveta, 50 cm^3 de cada solução e completando-se o volume para 1000 cm^3 com água proveniente de equipamento milli-Q. Desta forma, preparou-se 8000 cm^3 da solução actnômica. Levou-se ao tanque de reciclo, agitou-se e logo, em seguida, acionou-se a bomba. Antes do início do experimento a lâmpada já se encontrava acesa para estabilizar a emissão. A coleta de amostras foi realizada em intervalos de tempo de 2 minutos. A amostra zero foi coletada antes do acionamento da bomba.

De cada amostra tomou-se uma alíquota (5 cm^3) e transferiu-se para balões volumétricos âmbar (50 cm^3) previamente identificados. Em seguida, adicionou-se 10 cm^3 de fenantrolina (Marca Vetec) e $2,5 \text{ cm}^3$ de solução tampão (Acetato de Sódio Anidro) em cada balão, completando o volume com água proveniente de equipamento milli-Q. Esperou-se aproximadamente 30 minutos, conforme sugere a metodologia

utilizada, e mediu-se a absorvância no espectrofotômetro UV/Visível (Modelo SP 2000-UV) em 510 nm.

4.2.4 Estudo Cinético

Neste trabalho foram colhidos dados experimentais que possibilitaram determinar o perfil dinâmico da concentração de bactérias ativas, expressa em NMP por 100 cm³ de suspensão de bactérias, assim como o parâmetro ótico inerente ao processo (coeficiente de absorção da bactéria).

A lâmpada UV foi acesa 1h antes de iniciar-se o processo de desinfecção para que a emissão do fluxo radiação UV emitido entrasse em regime permanente. Realizou-se a limpeza do sistema fazendo-se o reciclo com água destilada e uma solução de hipoclorito de sódio (1:3 v/v). Em seguida, fez-se o reciclo apenas com água destilada. Após o reciclo, descarregou-se todo o volume do tanque e em seguida, alimentou-se com água destilada estéril (8000 cm³) e a suspensão de bactérias.

Com a válvula fechada, acionou-se o agitador para que houvesse completa homogeneização do conteúdo do tanque para só então abrir a válvula, acionar a bomba e iniciar a retirada de amostras. A amostragem foi realizada assepticamente com o auxílio de um bico de Bunsen próximo ao ponto de coleta num intervalo de tempo de 2 minutos. A amostra zero foi coletada antes do acionamento da bomba.

4.2.4.1 Microrganismos

O microrganismo utilizado para o estudo de desinfecção foi: *Escherichia coli* – UFPEDA: 224.

4.2.4.2 Meios de Cultura - Manutenção e Crescimento

A cultura de *Escherichia coli*, Figura 21 foi mantida em meio de Mueller-Hinton Marca Difco™ e guardada em geladeira a 5°C. Num período de 2 em 2 meses realizou-se a repicagem para um meio de cultura novo.

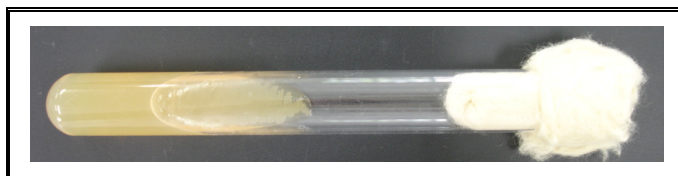


Figura 21: Cultura de *Escherichia coli* em meio de Mueller-Hinton.

4.2.4.3 Suspensão de Bactérias

No tubo contendo a cultura de *E. coli* crescida em meio de Mueller-Hinton colocou-se 9 cm³ do caldo lactosado (Marca Vetec). O tubo foi incubado a 35°C por 2 horas. Durante este período, agitou-se o tubo manualmente para a homogeneização da suspensão. Transferiu-se o líquido (caldo + células) para um frasco de Erlenmeyer contendo 90 mL de caldo lactosado. Incubou-se a 37°C por 20 horas. Após esse tempo, centrifugou-se todo o volume a 5000 rpm durante 20 minutos. Separou-se o sedimento, lavou-o 2 vezes e o ressuspendeu em água para um volume de 100 cm³ obtendo-se uma suspensão concentrada a qual foi usada para inocular o tanque de reciclo. Nas demais partiu-se de volumes menores desta suspensão microbiana inicial (50, 25, 5cm³) completando o volume com água destilada estéril.

4.2.4.4 Metodologia de Contagem de Bactérias Ativas

Baseado no APHA (1998) utilizou-se a técnica dos tubos múltiplos, que consiste no inoculo de volumes decrescentes da amostra, em meio de cultura adequado para estimar a contagem do microrganismo pesquisado:

- 1) Homogeneizou-se a amostra.
- 2) Com uma pipeta estéril transferiu-se 1 cm³ da amostra para um frasco contendo 9 ± 0,2 cm³ de água estéril. Prepara-se assim, a 1^a diluição decimal (10⁻¹). Procedeu-se dessa maneira na seqüência de diluições desejadas (10⁻³, 10⁻⁴, ..., 10⁻ⁿ). Nesta pesquisa as inoculações foram feitas a partir da diluição 10⁻² até a 10⁻⁶.
- 3) Homogeneizou-se o frasco contendo a última diluição e com uma pipeta estéril inoculou-se 0,5 cm³ da diluição em cada um dos 5 tubos contendo 4,5 cm³ de meio EC Merck®.

- 4) Procedeu-se dessa maneira, semeando de trás para frente, sempre com a mesma pipeta, da maior para a menor diluição.
- 5) Após a inoculação, incubou-se a $44,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, durante 24 horas em banho-maria.
- 6) Após esse período, considerou-se como resultado positivo para *Escherichia coli*, todos os tubos que apresentaram formação de gás no tubo de Durham.
- 7) Com os dados obtidos, calculou-se o NMP/100 cm^3 de bactéria ativas.

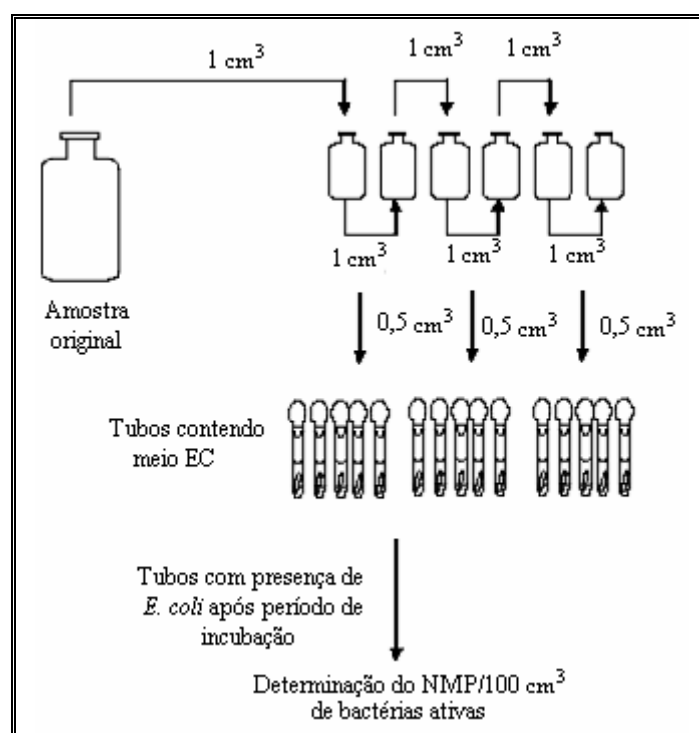


Figura 22: Esquema da determinação da contagem de bactérias ativas (Fonte: Adaptado de Palha *et al*, 2004).

A Figura 22 mostra o esquema da determinação da contagem do NMP/100 cm^3 da amostra de água do sistema. Os resultados foram avaliados através da Tabela de Hoskins (Apêndice C, Tabela C - 11). Através dela obtém-se uma estimativa da densidade original das bactérias pesquisadas com a aplicação de cálculos de probabilidade, sendo expressa como NMP por 100 cm^3 (N.M.P.: número mais provável).

4.2.4.4.1 Cálculo NMP

Procura-se o código formado pelo número de tubos com resultado positivo obtido nas três séries consecutivas inoculadas em cada diluição na Tabela de Hoskins (Apêndice C.11), verificando-se o valor do NMP correspondente a ele. O valor final do NMP/100 cm³ será obtido através da aplicação da seguinte fórmula:

$$\frac{NMP}{100mL} = \text{Valor NMP correspondente ao código} \times \frac{10}{\text{maior volume inoculado selecionado para compor o código}}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os objetivos principais deste capítulo são apresentar e discutir os resultados obtidos sobre os seguintes tópicos: a) Desenvolvimento e análise de um fotorreator anular em escala de bancada para realizar estudos cinéticos de desinfecção de águas por Radiação UV – C e Processos de Oxidação Avançada (POA); b) Análise do processo de inativação da bactéria *Escherichia coli* dispersa em água destilada estéril por Radiação UV – C.

5.1 Desenvolvimento e Análise de um Fotorreator Anular de Bancada

Um processo de desinfecção de águas por radiação UV - C ocorre devido à reação de fotólise direta, ou seja, reação de inativação do DNA da célula microbiana. Para que este processo ocorra e seja bem sucedido precisa ser precedido pela absorção da radiação UV com apropriada energia pela célula do microrganismo. De acordo com Wolfe (1990), a viabilidade desta técnica é conhecida e investigada no meio científico, desde 1808. Todavia, problemas em implantá-la comercialmente têm sido amplamente enfrentados. Sendo, uma das grandes limitações encontradas, o emprego do projeto do fotorreator, uma vez que a tecnologia das lâmpadas UV - C tem lançado no mercado lâmpadas de alta potência (Cassano *et al.*, 1995).

O projeto de fotorreatores tem como base os seguintes pontos: a) aplicação de conceitos em aspectos do “design” do fotorreator que levam o sistema a operar eficientemente quanto às transferências de quantidade de movimento, energia radiante e matéria; b) Modelos desenvolvidos para a cinética intrínseca do processo e aqueles oriundos dos primeiros princípios (Fenômenos de transportes). Distintamente dos reatores químicos, o projeto dos fotorreatores requer informações precisas sobre o campo de radiação.

De acordo com Martín *et al.* (1996), o ponto central para o bom desempenho do processo de fotólise direta, está na eficiência da absorção de fótons pela molécula da espécie química/célula microbiana. Ou seja, toda célula microbiana/molécula deve “enxergar” os fótons de luz ao longo de “todo espaço reacional” do fotorreator. A densidade ótica do meio reagente é parâmetro-chave deste tipo de processo. Com esta problemática em mente, utilizou-se de conceitos e resultados oriundos da literatura para se projetar um fotorreator anular de bancada para fins de obtenção de dados cinéticos.

O fotorreator utilizado nesta pesquisa foi especialmente projetado para realizar estudos cinéticos e teve seu “design” tratado para apresentar transferência de fóton significativamente superior na direção radial. Desejava-se que as propriedades do campo de radiação apresentassem apenas dependência radial (Martin *et al*, (1996), Alfano *et al*, (1986)). Para que isto ocorresse, precisava ser mínima a atenuação da radiação UV, que é uma função do tempo, das coordenadas espaciais e do ângulo de propagação da radiação, assim como a emissão da radiação precisava estar estabilizada ao longo do comprimento do reator para evitar efeitos de borda. Desta forma, projetou-se um reator com espaço anular (espaço reacional) pequeno e comprimento muito menor que o comprimento da lâmpada como mostra a Figura 23.

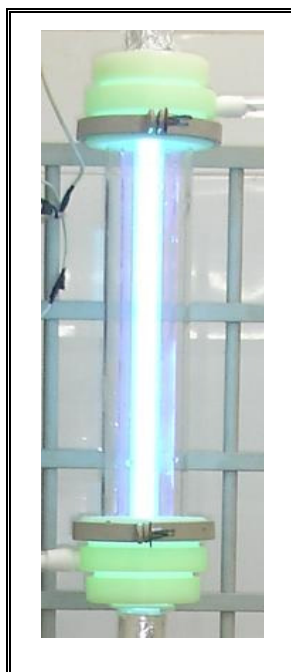


Figura 23: Fotorreator anular montado no Laboratório de Processos Catalíticos – DEQ/UFPE.

O fotorreator foi, primeiramente, desenvolvido para realizar estudos da degradação do herbicida atrazina via radiação UV e Processo Avançado de Oxidação H_2O_2 -UV (Miranda, 2003). O sistema consistiu de um fotorreator anular operado continuamente dentro de um circuito em batelada com alta velocidade de reciclo. Como mencionado anteriormente, as dimensões e condições de operação foram projetadas para que os modelos oriundos da análise do processo fossem simplificados, assim como a tomada de amostra pudesse ser feita no tanque de reciclo.

O sistema funcionou perfeitamente para este caso uma vez que a tomada de amostra era feita imediatamente na saída do tubo de circulação que liga o fotorreator ao tanque de reciclo, que operava aberto ao meio ambiente (a atrazina não é volátil) como mostra a Figura 24. A agitação no tanque era garantida pela alta velocidade de reciclo do líquido.

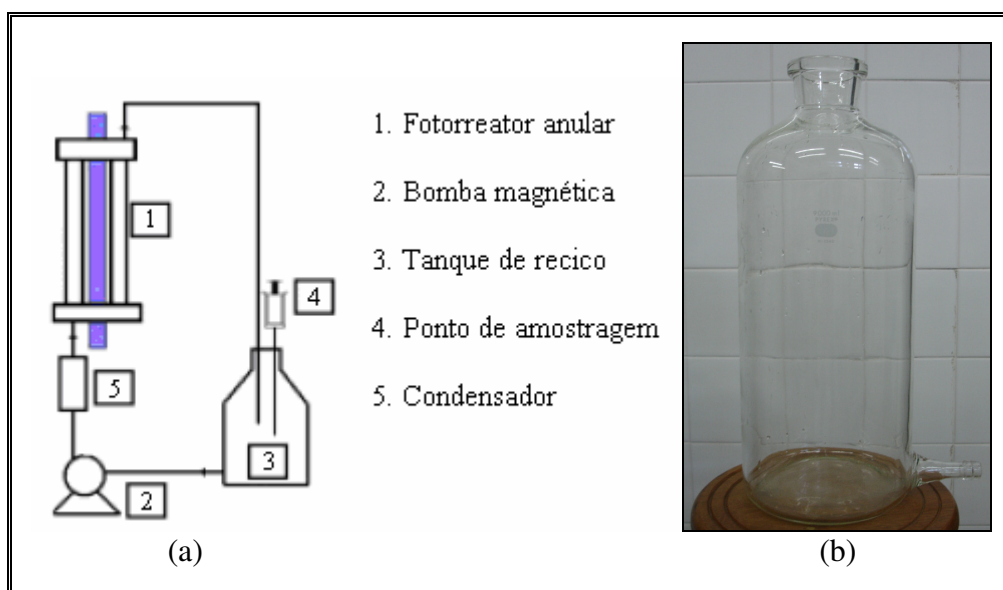


Figura 24: (a) Sistema desenvolvido por Miranda (2003) e (b) Foto do tanque de reciclo.

Ao iniciar as pesquisas com a bactéria *E. coli*, a atenção foi voltada para o fato de que não se poderia operar com o tanque aberto para o meio ambiente por motivo de possível contaminação do meio líquido, e conseqüentemente, geração de dados não-pertinentes ao processo. Uma tampa de silicone foi acondicionada no gargalo do tanque de reciclo, sendo o ponto de amostragem transferido para a tubulação em um ponto localizado a 8 cm da saída do tanque. Esta transferência partiu do princípio que o tanque não operava de forma distante de um reator de mistura perfeita.

As primeiras corridas experimentais sobre a evolução dinâmica da concentração de bactérias ativas, apresentaram, todavia, um resultado distinto daquele esperado para um reator diferencial apresentado na Figura 25, uma vez que a amostragem era feita na saída do tanque de reciclo. Concluiu-se que a hipótese de mistura perfeita neste equipamento não era verdadeira e que a homogeneização da suspensão bacteriana

dentro do tanque não estava sendo realizada perfeitamente, conseqüentemente o fluido com diferentes idades chegava ao fotorreator de forma aleatória.

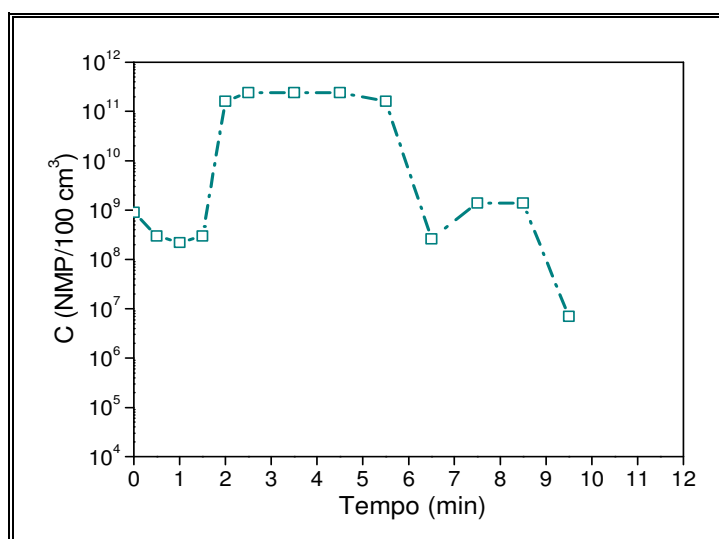


Figura 25: Evolução dinâmica da concentração de *E. coli* no sistema sem agitação mecânica utilizando a lâmpada TUV HO 75W (Fonte: Brugos *et al.*, 2005).

Para solucionar o problema, em primeira instância, acoplou-se um agitador mecânico para melhorar a qualidade da mistura no tanque. O tanque de reciclo foi projetado e construído em aço inox 316, contendo, em seu flange superior, entradas para sensores, termômetro, sistema para acoplar centralmente o agitador mecânico e um ponto de amostragem na tubulação de reciclo (Figura 26).



Figura 26: Tanque de reciclo com agitação mecânica e ponto de amostragem.

O agitador mecânico acoplado ofereceu a possibilidade de variar a velocidade de agitação no tanque dentro da faixa de 250 - 2000 rpm. O sistema foi testado mantendo-se a mesma vazão de reciclo ($48,3 \text{ cm}^3/\text{s}$), porém impondo-se uma velocidade de agitação de 250 rpm e 1000 rpm. Comparando-se as Figuras 25 e 27 observa-se que a introdução do sistema de agitação no tanque de reciclo favoreceu o processo de mistura e homogeneização do sistema.

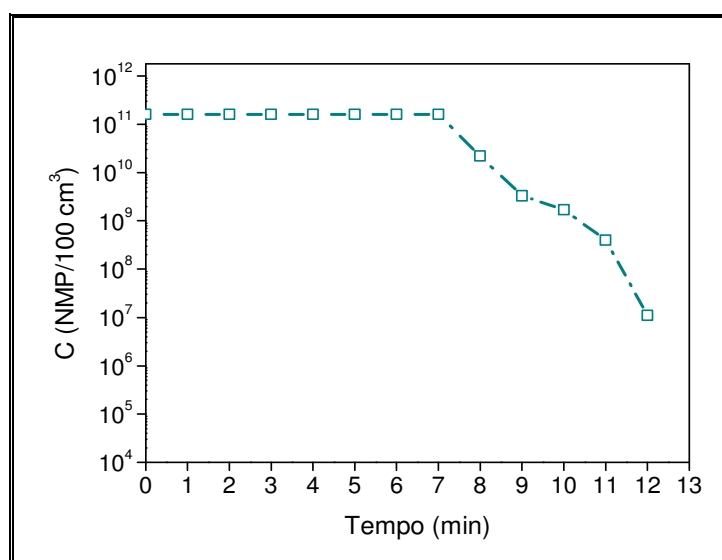


Figura 27: Evolução dinâmica da concentração de *E. coli* para sistema com agitação mecânica de 250 rpm, utilizando a lâmpada TUV HO 75W.

Estes resultados preliminares comprovaram que o desempenho de um sistema depende da dinâmica de escoamento do fluido que por sua vez está condicionada às características do equipamento. Conclui-se então que era necessário uma investigação criteriosa sobre a dinâmica de escoamento do líquido no tanque de reciclo a partir do estudo da DTR para distintas velocidades de agitação a fim de se obter informações sobre as condições ótimas de agitação no tanque.

5.1.1 Dinâmica de Escoamento no Tanque de Reciclo

A dinâmica de escoamento no tanque de reciclo ao ser investigada pela técnica da DTR forneceu informações sobre o processo de homogeneização, uma vez que os experimentos inerentes foram realizados para uma vazão de reciclo fixa de $48,30 \text{ cm}^3/\text{s}$, variando-se sistematicamente a velocidade de agitação em 0 rpm, 250 rpm e 1000 rpm.

Os dados experimentais obtidos encontram-se no Capítulo 9, Apêndice A (Tabelas A.1 a A.3).

O comportamento do fluido no tanque de reciclo para as condições investigadas pode ser visualizado através das Curvas E (Equação 20, Capítulo 2) apresentadas na Figura 28.

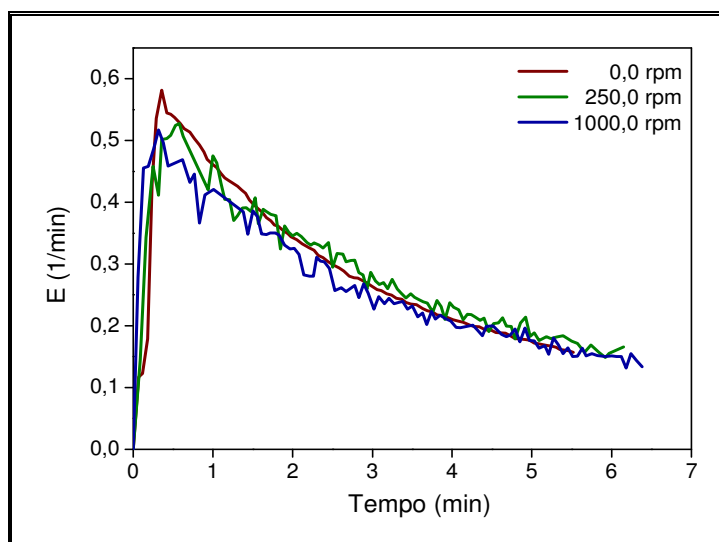


Figura 28: Distribuição de idades das partículas materiais do fluido no tanque de reciclo submetido a diferentes velocidades de agitação.

Os perfis mostrados na Figura 28 podem ser interpretados de acordo com a clássica análise sobre DTR encontradas, Levenspiel (2000) e Fogler (2002). Comparando-os com aqueles apresentados na Figura 13 do capítulo 2.

Na Figura 28, vê-se que a curva obtida para o ensaio realizado sem agitação não apresentou um espalhamento acentuado. No entanto, as curvas E obtidas para as velocidades de agitação de 250 rpm e 1000 rpm mostram que o fluido, em cada situação operacional, segue comportamentos que podem ser chamados de semelhantes, porém com distintas dispersões ou espalhamentos, principalmente, nos 3 minutos iniciais do processo.

Os dados obtidos para as Curvas E foram analisados de acordo com a literatura citada a fim de se obter informações sobre o tempo de residência médio (\bar{t}) e a variância ou medida de espalhamento da curva (σ^2), seguindo as Equações 24 e 25 do Capítulo 2, os quais estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de análise inerentes a DTR

Parâmetro	Velocidade de Agitação (rpm)		
	0	250	1000
\bar{t} (min)	1,93	2,12	2,11
σ^2 (min ²)	1,79	2,18	2,43

O tempo espacial do tanque (τ) foi de 2,76 minutos (Capítulo 9, item 9.1, Apêndice A) e quando se compara com os tempos residência médio (\bar{t}) obtidos, observa-se que há o aparecimento prematuro do traçador o que poderia estar causando canalização do fluido e estagnação no tanque, como também curto-circuito.

Conclui-se, a partir dos dados apresentados na Tabela 4, que, nas condições operacionais estudadas, não houve uma variação significativa nos valores obtidos para o tempo de residência médio, o que era de se esperar, pois se manteve a velocidade de circulação constante. Estes resultados, porém, apontam para o fato de que houve uma melhoria na qualidade de mistura ou homogeneização do líquido no tanque de reciclo, uma vez que a variância aumentou em 21,79% e em 37,75% quando a velocidade de agitação variou de 0 rpm para 250 rpm e de 0 rpm para 1000 rpm, respectivamente. Cruzando-se estes resultados com aqueles obtidos através da evolução dinâmica da concentração de *E. coli* (Figura 27), observa-se uma melhoria na distribuição dinâmica dos dados obtidos ao se agitar o tanque, empregando-se a velocidade de 250 rpm.

As Figuras 29, 30 e 31 apresentam comparações feitas entre as curvas E adimensionais obtidas através dos dados experimentais e aquela gerada para o modelo ideal de comportamento de um tanque de mistura perfeita.

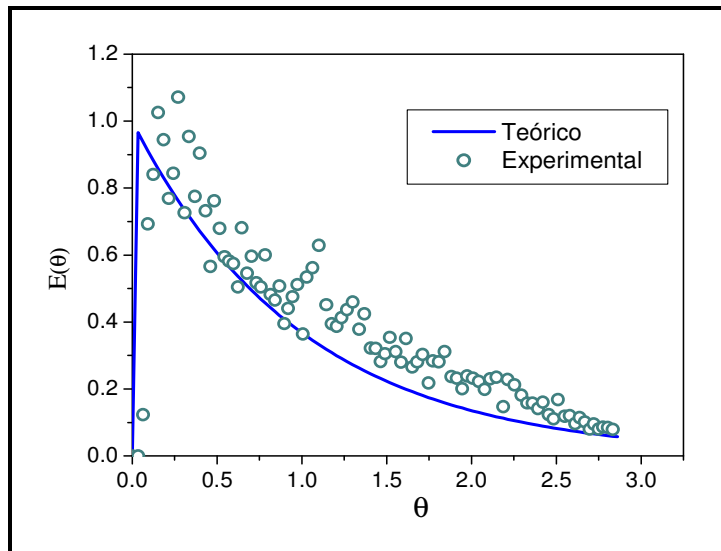


Figura 29: Comparação entre a curva, teórica e a obtida experimentalmente para o tanque de reciclo com velocidade de agitação de 0 rpm.

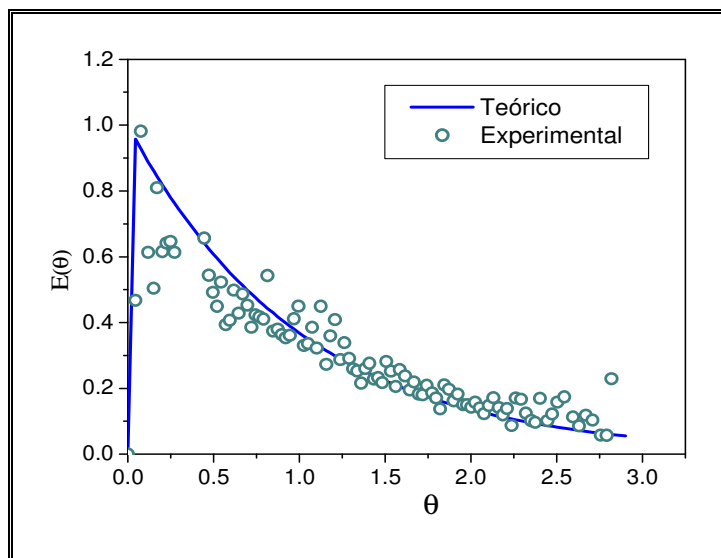


Figura 30: Comparação entre a curva, teórica e a obtida experimentalmente para o tanque de reciclo com velocidade de agitação de 250 rpm.

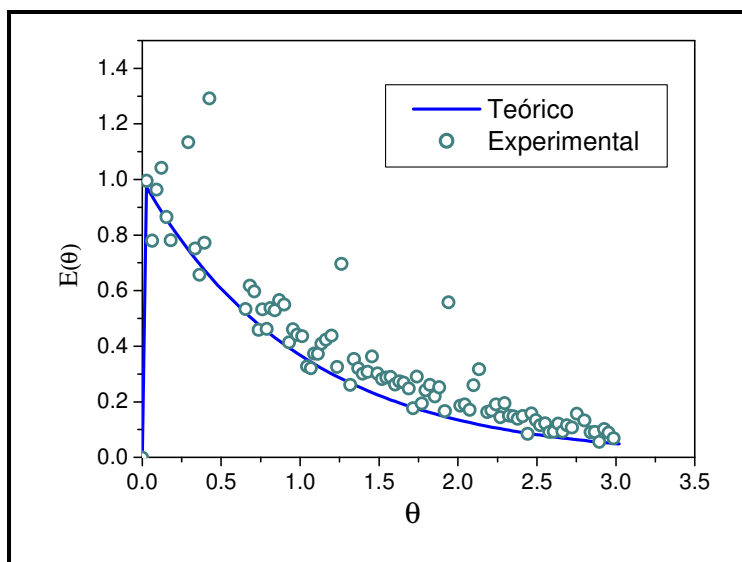


Figura 31: Comparação entre a curva, teórica e a obtida experimentalmente para o tanque de reciclo com velocidade de agitação de 1000 rpm.

Para sistema sem agitação (Figura 29) verifica-se um afastamento do comportamento ideal do fluido no tanque de reciclo para um de mistura perfeita, principalmente no início do processo, quando o traçador está sendo misturado à água. Após $\theta \approx 2,5$ a dispersão diminui e o comportamento do fluido começa a se aproximar ao ideal.

As Figuras 30 e 31 apresentam os resultados para o comportamento do fluido no tanque de mistura operado com a velocidade de agitação de 250 rpm e de 1000 rpm, respectivamente. Comparando-se as curvas E experimental e teórico, em cada condição de agitação, chega-se a conclusão que em ambas situações houve uma aproximação considerável ao comportamento ideal para o tanque de mistura, após $\theta \approx 1$ e $\theta \approx 0,5$ para as velocidades de agitação de 250 e 1000 rpm, respectivamente. A condição com velocidade de 250 rpm apresentou maior estabilidade em manter seu comportamento próximo ao ideal após $\theta \approx 1,5$, os espalhamentos ocasionais praticamente desapareceram, enquanto que na condição de 1000 rpm estabilizou-se em $\theta \approx 2,25$. Esta análise mostra que: a) O processo de mistura do tanque no que se refere a homogeneização do traçador na água foi melhorado sob agitação do líquido, b) O comportamento dinâmico de escoamento aproximou-se do ideal para um tanque de mistura, ou seja, mistura perfeita, porem a dispersão do traçador fez-se presente ao longo de todo processo.

A razão para o comportamento observado para o escoamento dinâmico no tanque de mistura com agitação é possivelmente devido ao tipo de agitador usado e o tanque não conter chicanas. Segundo Borzani *et al* (2001), em um tanque agitado a direção do escoamento do fluido depende das propriedades físicas do fluido e da geometria do: *impeller*, tanque e chicanas, quando presentes. Utilizou-se nesta pesquisa o agitador do tipo hélice. A literatura concernente à Operação Unitária de Agitação (Perry *et al.*, 1997), cita que o *impeller* do tipo hélice provoca escoamento axial e deve ser usado em altas rotações em um meio líquido de baixa viscosidade. A dispersão na idade dos fluidos observada nas curvas E para rotações de 250 rpm e 1000 rpm, deve ter sido causada pelo escoamento direcionado axialmente.

5.2 Análise do Campo de Radiação de um Fotorreator Anular de Acordo com o Modelo Radial de Incidência

A energia radiante (E_v) que chega à entrada ótica de um fotorreator é atenuada ao longo do espaço reacional de acordo com as características geométricas do fotorreator e do sistema reacional usado. Para que uma reação fotoquímica ocorra, esta energia deve ser absorvida por cada volume elementar do meio reacional (Cassano *et al.*, 1995). De uma forma generalizada, têm-se as seguintes propriedades importantes do campo de radiação: a) A energia incidente (G), energia “disponível” no fotorreator para ser absorvida por qualquer espécie (química ou microbiana, substrato e produto) que chega de “todas as direções” a partir da entrada ótica do fotorreator aos volumes elementares de reação; b) A taxa de energia radiante absorvida pelo sistema (substrato e produtos que absorvem radiação), ou seja a Taxa Volumétrica Local de Absorção de Fótons (e_λ^a ou LVRPA).

A análise de um fotorreator requer: a) Desenvolvimento de modelos para a energia radiante incidente e a taxa volumétrica de absorção de fótons (ver Capítulo 3), b) Avaliação do valor da energia incidente na entrada ótica do fotorreator (G_w), c) Verificação dos modelos desenvolvidos.

5.2.1 Energia Incidente na Entrada Ótica do Fotorreator

O valor da energia incidente pontual geralmente é obtido através de instrumentos eletrônicos (Radiômetros) onde um sensor ao ter um feixe de luz incidindo sobre si dá uma resposta que serve de base para quantificar os fótons existentes no feixe de luz (actinometria). A técnica da actinometria com sal de Parker, ferrioxalato de potássio - $K_3Fe(C_2O_4)_3$, tem sido utilizada para se calibrar radiômetros assim como para se obter o valor preciso da energia incidente em sistemas onde há necessidade de precisão (Simoni *et al.*, 2002). O cálculo da energia incidente na entrada ótica do fotorreator baseou-se nos dados cinéticos obtidos para a foto-redução do ferrioxalato de potássio a 253,7 nm e no modelo fenomenológico para a taxa de reação (Equação 69) e daqueles oriundos de balanço de massa (Equação 59) e balanço de energia radiante (Equação 65). A combinação destas Equações modelos resulta na seguinte expressão para G_v (Capítulo 3):

$$G_w = \frac{1}{\phi_{Fe^{2+}}} \frac{V_T}{A_I} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} \quad [84]$$

Vale salientar que o valor de G_w calculado é uma propriedade do sistema que depende da geometria do fotorreator e do tipo, da potência e horas de uso da lâmpada germicida utilizada. Este valor será uma característica do sistema. Não significa de forma alguma que em outros sistemas reacionais, a quantidade de fótons absorvidos será a mesma que aquela para o sistema actinométrico. Esta quantidade irá depender dos coeficientes volumétricos de absorção do substrato e produto formados. Sumarizando-se, o parâmetro G_w trata de uma “condição de contorno para o sistema” (neste caso: $\forall t \geq 0$ e $r = r_q^e \rightarrow G(r,t) = G_w$). Este fato deve ser levado em conta não só durante a aplicação dos modelos desenvolvidos para as propriedades do campo de radiação como também estar bem claro na mente do pesquisador.

A Figura 32 apresenta fotografias de béqueres contendo as amostras obtidas após 30 min da adição de 1,10 fenantrolina a estas. Como pode ser observada, a coloração da solução resultante vai da cor amarelo citrino à alaranjada cuja tonalidade intensifica-se com o tempo de reação. Este comportamento comprova, qualitativamente, que o Fe^{3+} reduz-se fotoquimicamente a Fe^{2+} à medida que a solução actinométrica é irradiada com luz UV a 253,7 nm. Esta faixa de coloração observada é devido à formação do complexo que o Fe^{2+} forma com a 1,10 fenantrolina, $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ (Vogel, 2002).

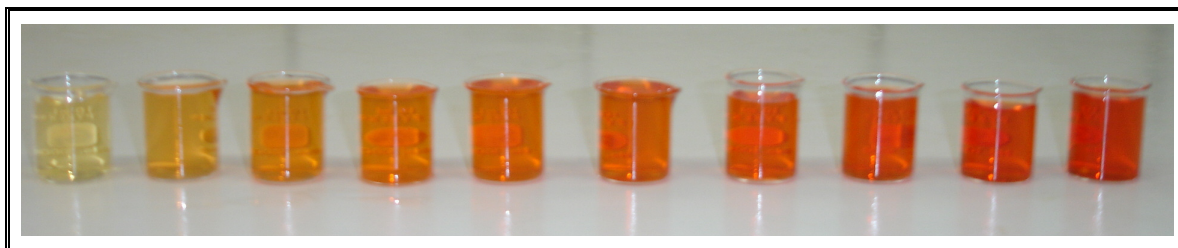


Figura 32: Indicação qualitativa da fotoredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} ao longo do processo.

As Figuras 33, 34 apresentam os perfis para a evolução dinâmica do coeficiente volumétrico de absorção do Fe^{3+} e Fe^{2+} e da concentração de Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente.

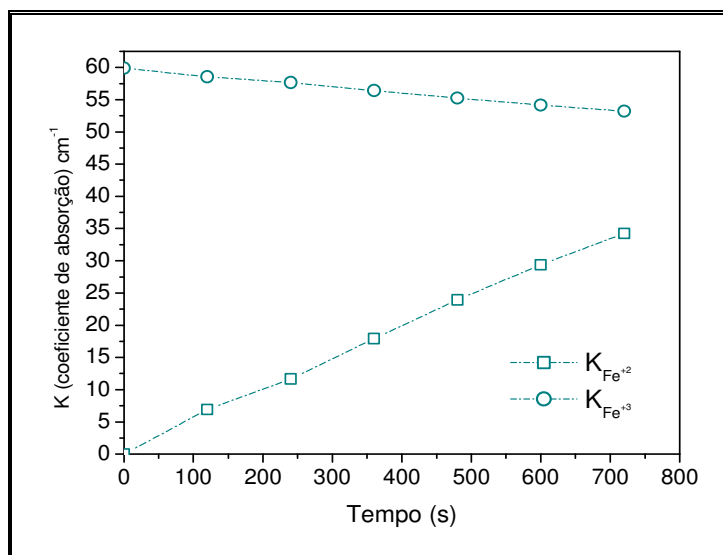


Figura 33: Evolução dinâmica do coeficiente volumétrico de absorção do Fe^{3+} e Fe^{2+} .

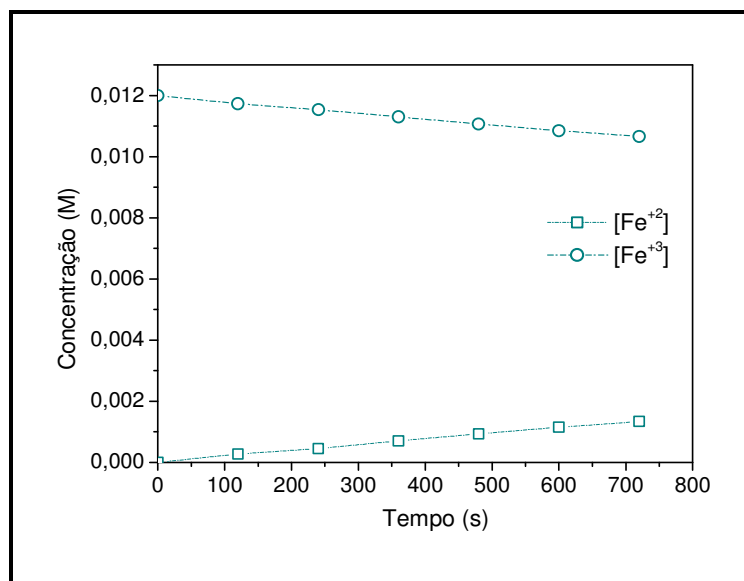


Figura 34: Evolução dinâmica das concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Como era esperado, os perfis dinâmicos do coeficiente volumétrico e da concentração do íon férrico são lineares. Este comportamento ocorre devido à conversão a Fe^{2+} está na faixa de 1 a 12% como mostra a Figura 35. Isto significa que, assim como o íon férrico, o íon ferroso absorve grande quantidade de radiação UV a 253,7nm ($\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 2560 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 4992 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Murov *et al.*, 1993 e Zalazar *et al.*, 2005, respectivamente), no entanto, não o faz em quantidade considerável devido a estar presente na solução em forma diluída.

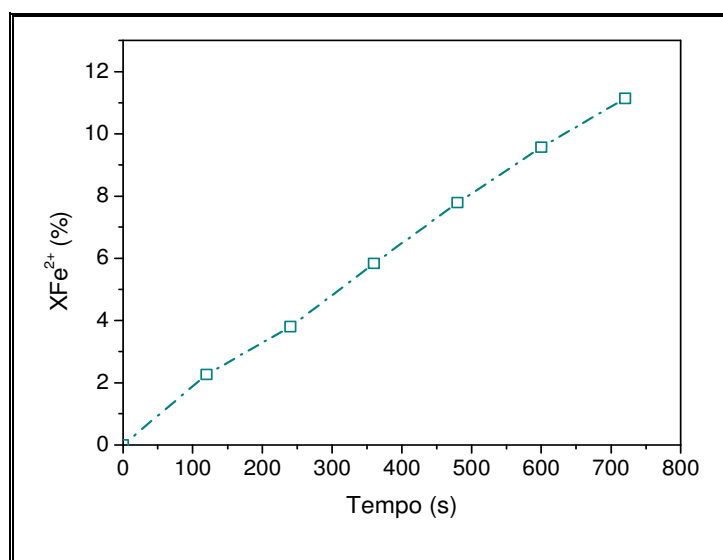


Figura 35: Evolução dinâmica da conversão de Fe^{2+} .

A dependência linear da concentração do íon ferroso com o tempo de irradiação, implicitamente confirma que o sistema segue a lei de Lambert-Beer, que prever a

dependência linear entre o coeficiente volumétrico de absorção para uma determinada espécie e a concentração desta espécie, como pode ser visto na Figura 36. Os dados experimentais das Figuras 33 a 36 encontram-se em anexo no Apêndice B, Tabela B.2 e B.3.

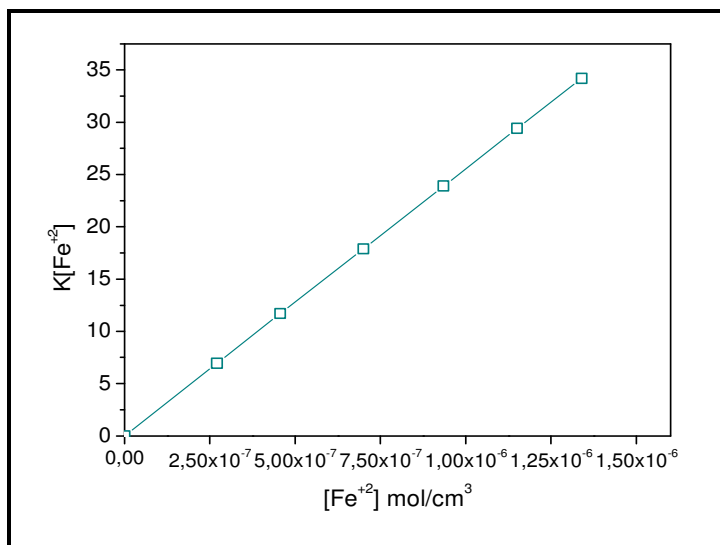


Figura 36: Coeficiente volumétrico de absorção do Fe^{2+} em função da concentração do Fe^{2+} no sistema.

A Tabela 5 apresenta o ajuste linear dos dados cinéticos relativos à produção de Fe^{2+} no processo.

Tabela 5: Ajuste linear aplicado aos dados de concentração do Fe^{2+} em função do tempo para as respectivas lâmpadas.

Lâmpada UV-C	Função	R^2
Philips TUV HO 75	$C_{\text{Fe}^{2+}}(t) = 2,28 \times 10^{-8} + 1,86 \times 10^{-9} t$	0,9992
Philips TUV 36	$C_{\text{Fe}^{2+}}(t) = 1,50 \times 10^{-8} + 1,89 \times 10^{-9} t$	0,9995

De acordo com a abordagem detalhada no Capítulo 3, tem-se que o valor do termo $\lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} \right]$ da Equação 84 é dado pelo coeficiente angular do perfil da concentração de Fe^{2+} com relação ao tempo. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para as duas lâmpadas utilizadas.

Tabela 6: Energia incidente que chega à entrada ótica do fotorreator.

Lâmpada UV-C	$G_w \times 10^9$ (Einstein/cm ² .s)	G_w (mW/cm ²)
Philips TUV HO 75*	1,34	0,631
Philips TUV 36	1,36	0,641

* Alta-emissão de fótons

Com base nos dados experimentais calculou-se a potência radiante a 253,7 nm para as lâmpadas em questão. Estes cálculos encontram-se devidamente detalhados no Apêndice 10. Obteve-se, então, que 5,61W e 5,70 W chegam à entrada ótica do fotorreator para TUV 36W e TUV HO 75W, respectivamente. O fabricante das lâmpadas germicidas informa os valores de 14,60W e 25,50W para a potência radiante das lâmpadas Philips TUV 36W e TUV HO 75W para um mesmo comprimento nominal (L_L) de 119,0 cm. Levando-se em consideração que o fotorreator foi projetado para minimizar os efeitos de borda em relação à emissão da lâmpada e que esta pode ser vista como composta por pontos que emitem radiação em todas as direções (Modelo Linear de Emissão, Cassano *et al.*, 1995), tem-se que tanto o fotorreator quanto as lâmpadas UV utilizadas possuem um comprimento útil de 48 cm. Conseqüentemente, a potência radiante ou fotoquímica útil das lâmpadas TUV 36W e TUV HO 75W nas condições deste trabalho, é de 5,84 W e 10,20 W, respectivamente. A Tabela 7 apresenta estes resultados.

Tabela 7: Dados do fabricante e deste trabalho sobre a potência radiante das lâmpadas utilizadas.

Lâmpada	Informações do Fabricante			Informações Obtidas neste Trabalho			
	Potência nominal (W)	L nominal (cm)	Potência a 253,7 nm (W)	L útil (cm)	Potência 253,7 útil (W)	Potência na entrada do fotorreator (W)	% de perda
TUV HO 75 W	75	119,90	25,50	48,00	10,20	5,70	44,12
TUV 36 W	36	119,90	14,60	48,00	5,84	5,61	3,94

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, observa-se que a lâmpada de 75W encontra-se com 44,12% de perda da sua eficiência. Nas condições operacionais a

lâmpada germicida, é posicionada no centro de um tubo de quartzo e o espaço existente entre a parede da lâmpada e o tubo de quartzo é de 0,83 cm. A atenuação sofrida pela radiação UV a 253,7nm a partir da parede de sua fonte à entrada ótica do fotorreator é mínima, pois é causada pela dissipação no ar, que possui índice de refração (n) igual a 1,00 e ao atravessar a parede do tubo de quartzo com índice de refração igual a 1,52. Estes resultados sugerem que esta lâmpada encontra-se fora dos padrões especificados pelo fabricante, sendo necessário uma investigação mais detalhada da sua potência.

5.2.2 Análise do Campo de Radiação

A análise do campo de radiação é feita neste capítulo elucidando-se o comportamento das propriedades do campo de radiação do fotorreator (energia incidente e LVRPA) ao longo do raio do espaço reacional e tempo. A confrontação do valor médio tomado no volume do fotorreator, $\langle G \rangle$ e LVRPA, com aqueles obtidos experimentalmente para as propriedades médias do campo de radiação, é feita na tentativa de verificar o percentual de desvio entre os dados teóricos e experimentais. Através desta comparação é possível afirmar se os modelos desenvolvidos para $G_v(r,t)$ e LVRPA (r,t) são adequados para o estudo cinético e determinação dos parâmetros para qualquer processo que venha a ser desenvolvido em um fotorreator anular com características não muito distintas daquelas concernentes ao reator desenvolvido neste trabalho⁵.

Este estudo foi realizado utilizando-se dados cinéticos obtidos da reação actinométrica do ferrioxalato de potássio oriundos da determinação da energia incidente na entrada ótica do fotorreator, uma vez que se conhece o rendimento quântico da reação de redução fotoquímica do íon férrico para o íon ferroso, $\phi_{Fe^{2+}}$, que possui o valor de 1,25 Mol.Einstein⁻¹ para $\lambda = 253,7$ nm (Murov *et al.*, 1993). A Tabela 8 apresenta os modelos determinísticos desenvolvidos para as propriedades do campo de radiação de um fotorreator anular para qualquer processo fotoquímico (sendo também semi-empíricos, pois dependem de G_w cujo valor é obtido experimentalmente).

⁵ Modelos de incidência não são satisfatórios para fins de projeto de equipamentos, Alfano *et al.*, 1986.

Tabela 8: Modelos semi-empíricos para as propriedades do campo de radiação.

Propriedades	Modelo	Equação
Energia Incidente	$G_v(r,t) = \frac{r_q^e}{r} G_w \exp[-K_T(t)(r-r_q^e)]$	[58]
LVRPA	$e_{v,i}^a(r,t) = \frac{r_q^e}{r} K_{i,\lambda}(t) G_w \exp[-\kappa_T(t)(r-r_q^e)]$	[64]
Energia Incidente média	$\langle G_v(t) \rangle_{V_R} = \frac{G_w \cdot A_I}{K_T(t) \cdot V_I} \left\{ 1 - \text{Exp} \left[-K_T(t)(r_p^i - r_q^e) \right] \right\}$	[62]
LVRPA média	$\langle e_v^a(t) \rangle_{V_R} = \frac{K_{i,\lambda}(t)}{K_T(t)} \frac{A_I}{V_I} G_w \left\{ 1 - \text{Exp} \left[-K_T(t)(r_p^i - r_q^e) \right] \right\}$	[67]

Os parâmetros $K_{i,\lambda}$ e K_T das Equações citadas na Tabela 8 são conhecidos como “Coeficiente volumétrico linear do substrato” e “Coeficiente volumétrico exponencial da mistura reacional” sendo que o substrato e produto(s) absorvem radiação no mesmo comprimento de onda da reação. Para o sistema reacional em estudo, K_i e K_T são dados por $K_{\text{Fe}^{3+}}$ e $(K_{\text{Fe}^{3+}} + K_{\text{Fe}^{2+}})$, respectivamente. Simplifica-se a análise, considerando-se o coeficiente de absorção exponencial (K_T) igual a $K_{\text{Fe}^{3+}}$ uma vez que se trabalha a baixas conversões a Fe^{2+} .

As Figuras 37 e 38 apresentam as evoluções radiais da energia incidente que agrega em seu valor todas as contribuições da energia radiante que chega ao espaço reacional a partir de todas as direções e da taxa volumétrica de absorção de fótons pelo sistema reacional (representa a radiação absorvida por um componente j, em diferentes pontos do espaço reacional, ou seja, o valor local), respectivamente.

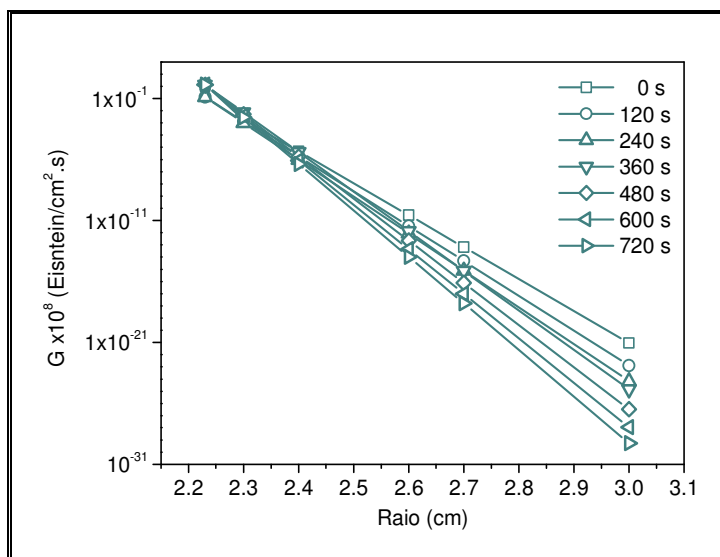


Figura 37: Perfil radial de energia incidente.

O perfil radial obtido para a energia incidente (Figura 37) mostra que esta propriedade do campo de radiação tem seu valor máximo ($G_w = 1,34 \times 10^{-9}$ Einstein/cm².s) na entrada ótica do fotorreator ($r = 2,23$ cm), apresentando em seguida uma queda exponencial brusca neste valor a medida o raio vai sendo incrementado, chegando, imediatamente após $r = 2,23$ cm, a valores irrisórios que variam, para o tempo de 0 s de 1,46% a $6,90 \times 10^{-19}$ % do valor G_w .

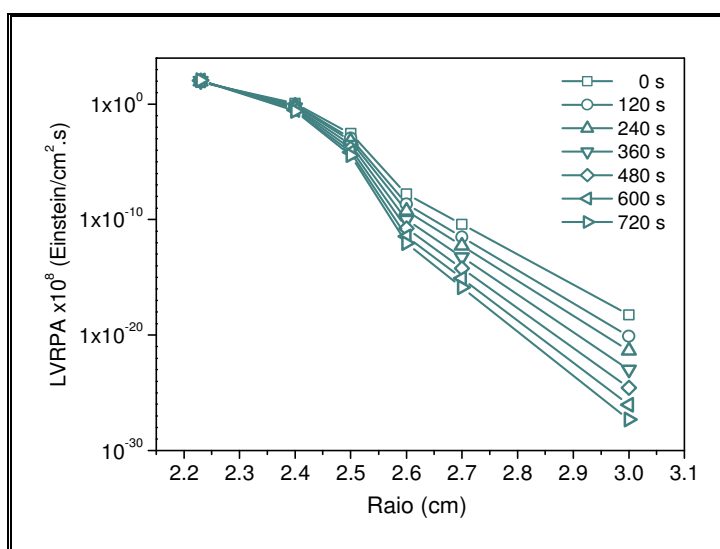


Figura 38: Perfil radial da LVRPA.

A Figura 37 mostra que a observação anterior também é válida para o perfil radial da LVRPA uma vez que seguem comportamentos similares. Este fato já era

esperado, pois num fotorreator anular com características de projeto, conforme montado no Laboratório de Processos Catalíticos do DEQ/UFPE, a radiação que chega a sua entrada ótica, sofre atenuação apenas ao longo do raio devido à absorção pelo substrato e produto formados ao longo do processo, neste caso, os íons férrico e ferroso, respectivamente.

Considera-se a actinometria um processo homogêneo, conseqüentemente, a atenuação da radiação no sistema não é causada por espalhamento da luz, apenas pela absorção desta (Labas *et al.*, 2005). Os fótons, ao serem absorvidos, passam a ser substratos imateriais do sistema reacional (Camera-Roda *et al.*, 2005), logo, favorecendo a ocorrência de uma reação fotoquímica. Desta forma, a queda exponencial brusca observada nos valores das propriedades G_λ e LVRPA estão de acordo com o tipo de sistema fotoquímico estudado e com o fato de que a taxa de uma reação fotoquímica é máxima na entrada ótica do reator onde há o máximo de energia incidente disponível. No caso deste estudo, a reação actinométrica do ferrioxalato de potássio foi utilizada para avaliar o comportamento destas propriedades de campo. Como dito anteriormente, este processo possui rendimento quântico igual a 1,25 mols de Fe^{2+} /Einstein, o que significa que todos os fótons que chegam à janela ótica do fotorreator são imediatamente absorvidos pelo actinômetro, gerando um alta taxa de reação em $r = 2,23$ cm, para $t = 0$ s, tem-se $R_{Fe^{2+}} = 1,00 \times 10^{-6}$ mol/cm³.s.

A Tabela 9 mostra como o valor da taxa de produção de Fe^{2+} cai bruscamente ao se incrementar o raio, para o tempo de 0 s, na faixa de $1,00 \times 10^{-6}$ a $6,92 \times 10^{-27}$ mol/cm³.s. Estes valores para $R_{Fe^{2+}}$ dão suporte a hipótese de que o valores obtidos para G_w e LVRPA a partir de $r = 2,40$ cm podem ser vistos como resíduos gerados por modelos.

Tabela 9: Evolução da taxa de reação do Fe^{2+} ao longo do espaço reacional e tempo.

Tempo (s) \ Raio (cm)	0	120	240	360	480	600	720
2,23	1,00E-06	1,10E-06	1,16E-06	1,25E-06	1,33E-06	1,40E-06	1,46E-06
2,3	1,47E-08	1,09E-08	8,80E-09	6,64E-09	5,04E-09	3,91E-09	3,12E-09
2,4	3,52E-11	1,49E-11	8,24E-12	3,76E-12	1,76E-12	8,80E-13	4,75E-13
2,6	2,04E-16	2,82E-17	7,26E-18	1,21E-18	2,16E-19	4,48E-20	1,11E-20
2,7	4,91E-19	3,89E-20	6,83E-21	6,92E-22	7,60E-23	1,01E-23	1,70E-24
3,0	6,92E-27	1,03E-28	5,74E-30	1,29E-31	3,32E-33	1,18E-34	6,15E-36

Na realidade, na parede externa do fotorreator ($r = 3$ cm), pode-se concluir que já não há radiação UV incidente para ser absorvida pelo volume elementar reacional. Observa-se que a taxa de reação de produção de Fe^{2+} varia na faixa de $6,92 \times 10^{-27}$ a $6,15 \times 10^{-36}$ mol/cm³.s para $r = 3$ cm com tempo variando de 0 a 720 s.

Uma simples regra de três aplicada aos dados das propriedades G_λ e LVRPA e da $R_{\text{Fe}^{2+}}$ leva a conclusão que a 55,70 % do espaço anular formado entre os tubos pirex e quartzo já não se encontra radiação incidente e LVRPA para causar as reações de redução do íon férrico a ferroso.

A análise das Figuras 37 e 38 leva a conclusão que a os valores de G e de LVRPA para um dado raio, decrescem à medida que o tempo de reação aumenta. Isto se deve ao fato da conversão do íon ferroso ir aumentando ao longo do tempo (Figura 35), conseqüentemente, aumentando o valor de coeficiente volumétrico de absorção total do sistema reacional ($K_T = K_{\text{Fe}^{2+}} + K_{\text{Fe}^{3+}}$).

A acuidade dos modelos desenvolvidos foi verificada através do confronto entre os dados obtidos via modelo para a Taxa Volumétrica de Absorção de Fótons (VRPA) e os dados obtidos experimental. Foi observado que o modelo prevê que, para o sistema testado, esta propriedade do campo de radiação não é uma função do tempo. A Figura 39 apresenta estes resultados.

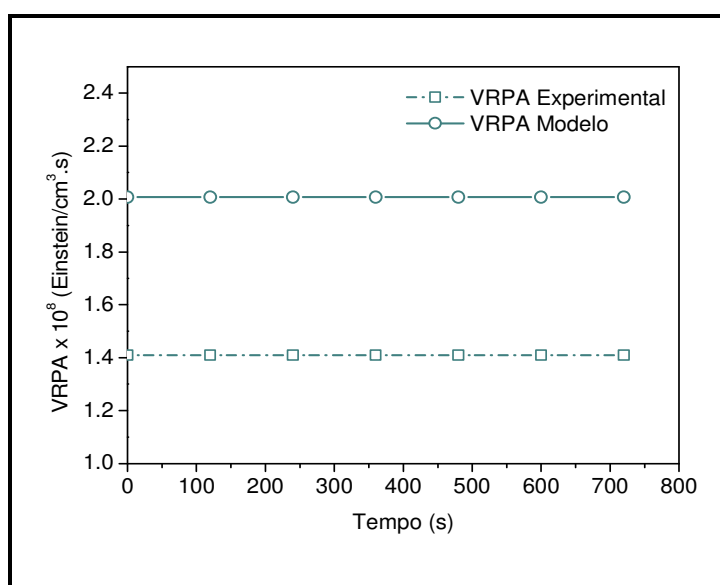


Figura 39: Comparação entre dados oriundos de modelos e experimentos para VRPA.

5.3 Processo de Desinfecção via Radiação UV-C

5.3.1 Desempenho de um Fotorreator Anular

O desempenho do fotorreator desenvolvido destinado a realizar estudos cinéticos de processos de desinfecção de águas por Radiação UV foi avaliado investigando-se a inativação da bactéria do grupo coliforme, *E. coli*.

Os experimentos foram conduzidos para concentrações iniciais de bactérias na faixa de 10^6 a 10^8 NMP/100 cm³, e potência da lâmpada 36W (baixa-emissão) e 75W (alta-emissão). A agitação no tanque de reciclo foi mantida a 1000 rpm visto que os estudos sobre a DTR apontaram que nesta velocidade, a homogeneização da suspensão bacteriana aproxima-se daquela esperada para um tanque de mistura perfeita. Com relação à concentração inicial de bactérias da ordem de 10^8 NMP/100 cm³ para os três ensaios iniciais, partiu-se de $0,21 \times 10^{-3}$ g/cm³; $0,15 \times 10^{-3}$ g/cm³ e $0,05 \times 10^{-3}$ g/cm³ da suspensão-mãe de bactéria (em peso-seco), que correspondem a: $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³, $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³ e $1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³, respectivamente. Isto se justifica pelo fato, de nas condições de análise das amostras, o número de diluições realizadas foi insuficiente para se identificar o valor mais aproximado do NMP/100cm³ para as concentrações $0,21 \times 10^{-3}$ g/cm³ e $0,15 \times 10^{-3}$ g/cm³, sendo, todavia mais aproximado para o valor referente a $0,05 \times 10^{-3}$ g/cm³.

As Figuras 40 e 41 apresentam a resposta do sistema após irradiação com luz ultravioleta a 253,7nm nas condições operacionais citadas. Como pode ser observada, a concentração de bactéria apresenta um decaimento exponencial antecedido, em algumas condições, de um patamar cujo valor é $1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³. Este patamar tem extensão variável que depende tanto da concentração inicial da suspensão quanto da potência da lâmpada utilizada.

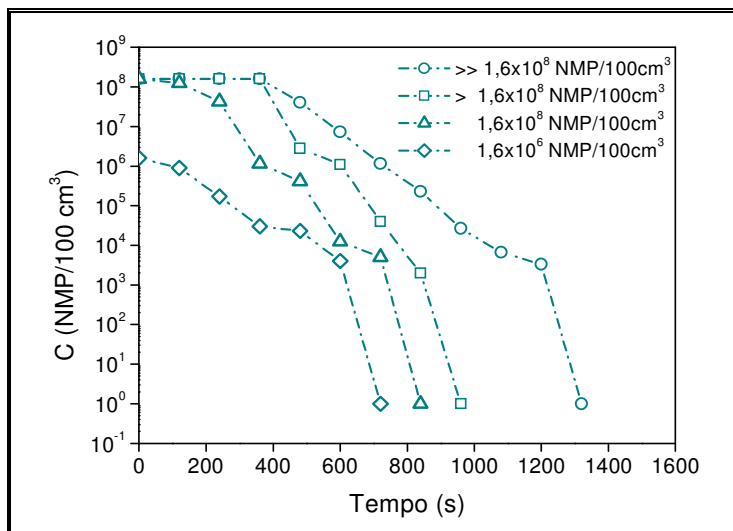


Figura 40: Perfil dinâmico da concentração de *E.coli*
(Lâmpada TUV HO 75 W).

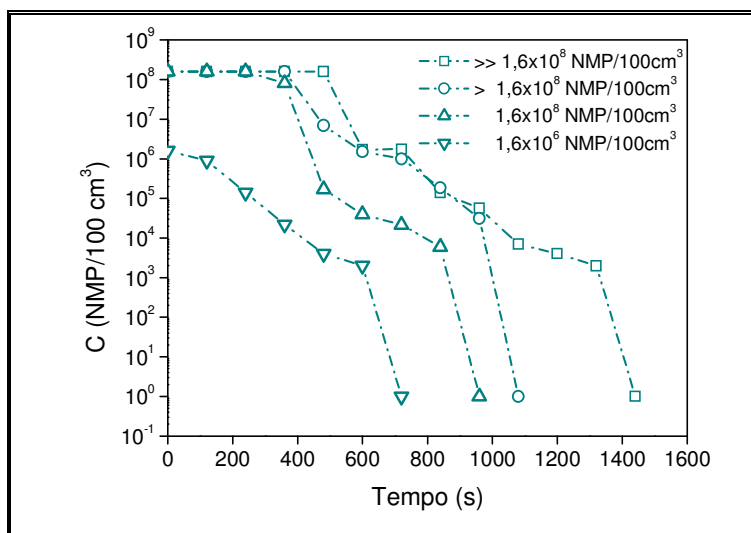


Figura 41: Perfil dinâmico da concentração de *E.coli*
(Lâmpada TUV 36 W).

A Figura 42 compara os resultados obtidos para as lâmpadas usadas em duas distintas condições operacionais. Os tempos finais de processo obtido foram: a) >> 1,60 x 10⁸ NMP/100 cm³: 1320s (HO 75W) e 1440s (36W); b) > 1,60 x 10⁸ NMP/100 cm³: 840s (HO 75W) e 960s (36W). Diante destes resultados mais uma vez constatou-se que não há tanta diferença no efeito das lâmpadas sobre a inativação de bactérias. Isto já era esperado uma vez que nos estudos actinométricos encontrou-se o mesmo valor para a energia incidente que chega à entrada óptica do fotorreator. Portanto, o questionamento sobre a potência nominal da lâmpada TUV HO 75W (10,20W) é válida.

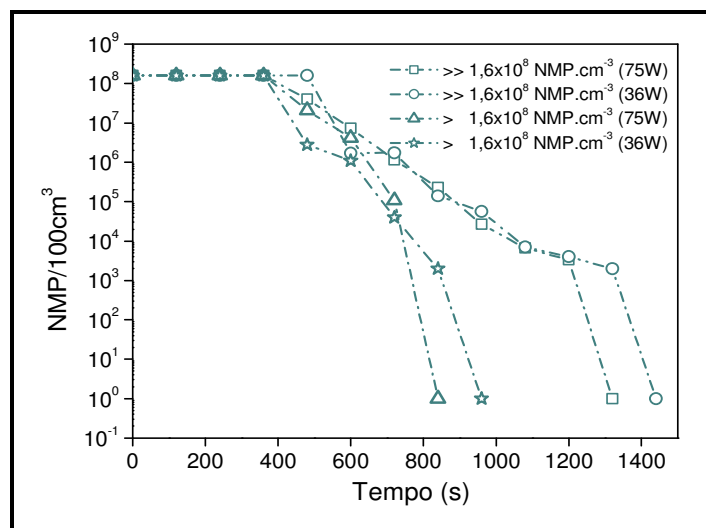


Figura 42: Comparação entre os perfis dinâmicos da concentração de *E.coli* (Lâmpadas: Philips TUV OH 75W e TUV 36 W).

A Tabela 10 apresenta os dados de eficiência do processo de inativação da *E. coli* em água destilada e esterilizada previamente nas condições operacionais deste trabalho. Relacionando-se estes dados com os resultados apresentados nas Figuras 40 e 41, pode-se concluir que o tempo de resposta do sistema à irradiação UV ($t_{resp.}$) é diretamente proporcional à concentração inicial e à potência da lâmpada (discretamente). O que confirma que distintos valores de concentração inicial estão mascarados em um único valor ($1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³) que representa o patamar de concentração observado para algumas condições operacionais. Por outro lado, a eficiência de inativação mostra que, em todas as condições operacionais, a água foi esterilizada em lugar de ser apenas desinfetada, isto é: 100% de morte celular foram observados no tempo final de processo (t_f). Este resultado é relevante uma vez que Aguiar *et al.* (2002) e Cordeiro *et al.* (2004), conseguiram eficiência de processo ao nível de desinfecção. O que mostra que o “*design*” do fotorreator levou a um equipamento ultra-eficiente.

Tabela 10: Informações gerais sobre a eficiência de processo.

Lâmpada	C_0 (NMP/100cm ³)	* $T_{resp.}$ (s)	Eficiência de Inativação (%)	T_f (s)
TUV HO 75 W	$\gg 1,60 \times 10^8$	>480,00	100,00	1320,00
	$> 1,60 \times 10^8$	>480,00	100,00	960,00
	$1,60 \times 10^8$	<240,00	100,00	840,00
	$1,60 \times 10^6$	<120,00	100,00	720,00
TUV 36 W	$\gg 1,60 \times 10^8$	>480,00	100,00	1440,00
	$> 1,60 \times 10^8$	>360,00	100,00	1080,00
	$1,60 \times 10^8$	>240,00	100,00	960,00
	$1,60 \times 10^6$	<120,00	100,00	720,00

* $T_{resp.}$: Intervalo de tempo necessário para se dar início a inativação da *E. coli* nas condições testadas.

5.3.2 Dose de Radiação UV-C

A inativação de célula microbiana depende da dose de radiação UV absorvida. Esta variável de processo foi obtida conceitualmente através da seguinte equação (Capítulo 2):

$$Dose = \langle G_v(t) \rangle_{V_R} \cdot t_{irr} \quad [3]$$

Onde t_{irr} representa o tempo de irradiação sofrido pelas bactérias presentes na água uma vez que se trata de fotorreator operado em batelada dentro de um ciclo contínuo (Labas *et al.*, 2005; Martín *et al.*, 1996). Por outro lado, a energia incidente média sobre o volume do fotorreator é dada por:

$$\langle G_{v, Ec}(t) \rangle_{V_R} = \frac{1}{K_{T, Ec}(t)} \cdot \frac{A_I}{V_I} \cdot G_w \cdot \{1 - \exp[-K_{T, Ec}(t) \cdot (r_p^i - r_q^e)]\} \quad [62]$$

Sendo: $G_w = 1,34 \times 10^{-9}$ Einstein/s. cm² (TUV OH 75W)

$G_w = 1,36 \times 10^{-9}$ Einstein/s. cm² (TUV 36W)

Para o fotorreator operando em batelada dentro de um sistema contínuo, o tempo de irradiação foi definido de acordo com o tempo de contato efetivo com a lâmpada, ou seja, o tempo no qual o líquido escoar neste equipamento. O estudo da DTR no sistema foi efetivo não só na avaliação da dinâmica de escoamento como também favoreceu a obtenção de dados inerentes ao cálculo da dose. Os tempos de residência médio obtidos

neste estudo foram iguais a 8,40s (Brugos *et al.*, 2005) e 126,0s (no presente trabalho), para o fotorreator e o tanque de reciclo, respectivamente.

A partir desses dados, obteve-se o tempo em que um elemento de fluido leva para percorrer todo o circuito, ou seja, sair e retornar ao tanque de reciclo, cujo valor foi igual a 140s (um ciclo de escoamento). Com isso, definiu-se o número de ciclos (n_c) de escoamento que o elemento de volume realiza de acordo com: $n_c(t) = \frac{t_a(t)}{t_{1c}}$. Sendo

$t_a(t)$ o tempo de amostragem e t_{1c} o tempo de 1 ciclo.

Para uma determinada vazão de circulação, pode-se calcular o tempo de irradiação para um elemento de volume é dado por:

$$t_{irr}(t) = n_c(t) \Delta t_a + n_c(t) [\Delta t_r - (t_{tu} + \bar{t})] \quad [85]$$

Onde os valores das variáveis da Equação 85, isto é: incremento de tempo de amostragem (Δt_a), incremento tempo residual (Δt_r), tempo de escoamento na tubulação (t_{tu}) e tempo de residência médio no tanque de reciclo (\bar{t}), nas condições operacionais deste estudo, estão dispostos na Tabela 11. Os valores obtidos para o tempo de irradiação sofrido por cada elemento de volume do sistema referente a cada tempo de amostragem, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 11: Valores para as variáveis da Equação 5.1.

Parâmetro	Valor (s)
Δt_a	120,00
Δt_r	20,00
t_{tu}	5,60
\bar{t}_{tan}	126,00

Tabela 12: Tempos de amostragem, números de ciclos e tempo de irradiação.

t_a (s)	n_c	t_{irr} (s)
0,00	0,00	0,00
120,00	0,86	7,22
240,00	1,71	14,36
360,00	2,57	21,59
480,00	3,43	28,81
600,00	4,29	36,04
720,00	5,14	43,18
840,00	6,00	50,04
960,00	6,86	57,62
1080,00	7,71	64,76
1200,00	8,57	71,99
1320,00	9,43	79,21
1440,00	10,39	87,28

A Figura 43 apresenta a relação funcional da inativação logarítmica, $Log Inat = Log \left(\frac{C_o}{C} \right)$, com a dose para distintas concentrações iniciais. Observou-se que a inativação logarítmica é diretamente proporcional à dose ou implicitamente ao tempo de irradiação, que o sistema inicia sua resposta para doses superiores a 3,00 mWs/cm². EPA (“*Environmental Protection Agency – USA*”, 2003) e Tarrán (2003) indicam que a dose para a redução da concentração de *E. coli* de 90% (1 Log) e 99% (2 Log) sejam 3,20 mWs/cm² e 6,60 mWs/cm², respectivamente. O resultado encontrado neste trabalho, porém, confirma aquele encontrado por Labas *et al.*, (2005) para a inativação da *E. coli* em água destilada previamente estéril em um fotorreator quase-isoactínico (reator tubular com refletores parabólicos). Estes resultados ocorrem devido ao fato de que a dose é uma função implícita da concentração dinâmica de bactérias via coeficiente volumétrico de absorção, isto é: $K_{E.c} = \alpha_{E.c} \cdot C(t)$. Verificou-se, neste trabalho, que a potência da lâmpada não tem efeito significativo sobre esta variável de processo.

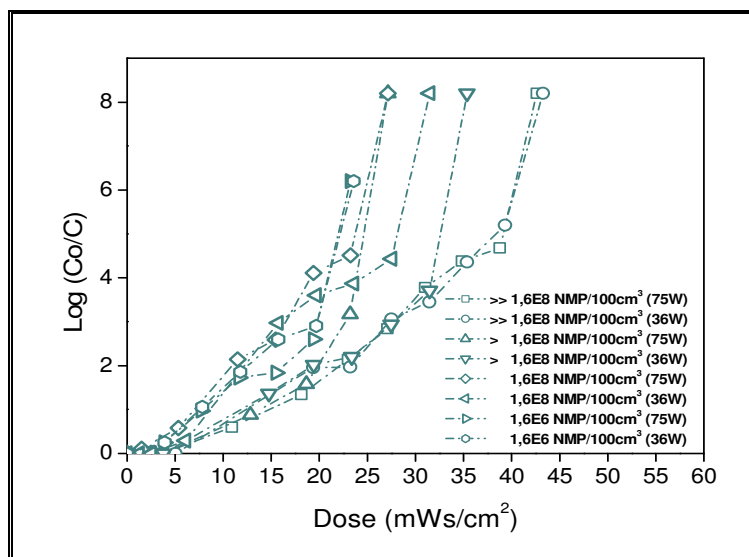


Figura 43: Relação funcional entre a dose de radiação UV e a inativação logarítmica (Lâmpadas TUV 36W e TUV HO 75 W).

As Tabelas 13 e 14 mostram a relação entre a eficiência de processo, em termos da inativação logarítmica bactéria em questão e a dose de irradiação para as respectivas lâmpadas nas distintas condições trabalho. Os resultados obtidos mostram que a dose de inativação para a *E. coli* é diretamente proporcional à concentração inicial de bactérias. Por outro lado, os dados indicam que, para uma dada concentração inicial, a dose é inversamente proporcional, mesmo que em termos discretos, à potência da lâmpada. Para a maior concentração inicial encontrada, $>> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³, a dose máxima alcançada para a redução de 3 log foi de 27,74 e 27,76 mWs/cm³ para Lâmpada de 75 W e 36 W, respectivamente. No entanto, a inativação das bactérias foi totalmente alcançada com tempos de irradiação maiores, onde se atingiu uma redução de 6 a 8 log, eliminando totalmente a carga inicial de bactérias. Portanto, a lâmpada de 36W mostrou-se mais eficiente em relação ao valor da dose encontrada, já que os valores são ligeiramente superiores quando comparados aos da lâmpada de 75W.

Pode-se concluir que a dose de radiação recebida só atingiu o valor que leva a célula da *E. coli* à inativação após um certo número de ciclos de exposição à radiação, devido à concentração de bactérias estar bem acima do valor encontrado para as primeiras amostras. Este número de ciclos, ou eventos de exposição bacteriana à radiação, depende da dose de radiação recebida, que está relacionada com o tempo de residência médio da suspensão bacteriana no fotorreator (8,4 s) e com a intensidade de radiação UV que chega à entrada ótica deste equipamento, que por sua vez, depende implicitamente da concentração de *E. coli* como visto na Lei de Lambert-Beer.

Tabela 13: Relação entre a eficiência de processo e a dose de irradiação (Lâmpada TUV HO 75W).

Co (NMP/100cm ³)	3 Log Inativação			8 Log Inativação		
	C(t _{irr}) (NMP/100 cm ³)	t _{irr} (s)	Dose (mW.s/cm ²)	C(t _{irr}) (NMP/100 cm ³)	t _{irr} (s)	Dose (mW.s/cm ²)
>> 1,60 x 10 ⁸	1,99 x 10 ⁵	51,64	27,74	1,00	79,21	42,63
> 1,60 x 10 ⁸	3,06 x 10 ⁶	42,31	22,72	1,00	50,40	27,13
1,60 x 10 ⁸	2,8 x 10 ⁵	31,70	16,76	1,00	50,40	27,13
1,60 x 10 ⁶	3,61 x 10 ³	36,57	19,77	1,00	43,18	23,24*

* Condição em que a inativação atingiu 6 Log, mesmo sendo observado 100% de eficiência de processo.

Tabela 14: Relação entre a eficiência de processo e a dose de irradiação (Lâmpada TUV 36W).

Co (NMP/100cm ³)	3 Log Inativação			8 Log Inativação		
	C(t _{irr}) (NMP/100 cm ³)	t _{irr} (s)	Dose (mW.s/cm ²)	C(t _{irr}) (NMP/100 cm ³)	t _{irr} (s)	Dose (mW.s/cm ²)
>> 1,60 x 10 ⁸	1,60 x 10 ⁵	51,08	27,76	1,00	79,21	43,27
> 1,60 x 10 ⁸	1,57 x 10 ⁵	51,96	28,21	1,00	64,76	35,38
1,60 x 10 ⁸	1,68 x 10 ⁵	28,84	15,75	1,00	57,62	31,48
1,60 x 10 ⁶	1,98 x 10 ³	35,85	19,72	1,00	43,18	23,59*

* Condição em que a inativação atingiu 6 Log, mesmo sendo observado 100% de eficiência de processo.

5.3.3 Estudo Cinético

A cinética do processo de inativação da *E. coli* por Radiação UV a 253,70 nm foi elucidada através da abordagem clássica da Engenharia das reações e reatores aplicada aos processos fotoativados. De acordo com esta abordagem, a distribuição de concentração da espécie a ser degradada/inativada está interconectada com a distribuição de energia radiante através da taxa de reação que é função direta do rendimento quântico do processo e da taxa de energia absorvida - LVRPA ou da Energia Incidente (G_v), quando usa-se modelos de incidência para se representar o campo de energia radiante (Cassano et al., 1995). Desta forma, para se cumprir o formalismo teórico inerente ao processo de desinfecção de água contaminada com *E. coli*, serão abordados, na ordem disposta, os seguintes temas:

- a) Modelo cinético;
- b) Energia Incidente;
- c) Perfil de concentração de *E.coli* e verificação de modelos.

5.3.3.1 Modelo Cinético

O Modelo de Eventos-Seriados de Severin (1982) foi modificado por Labas *et al.* (2006), formalizando que um processo de inativação microbiana ocorre por intermédio de uma série consecutiva de reações de danificações parciais (RDP) na estrutura do DNA do microrganismo (Cap. 3, Eq. 26). Como uma primeira alternativa de análise do processo, neste trabalho, foi proposto que a célula da *E. coli* passa por apenas um evento para poder ser inativada. Conseqüentemente, propõe-se o seguinte mecanismo cinético simplificado para este processo:



A taxa média de inativação da *E. coli* pela radiação UV é representada fenomenologicamente pela taxa da reação iluminada associada como a taxa de reação escura (taxa de crescimento do microrganismo) cujo valor desta é igual a zero para o caso da bactéria estar suspensa em água destilada livre de material nutriente (Labas *et al.*, 2005):

$$\langle R_{Ec}(t) \rangle_{V_R} = -k [C_{Ec}(t)] [K_{T,Ec}(t)]^m \langle [G_{Ec}(t)]^m \rangle_{V_R} \quad [29]$$

Onde “k” (constante de inativação) e “m” (ordem da reação de inativação), são os parâmetros cinéticos a serem determinados utilizando-se os modelos desenvolvidos, os dados experimentais e a técnica de otimização (Método Simplex).

5.3.3.2 Energia Incidente

O campo de radiação do fotoreator anular em questão foi avaliado pelo perfil de energia incidente no espaço reacional, desenvolvido no Capítulo 3 (Item 3.2.3.1), representado por:

$$G_v(r,t) = \frac{r_q^e}{r} G_w \exp[-K_T(t)(r-r_q^e)] \quad [58]$$

O termo G_w , energia radiante que chega a entrada ótica do fotoreator, foi obtido experimentalmente para cada lâmpada utilizando a técnica de actinometria (Capítulo 5, Item 5.2.1).

O coeficiente volumétrico de absorção do sistema (K_T) pode ser calculado a cada instante do processo pela Lei de Lambert-Beer, $K_T = \alpha_{E.c} \cdot C(t)$ uma vez que existe somente uma espécie que absorve radiação no sistema. O coeficiente neperiano de absorção (absortividade neperiana) da *E. coli* ($\alpha_{E.c}$) obtido experimentalmente através de uma curva de calibração que envolvia o coeficiente volumétrico de absorção para esta bactéria e sua respectiva concentração, expressa em NMP/100 cm³ (Figura 44), sendo o seu valor igual ao produto de 2,303 pelo coeficiente angular da reta, ou seja: $\alpha_{E.c} = 2,40 \times 10^{-8}$ cm²/NMP.

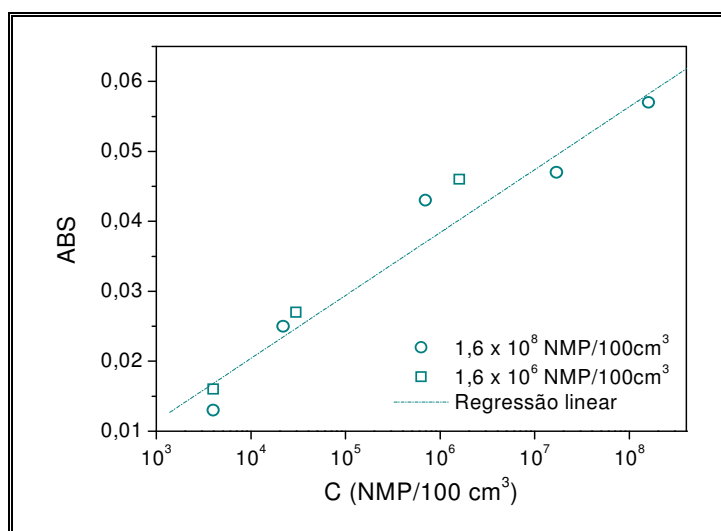


Figura 44: Curva de calibração para o coeficiente volumétrico de absorção da *E. coli*.

As Figuras 45 e 46 apresentam o comportamento do perfil de energia incidente no espaço reacional do fotorreator para lâmpadas TUV HO 75W e TUV 36W para a concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³ ao longo do processo. Como era esperado, o perfil radial de energia incidente tem o comportamento de uma função exponencial cujo valor máximo corresponde a G_w , ou seja, a energia incidente que chega à entrada ótica do fotorreator (parede externa do tubo de quartzo, $r = 2,23$ cm). O perfil vai se tornando “aparentemente” linear devido à redução da concentração da bactéria ao longo do processo, uma vez que a função do campo de radiação é implicitamente dependente desta concentração através do coeficiente volumétrico de absorção total (K_T).

Na Figura 45, observa-se que os perfis radiais de energia incidente estão sobrepostos inicialmente até o tempo de processo de 360s, enquanto que na Figura 46 as curvas se sobrepõem de 0 a 480s. Este comportamento é justificado devido à existência do patamar de concentração em $1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³, como pode ser constatado no perfil de concentração apresentado anteriormente, o que explica também o comportamento dinâmico do sistema com relação à dose de radiação.

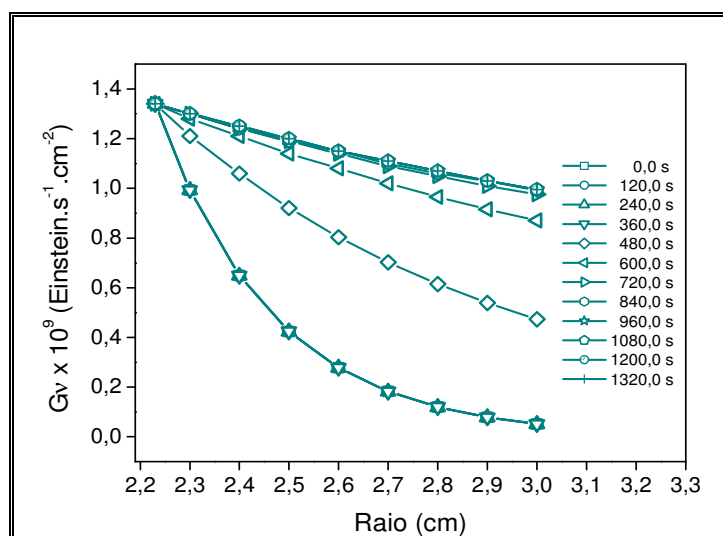


Figura 45: Perfil radial da energia incidente para $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³ (Lâmpada TUV HO 75W).

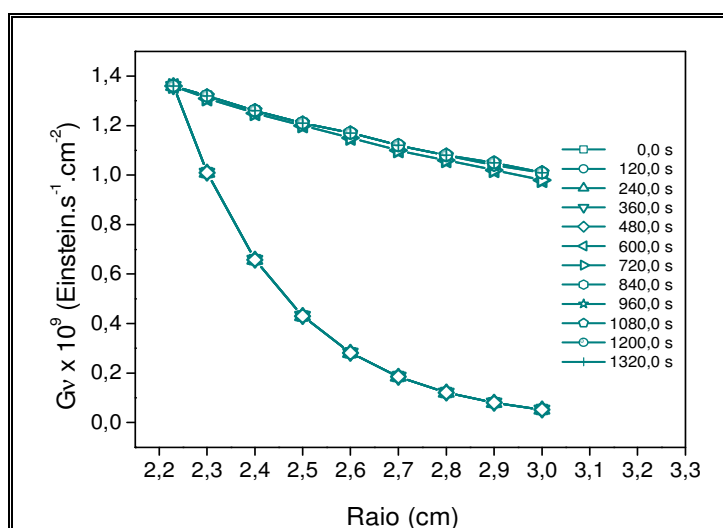


Figura 46: Perfil radial da energia incidente para $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³ (Lâmpada TUV 36W).

As Figuras 47 e 48 mostram que para um dado tempo de processo, no caso 120s, a absorção de energia radiante pelo sistema depende diretamente da concentração inicial de bactérias, ou seja, é mais intensa para a condição referente à concentração de $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³, e menos intensa para aquela de $1,60 \times 10^6$ NMP/100 cm³. Vale salientar que o valor máximo encontrado para G_v é independente da concentração inicial de bactérias no sistema como esperado.

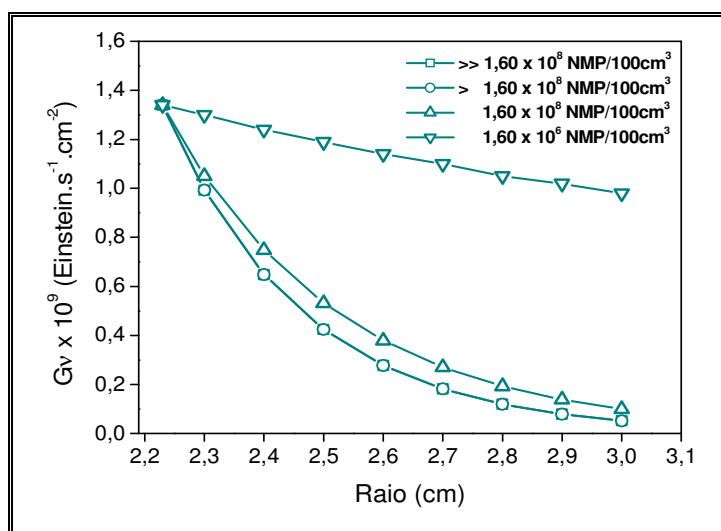


Figura 47: Comparação dos perfis radiais da Energia Incidente para a inativação da *E. coli* (Tempo de processo: 120s, Lâmpada TUV HO 75W).

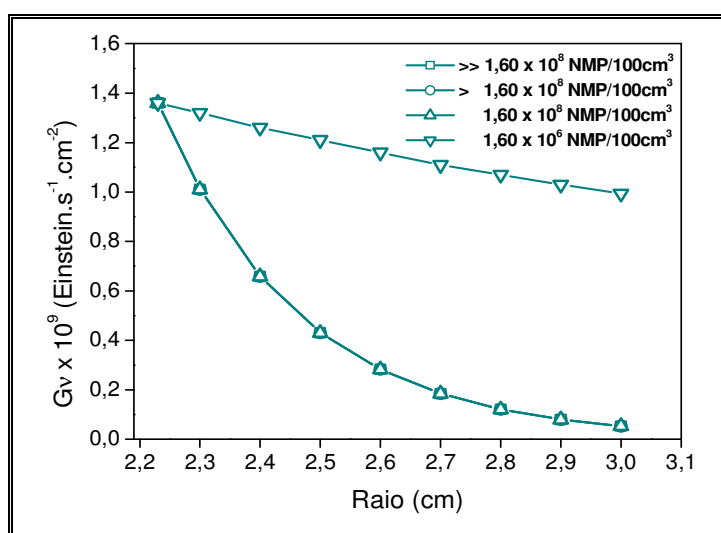


Figura 48: Comparação dos perfis radiais da Energia Incidente para a inativação da *E. coli* (Tempo de processo: 120s; Lâmpada TUV 36W).

5.3.3.3 Estudo Cinético e Verificação de Modelos para o Perfil de Concentração de Bactérias Ativas

A aplicação de balanço de conservação da matéria para o fotorreator e tanque de reciclo (Equação 34), fornece equação diferencial para o perfil dinâmico de *E. coli* ativas no reator, isto é:

$$\frac{dC_{Ec}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{Ec}(t) \rangle_{V_R} \quad [41]$$

Substituindo-se a Equação 29 na Equação 41, tem-se:

$$\frac{dC_{Ec}(t)}{dt} = -k \frac{V_R}{V_T} [C_{Ec}(t)] [K_{T,Ec}(t)]^m \langle [G_{Ec}(t)]^m \rangle_{V_R} \quad [87]$$

A expressão 87 trata-se de uma equação integro-diferencial, portanto, requer solução numérica associada com método de minimização de função e dados experimentais. Os métodos de Runge-Kutta associado ao complexo Box no Fortran 5.0 foram utilizados para solucionar a equação diferencial e minimizar a função.

Esta abordagem gerou o perfil dinâmico para a bactéria *E. coli* ativa ajustados aos dados experimentais (Figura 49). Os desvios dos valores experimentais daqueles preditos pelos modelos caíram na faixa de 5,15% e 4,68 % para as concentrações de $1,60 \times 10^8$ NMP/100 cm³ e $1,60 \times 10^6$ NMP/100 cm³.

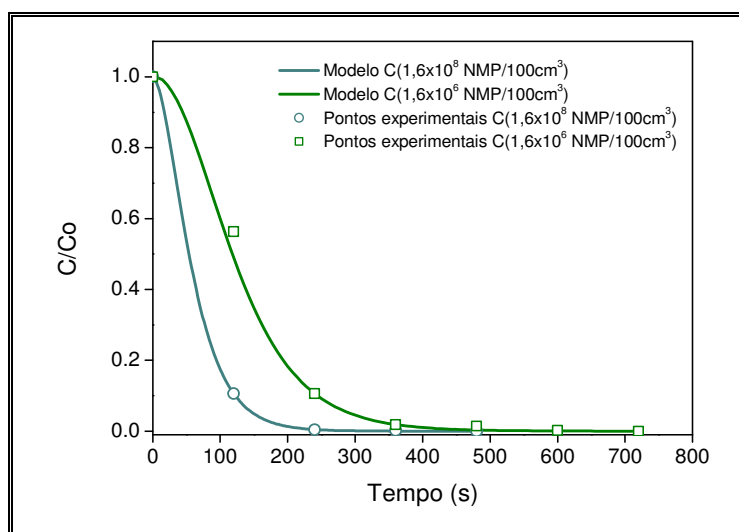


Figura 49: Perfil dinâmico para a concentração de bactérias ativas.

Os parâmetros cinéticos estimados, aplicáveis à faixa de concentração de *E. coli* de 10^6 a 10^8 NMP/100 cm³, estão dispostos na Tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros cinéticos e taxa de reação inicial para o processo de desinfecção de águas contaminadas com *E. coli* (Lâmpada Philips TUV HO 75W).

C_0 (NMP/100 cm ³)	k (s ⁻¹ (cm ³ Einstein ⁻¹) ^m)	m	$\langle R_{Ec} \rangle_{t \rightarrow 0}$ (NMP/100 cm ³ s)
$1,60 \times 10^6$	$2,24 \times 10^2$	0,50	0,06
$1,60 \times 10^8$	$4,01 \times 10^2$	0,40	0,13

Os parâmetros cinéticos estimados demonstraram que a cinética de inativação da *E. coli* é uma função da concentração de bactérias ativas e da taxa de reação da radiação absorvida. Labas *et al.*, (2005) estudaram o processo de inativação da *E. coli* em água sem nutrientes (estéril) considerando 2 eventos de exposição a radiação UV – C para faixa de concentração inicial de 10⁵ UFC/cm³ como mostra a Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros cinéticos para o processo de desinfecção de águas contaminadas com *E. coli* considerando segundo Labas et al. (2005).

C_0 (NMP/100 cm ³)	k (s ⁻¹ (cm ³ Einstein ⁻¹) ^m)	m
$1,60 \times 10^5$	$1,31 \times 10^2$	0,21

Os resultados obtidos neste trabalho, tendo sido considerado o número de eventos igual a 1, sendo a faixa de concentração de 10⁶ a 10⁸ NMP/100 cm³ de bactérias ativas, obteve-se valores condizentes aos encontrados por Labas *et al.*, (2005).

A Tabela 15 apresenta os valores para a taxa global de inativação da bactéria *E. coli* e se observa uma dependência direta com a concentração inicial. Este resultado era esperado estando de acordo com as teorias que dão suporte à área da engenharia das reações e dos reatores.

6. CONCLUSÃO

Os estudos realizados sobre o processo de desinfecção de água contaminada com *Escherichia coli* por radiação UV – C para: a) Desenvolver um sistema experimental e analisar o campo de radiação no fotorreator anular montado no DEQ/UFPE; b) Avaliar o desempenho do fotorreator em realizar o processo de inativação da bactéria *E.coli* e sua cinética, levou as seguintes conclusões:

a) Desenvolvimento do sistema experimental e análise do campo de radiação no fotorreator:

- O sistema desenvolvido por Miranda (2003) mostrou-se inadequado para o desenvolvimento de processos de desinfecção de águas devido a má homogeneização no tanque de mistura onde se encontra o ponto de amostragem. O comportamento dinâmico do escoamento estava distante de um tanque de mistura perfeita;
- A introdução da agitação mecânica ao tanque de reciclo levou a operar mais próximo a um tanque de mistura, melhorando a homogeneização, tornando possível e representativa a amostragem neste equipamento;
- A aproximação do comportamento dinâmico do escoamento a um tanque de mistura perfeita tem dependência direta com a velocidade de agitação;
- O transporte de fótons preferencialmente na direção radial, obtido através de projeto do fotorreator com base na minimização do caminho óptico, possibilitou todas as espécies (química ou microbiológica) presentes a receberem os fótons ao longo do espaço reacional, como também obter um bom desempenho do processo;
- As lâmpadas germicidas Philips de baixa pressão (TUV 36W) e média pressão (TUV HO 75W) levaram a valores similares para a energia incidente que chega à entrada ótica do fotorreator anular (G_w). Estes resultados foram contrários aos que se esperava;
- Os resultados obtidos para a Lâmpada de média pressão (TUV HO 75W) estão fora dos padrões especificados pelo fabricante;

- Os modelos desenvolvidos para as funções de campo de radiação a partir do modelo radial de incidência ajustaram-se aos dados experimentais no intervalo de confiança de 98,5%;

b) Processo de desinfecção de água contaminada com *E. coli* por radiação UV - C

- O desempenho do fotorreator em realizar o processo de desinfecção levou o sistema a níveis de redução de concentração excelentes, inativando 100% das bactérias ativas (nível de esterilização);
- Para valores de concentrações acima de 10^8 NMP/100cm³ o tempo de resposta do sistema à irradiação ultravioleta é maior que zero, ou seja, é necessário que ocorra ciclos de irradiação para que o microrganismo receba a dose inerente a sua inativação, considerando o projeto do fotorreator e lâmpadas utilizadas;
- O efeito do tipo das lâmpadas germicidas utilizadas não foi significativo como esperado;
- O estudo da DTR realizado para o sistema permitiu calcular o tempo de irradiação efetivo;
- A abordagem utilizada para o cálculo da dose conduziu a resultados compatíveis com os mais recentes encontrados na literatura;
- A resposta do sistema à inativação da bactéria *E. coli* confirmou que as concentrações iniciais acima da ordem de 10^8 indicam que estes valores foram imprecisos em expressar a concentração real de bactérias presentes, enfatizando que o número de diluições foi insuficiente para a contagem;
- A inativação de 90% de bactérias ativas ocorreu com valor da dose de radiação encontrado na literatura;
- O final de patamar de concentração encontrado corresponde à eficiência de processo de 90%;
- O coeficiente neperiano de absorção da bactéria pode ser calculado através da lei de Lambert-beer, cujo valor encontra-se dentro de padrão da literatura;
- O modelo para a energia incidente foi eficiente em elucidar o comportamento dinâmico do sistema, em termos de concentração de bactérias ativas e dose de radiação UV;

- Os estudos mostraram que o fotorreator montado no DEQ/UFPE é adequado para realizar estudo da cinética intrínseca do processo;
- A simplificação do modelo cinético proposto por Labas *et al.* (2005) levou a valores para a constante de inativação e ordem da reação na mesma faixa de ordem para concentrações iniciais acima daquela utilizada naquele trabalho;
- Os parâmetros cinéticos obtidos levaram à modelos ajustados aos dados experimentais com intervalos de confiança de 5,15% e 4,60% para as concentrações utilizadas.

7. SUGESTÕES

- Modificar o tanque de reciclo agregando-se chicanas e utilizando outro tipo de agitadores para eliminar distúrbios no escoamento;
- Agregar bomba mais potente ao sistema para trabalhar com vazões de reciclo superiores a fim de se aproximar o comportamento do fotorreator anular do diferencial;
- Verificar se o patamar de concentração pode ser eliminado, aplicando-se maiores vazões de reciclo;
- Medir o fluxo de energia radiante através de um radiômetro;
- Testar o sistema com lâmpadas de baixa pressão e média pressão em potências diferentes;
- Fazer estudo actinométrico detalhado para o sistema, operando com lâmpada de média e baixa pressão;
- Desenvolver processo de inativação de *E. coli* em água com nutrientes e/ou turbidez;
- Desenvolver modelos que levem em consideração o efeito da presença de nutrientes e/ou turbidez;
- Aplicar modelo cinético não-simplificado de Labas *et al.* (2005).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, A. M. S., NETO, M. L. F., BRITO, L. L., REIS, A. A., MACHADO, P. M. R. SOARES, A. F. S., VIEIRA, M. B. C. M., LÍBANO, M. Avaliação do emprego de radiação ultravioleta na desinfecção de águas com turbidez e cor moderadas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 7 (1 – 2), 37, 2002;
- ALFANO, O. M., ROMERO, R. L., CASSANO, A. E. A Cylindrical photoreactor irradiated from the Bottom – II. Models for the local volumetric rate of energy absorption with polychromatic radiation and their evaluation. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, n° 5, p. 1155-1161, 1986;
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington: APHA / AWWA / WEF, 1998;
- BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E.; LIGHTFOOT, Edwin N. Fenômenos de transporte. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. 838 p;
- BOLTON J. R. Ultraviolet application handbook. Bolton Photosciences Inc. 1999;
- BORZANI, Walter (Coord.). Biotecnologia industrial. 1.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001;
- BRUGOS, A. F; Filho, N. M. L., Palha, M. A. P. F, Sarmento, S. M. Comunicação pessoal sobre comportamento hidrodinâmico do fotorreator anular montado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2006;
- CABRERA, M. I., MARTIN, C. A., ALFANO, O., CASSANO, A. Photochemical decomposition of 2,4 – dichlorophenoxyacetic acid (2,4 - D) in aqueous solution. I. kinetic study, *Wat. Sci. Tech.* 35, n. 4 (1997) 31-39;
- CAIRNS, W.L. UV Technology for Water Supply Treatment. *Water Supply*. V. 13, n. 3/4, p. 211 – 4, 1995;
- CAMERA-RODA G., Santarelli F., MARTÍN, C.A. Design of photocatalytic reactors made easy by considering the photons as immaterial reactants. *Solar Energy*, Vol. 79, 343 – 352, 2005;
- CASSANO A.E., MARTÍN C.A., BRANDI R. J. Y ALFANO O.M. Photoreactor analysis and desing: *Fundamentals and Applications*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2155-2201. 1995;
- CAVICCHIOLI, A., GUTZ, I. G. R. O Uso de Radiação para o Pré-tratamento de Amostras em Análise Inorgânica – *Química Nova*, vol. 26, N° 6, 913-921, 2003;

- CHERNICHARO, C.; DANIEL, L. A.; SENS, M.; FILHO, B. F. Pós-tratamento de Efluentes Anaeróbios por Sistemas de Desinfecção. Belo Horizonte, 2001. 544p. Projeto PROSAB;
- CHICK, H. Investigations of the Laws of Disinfection, J. Hyg. 1908. 92 – 158;
- CLARKE, Steven H. Ultraviolet Light Disinfection in the use of individual water purification devices. Technical information paper – TIP USACHPPM, março, 2006;
- CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S.G.F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* Artigo publicado na web em 19/07/04;
- DANIEL, L.A. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Luiz Antônio Daniel (coordenador). Rio de Janeiro: RiMA, ABES, 2001. 155p;
- DANTAS, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005;
- EMERICK, R. W.; LOGE, J. F.; GINN, T.; DARBY, J. Factors influencing ultraviolet disinfection performance. Part II. Association of coliform bacteria with wastewater particles, *Water Environment Research*, v. 71, 1178-1187, 1999;
- EMERICK, R. W.; LOGE, J. F.; GINN, T.; DARBY, J. Modeling the inactivation of particle associated coliform bacteria. *Water Environment Research*, v. 72, n. 4, p. 432-438, 2000;
- EPA, Office of Water, 2003. Ultraviolet disinfection guidance manual EPA 815-D-03-007. Washington, D.C;
- FIGAWA – Associação Federal das Empresas do Setor de Gás e Água. Radiação com luz ultravioleta no tratamento de água potável e águas residuais para fins de desinfecção. Comunicado técnico n° 20/1998;
- FOGLER, H. SCOTT. Elementos de Engenharia das reações Químicas. 3ª ed, 2002;
- GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K.; Anal. Chim. Acta 1996, 325, 111;
- GONÇALVES, R. F. Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicações para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia. Programa de Pesquisas em Saneamento

- Básico – PROSAB – Edital 03, Departamento de Saneamento Ambiental da UFES, 2003;
- HASSEN, A., MAHROUK, M., OUZARI, H., CHERIF, M., BOUDABOUS, A., DAMELINCOURT, J. J. UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device. *Bioresource Technology*, 74, 141, 2000;
- JAWETZ, ERNEST., LELNICK, JOSEPH L., ADELBERG, EDWARD A. Microbiologia Médica. 21. ed. -. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 611 p., 2000;
- KOIVUNEN, J., HENONEN-TANSKI, H. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants. UV irradiation and combined chemical/UV treatments, *Water Research*, jan. 2005;
- LABAS, M. D., MARTÍN, C. A., CASSANO, A. E. Kinetics of bacteria disinfection with UV radiation in an absorbing and nutritious medium, *Chemical Engineering Journal*, 2005;
- LABAS, M. D., BRANDI, R.J., MARTÍN, C. A., CASSANO, A. E. Kinetics of bacteria inactivation employing UV radiation under clear water conditions, *Chemical Engineering Journal*, 121, 135 – 145, 2006;
- LEVENSPIEL, Octave. Engenharia das reações químicas. 3.ed. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 2000. 563p;
- MACÊDO, J.A.B. Águas & Águas. 1a ed., São Paulo, Varela, 2001.
- MARTIN, C. A., BALTANÁS, M. A., CASSANO, A. E. Photocatalytic reactors II. Quantum efficiencies allowing for scattering effects. An experimental approximation. *Journal of Photochemistry and Photobiology a: chemistry*, vol. 94, p. 173 – 189, 1996;
- MIRANDA, J. T. G. Degradação do herbicida atrazina via processos de oxidação avançada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPE, Pernambuco, 2003;
- MONTAGNER, C.C.; PASCHOALINO, M.P; JARDIM, W.J. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. Caderno Temático volume 04. Campinas, Unicamp, 2005;
- MUROV, S.; CARMICHAEL, I.; HUG, G. Handbook of Photochemistry, Second Ed, Marcel Dekker, New York, 1993.

- NOREST, D., SCHILD, J.L. Les Aspects Nouveaux de la Technologie du Rayonnement UV Dans l'industrie Alimentaire. L'eau, l'industrie, les Nuisances 100, 35 – 38, 1986.
- OLIVER, B.; COSGROVE, E. The disinfection of sewage treatment plant effluents using ultraviolet light, *Can. J. Chem. Eng.* 53, 1975, 170-174;
- OLLIS, David F., BAILEY, James E. Biochemical engineering fundamentals. 2 ed. - New York: McGraw-Hill, c1986, 984p;
- OMS - Organização Mundial da Saúde. Água e Saúde 2001 – Brasil. Site: <http://www.hanovia.com>.
- OZISIK, M. Necati. Transferência de calor um texto básico. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990. 661p.
- PALHA, M.L.A.P.F., LIMA, M.A.G.A., ALBUQUERQUE, S.S.M.C. Análise Bacteriológica da Água Potável. Recife, 2004. (Apostila da Disciplina de Microbiologia Industrial do Curso de Graduação em Engenharia Química);
- PERRY, Robert H.; Green, Don W., Maloney, James O. Chemical engineering – Handbooks manuals. 7 th ed. Mc Graw – Hill, 1997;
- ROMERO, R.L.; ALFANO, O.M.; CASSANO, A.E. Cylindrical photocatalytic reactors radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 3094 – 3109;
- ROMERO, R.L.; ALFANO, O.M.; CASSANO, A.E. Radiation field in a annular, slurry photocatalytic reactor. 2. Model and experiments. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 2479 – 2488.
- SANTOS, G.V.F. Avaliação Cinética da Taxa de Reação de Degradação do Ácido Dicloroacético Através da Tecnologia de Oxidação Avançada (O₃/UV): Modelagem e Cinética do Processo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPE, Pernambuco, 2003;
- SANTOS, M. O. R. M. O Impacto da Cobrança Pelo Uso da Água no Comportamento do Usuário. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE 2002;
- SANTARELLI, F. One dimensional radiative transfer in planar participating media. *Cat. Am. J. Heat Mass Transfer* 1983, 7, 35 – 49;
- SASSAKI, R. A. Distribuição de tempos de residência em sistemas alimentados com vazão variável. Rio de Janeiro: UFRJ, abr. 2005. Dissertação (Mestrado).

- Programas de Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio De Janeiro, RJ;
- STEFAN, M., WILLIAMSON, C. UV light-based applications, in: S. Parsons (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for water and wastewater treatment*, IWA Publishing, Cornwall, UK, 2004;
- SEVERIN, B. Kinetic Modeling of Microbial Inactivation by Ultraviolet, Ph.D Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA, 1982;
- SILVA, M.A.C. Avaliação Experimental e Modelagem do Processo Contínuo de Adsorção do Preto Remazol B em Coluna de Leito Fixo de Carvão Ativado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPE, Pernambuco, 2006;
- SIMONI, D. A., ANDRADE, J. C., FAIGLE, J. F. G. M., SIMONI, J. A. Um experimento com propostas múltiplas para um laboratório de química geral, *Quim. Nova*, vol 25, n. 6, 1034-1039, 2002;
- SOBOTKA, J. Application of Ultraviolet Disinfection and Purification in Poland. *Wat. Sci. and Tech.*, 26, 2313 – 2316, 1992;
- SOUZA, J.B. Avaliação de Métodos para Desinfecção de Água, Empregando Cloro, Ácido Peracético, Ozônio e o Processo de Desinfecção Combinado Ozônio/Cloro. Tese de Doutorado (Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo), São Carlos, 2001;
- TARRÁN, E. P. Desinfecção por luz ultravioleta. In: *Água Latinoamérica*. Disponível em: <<http://www.latinoamerica.com>>. Acesso em: 2006;
- TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. *Microbiologia*, 6ª ed., Porto Alegre: Artmed, 827p., 2000;
- USEPA. Alternative disinfectants and oxidants. Guidance Manual, EPA 815 – R – 99 – 014. Cap. 8, p. 8.1 – 8.25, abr;
- VOGEL, Arthur Israel. *Análise Química Quantitativa*. 6.ed. rev. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p;
- WHITAKER, S. *Fundamental Principles of Heat Transfer*; Pergamon Press: New York, 1977;
- WEF Wastewater disinfection. Manual of practice FD – 10. Alexandria, VA: *Water Environment Federation*, 1996;
- WOLFE, R.L. Ultraviolet Disinfection of Potable Water. *Environ. Sci. Tech.* 24(6):768-773. 1990;

ZALAZAR, C.S.; LABAS, M.D.; MARTÍN, C.A.; BRANDI, R.J.; ALFANO, O.M;
CASSANO, A.E. The Extended use of actinometry in the interpretation of
photochemical reaction engineering Data. *Chemical Engineering Journal*, 109
(2005), 67 – 81;

Sites pesquisados:

<http://www.agualatinoamerica.com>

<http://www.ecolatina.com.br>

<http://www.hanovia.com.br>

9. APÊNDICE A

9.1 Dados Experimentais Provenientes do Estudo da Distribuição do Tempo de Residência.

Tabela A. 1: Dados referentes ao estudo do tanque de reciclo operando sem agitação.

Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
0,00	8,16	1,88	24,70	4,01	14,63
0,07	8,14	1,94	24,35	4,07	14,48
0,12	8,57	1,98	24,00	4,14	14,34
0,18	12,48	2,05	23,65	4,22	14,03
0,24	30,06	2,12	23,20	4,27	13,89
0,29	37,38	2,21	22,75	4,34	13,86
0,36	40,55	2,27	22,45	4,42	13,47
0,42	38,00	2,32	21,90	4,49	13,45
0,47	37,85	2,38	21,65	4,55	13,19
0,52	37,50	2,44	21,23	4,61	13,17
0,59	36,80	2,51	20,84	4,67	13,11
0,64	36,20	2,58	20,47	4,73	12,85
0,71	35,80	2,64	20,13	4,79	12,50
0,77	35,10	2,71	19,54	4,84	12,47
0,83	34,35	2,77	19,37	4,92	12,38
0,89	33,60	2,82	19,34	4,97	12,32
0,93	32,75	2,87	19,08	5,03	11,99
0,99	32,25	2,93	18,80	5,08	11,93
1,05	31,80	2,99	18,44	5,14	11,81
1,10	31,15	3,06	18,02	5,20	11,73
1,15	30,65	3,11	17,93	5,24	11,66
1,20	30,35	3,18	17,56	5,30	11,52
1,24	30,10	3,24	17,41	5,35	11,28
1,31	29,70	3,30	17,05	5,41	11,20
1,36	29,25	3,37	16,97	5,46	11,14
1,41	28,90	3,42	16,60	5,52	10,95
1,46	28,15	3,48	16,41		
1,51	27,65	3,55	16,34		
1,57	27,15	3,63	15,93		
1,62	26,80	3,69	15,67		
1,67	26,15	3,75	15,53		
1,73	25,80	3,81	15,18		
1,77	25,35	3,87	15,11		
1,82	25,20	3,94	14,91		

Tabela A. 2: Dados referentes ao estudo do tanque de reciclo operando a 250 rpm.

Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
0,00	8,21	2,18	22,80	4,02	15,66
0,09	9,90	2,23	22,50	4,08	15,39
0,16	23,37	2,27	22,75	4,14	14,30
0,25	31,20	2,33	22,50	4,19	14,88
0,32	28,00	2,38	22,17	4,24	14,86
0,36	34,15	2,45	22,80	4,29	14,56
0,42	34,25	2,50	20,07	4,35	14,22
0,47	34,60	2,56	21,57	4,40	14,46
0,53	35,70	2,63	21,49	4,46	12,97
0,58	35,90	2,67	20,67	4,52	13,87
0,63	34,50	2,73	20,82	4,58	13,95
0,94	28,60	2,78	20,84	4,63	14,49
1,00	32,35	2,83	19,50	4,68	13,56
1,05	31,55	2,88	19,22	4,74	13,54
1,10	29,35	2,93	17,65	4,79	12,19
1,15	27,55	2,98	19,52	4,86	13,92
1,21	27,50	3,04	18,53	4,92	14,57
1,26	25,20	3,09	18,16	4,98	12,47
1,31	25,75	3,14	18,36	5,03	12,82
1,37	26,60	3,19	17,73	5,09	12,01
1,42	26,65	3,25	18,73	5,18	12,43
1,48	26,20	3,31	17,67	5,24	12,20
1,53	27,70	3,36	17,23	5,31	12,38
1,57	24,85	3,42	16,67	5,39	12,52
1,63	26,45	3,48	17,13	5,50	11,91
1,67	26,20	3,53	16,77	5,57	11,69
1,73	25,90	3,59	16,47	5,66	10,68
1,79	25,75	3,64	16,25	5,74	11,51
1,85	22,10	3,69	16,13	5,84	10,69
1,90	24,60	3,76	15,14	5,92	10,13
1,95	23,91	3,81	16,40	5,97	10,58
2,00	23,50	3,86	15,73	6,15	11,28
2,05	23,80	3,91	14,32	-	-
2,11	23,45	3,97	16,15	-	-

Tabela A. 3: Dados referentes ao estudo do tanque de reciclo operando a 1000 rpm.

Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
0,00	8,86	2,53	20,80	4,79	15,78
0,06	22,61	2,61	21,20	4,85	14,11
0,13	36,90	2,67	20,67	4,91	15,92
0,19	37,10	2,78	21,48	4,97	14,30
0,26	39,40	2,83	19,91	5,03	14,23
0,32	41,90	2,89	21,69	5,09	13,26
0,38	40,20	2,95	20,49	5,16	13,58
0,44	37,15	3,02	18,41	5,21	12,46
0,62	38,00	3,08	20,02	5,27	14,62
0,71	35,00	3,15	19,10	5,33	13,74
0,77	36,10	3,21	19,81	5,39	12,54
0,83	29,70	3,27	19,07	5,45	13,32
0,90	33,35	3,33	19,27	5,51	12,17
1,01	34,05	3,38	19,36	5,57	12,21
1,38	31,15	3,44	18,38	5,63	13,28
1,44	28,20	3,50	18,79	5,68	12,24
1,50	31,25	3,57	17,38	5,75	12,53
1,56	30,50	3,63	17,85	5,82	12,28
1,61	28,25	3,68	16,35	5,92	12,18
1,67	28,15	3,74	18,08	6,00	12,25
1,72	28,40	3,79	17,08	6,06	12,16
1,78	28,35	3,85	17,60	6,12	12,17
1,83	28,05	3,92	17,12	6,18	10,65
1,90	26,80	3,98	16,82	6,24	12,55
1,97	26,30	4,05	15,98	6,31	11,69
2,02	26,35	4,10	15,93	6,38	10,82
2,08	25,55	4,26	16,31		
2,14	22,85	4,32	15,62		
2,21	22,70	4,38	14,90		
2,26	22,70	4,43	16,11		
2,30	25,15	4,51	16,20		
2,35	24,65	4,62	15,05		
2,40	24,60	4,68	14,80		
2,46	23,70	4,73	15,00		

9.2 Cálculo do Tempo Médio de Residência no Tanque de Reciclo

O tempo espacial de um fluido em um reservatório é definido como:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{8L}{2,901L/\text{min}} = 2,76 \text{ min}$$

Onde:

V = volume do reservatório (tanque)

Q = vazão

Tempo de Residência Médio – tanque operando sem agitação.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} C t dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum C_i t_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{134,472}{69,741} = 1,93 \text{ min}$$

Tempo de Residência Médio – tanque operando a 250 rpm.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} C t dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum C_i t_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{144,257}{68,059} = 2,12 \text{ min}$$

Tempo de Residência Médio – tanque operando a 1000 rpm.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} C t dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum C_i t_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{171,121}{80,980} = 2,11 \text{ min}$$

10. APÊNDICE B

10.1 Dados Experimentais Provenientes da Medição Actinométrica.

Tabela B. 1: Dados referentes à medição actinométrica da lâmpada de 75 e 36 W.

Amostras	Tempo (s)	ABS (75W)	[Fe ²⁺] Mol/L (75W)	ABS (36W)	[Fe ²⁺] Mol/L (36W)
0	0	0,000	0,00E+00	0.000	0.00E+00
1	120	0,298	2,71E-05	0.257	2.34E-05
2	240	0,502	4,56E-05	0.526	4.78E-05
3	360	0,770	7,00E-05	0.783	7.12E-05
4	480	1,028	9,35E-05	1.031	9.37E-05
5	600	1,263	1,15E-04	1.263	1.15E-04
6	720	1,471	1,34E-04	1.481	1.35E-04

10.2 Cálculo da potência útil da lâmpada na entrada do fotorreator.

Seja E^w a taxa de fótons que chega à parede do quartzo. Então, E^w é igual a:

$$E^w = \frac{V_T}{\phi_{Fe^{2+}}} \cdot \left. \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} \quad (\text{Cassano } et \text{ al.}, 1985).$$

$$E^w = \frac{8000}{1,25} \cdot 1,89 \times 10^{-9} = E^w = 1,21 \times 10^{-5} \text{ Einstein} / s = 5,70 \text{ W} \quad (\text{Lâmpada de 36 W})$$

$$E^w = \frac{8000}{1,25} \cdot 1,86 \times 10^{-9} = E^w = 1,19 \times 10^{-5} \text{ Einstein} / s = 5,61 \text{ W} \quad (\text{Lâmpada de 75 W})$$

10.3 Cálculo dos parâmetros óticos a partir dos dados actinométricos.

1) Cálculo do Coeficiente de absorção neperiano:

$$K_{Fe^{3+}} = \alpha_{Fe^{3+}} \cdot [Fe^{3+}] \text{ onde } \alpha_{Fe^{2+}} = 2560 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$K_{Fe^{2+}} = \alpha_{Fe^{2+}} \cdot [Fe^{2+}] \text{ onde } \alpha_{Fe^{3+}} = 4992 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$K_T = K(Fe^{3+}) + K(Fe^{2+})$$

Tabela B. 2: Dados experimentais calculados a partir da actinometria; Concentração do íon férrico e ferroso, Coeficiente volumétrico do Fe^{3+} e Fe^{2+} e da mistura reacional (K_T).

Tempo (s)	$[\text{Fe}^{2+}] \text{ Mol/cm}^3$	$[\text{Fe}^{3+}] \text{ Mol/cm}^3$	$K\text{Fe}^{2+}$	$K\text{Fe}^{3+}$	K_T
0	0,00E+00	1,20E-05	0,00E+00	5,99E+01	5,99E+01
120	2,71E-07	1,17E-05	6,94E+00	5,86E+01	6,55E+01
240	4,56E-07	1,15E-05	1,17E+01	5,76E+01	6,93E+01
360	7,00E-07	1,13E-05	1,79E+01	5,64E+01	7,43E+01
480	9,35E-07	1,11E-05	2,39E+01	5,52E+01	7,92E+01
600	1,15E-06	1,09E-05	2,94E+01	5,42E+01	8,36E+01
720	1,34E-06	1,07E-05	3,42E+01	5,32E+01	8,75E+01

Tabela B. 3: Conversão do Fe^{2+} ao longo do tempo.

Tempo (s)	$X\text{Fe}^{2+}$
0	0,00
120	2,26
240	3,80
360	5,83
480	7,79
600	9,57
720	11,14

10.4 Estudo das funções do campo de radiação

10.4.1 Radiação Incidente na entrada ótica do fotorreator

Calculado aplicando-se a Equação 3.36 com base no coeficiente volumétrico Total ($K_T = K(Fe^{3+}) + K(Fe^{2+})$).

Tabela B. 4: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo.

Raio (cm)	$G_v \times 10^9$ (Einstein/cm ² .s)						
	T = 0 s	T = 120 s	T = 240 s	T = 360 s	T = 480 s	T = 600 s	T = 720 s
2,23	1,34E+00	1,34E-01	1,34E-01	1,34E+00	1,34E+00	1,34E+00	1,34E+00
2,3	1,96E-03	1,33E-03	1,02E-03	7,15E-03	5,09E-03	3,74E-03	2,85E-03
2,4	4,70E-06	1,82E-06	9,51E-07	4,05E-06	1,78E-06	8,42E-07	4,34E-07
2,6	2,72E-11	3,45E-12	8,38E-13	1,31E-12	2,19E-13	4,29E-14	1,01E-14
2,7	6,55E-14	4,75E-15	7,89E-16	7,45E-16	7,68E-17	9,70E-18	1,55E-18
3,0	9,25E-22	1,26E-23	6,62E-25	1,39E-25	3,35E-27	1,13E-28	5,63E-30

10.4.2 Taxa Volumétrica de Absorção de Fótons (LVRPA)

Calculado aplicando-se a Equação 3.38 com base no coeficiente volumétrico Total ($K_T = K(Fe^{3+}) + K(Fe^{2+})$).

Tabela B. 5: Dados referentes aos valores calculados para a taxa volumétrica de absorção de fótons (LVRPA) ao longo do raio e tempo.

Raio (cm)	$e_{v,i}^a \times 10^9$ (Einstein/cm ³ .s)						
	T = 0 s	T = 120 s	T = 240 s	T = 360 s	T = 480 s	T = 600 s	T = 720 s
2,23	8,03E+01	8,78E+01	9,29E+01	9,96E+01	1,06E+02	1,12E+02	1,17E+02
2,3	1,17E+00	8,69E-01	7,04E-01	5,31E-01	4,03E-01	3,13E-01	2,49E-01
2,4	2,82E-03	1,19E-03	6,59E-04	3,01E-04	1,41E-04	7,04E-05	3,80E-05
2,6	1,63E-08	2,26E-09	5,81E-10	9,72E-11	1,73E-11	3,58E-12	8,87E-13
2,7	3,93E-11	3,11E-12	5,47E-13	5,54E-14	6,08E-15	8,11E-16	1,36E-16
3,0	5,54E-19	8,23E-21	4,59E-22	1,03E-23	2,66E-25	9,45E-27	4,92E-28

Tabela B. 6: Percentual da taxa de absorção de fótons (LVRPA).

Tempo (s) \ Raio (cm)	0	120	240	360	480	600	720
2,23	1,00E+02%	1,00E+02%	1,00E+02%	1,00E+02%	1,00E+02%	1,00E+02%	1,00E+02%
2,3	1,46E+00%	9,90E-01%	7,58E-01%	5,33E-01%	3,80E-01%	2,79E-01%	2,13E-01%
2,4	3,51E-03%	1,36E-03%	7,10E-04%	3,02E-04%	1,33E-04%	6,29E-05%	3,24E-05%
2,6	2,03E-08%	2,57E-09%	6,25E-10%	9,76E-11%	1,63E-11%	3,20E-12%	7,57E-13%
2,7	4,89E-11%	3,55E-12%	5,89E-13%	5,56E-14%	5,73E-15%	7,24E-16%	1,16E-16%
3,0	6,90E-19%	9,37E-21%	4,94E-22%	1,03E-23%	2,50E-25%	8,44E-27%	4,20E-28%

11. APÊNDICE C

11.1 Dados Experimentais Provenientes da Contagem de Bactérias Ativas.

Tabela C. 1: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $1,60 \times 10^{11}$ NMP/ 100cm^3 (Fonte: Brugos et al., 2005).

Tempo (min)	C (NMP/ 100cm^3)
0,0	$9,0 \times 10^8$
0,5	$3,0 \times 10^8$
1,0	$2,2 \times 10^8$
1,5	$3,0 \times 10^8$
2,0	$1,6 \times 10^{11}$
2,5	$2,4 \times 10^{11}$
3,5	$2,4 \times 10^{11}$
4,5	$2,4 \times 10^{11}$
5,5	$1,6 \times 10^{11}$
6,5	$2,6 \times 10^8$
7,5	$1,4 \times 10^9$
8,5	$1,4 \times 10^9$
9,5	$7,0 \times 10^6$

Tabela C. 2: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $1,60 \times 10^{11}$ NMP/ 100cm^3 .

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm^3)
0	$1,6 \times 10^{11}$
1	$1,6 \times 10^{11}$
2	$1,6 \times 10^{11}$
3	$1,6 \times 10^{11}$
4	$1,6 \times 10^{11}$
5	$1,6 \times 10^{11}$
6	$1,6 \times 10^{11}$
7	$1,6 \times 10^{11}$
8	$2,2 \times 10^{10}$
9	$3,3 \times 10^9$
10	$1,7 \times 10^9$
11	$4,0 \times 10^8$

LÂMPADA DE 75 W

Tabela C. 3: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm ³)
0	1,60E+08
120	1,60E+08
240	1,60E+08
360	1,60E+08
480	4,95E+07
600	7,00E+06
720	1,61E+06
840	3,20E+05
960	1,50E+04
1080	4,00E+03
1200	0
1320	0
1440	0

Tabela C. 4: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $> 1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm ³)
0	1,60E+08
120	1,60E+08
240	1,60E+08
360	1,60E+08
480	2,10E+07
600	4,20E+06
720	1,09E+05
840	0
960	0
1080	0
1200	0
1320	0
1440	0

Tabela C. 5: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 75W – concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm ³)
0	1,60E+08
120	1,25E+08
240	4,25E+07
360	1,15E+06
480	4,13E+05
600	1,25E+04
720	1,05E+04
840	6,50E+03
960	2,00E+03
1080	0
1200	0
1320	0
1440	0

Tabela C. 6: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 75 W – concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm ³)
0	1,60E+08
120	1,70E+07
240	7,00E+05
360	3,00E+05
480	2,20E+04
600	4,00E+03
720	0
840	0
960	0
1080	0
1200	0
1320	0
1440	0

Tabela C. 7: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 75 W – concentração $1,60 \times 10^6$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm ³)
0	1,60E+06
120	9,00E+05
240	1,70E+05
360	3,00E+04
480	2,30E+04
600	4,00E+03
720	0
840	0
960	0
1080	0
1200	0
1320	0
1440	0

LÂMPADA DE 36 W

Tabela C. 8: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm ³)
0	1,60E+08
120	1,60E+08
240	1,60E+08
360	1,60E+08
480	1,60E+08
600	9,60E+06
720	1,75E+06
840	3,20E+05
960	7,15E+04
1080	2,35E+04
1200	1,00E+03
1320	0
1440	0

Tabela C. 9: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $> 1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm ³)
0	1,60E+08
120	1,60E+08
240	1,60E+08
360	1,60E+08
480	8,05E+07
600	7,70E+05
720	5,70E+05
840	5,20E+05
960	6,50E+04
1080	5,50E+03
1200	1,00E+03
1320	0
1440	0

Tabela C. 10: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	C (NMP/ 100cm ³)
0	1,60E+08
120	1,60E+08
240	1,60E+08
360	8,40E+07
480	1,43E+06
600	1,75E+05
720	1,20E+05
840	4,40E+04
960	3,00E+03
1080	1,00E+03
1200	0
1320	0
1440	0

Tabela C. 11: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $1,60 \times 10^8$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	Valor NMP/ 100cm ³
0	1,60E+08
120	8,00E+05
240	2,40E+05
360	8,00E+04
480	1,10E+04
600	4,00E+03
720	2,00E+03
840	2,00E+03
960	0
1080	0
1200	0
1320	0
1440	0

Tabela C. 12: Número de bactérias ativas versus tempo. Lâmpada TUV 36 W – concentração $1,60 \times 10^6$ NMP/ 100cm³.

Tempo (s)	Valor NMP/ 100cm ³
0	1,60E+06
120	9,00E+05
240	1,40E+05
360	2,20E+04
480	4,00E+03
600	2,00E+03
720	0
840	0
960	0
1080	0
1200	0
1320	0
1440	0

Tabela C. 13: Índice de NMP e limites de confiança de 95%, quando são utilizados inóculos de 10 cm³, 1 cm³ e 0,1 cm³ em séries de 5 tubos. (Tabela de Hoskins).

Número de tubos com reação positiva, em séries de 5 tubos			Índice de NMP por 100cm ³ da amostra	Limites de confiança de 95%	
10cm ³	1cm ³	0,1cm ³		Inferior	superior
0	0	0	< 2	–	–
0	0	1	2	1	10
0	1	0	2	1	10
0	2	0	4	1	13
1	0	0	2	1	11
1	0	1	4	1	15
1	1	0	4	1	15
1	1	1	6	2	18
1	2	0	6	2	18
2	0	0	4	1	17
2	0	1	7	2	20
2	1	0	7	2	21
2	1	1	9	3	24
2	2	0	9	3	25
2	3	0	12	5	29
3	0	0	8	3	24
3	0	1	11	4	29
3	1	0	11	4	29
3	1	1	14	6	35
3	2	0	14	6	35
3	2	1	17	7	40
4	0	0	13	5	38
4	0	1	17	7	45
4	1	0	17	7	46
4	1	1	21	9	55
4	1	2	26	12	63
4	2	0	22	9	56
4	2	1	26	12	65
4	3	0	27	12	67
4	3	1	33	15	77
4	4	0	34	16	80
5	0	0	23	9	86
5	0	1	30	10	110
5	0	2	40	20	140
5	1	0	30	10	120
5	1	1	50	20	150
5	1	2	60	30	180
5	2	0	50	20	170
5	2	1	70	30	210
5	2	2	90	40	250
5	3	0	80	30	250
5	3	1	110	40	300
5	3	2	140	60	360
5	3	3	170	80	410
5	4	0	130	50	390
5	4	1	170	70	480
5	4	2	220	100	580
5	4	3	280	120	690
5	4	4	350	160	820
5	5	0	240	100	940
5	5	1	300	100	1300
5	5	2	500	200	2000
5	5	3	900	300	2900
5	5	4	1600	600	5300
5	5	5	≥1600	–	–

11.2 Dados experimentais obtidos no processo de desinfecção de *E. coli*.

11.2.1 Cálculo do Coeficiente de absorção neperiano (K_T).

1) Obtenção da absorvidade molar média $\langle \epsilon_{Ec} \rangle$

A Tabela C.14 apresenta os dados experimentais obtidos nas corridas de concentração inicial da ordem de 10^6 e 10^8 .

Tabela C.14: Relação entre a ABS e concentração obtida nas corridas com concentração inicial da ordem de 10^6 e 10^8 .

$C_0 = 1,6 \times 10^8$ (NMP/100 cm ³)		$C_0 = 1,6 \times 10^6$ (NMP/100 cm ³)	
C (NMP/100 cm ³)	ABS	C (NMP/100 cm ³)	ABS
1,70E+07	0,047	1,60E+06	0,046
7,00E+05	0,043	3,00E+04	0,027
2,20E+04	0,025	4,00E+03	0,016
4,00E+03	0,013	-	-

Calculou-se a absorvidade molar através do coeficiente angular médio para as duas concentrações, obteve-se então:

$$\langle \epsilon_{Ec} \rangle = 1,04 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{NMP}$$

A absorvidade molar neperiana é dada por:

$$\langle \alpha_{Ec} \rangle = \langle \epsilon_{Ec} \rangle \cdot 2,303$$

$$\langle \alpha_{Ec} \rangle = 1,04 \times 10^{-8} \cdot 2,303 \Rightarrow \langle \alpha_{Ec} \rangle = 2,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{NMP}$$

O Coeficiente de absorção neperiano $K_{T,Ec}$ (cm⁻¹) é dado por:

$$K_{T,Ec} = 2,4 \times 10^{-8} \cdot C_{Ec}(t)$$

11.2.2 Valores encontrados para a dose incidente de radiação

Tabela C. 15: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³ e Lâmpada TUV HO 75W.

T_{irr}	C (NMP/100cm ³)	Kt (cm ⁻¹)	$\langle G_v \rangle$ (W/cm ²)	Dose (mWs/cm ²)	Log (Co/C)
0,00	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	0,00	0,00
7,22	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	1,25	0,00
14,36	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	2,48	0,00
21,59	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	3,73	0,00
28,81	4,03E+07	9,67E-01	3,80E-04	10,93	0,60
36,04	7,33E+06	1,76E-01	5,03E-04	18,14	1,34
43,18	1,15E+06	2,76E-02	5,33E-04	23,00	2,14
50,4	2,30E+05	5,52E-03	5,37E-04	27,07	2,84
57,62	2,67E+04	6,41E-04	5,38E-04	31,00	3,78
64,76	6,67E+03	1,60E-04	5,38E-04	34,85	4,38
71,99	3,33E+03	7,99E-05	5,38E-04	38,75	4,68
79,21	1,00E+00	2,40E-08	5,38E-04	42,63	8,20
87,28	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00

Tabela C. 16: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³ e Lâmpada TUV HO 75W.

T_{irr}	C (NMP/100cm ³)	Kt (1/cm)	$\langle G_v \rangle$ (W/cm ²)	Dose (mWs/cm ²)	Log (Co/C)
0,00	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	0,00	0,00
7,22	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	1,25	0,00
14,36	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	2,48	0,00
21,59	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	3,73	0,00
28,81	2,10E+07	5,04E-01	4,46E-04	12,85	0,88
36,04	4,20E+06	1,01E-01	5,18E-04	18,66	1,58
43,18	1,09E+05	2,62E-03	5,38E-04	23,22	3,17
50,4	1,00E+00	2,40E-08	5,38E-04	27,13	8,20
57,62	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
64,76	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
71,99	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
79,21	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
87,28	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00

Tabela C. 17: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³ e Lâmpada TUV HO 75W.

T _{irr}	C (NMP/100cm ³)	Kt (1/cm)	$\langle G_v \rangle$ (W/cm ²)	Dose (mWs/cm ²)	Log (Co/C)
0,00	1,60E+08	3,84E+00	1,73E-04	0,00	0,00
7,22	1,25E+08	3,00E+00	2,10E-04	1,52	0,11
14,36	4,25E+07	1,02E+00	3,73E-04	5,35	0,58
21,59	1,15E+06	2,76E-02	5,33E-04	11,50	2,14
28,81	4,13E+05	9,91E-03	5,36E-04	15,45	2,59
36,04	1,25E+04	3,00E-04	5,38E-04	19,40	4,11
43,18	5,00E+03	1,20E-04	5,38E-04	23,24	4,51
50,4	1,00E+00	2,40E-08	5,38E-04	27,13	8,20
57,62	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
64,76	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
71,99	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
79,21	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
87,28	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00

Tabela C. 18: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $1,60 \times 10^6$ NMP/100cm³ e Lâmpada TUV HO 75W.

T _{irr}	C (NMP/100cm ³)	Kt (1/cm)	$\langle G_v \rangle$ (W/cm ²)	Dose (mWs/cm ²)	Log (Co/C)
0,00	1,60E+06	3,84E-02	5,30E-04	0,00	0,00
7,22	9,00E+05	2,16E-02	5,34E-04	3,85	0,25
14,36	1,70E+05	4,08E-03	5,37E-04	7,72	0,97
21,59	3,00E+04	7,20E-04	5,38E-04	11,62	1,73
28,81	2,30E+04	5,52E-04	5,38E-04	15,50	1,84
36,04	4,00E+03	9,60E-05	5,38E-04	19,40	2,60
43,18	1,00E+00	2,40E-08	5,38E-04	23,24	6,20
50,40	1,00E+00	2,40E-08	5,38E-04	27,13	0,00
57,62	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
64,76	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
71,99	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
79,21	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
87,28	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00

Tabela C. 19: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³ e Lâmpada TUV 36W.

T_{irr}	C (NMP/100cm ³)	Kt (1/cm)	$\langle G_v \rangle$ (W/cm ²)	Dose (mWs/cm ²)	Log (Co/C)
0	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	0,00	0,00
7,22	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	1,26	0,00
14,36	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	2,52	0,00
21,59	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	3,78	0,00
28,81	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	5,05	0,00
36,04	1,75E+06	4,20E-02	5,38E-04	19,37	1,96
43,18	1,70E+06	4,08E-02	5,38E-04	23,22	1,97
50,4	1,40E+05	3,36E-03	5,46E-04	27,50	3,06
57,62	5,65E+04	1,36E-03	5,46E-04	31,46	3,45
64,76	7,00E+03	1,68E-04	5,46E-04	35,37	4,36
71,99	1,00E+03	2,40E-05	5,46E-04	39,32	5,20
79,21	1,00E+00	2,40E-08	5,46E-04	43,27	8,20
87,28	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00

Tabela C. 20: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³ Lâmpada TUV 36W.

T_{irr}	C (NMP/100cm ³)	Kt (1/cm)	$\langle G_v \rangle$ (W/cm ²)	Dose (mWs/cm ²)	Log (Co/C)
0	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	0,00	0,00
7,22	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	1,26	0,00
14,36	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	2,52	0,00
21,59	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	3,78	0,00
28,81	6,95E+06	1,67E-01	5,13E-04	14,77	1,36
36,04	1,52E+06	3,65E-02	5,39E-04	19,41	2,02
43,18	1,00E+06	2,40E-02	5,41E-04	23,37	2,20
50,4	1,85E+05	4,44E-03	5,45E-04	27,48	2,94
57,62	3,15E+04	7,56E-04	5,46E-04	31,47	3,71
64,76	1,00E+00	2,40E-08	5,46E-04	35,38	8,20
71,99	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
79,21	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
87,28	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00

Tabela C. 21: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³ Lâmpada TUV 36W.

T_{irr}	C (NMP/100cm ³)	Kt (1/cm)	$\langle G_v \rangle$ (W/cm ²)	Dose (mWs/cm ²)	Log (Co/C)
0	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	0,00	0,00
7,22	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	1,26	0,00
14,36	1,60E+08	3,84E+00	1,75E-04	2,52	0,00
21,59	8,13E+07	1,95E+00	2,83E-04	6,10	0,29
28,81	1,70E+05	4,08E-03	5,45E-04	15,71	2,97
36,04	4,00E+04	9,60E-04	5,46E-04	19,68	3,60
43,18	2,15E+04	5,16E-04	5,46E-04	23,58	3,87
50,4	6,00E+03	1,44E-04	5,46E-04	27,53	4,43
57,62	1,00E+00	2,40E-08	5,46E-04	31,48	8,20
64,76	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
71,99	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
79,21	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
87,28	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00

Tabela C. 22: Parâmetros necessários para o cálculo da dose da radiação incidente e seu valor correspondente para a concentração inicial $1,60 \times 10^6$ NMP/100cm³ Lâmpada TUV 36W.

T_{irr}	C (NMP/100cm ³)	Kt (1/cm)	$\langle G_v \rangle$ (W/cm ²)	Dose (mWs/cm ²)	Log (Co/C)
0	1,60E+06	3,84E-02	5,38E-04	0,00	0,00
7,22	9,00E+05	2,16E-02	5,42E-04	3,91	0,25
14,36	1,40E+05	3,36E-03	5,46E-04	7,83	1,06
21,59	2,20E+04	5,28E-04	5,46E-04	11,79	1,86
28,81	4,00E+03	9,60E-05	5,46E-04	15,74	2,60
36,04	2,00E+03	4,80E-05	5,46E-04	19,69	2,90
43,18	1,00E+00	2,40E-08	5,46E-04	23,59	6,20
50,4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
57,62	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
64,76	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
71,99	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
79,21	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
87,28	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00

11.2.3 Radiação Incidente aplicada à bactéria

Calculado aplicando-se a Equação 3.36 com base no coeficiente volumétrico Total da *E.coli* (K_T).

Tabela C. 23: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV HO 75W e concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³.

r (cm)	$G_v \times 10^9$ (Einstein/cm ² .s)											
	0s	120s	240s	360s	480s	600s	720s	840s	960s	1080s	1200s	1320s
2,23	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34
2,30	0,99	0,00	0,99	0,99	1,21	1,28	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
2,40	0,65	0,00	0,65	0,65	1,06	1,21	1,24	1,24	1,24	1,25	1,25	1,25
2,50	0,42	0,00	0,42	0,42	0,92	1,14	1,19	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20
2,60	0,28	0,00	0,28	0,28	0,80	1,08	1,14	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
2,70	0,18	0,00	0,18	0,18	0,70	1,02	1,09	1,10	1,11	1,11	1,11	1,11
2,80	0,12	0,00	0,12	0,12	0,61	0,97	1,05	1,06	1,07	1,07	1,07	1,07
2,90	0,08	0,00	0,08	0,08	0,54	0,92	1,01	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03
3,00	0,05	0,00	0,05	0,05	0,47	0,87	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela C. 24: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV HO 75W e concentração $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³.

r (cm)	$G_v \times 10^9$ (Einstein/cm ² .s)											
	0s	120s	240s	360s	480s	600s	720s	840s	960s	1080s	1200s	1320s
2,23	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34
2,30	0,99	0,99	0,99	0,99	1,25	1,29	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
2,40	0,65	0,65	0,65	0,65	1,14	1,22	1,24	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
2,50	0,42	0,42	0,42	0,42	1,04	1,16	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
2,60	0,28	0,28	0,28	0,28	0,95	1,11	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
2,70	0,18	0,18	0,18	0,18	0,87	1,06	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
2,80	0,12	0,12	0,12	0,12	0,80	1,01	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07
2,90	0,08	0,08	0,08	0,08	0,74	0,96	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03
3,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,68	0,92	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela C. 27: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV 36W e concentração $\gg 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³.

r (cm)	$G_v \times 10^9$ (Einstein/cm ² .s)											
	0s	120s	240s	360s	480s	600s	720s	840s	960s	1080s	1200s	1320s
2,23	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36
2,30	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,31	1,31	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
2,40	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	1,25	1,25	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
2,50	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	1,20	1,20	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
2,60	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	1,15	1,15	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
2,70	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	1,10	1,10	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12
2,80	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	1,06	1,06	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
2,90	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	1,02	1,02	1,04	1,04	1,05	1,05	1,05
3,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,98	0,98	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01

Tabela C. 28: Dados referentes aos valores calculados para a radiação incidente ao longo do raio e tempo para Lâmpada TUV 36W e concentração $> 1,60 \times 10^8$ NMP/100cm³.

r (cm)	$G_v \times 10^9$ (Einstein/cm ² .s)											
	0s	120s	240s	360s	480s	600s	720s	840s	960s	1080s	1200s	1320s
2,23	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36
2,30	1,01	1,01	1,01	1,01	1,30	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
2,40	0,66	0,66	0,66	0,66	1,23	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
2,50	0,43	0,43	0,43	0,43	1,16	1,20	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
2,60	0,28	0,28	0,28	0,28	1,10	1,15	1,16	1,16	1,17	1,17	1,17	1,17
2,70	0,18	0,18	0,18	0,18	1,04	1,10	1,11	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12
2,80	0,12	0,12	0,12	0,12	0,98	1,06	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
2,90	0,08	0,08	0,08	0,08	0,94	1,02	1,03	1,04	1,05	1,05	1,05	1,05
3,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,89	0,98	0,99	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)