

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL –
MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM GESTÃO E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

Plínio Kühn Filho

**DESINFECÇÃO E DETOXIFICAÇÃO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS
SECUNDÁRIOS ATRAVÉS DE FOTOZONIZAÇÃO CATALÍTICA COM REATOR
TIPO CONE**

Santa Cruz do Sul, Dezembro de 2009.

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Plínio Kühn Filho

**DESINFECÇÃO E DETOXIFICAÇÃO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS
SECUNDÁRIOS ATRAVÉS DE FOTOZONIZAÇÃO CATALÍTICA COM REATOR
TIPO CONE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ênio Leandro Machado
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Lourdes Teresinha Kist

Santa Cruz do Sul, Dezembro de 2009.

Plínio Kuhn Filho

**DESINFECÇÃO E DETOXIFICAÇÃO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS
SECUNDÁRIOS ATRAVÉS DE FOTOZONIZAÇÃO CATALÍTICA COM REATOR
TIPO CONE**

Esta Dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Dra. Solange Cristina da Silva Hoelzel
Centro Universitário Franciscano – UNIFRA

Dr^a. Adriane Lawisch Rodriguez
Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Dr^a. Lourdes Teresinha Kist
Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC
Co-orientadora

Dr. Ênio Leandro Machado
Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC
Orientador

RESUMO

A integração de processos de tratamento de efluentes aparece como alternativa para a remediação de impactos ambientais de forma mais limpa. Tendências de reuso estão requerendo maior efetividade de desinfecção e detoxificação. Neste trabalho foi investigada a potencialidade de integrar os processos UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanquet*) e Fotoozonização Catalítica (UV/TiO₂/O₃) em unidade de tratamento de efluentes domésticos de campus universitário. O reator UASB foi concebido com volume útil de 1,47 m³, velocidade ascensional de 0,016 m h⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 45,9 h. O fotorreator foi construído com sistema de escoamento tipo cone, composto por rampas com TiO₂, predominantemente tipo anatase, fixado em placas de acrílico. O fotorreator tipo cone (FTC) funcionou com sucção de ar de 1,05 m³ h⁻¹ a partir de bomba centrífuga de 0,5 CV em taxa de recirculação do efluente de 1500 L h⁻¹. As lâmpadas germicidas foram configuradas para sistema tipo colimador acoplado ao FTC, em um total de 08 lâmpadas de 30 W ($\lambda_{max} = 254$ nm). O ozônio gerado fotoquimicamente foi transferido via sistema Pitot-Venturi. A taxa de geração de ozônio foi de 161 mg h⁻¹. Célula fotovoltaica de 1,1 kWh⁻¹ foi utilizada para suprimento de energia ao FTC. Ensaio preliminares com azul de metileno demonstraram maior efetividade da combinação UV/TiO₂/O₃, com valores de k 0,025 min⁻¹. As amostras reais de efluentes do reator UASB fotozonizadas cataliticamente apresentaram desinfecção superior a 90% com tempo de detenção hidráulica de 1 min. Em tempos de detenção hidráulica de 30 min a EC₅₀ com *Daphnia magna* foi de 69,6%, mantendo-se na faixa de moderadamente a pouco tóxica. Reduções dos índices de eutrofização também foram observadas, com os valores de fósforo total reduzidos em 30% no efluente oxidado. Os valores de NTK tiveram reduções inferiores a 4%. A combinação UASB + fotozonização catalítica demonstrou potencial redutor de patogenicidade e eutrofização, podendo estabelecer alternativa aos sistemas UASB + Wetlands e/ou UASB + Lodos Ativados.

ABSTRACT

The integration process of sewage treatment as an alternative appears more correct for remediation of environmental impacts in a more clean. Trends of reuse are demanding greater effectiveness of disinfection and detoxification. Thus, this work has investigated the potential of integrating the processes UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) and Photocatalytic ozonization (UV/TiO₂/O₃) in sewage treatment plant from a selected university campus. The UASB reactor was designed with volume of 1.47 m³, upward velocity of 0.016 m h⁻¹ and hydraulic detention time of 45.9 h. The system was built with fotorreator flow cone type, consisting of acrylic ramps with TiO₂ predominantly anatase type. The phootorreator type cone (FTC) worked with the air suction of 1.05 m³ h⁻¹ from a centrifugal pump of 0.5 hp recirculation rate in the effluent of 1500 L⁻¹ h⁻¹. The lamps were set to germicides type collimator system coupled to $\lambda_{\max} = 254$ nm. The photo chemically generated ozone was transferred via system Pitot-Venturi, considering in the FTC a total of 08 lamps of 30 W ($\lambda_{\max} = 254$ nm). The rate of generation of ozone was 161 mg h⁻¹. Photovoltaic cell of 1.1 kWh⁻¹ was used to supply power to the FTC. Preliminary tests with methylene blue demonstrated greater effectiveness of combination UV/TiO₂/O₃, with k values of 0.025 min⁻¹. The real samples of the effluents from the UASB reactor had catalytic photoozonized disinfection over to 90% with hydraulic detention time of 1 min. In a hydraulic detention time of 30 min with the EC₅₀ *Daphnia magna* was 69.6%, while the range of moderately to slightly toxic. Reduction in rate of eutrophication was also observed, with values of total phosphorus reduced by 30% in the oxidized effluent. The values of TKN reductions were less than 4%. The combination UASB + photoozonization catalytic potential of reducing pathogenic and eutrophication, may establish alternative systems UASB + Wetlands and or activated sludge UASB + Sludge.

AGRADECIMENTOS

*Aos meus pais,
Plínio Kühn e Delsi Maria Kühn;
Aos meus irmãos,
Nícolas Tales e Larissa Daiane;
À minha esposa,
Maria Lúcia Lopes Kühn;
Ao meu orientador,
Dr Ênio Leandro Machado;
Aos meus colegas do curso de Mestrado em Tecnologia Ambiental;
Aos meus professores do curso de Mestrado em Tecnologia Ambiental;
Aos colegas,
Róbson, Felipe, Leonardo, Adriana;
À Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC);
À secretária do Mestrado de Tecnologia Ambiental,
Raquel Dionéia Pettermann;
Aos autores visitados e citados nesta dissertação;
A todas as pessoas que de alguma maneira, influenciaram para esta dissertação.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Decaimento de microrganismos em função do aumento de temperatura.....	24
Figura 2	Fluxograma da metodologia utilizada para os estudos de desinfecção e detoxificação com FTC.....	39
Figura 3	Esquema geral da unidade de estudos para os ensaios de tratamento – ETE-UNISC. Os pontos 1 e 2 foram para coleta das amostras bruta e tratada deste estudo.....	40
Figura 4	Fotorreator Tipo Cone, configuração 1 (FTC1).....	41
Figura 5	Fotorreator Tipo Cone, configuração 2 (FTC2).....	42
Figura 6	Colimador e seus constituintes.....	43
Figura 7	Reator tipo cone e seus constituintes.....	44
Figura 8	Detalhes internos do FTC: (a) Calha distribuidora superior e (b) base do reator tipo cone.....	45
Figura 9	Pontos de medida de intensidade de radiação UV com radiômetro.....	45
Figura 10	Tanque equalizador.....	46
Figura 11	Sistema de transferência gás-líquido modelo Pitot-Venturi.....	47
Figura 12	Cinética dos ensaios UV/TiO ₂ /O ₃ com a amostra de azul de metileno.....	55
Figura 13	Relação de constante cinética em função do tempo.....	57
Figura 14	Curva da cinética de degradação do efluente secundário no período de 30 minutos do ensaio 2.....	58
Figura 15	Curva da cinética de degradação do efluente secundário no período de 30 minutos do ensaio 3.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais doenças relacionadas às águas contaminadas pelos esgotos.....	18
Tabela 2	Padrões de qualidade microbiológica de águas de consumo humano e de corpos d'água.....	20
Tabela 3	Ocorrências típicas de microrganismos patogênicos e microrganismos indicadores em esgotos brutos.....	20
Tabela 4	Remoções típicas de microrganismos patogênicos e microrganismos indicadores em sistemas convencionais de tratamento de esgotos.....	21
Tabela 5	Níveis de qualidade do efluente esperados para diferentes tecnologias de tratamento de esgotos, em termos de coliformes fecais e ovos de helmintos.....	22
Tabela 6	Comparativo entre mecanismos de desinfecção de efluentes secundários.....	36
Tabela 7	Métodos analíticos para caracterização dos efluentes da unidade piloto.....	48
Tabela 8	Procedimentos operacionais adotados com o reator tipo coluna.	49
Tabela 9	Dados de caracterização do efluente do decantador secundário pós UASB.....	52
Tabela 10	Dados operacionais comparativos das configurações FTC1 e FTC2 para os fotorreatores.....	53
Tabela 11	Comparativo cinético considerando-se modelo de pseudo-primeira ordem em relação ao descolorimento do azul de metileno.....	54
Tabela 12	Comparação de desempenho dos fotorreatores de ozonização catalítica com os dados da literatura.....	55
Tabela 13	Ensaio de fotoozonização catalítica com efluente secundário no intervalo de 60 minutos.....	57

Tabela 14	Resultados dos parâmetros de NTK e Fósforo Total nos ensaios de fotozonização catalítica no intervalo de 60 minutos.....	57
Tabela 15	Ensaio de fotozonização catalítica com efluente secundário no intervalo de 30 minutos.....	58
Tabela 16	Resultados dos parâmetros de NTK e Fósforo Total nos ensaios de fotozonização catalítica no intervalo de 30 minutos.....	60
Tabela 17	Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	60

LISTA DE ABREVIATURAS

HO•	Radical hidroxila
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio incubada por 5 dias
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental
FH	Fotocatálise Heterogênea
L-H	Langmiur-Hinshelwood
NTU	Unidade turbidimétrica
UFC	Unidade Formadora de Colônias
NMP	Número Máximo provável
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UASB	reator anaeróbio de fluxo ascendente, do inglês <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanquet</i>
FTC	Fotorreator Tipo Cone
POA's	Processos oxidativos avançados
k	constante cinética
POP's	Poluentes Orgânicos Persistentes

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Demandas de Detoxificação e Desinfecção em Efluentes Urbanos.....	16
3.2 Métodos de Detoxificação e Desinfecção de Efluentes Urbanos.....	23
3.2.1 Desinfecção com Radiação Ultravioleta	27
3.2.2 Desinfecção com ozônio.....	29
3.3 Métodos Fotocatalíticos de Detoxificação e Desinfecção Efluentes.....	32
4 METODOLOGIA	388
4.1 Delineamento da Pesquisa	38
4.2 Caracterização do Local de Estudo	39
4.3 Concepção e Construção do Fotorreator Tipo Cone (FTC).....	40
4.4 Caracterização dos Efluentes	47
4.5 Ensaio de Tratamento dos Efluentes com Amostra Sintética – Azul de Metileno	49
4.6 Ensaio de Tratamento dos Efluentes Secundários de Campus Universitário	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 Caracterização do Local de Estudos e dos Efluentes.....	51
5.2 Ensaio de Tratamento dos Efluentes com Amostra Sintética – Azul de Metileno	53
5.3 Ensaio de Tratamento dos Efluentes Secundários de Campus Universitário	56

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS61

7 REFERÊNCIAS.....62

1 INTRODUÇÃO

O balanço material da maioria dos recursos hídricos está biomagnificando compostos poluentes e tornando mais resistentes organismos patogênicos. A patogenia inclui riscos de organismos mais resistentes aos antibióticos, pois a aclimatação em organismos e em águas residuárias contaminadas está sendo favorecida. Adicionalmente, os compostos poluentes estão agregando efeitos de toxicidade, merecendo restrições mais severas e com tendência de crescimento no futuro.

As características anteriormente citadas não estão restritas apenas aos efluentes industriais e agrícolas. Efluentes ditos domésticos também agregaram nos últimos anos toxicidade e patogenia. Os hábitos dos novos padrões de consumo trouxeram consigo defensivos domissanitários, desinfetantes, detergentes, medicamentos, corantes, aditivos alimentares, residuais de tintas, entre outros. Como consequência, residuais destes produtos e subprodutos integram a composição de efluentes oriundos das necessidades fisiológicas e de higienização dos seres humanos.

Mudanças nos padrões de consumo que excluam ou atenuem estes riscos deverão demorar, estabelecendo necessidade de detoxificação e desinfecção dos efluentes ditos domésticos.

A necessidade da desinfecção dos efluentes é cada vez maior, visto a crescente deterioração das fontes de abastecimento de água para uso humano. O objetivo principal da desinfecção de efluentes é destruir agentes patogênicos, que podem estar presentes no efluente tratado, para tornar a água receptora segura para uso posterior.

No passado, a opção escolhida para disposição dos efluentes domésticos foi o despejo no ambiente em forma completamente descontrolada, seja em pequena

escala (poços negros, fossas sépticas e sumidouros), ou em grande escala. Até algumas décadas atrás existia abundante disponibilidade de águas subterrâneas e superficiais em bom grau de qualidade, e a capacidade de depuração natural do ambiente ainda dissimulava os efeitos dos lançamentos dos dejetos e produtos residuais da atividade humana, diretamente no ambiente, sob a antiga premissa de que “a solução à contaminação é a diluição”.

Nos tempos atuais os efeitos de degradação estão ficando tão evidentes, que não é mais possível ficar alheio ao problema. Todas as utilidades tradicionais da água, como abastecimento, irrigação agrícola, reservatórios naturais, cultura de peixes e moluscos e recreação, entre outras, poderão ficar ainda mais comprometidas, caso sejam mantidas as políticas atuais para o setor de saneamento, levando a uma situação de escassez, carestia e diminuição da qualidade de vida.

Com sinais indicando que os organismos patogênicos conseguem passar as barreiras físico-químicas e biológicas dos tratamentos tradicionais de águas, focaliza-se a atenção atual nos processos de desinfecção e detoxificação.

Assim sendo, foram investigadas as potencialidades de método de fotocatalise a ser aplicado em nova configuração de reator para aproveitar a ação combinada da ozonização gerada indiretamente com energia solar.

2 OBJETIVOS

Geral

Desenvolver e aplicar o fotorreator catalítico tipo cone na desinfecção e detoxificação de efluentes secundários em sistema de saneamento integrado.

Específicos

- Otimizar o fotorreator de ozonização catalítica (UV/TiO₂/O₃) em sistema do tipo emerso e com recirculação;
- Avaliar a cinética de oxidação com composto modelo simulando as condições de aplicação para desinfecção;
- Aplicar fotorreator catalítico com uso indireto de energia solar para o tratamento de efluente doméstico de campus universitário em estágio secundário proveniente de reator UASB.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Demandas de Detoxificação e Desinfecção em Efluentes Urbanos

O contínuo crescimento populacional tem provocado crescente demanda por águas de consumo, de recreação e para irrigação de culturas agrícolas. Com o crescimento populacional, tem aumentado, também, a produção de esgotos e, como consequência, a exposição do homem, de animais e de plantas aos esgotos que são lançados no meio ambiente, particularmente nos corpos de água como córregos, rios, lagos e represas. A segurança natural no aspecto da diluição dos esgotos e distância dos pontos de lançamento que existia antigamente reduziu-se drasticamente na medida em que o crescimento populacional vem proporcionando o aumento do volume de esgotos gerados e do número de pontos de lançamento.

Uma grande variedade de substâncias tóxicas e organismos patogênicos são agregados diariamente nos corpos d'água em todo o mundo. Mais de 1000 substâncias são agregadas por ano (BRANCO, 1989). Desde 2006 entrou em vigor no Rio Grande do Sul a resolução 129/06, estabelecendo exigências e diretrizes para adequação dos efluentes quanto aos aspectos de toxicidade aguda, crônica e genotoxicidade. Para as atividades geradoras de efluentes líquidos domésticos, a presente resolução aplica-se quando a vazão máxima de lançamento do efluente da fonte geradora individualizada for igual ou superior a $10.000\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (CONSEMA, 129/06). A resolução 129/06 estabelece restrições cada vez maiores ao passar de oito a doze anos da sua aplicação desde sua entrada em vigor (24/11/2006). Para efluentes domésticos os prazos máximos de adequação estabelecem doze anos. As referências de controle são de fatores de toxicidade (FT) 4 para 1.

O interesse na desinfecção dos esgotos é cada vez maior, dado a crescente deterioração das fontes de abastecimento de água para uso humano. O objetivo principal da desinfecção de esgotos é destruir os patogênicos entéricos, que podem estar presentes no efluente tratado, para tornar a água receptora segura para uso posterior (CHERNICHARO, 2001).

O risco de contaminação está relacionado ao fato de que os esgotos contêm uma série de organismos patogênicos que são excretados juntamente com as fezes de indivíduos infectados. Até mesmo os esgotos tratados em processos convencionais, como reatores anaeróbios, lodos ativados, filtros biológicos etc., podem contaminar fontes de água para abastecimento público, uso recreacional, irrigação de culturas, dessedentação de animais etc. Isso acontece porque os processos convencionais de tratamento de esgotos não são suficientemente eficientes na remoção de microrganismos patogênicos (ver Tabelas 4 e 5). Nesse sentido, a desinfecção dos esgotos deve ser considerada quando se pretende reduzir os riscos de transmissão de doenças infecciosas, quando o contato humano, direto ou indireto, com as águas contaminadas, é provável de ocorrer. Os organismos patogênicos de maior preocupação, quando o homem é exposto a ambientes contaminados com esgotos, são as bactérias e os vírus entéricos, além dos parasitas intestinais. Uma grande variedade destes organismos está sempre presente em todos os esgotos de origem doméstica, sendo que a sua transmissão para o homem pode ocorrer das seguintes formas (CHERNICHARO, 2001):

- Ingestão direta de água não tratada;
- Ingestão direta de água tratada. Nesse caso, pressupõe-se alguma falha no sistema de tratamento ou de distribuição de água;
- Ingestão de alimentos infectados com patógenos presentes em águas contaminadas;
- Penetração resultante do contato da pele com a água contaminada.

A Tabela 1 apresenta as principais doenças relacionadas às águas contaminadas pelos esgotos.

Tabela 1. Principais doenças relacionadas às águas contaminadas pelos esgotos.

Forma de transmissão	Doença	Agente causador da doença
Ingestão de água contaminada	Disenteria bacilar	Bactéria (<i>Shigella dysenteriae</i>)
	Cólera	Bactéria (<i>Vibrio cholerae</i>)
	Leptospirose	Bactéria (<i>Lectospira</i>)
	Salmonelose	Bactéria (<i>Salmonella</i>)
	Febre tifóide	Bactéria (<i>Salmonella Typhi</i>)
	Tricocefalíase	Verme (<i>Trichocephalus trichiurus</i>)
	Disenteria amebiana	Protozoário (<i>Entamoeba histolytica</i>)
	Giardíase	Protozoário (<i>Giardia lamblia</i>)
	Hepatite infecciosa	Vírus (vírus da hepatite A)
Ingestão de água e alimentos contaminados	Gastroenterite	Vírus (enterovírus, parvovírus, rotavírus)
	Paralisia infantil(*)	Vírus (<i>poliomielites vírus</i>)
	Ascariíase	Helminto (<i>Ascaris lumbricoides</i>)
	Tricuríase	Helminto (<i>Trichuris trichiura</i>)
	Balantidiose	Protozoário (<i>Balantidium coli</i>)
Contato com a água contaminada	Ancilostomíase	Helminto (<i>Ancilostoma duodenale</i>)
	Enterobíase	Verme (<i>Enterobius vermiculares</i>)
	Escabiose	Sarna (<i>Sarcoptes scabiei</i>)
	Tracoma	Clamídea (<i>Chlamydia tracomatis</i>)
Contato com a água contaminada	Estrongiloidíase	Parasita (<i>Strongyloides stercoralis</i>)
	Esquistossomose	Helminto (<i>Schistosoma</i>)

* erradicada do Brasil

Fonte: Adaptado de BARROS et al. (1995) e VON SPERLING (1995).

Quando se pretende implementar um sistema de desinfecção de esgotos, torna-se importante conhecer as suas características, tanto em termos dos parâmetros físico-químicos convencionais de monitoramento (pH, alcalinidade, demanda bioquímica de oxigênio, sólidos suspensos, nitrogênio etc.), como também, e principalmente, em relação aos parâmetros microbiológicos de avaliação das concentrações de organismos patogênicos ou de organismos indicadores. No Brasil, tem sido muito mais freqüente a utilização dos parâmetros microbiológicos de identificação e quantificação de organismos indicadores de contaminação, notadamente coliformes totais e fecais (ou termotolerantes) e estreptococos fecais. Isso se deve às dificuldades e custos inerentes à identificação dos diversos organismos patogênicos, muito embora diversos laboratórios de empresas de saneamento já estejam realizando análises de rotina para a identificação de *Giardia* e *Cryptosporidium*, dentre outros. Vale lembrar que os organismos indicadores de contaminação, mais especificamente os coliformes e estreptococos fecais (Tabela 2), são utilizados como parâmetros de monitoramento porque estes, além de fáceis de identificar, estão sempre presentes, em grandes quantidades, nas fezes de origem humana e de outros animais de sangue quente. Assim, a presença de coliformes e estreptococos fecais em uma amostra de água torna-se um forte indicativo de que aquela água foi contaminada pelo lançamento de esgotos domésticos e deve, muito possivelmente, conter organismos patogênicos. Trata-se, portanto, de uma determinação indireta da presença de organismos causadores de doenças, uma vez que os organismos indicadores são, em sua vasta maioria, habitantes do trato intestinal do homem e não são causadores de doenças (CHERNICHARO, 2001).

Tabela 2 - Padrões de qualidade microbiológica de águas de consumo humano e de corpos d'água.

Parâmetro	Padrão de Potabilidade ^(a)	Padrão para corpo d'água ^(b)		
		Classe 1	Classe 2	Classe 3
Coliformes totais	Consultar padrão	1.000	5.000	2.000
<i>Escherichia coli</i> ou coliformes termotolerantes	Ausência em 100mL	200	1.000	4.000

(a) De acordo com a portaria n 518, 25/03/2004, do Ministério da Saúde.

(b) De acordo com a resolução CONAMA n 357, 17/03/2005.

As composições microbiológicas típicas de esgotos brutos e os níveis de remoção esperados em diferentes sistemas de tratamento são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Ocorrências típicas de microrganismos patogênicos e microrganismos indicadores em esgotos brutos.

Microrganismo	Contribuição per capita (org/hab.d)	Concentração (org/100ml)
Coliformes totais	10^9 a 10^{12}	10^6 a 10^9
Coliformes fecais	10^8 a 10^{11}	10^5 a 10^8
Estreptococos fecais	10^8 a 10^9	10^5 a 10^6
Cistos de protozoários	$< 10^6$	$< 10^3$
Ovos de helmintos	$< 10^6$	$< 10^3$
Vírus	10^5 a 10^7	10^2 a 10^4

Fonte: Adaptado de VON SPERLING (1995) e ARCEIVALA (1981).

Tabela 4. Remoções típicas de microrganismos patogênicos e microrganismos indicadores em sistemas convencionais de tratamento de esgotos.

Microrganismos	Tratamento Primário (%)	Tratamento secundário (%)
Coliformes totais	< 10	90 a 99
Coliformes fecais	35	90 a 99
<i>Shigella sp.</i>	15	91 a 99
<i>Salmonella sp</i>	15	96 a 99
<i>Escherichia coli</i>	15	90 a 99
Vírus	<10	76 a 99
<i>Entamoeba histolytica</i>	10 a 50	10
Ovos de helmintos	50 a 90	70 a 99

Fonte: Adaptado de USEPA (1986).

Embora às eficiências de remoção de microrganismos patogênicos e indicadores pareçam elevadas, de acordo com a Tabela 4, deve-se ressaltar que, em se tratando de coliformes, estes estão presentes em quantidades muito elevadas (ver Tabela 3) e, portanto, são necessárias eficiências de remoção também muito altas, usualmente na faixa de 99,99 a 99,999%, para o atendimento aos padrões de qualidade microbiológica (ver Tabela 2). Vale ressaltar que a concentração de microrganismos sobreviventes é mais importante que a eficiência em termos percentuais (CHERNICHARO, 2001).

Apresenta-se na Tabela 5 a capacidade de diversas tecnologias de tratamento de esgotos em atingir, consistentemente, distintos níveis de qualidade do efluente, em termos de coliformes fecais e ovos de helmintos. Pode-se concluir que os processos convencionais de tratamento de esgotos, projetados apenas para a remoção de matéria orgânica e sólidos, usualmente não alcançam uma remoção satisfatória de coliformes e organismos patogênicos (CHERNICHARO, 2001).

Apenas os processos de tratamento de esgotos que incorporam: lagoas de maturação, infiltração no solo e desinfecção são capazes de alcançar níveis reduzidos de coliformes no efluente. Os processos envolvendo lagoas também podem alcançar baixos valores de ovos de helmintos no efluente. Deve-se ressaltar, no entanto, que a utilização de parâmetros em projetos mais conservadores apresentados na tabela 5, são processos de remoção mais eficientes, e podem

possibilitar o alcance dos níveis desejados de coliformes no efluente (CHERNICHARO, 2001).

Tabela 5. Níveis de qualidade do efluente esperados para diferentes tecnologias de tratamento de esgotos, em termos de coliformes fecais e ovos de helmintos.

Sistema	Coliformes Fecais (CF/100mL)		Ovos de helmintos		
	1X10 ⁶	1X10 ⁵	1X10 ⁴	1X10 ³	≤1 ovo.L ⁻¹
Lagoa Facultativa	✓				✓
Lagoa anaeróbia + Lagoa facultativa	✓	✓			✓
Lagoa aerada facultativa	✓				
Lagoa aerada mistura completa + lagoa de sedimentação	✓				✓
Lagoa + lagoa de maturação	✓	✓	✓	✓	✓
Lagoa + lagoa de alta taxa	✓	✓			
Lagoa + remoção de algas	✓	✓			
Infiltração lenta	✓	✓	✓	✓	✓
Infiltração rápida	✓	✓			✓
Escoamento superficial	✓				✓
Terras úmidas (wetlands)	✓	✓			✓
Tanque séptico + filtro anaeróbio	✓				
Tanque séptico + infiltração	✓	✓	✓	✓	✓
Reator UASB + lodos ativados	✓				
Reator UASB + filtro anaeróbio	✓				
Reator UASB + filtro biológico de baixa carga	✓				
Reator UASB + lagoas de maturação	✓	✓	✓	✓	✓
Reator UASB + escoamento superficial	✓	✓			✓
Aeração prolongada	✓				
Lodos ativados + filtração	✓	✓	✓	✓	✓

Fonte: Adaptado de VON SPERLING & CHERNICHARO (2000).

3.2 Métodos de Detoxificação e Desinfecção de Efluentes Urbanos

A desinfecção refere-se à destruição seletiva de organismos causadores de doenças, sem que seja necessária a eliminação de todos os organismos. A desinfecção é usualmente conseguida através do uso dos seguintes agentes e meios: agentes químicos; agentes físicos e meios mecânicos.

Existem quatro mecanismos propostos para explicar a ação dos desinfetantes: danos da parede celular; alteração da permeabilidade da célula; alteração da natureza coloidal do protoplasma; inibição da atividade enzimática (METCALF & EDDY, 1991).

Para se conseguir uma desinfecção efetiva, vários fatores devem ser considerados: (METCALF & EDDY, 1991): tempo de detenção hidráulico; concentração e tipo do agente químico; intensidade e natureza do agente físico; temperatura; número de organismos; tipos de organismos; tempo de contato do organismo com o agente desinfetante; natureza do líquido e aspectos cinéticos da desinfecção.

Dentre estes fatores, o tempo de contato do organismo com o agente desinfetante constitui uma das principais variáveis do processo de desinfecção. Em geral, para uma dada concentração de desinfetante, a destruição é tanto maior quanto mais elevado for o tempo de contato. Esta observação foi inicialmente reportada por CHICK (CHERNICHARO, 2001).

Dependendo do tipo de agente desinfetante, e dentro de certos limites, a eficiência da desinfecção depende da concentração do agente químico, de acordo com a equação 1:

$$C^n \cdot t = \text{constante} \quad (1)$$

na qual:

C: concentração do desinfetante;

n: constante

t: tempo necessário para se atingir um percentual constante de destruição.

Alguns exemplos de agentes físicos de desinfecção são o calor e a luz. Nesses casos, a eficiência da desinfecção depende da intensidade da radiação.

O efeito da temperatura na taxa de eliminação de microrganismos pode ser representado pela relação de *Van't Hoff-Arrhenius*, na qual o aumento da

temperatura resulta na aceleração do processo de desinfecção, conforme representado na Figura 1.

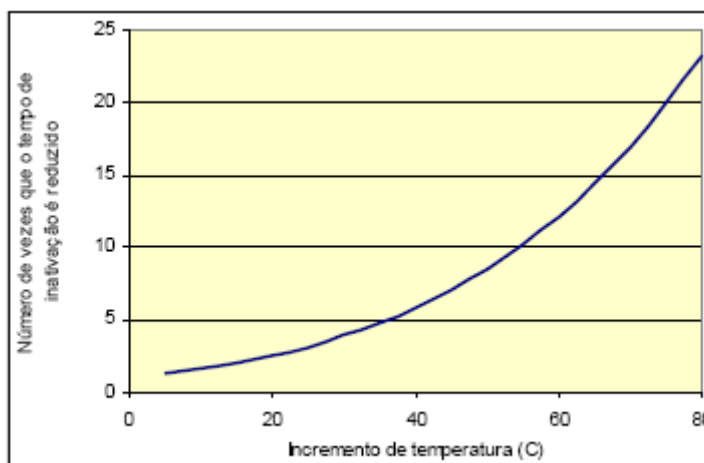


Figura 1. Decaimento de microrganismos em função do aumento de temperatura (CHERNICHARO, 2001).

A concentração de organismos no esgoto influencia o processo de desinfecção, uma vez que, quanto mais elevado o número inicial de organismos, maior será o tempo requerido para se conseguir a eliminação dos mesmos. No entanto, a concentração inicial de organismos não exerce influência sobre a eficiência de desinfecção, ou seja, para uma mesma dose aplicada, a relação N/N_0 (onde N é a concentração de coliformes no tempo t e N_0 é a concentração inicial de coliformes) praticamente não se altera, independente da concentração inicial N_0 (CHERNICHARO, 2001).

A eficiência dos diversos tipos de agentes desinfetantes é influenciada pela natureza e condições dos microrganismos. Por exemplo, as células bacterianas viáveis são eliminadas facilmente, enquanto os esporos de bactérias são extremamente resistentes, sendo que a maioria dos desinfetantes normalmente utilizados tem pouco ou nenhum efeito sobre estes. Nesses casos, outros agentes desinfetantes, como o calor, podem ser necessários (CHERNICHARO, 2001).

Além dos fatores mencionados anteriormente, também a natureza do líquido submetido à desinfecção deve ser avaliada criteriosamente. Por exemplo, os materiais orgânicos presentes no líquido reagem com a maioria dos agentes oxidantes de desinfecção e reduzem a sua eficiência.

A redução do número viável de microrganismos, causada por agentes desinfetantes, foi observada, por Chick, em 1908, como sendo reação de primeira ordem bimolecular, ou seja,

$$\frac{dN}{dt} = -k \cdot N \quad (2)$$

na qual:

k: velocidade de decaimento (min⁻¹)

N: concentração de microrganismos (NMP/100 mL)

Ao se integrar a equação anterior, para os limites (t = 0, N = N₀) e (t, N), resulta a equação exponencial:

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-k \cdot t) \quad (3)$$

Para que o decaimento, expresso na equação anterior seja observado devem ser respeitadas as seguintes condições:

- população homogênea de microrganismos, ou seja, cultura pura;
- escoamento de pistão ou batelada de mistura completa;
- distribuição homogênea de desinfetante e microrganismos;
- concentração constante de desinfetante ao longo do tempo;
- constante k válida para cada concentração de desinfetante, não sendo aplicada para outras concentrações.

Para considerar o efeito da concentração, Watson, em 1908, partiu de considerações semelhantes à usada por Chick (CHERNICHARO, 2001), ou seja:

$$\frac{dN}{dt} = -k' \cdot C^n \cdot N \quad (4)$$

na qual:

$$k = k'C^n$$

k' : constante de decaimento ($L^n/mg^n \cdot \text{min}$)

C : concentração de desinfetante (mg/L)

n : coeficiente (adimensional)

A integração da equação 4 para os limites ($t = 0, N = N_0$) e (t, N), considerando que a concentração de desinfetante é constante no tempo, fornece:

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-k' \cdot C^n \cdot t) \quad (5)$$

A água natural e o esgoto sanitário contêm diferentes microrganismos com diferentes resistências aos desinfetantes. Por isso, normalmente ocorrem desvios das leis de Chick e de Watson.

Em 1972, HOM apresentou um modelo empírico de decaimento de microrganismos, que considera a concentração de desinfetante e o tempo de contato com taxa de decaimento dada por

$$\frac{dN}{dt} = -k'' \cdot C^n \cdot t^{m-1} \cdot N \quad (6)$$

Integrando para os limites ($t = 0, N = N_0$) e (t, N), considerando que a concentração é constante no tempo, fornece:

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \frac{k'' \cdot C^n \cdot t^m}{m} \quad (7)$$

Como m e k'' são constantes, faz-se a substituição de $k'' \cdot m$ por k , obtendo-se:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -k \cdot C^m \cdot t^m \quad (8)$$

As constantes e os coeficientes de todos os modelos de desinfecção são obtidos por regressão linear ou múltipla a partir de resultados experimentais obtidos em laboratório, em condições controladas e conhecidas, tais como pH, temperatura, alcalinidade, cor, turbidez, sólidos em suspensão, gênero de microrganismo e, quando, possível a espécie, dentre outros fatores específicos de cada agente desinfetante.

3.2.1 Desinfecção com Radiação Ultravioleta

Os primeiros registros relatando o uso de radiação ultravioleta para a desinfecção de água remontam a 1877, quando os ingleses DOWNES e BLUNT provaram que era possível inativar microrganismos expondo-os à radiação ultravioleta (KOLLER, 1952). Para a desinfecção de esgoto, acreditava-se que não seria possível usar a radiação ultravioleta devido à presença de matéria orgânica dissolvida e materiais sólidos em suspensão. Entretanto, por volta de 1975, provou-se que era tecnicamente possível desinfetar efluente secundário de esgoto sanitário (OLIVER & COSGROVE, 1975). Pouco depois, em 1977, iniciaram no Brasil as pesquisas de desinfecção, comprovando a viabilidade da radiação ultravioleta para desinfecção de esgoto (CAMPOS & PIZZIRANI, 1977). A desinfecção com radiação ultravioleta é um mecanismo físico, no qual a energia ultravioleta é absorvida pelos diferentes componentes orgânico-moleculares essenciais ao funcionamento normal das células (HUFF et al, 1965). A ação germicida da radiação UV está associada às alterações estruturais que esta provoca no DNA das células, consequência de reações fotoquímicas desencadeadas pela absorção da radiação pelas moléculas que constituem o DNA. Ao ocorrer o processo natural de divisão celular com a duplicação do DNA, a estrutura formada pela absorção de radiação ultravioleta não é reconhecida, o que interrompe o processo de duplicação. Assim, a célula pode manter temporariamente as atividades metabólicas, mas não consegue se reproduzir. Por isso diz-se que ocorre a inativação e não a morte do microrganismo.

A absorção de radiação UV pelas células é máxima na faixa de 255 a 260 nm. As lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio, as quais emitem aproximadamente 85% de sua energia no comprimento de onda de 253,7nm, são a

fonte de radiação UV mais eficiente e efetiva para os sistemas de desinfecção (CHERNICHARO, 2001).

Diferente dos métodos de desinfecção que utilizam produtos químicos como, por exemplo, cloro, a radiação ultravioleta não adiciona produtos ao esgoto ou à água. Sendo assim, não há residual desinfetante e a ação da radiação só é efetiva enquanto a fonte estiver ligada ou o líquido estiver passando pelo reator fotoquímico. Essa característica constitui uma das principais vantagens no caso da desinfecção de esgotos, pois se reduz a potencialidade de formação de subprodutos. Entretanto, representa limitação para desinfecção de água, pois, em caso de contaminação na rede de distribuição, não há como garantir a inativação dos microrganismos, como ocorre com a desinfecção com cloro, que mantém residual desinfetante. Todavia, para a particularidade do esgoto sanitário é vantajosa, pois não há necessidade de remoção de residual que estaria causando impacto negativo à biota do corpo d'água receptor.

Existem quatro parâmetros principais que usualmente interferem no projeto e na eficácia de um sistema de desinfecção por ultravioleta (CHERNICHARO, 2001):

- Vazão de esgoto: Esse é um parâmetro fundamental no projeto de qualquer instalação de desinfecção, uma vez que dele dependerá, diretamente, o tamanho da unidade. Torna-se importante conhecer não apenas as vazões médias afluentes à unidade de desinfecção, mas também as condições de amortecimento nas unidades de montante e, particularmente, as variações de vazões ao longo do dia e ao longo do ano. A unidade de desinfecção deve ser dimensionada para atender à vazão máxima crítica;
- Concentração inicial de coliformes: A eficácia de um sistema de desinfecção com UV está diretamente relacionada à concentração inicial de coliformes. Embora concentrações típicas de coliformes possam ser conseguidas com o auxílio das Tabelas 3 a 5, é recomendável que uma campanha de monitoramento seja realizada antes de se iniciar o projeto, uma vez que as concentrações de coliformes podem variar muito de local para local;
- Sólidos suspensos: A radiação ultravioleta só é efetiva no processo de desinfecção quando esta atinge diretamente os microrganismos. Dessa forma, o esgoto a ser desinfetado deve se apresentar com baixas concentrações de sólidos suspensos, para que esses não atuem na absorção da energia ultravioleta e na proteção dos microrganismos contra a radiação UV;

- Absorbância de radiação UV: Esse parâmetro pode ser entendido como a “demanda” de radiação UV pelo esgoto, exercida por compostos orgânicos e inorgânicos específicos. A absorvância do esgoto afeta a intensidade efetiva de radiação dentro do reator, podendo requerer soluções específicas de projeto e de espaçamento das lâmpadas.

3.2.2 Desinfecção com ozônio

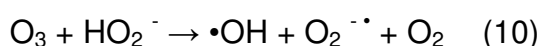
O ozônio, gás alotrópico do oxigênio, foi utilizado inicialmente para a desinfecção de água de abastecimento, para remover cor, sabor e odor. Data de 1906, em Nice, França, uso do ozônio, pela primeira vez, para desinfecção de água. A finalidade do tratamento com ozônio difere nos usos para desinfecção de água e para desinfecção de esgoto. No primeiro caso, a inativação dos organismos patogênicos é obrigatoriamente total enquanto que, no segundo caso, é permitida a inativação parcial dos patogênicos, com concentração residual de microrganismos ativos variando de acordo com o uso pretendido para esgoto tratado (CHERNICHARO, 2006).

O ozônio age nos constituintes da membrana citoplasmática, nos sistemas enzimáticos e nos ácidos nucleicos dos microrganismos. Nos vírus, o ozônio ataca tanto as proteínas da célula como os ácidos nucleicos.

O ozônio é, ao mesmo tempo, um agente desinfectante ativo, particularmente sobre os vírus, e um oxidante da matéria orgânica. Sua aplicação em tratamento de esgotos é, particularmente, melhor empregada nas estações de depuração biológica utilizando o oxigênio puro, pelo fato de reutilizar, no reator biológico, o gás ozônio excedente da câmara de ozonização (DEGRÉMONT, 1989). Todavia, não há impedimentos de se utilizar o ozônio para desinfecção de efluentes de outros processos de tratamento.

O ozônio é um gás produzido a partir de oxigênio do ar ou de oxigênio puro no local de utilização. O gás ozônio apresenta maior solubilidade na água que o gás oxigênio, sendo treze vezes mais solúvel que este. A quantidade de ozônio introduzida na água é limitada pela pequena concentração de ozônio na fase gasosa (de 15 à 20 g/Nm³ de ar) inerente aos meios de produção disponíveis. Uma vez dissolvido na água, o ozônio molecular não é estável, pois a sua forte reatividade com numerosos compostos minerais e orgânicos, faz com que o ozônio seja

consumido, se desgaseifique (fraca proporção) ou se decomponha em entidades radicalares (radicais hidroxil OH^\bullet), sob o efeito inicializador dos íons hidroxila (OH^-) (reações 9 e 10). Estas entidades radicalares podem reagir de novo com o ozônio (reação 10) para regenerar o radical hidroperóxido, que mantém a reação de consumo de ozônio, com produção de radicais hidroxila (reação 9). Assim, a concentração de 5 mg/L de ozônio na água pura, em pH 8, será reduzida à metade após 20 a 30 minutos (CHERNICHARO, 2006 apud LEGUBE, 1996).



A presença de compostos orgânicos e/ou minerais que reagem com o ozônio reduzem sua estabilidade. Por outro lado, certos compostos estabilizam o ozônio na água, reagindo e inativando os radicais hidroxila, iniciadores do ciclo de decomposição do ozônio. Os principais inibidores da decomposição do ozônio são os íons carbonato e bicarbonato.

O ozônio é um dos melhores desinfetantes que atuam como oxidantes em tratamento de águas de abastecimento. A vantagem em relação aos outros desinfetantes advem de sua maior eficiência na inativação de vírus e de cistos de protozoários. A excelência do processo de desinfecção com ozônio deve-se aos seguintes aspectos principais (MASSCHELEIN, 1980):

- rapidez da ação de desinfecção, devido ao seu elevado potencial de oxidação-redução;
- elevada eficiência de inativação de microrganismos no tratamento de águas de abastecimento e residuárias;
- baixa toxicidade encontrada nos efluentes tratados.

Em escala mundial, o número de estações de tratamento de água que utilizam a ozonização é cada vez maior, não só para a realização da desinfecção primária, como também para a realização de uma ou mais atividades de oxidação. De acordo com Collins et al. (1989, citados por DI MATTEO, 1992), a ozonização pode ser empregada para os seguintes fins: desinfecção bactericida e inativação viral; remoção de substâncias orgânicas, tais como materiais húmicos, pesticidas, detergentes e fenóis; remoção de precursores de trihalometanos; auxiliar de coagulação; remoção de cor, sabor e odor; oxidação de ferro e manganês solúveis;

rompimentos de ligações organometálicas, permitindo que metais, como por exemplo, Fe(III) e o Mn (IV) reajam como coagulantes dos compostos orgânicos remanescentes, levando a uma melhor precipitação; destruição de algas; oxidação de cianeto para cianato e eventualmente, para dióxido de carbono e água e outros compostos.

Quando o ozônio está dissolvido na água, os seguintes mecanismos de reação podem ocorrer:

- _ Reação direta com compostos dissolvidos;
- _ Decomposição em oxidantes secundários altamente reativos (OH° , HO_2°);
- _ Formação de oxidantes secundários adicionais, a partir da reação do ozônio com outros solutos.
- _ Subseqüentes reações destes oxidantes secundários com solutos.

As reações citadas podem ou não ocorrer simultaneamente, dependendo das condições da reação e da composição química das substâncias dissolvidas na água.

Enquanto a reação direta é altamente seletiva e relativamente lenta, a reação indireta através do radical OH° pode reagir fácil e rapidamente com muitos compostos presentes na água. De acordo com Bollyky e Siler (1989), sob condições de pH ácido ou neutro, o ozônio molecular dissolvido reage com materiais orgânicos. Em condições de pH alcalino, o ozônio decompõe-se e origina inicialmente radicais hidroxilas (OH°), os quais reagem rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos. Os radicais hidroxilas são conhecidos por serem mais reativos e menos seletivos em suas reações que o ozônio molecular.

As principais variáveis que influenciam a eficiência do processo de desinfecção são: o pH, a alcalinidade, a temperatura, a matéria orgânica, os sólidos em suspensão, a concentração em ozônio dissolvido (ou ozônio residual) e os sistemas de contato ar ozonizado-água (tanque de contato).

- pH: em meio alcalino, o ozônio se decompõe mais rapidamente. Por outro lado, mantendo-se um residual constante, as atividades bactericida e virucida ficam estáveis na faixa de pH 5,6 a 9,8.
- Alcalinidade: a presença de bicarbonato e carbonato inibe a decomposição do ozônio, mantendo-o na forma molecular, que é mais eficiente para a desinfecção.
- Temperatura: variações de temperatura compreendidas entre 0 e 37°C afetam relativamente pouco a eficiência desinfetante do ozônio (KINMAN 1975, EVISON,

1977). Nos casos mais extremos, a elevação da temperatura aumenta a cinética de inativação dos microrganismos.

- **Matéria orgânica:** grande quantidade de matéria orgânica resulta em maior demanda de desinfetante. Neste caso, o ozônio residual dissolvido na água aparece somente quando a taxa de desinfetante injetado ultrapassa a quantidade crítica correspondente à demanda de ozônio. Antes do surgimento de residual, pode-se observar a oxidação da matéria orgânica e, paralelamente, a inativação dos microrganismos de 1 a 2 log. Este fenômeno, interessante para o tratamento de esgoto, pode ser explicado pela existência de zona de forte concentração em ozônio na interface da fase líquido-ar ozonizado; isto levou a proposições de novas tecnologias para melhor dispersão do ozônio no tanque de contato;
- **Sólidos em suspensão:** os sólidos em suspensão representam, em diversas ocasiões, veículo que possibilita a adsorção de microrganismos. Com frequência, esta adsorção limita o efeito do ozônio e diminui a eficiência do processo de desinfecção, fazendo com que fração da quantidade de microrganismos seja dificilmente inativável, mesmo na presença de elevadas doses de ozônio;
- **Ozônio residual:** o ozônio residual é habitualmente considerado como parâmetro chave no término da desinfecção de águas. Após a aparição de ozônio residual na água, ou no esgoto, em concentração que atenda o mínimo exigido, as curvas de sobrevivência de microrganismos apresentam descontinuidade importante, traduzindo um aumento da cinética de inativação dos germes (comumente se fala em ausência ou presença). Em presença de ozônio residual, na faixa entre 0,1 e 0,4 mg/L, a cinética de inativação dos microrganismos, em particular dos vírus, pode ser descrita como uma reação de primeira ordem. Esta inativação resulta num aumento importante do potencial de oxidação e ocorre relativamente rápida, entre dez segundos e cinco minutos, dependendo do tipo de microrganismo.

3.3 Métodos Fotocatalíticos de Detoxificação e Desinfecção Efluentes

O princípio dos Processos Oxidativos Avançados (POA) consiste na geração de radicais livres hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agentes altamente oxidantes, gerados em reações

fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O (SURI et al., 1993).

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

Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 (NOGUEIRA, ALBERICI & JARDIM, 1997).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais comumente utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA, ALBERICI & JARDIM, 1997).

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

A energia necessária para ativar o TiO_2 é cerca de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Isto possibilita a utilização da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre.

As vantagens em se utilizar reações heterogêneas são: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, possibilidade da não utilização de receptores adicionais de elétrons tais como H_2O_2 , possibilidade de reuso do

fotocatalisador, e possibilidade de uso da radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI et al., 1993).

Vários estudos sobre a utilização da fotooxidação catalítica com TiO_2 foram realizados nas últimas décadas, aplicados ao tratamento de efluentes industriais e domésticos, de chorume e, mais recentemente, de emissões gasosas. A maioria desses estudos está voltada para o tratamento de efluentes industriais, todavia alguns pesquisadores utilizaram o processo para tratamento de esgoto sanitário (WATTS et al., 1995; LI, ZHANG & CHUA, 1996; FREUDENHAMMER et al., 1997; DILLERT, SIEMON & BAHNEMANN, 1998; MELIÁN et al., 2000).

Outra importante aplicação da fotocatalise heterogênea é a desinfecção de esgoto sanitário e água de abastecimento, operações importantes para o controle de doenças de veiculação hídrica, com a grande vantagem de não gerar subprodutos carcinogênicos tais como trihalometanos, como pode ocorrer na cloração. Os primeiros estudos neste sentido foram realizados por Ireland et al. (1993), todavia Matthews (1986) já acenava com a possibilidade do uso da fotocatalise heterogênea com TiO_2 na inativação de microrganismos.

Um estudo detalhado sobre o efeito bactericida da fotocatalise heterogênea com TiO_2 foi realizado por Huang et al. (2000). Segundo os pesquisadores, a seqüência de eventos que resulta na inativação bacteriana é: danos oxidativos na parede celular; danos na membrana citoplasmática subjacente, o que aumenta, progressivamente, a permeabilidade celular e permite a saída do conteúdo intracelular resultando na morte da célula. Além disso, pode ocorrer o ataque direto das partículas livres de TiO_2 aos componentes intracelulares das células com membrana danificada, que acelera a morte da célula.

Ireland et al. (1993) demonstraram a viabilidade de aplicação da fotocatalise com TiO_2 para desinfecção de água. Na pesquisa foi avaliada a inativação de culturas puras de *Escherichia coli* em amostras de água de torneira previamente descloradas, e de coliformes totais em águas de superfície. Nas amostras com *E. coli*, em que o cloro foi removido por radiação UV, foi verificada inativação de 7 log (2×10^9 para $2,6 \times 10^2$ UFC/100 mL) após 6 minutos de exposição ao processo fotocatalítico, e após 9 minutos de exposição foi detectado menos de 1 UFC/100 mL. Quando a descloração foi realizada com tiosulfato de sódio, pouca ou nenhuma inativação ocorreu, demonstrando que, provavelmente, os radicais hidroxila foram consumidos pelo tiosulfato inorgânico. Quanto aos coliformes totais nas amostras

de águas superficiais com quantidade significativa de algas (lagoas) e COT em torno de 20mg.L^{-1} , a concentração de bactérias passou de $1,7 \times 10^2$ para 1 UFC/100mL após 6 minutos de exposição. Os pesquisadores ressaltaram o efeito negativo da matéria orgânica que compete com as bactérias pelo radical hidroxila. Também foram realizados experimentos com a adição de peróxido de hidrogênio como receptor de elétrons, demonstrando a melhora significativa do processo de desinfecção.

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

Li, Zhang & Chua (1996) também pesquisaram a aplicação do processo na desinfecção de efluentes secundários de estação de tratamento de esgoto sanitário com lodo ativado. Foi verificado o decaimento de *E. coli* de 3.500 para 59 organismos por 100 mL, após tempo de contato de 60 minutos com suspensão de TiO_2 (200mg.L^{-1}) e tendo como fonte de radiação luz artificial. Segundo os pesquisadores, a desinfecção causada pelas reações de fotoxidação depende da intensidade de luz, da concentração do TiO_2 , da concentração de oxigênio dissolvido, do pH e da temperatura.

Melián et al. (2000), em experimentos de desinfecção com o sobrenadante de esgoto sanitário após sedimentação, demonstraram que a total inativação fotocatalítica de coliformes totais e *Streptococcus faecalis* é possível tanto com luz solar quanto artificial. Neste trabalho também foi investigado o recrescimento de coliformes totais após o tratamento apenas com radiação UV e com UV/ TiO_2 . Em ambos os casos houve recrescimento, todavia nas amostras submetidas à fotocatalise, as taxas de recrescimento foram menores. Para os pesquisadores, um dos motivos para as elevadas taxas de recrescimento após tratamento fotolítico é que as bactérias ficam menos danificadas que aquelas submetidas à fotocatalise. Os autores destacaram ainda a necessidade de novos estudos para avaliar o efeito

exato da fotocatalise com TiO_2 com propósitos de desinfecção, e apontam algumas limitações do processo, como longo tempo de exposição para obtenção de inativação segura dos microrganismos. Neste caso, a fotocatalise seria uma boa opção em associação à cloração no tratamento de água de abastecimento, auxiliando na remoção de matéria orgânica, redução da adição de cloro e conseqüente formação de compostos orgânicos halogenados.

Um outro exemplo da utilização de fotocatalise foi estudado por Carmo, 2009, onde foi avaliado o desempenho fotocatalítico de semicondutores de nanotubos de titanatos sob efeito de luz ultravioleta frente as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Nas melhores condições as amostras com prata apresentaram halo de inibição de 1 a 3 mm há mais do que os 5 mm do orifício onde foram colocados 50 μL da solução dos microrganismos.

A Tabela 6 demonstra o comparativo entre os mecanismos de desinfecção de efluentes secundários anteriormente mencionados.

Tabela 6: Comparativo entre mecanismos de desinfecção de efluentes secundários.

Mecanismo de Desinfecção	Forma de desinfecção	Vantagens	Desvantagens	Parâmetros interferentes ao projeto e eficácia
Radiação Ultravioleta	Alterações estruturais no DNA das células	não adiciona produtos ao esgoto ou a água; não há residual desinfetante; reduz a potencialidade de formação de subprodutos.	Limitação para desinfecção de água	Vazão de esgoto Concentração inicial de coliformes Sólidos suspensos Absorbância de radiação UV
Desinfecção com Ozônio	Age nos constituintes da membrana citoplasmática, nos sistemas enzimáticos e nos ácidos nucléicos dos microrganismos	rapidez da ação de desinfecção, elevada eficiência de inativação de baixa toxicidade	Ozônio molecular não é estável quando dissolvido em água	pH Alcalinidade Temperatura Matéria orgânica Sólidos em suspensão Ozônio residual
Processos Oxidativos Avançados (POA's)	danos oxidativos na parede celular; danos na membrana citoplasmática ataque direto aos componentes intracelulares das células.	Compostos orgânicos mineralizados, não utilização de receptores adicionais de elétrons reuso do fotocatalisador, radiação solar como fonte de luz	Matéria orgânica compete com as bactérias pelo radical hidroxila	intensidade de luz, concentração do fotocatalizador, concentração de oxigênio dissolvido, pH temperatura.

4 METODOLOGIA

4.1 Delineamento da Pesquisa

As atividades de pesquisa foram iniciadas com a concepção e construção de fotorreator do tipo Cone, considerando ensaios anteriores que demandavam maior proximidade das lâmpadas germicidas com o filme suporte de TiO_2 . Nesta configuração foram acopladas modificações também quanto ao uso concomitante de radiação para fotocatalise e geração de ozônio, aplicando-se célula fotovoltaica para uso de energia solar.

Em uma segunda fase, a partir da construção do fotorreator tipo Cone (FTC), foram feitos os estudos cinéticos com a molécula modelo de azul de metileno. Posteriormente, e na etapa de finalização da dissertação foram feitas as modificações necessárias para os ensaios de tratamento com as amostras de efluentes secundário de reator UASB instalado em unidade piloto na Estação de Tratamento de Efluentes do campus Central da UNISC.

Referências aos estudos de Voesel (2008) foram consideradas, pois os dados operacionais dos seus estudos foram feitos com parte da mesma unidade piloto, integrando UASB + *Wetlands*.

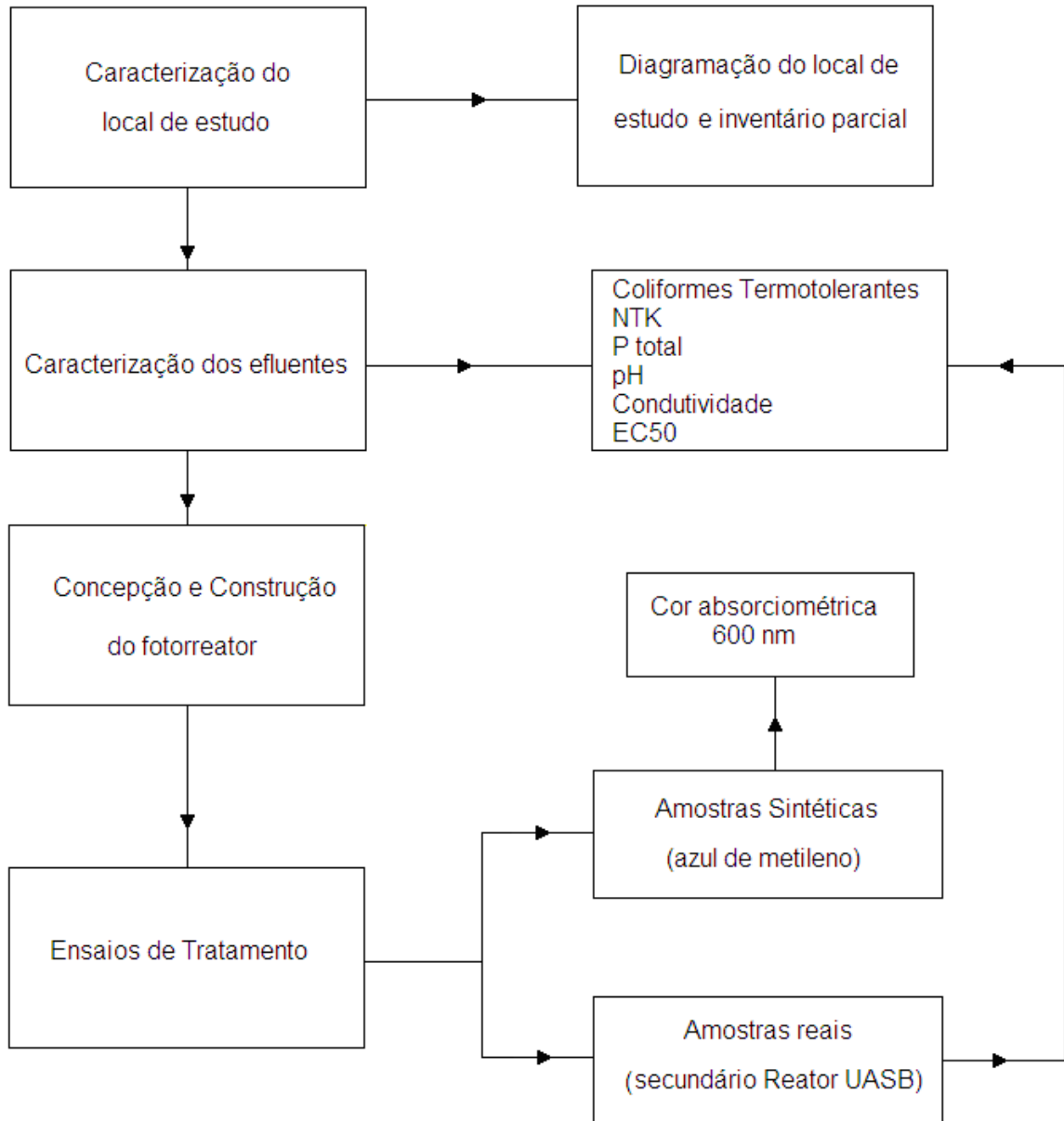


Figura 2. Fluxograma da metodologia utilizada para os estudos de desinfecção e detoxificação com FTC.

4.2 Caracterização do Local de Estudo

A seleção do local de estudo foi estabelecida considerando-se o suprimento de características de efluentes domésticos com coleta das águas negras. A unidade piloto para fornecimento dos efluentes secundário foi testada nos trabalhos de Voese, 2008. O sistema esta em operação há dois anos, sendo composto por decantadores primário e secundário (300 L de volume útil), antes e depois de reator

UASB. O reator anaeróbio possui volume útil de $1,47 \text{ m}^3$, velocidade ascensional de $0,016 \text{ m h}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de $45,9 \text{ h}$ (Figura 3).

Para a caracterização do local de estudo foram estabelecidos levantamentos de dados quanto à vazão afluente, configurações das unidades geradoras de esgoto, da rede hidrossanitária e da configuração da estação de tratamento de efluentes da UNISC (ETE-UNISC).

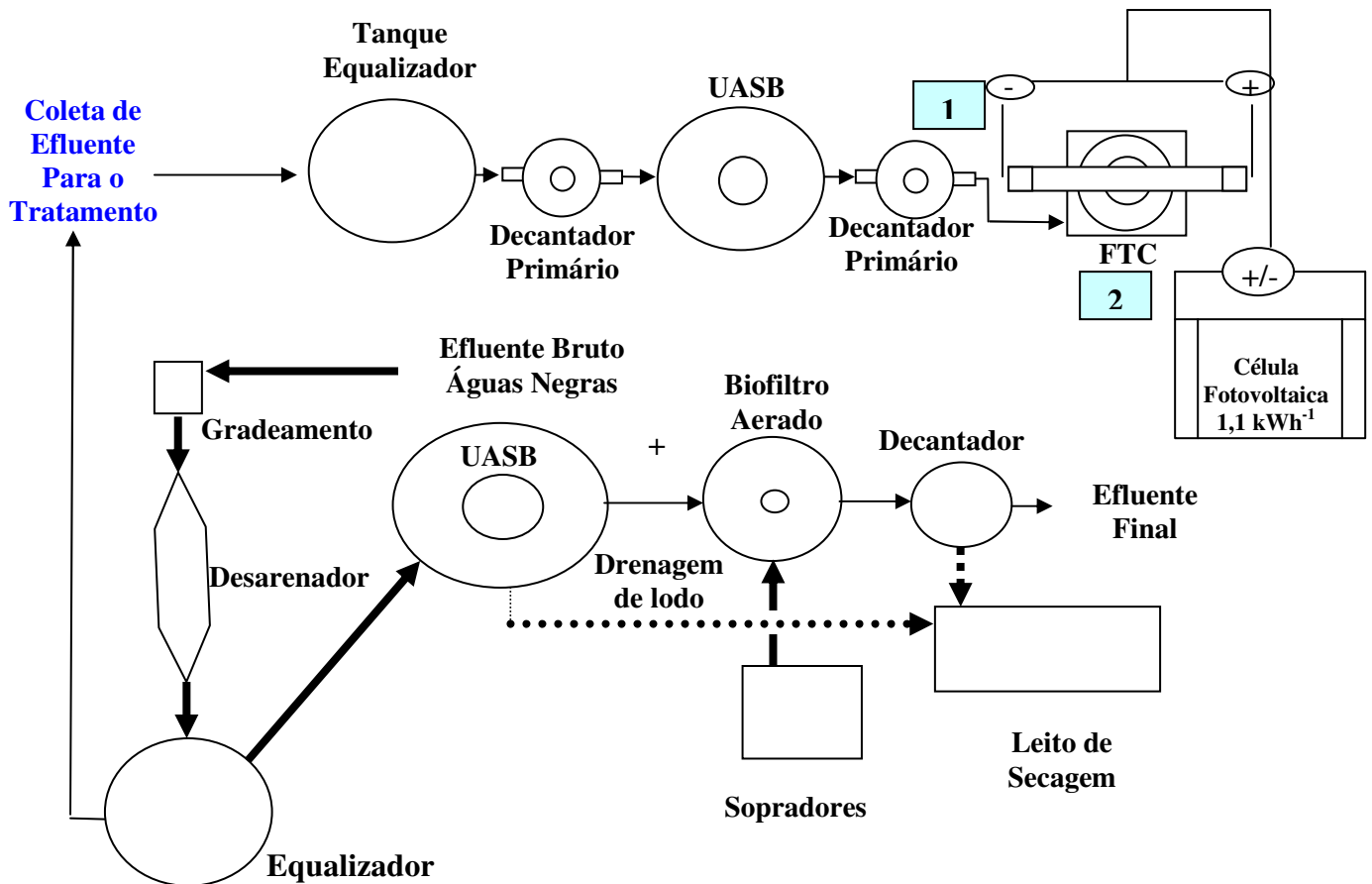


Figura 3. Esquema geral da unidade de estudos para os ensaios de tratamento – ETE-UNISC. Os pontos 1 e 2 foram para coleta das amostras bruta e tratada deste estudo.

4.3 Concepção e Construção do Fotorreator Tipo Cone (FTC)

As configurações do fotorreator tipo cone (FTC's) podem ser observadas nas Figuras 4 e 5. As variações de composição do FTC consideraram sistema

colimador, construído a partir dos estudos de Daniel, 1993; suporte em acrílico para fixação do TiO₂ P25 Degussa, com adesão via aplicação de clorofórmio; tanque recirculador com volume útil de 30 L e sistemas de transferência gás-líquido tipo Venturi e Pitot-Venturi. Segundo estudos de Wu, Kuo e Chang, 2008, O tamanho médio de partícula e superfície específica de TiO₂ é de 24 nm e 54,2 m².g⁻¹.

O FTC foi concebido para realização dos ensaios em batelada, com taxa de recirculação de 1,5 m³ h⁻¹ e com volume útil do cone em 0,3 L.

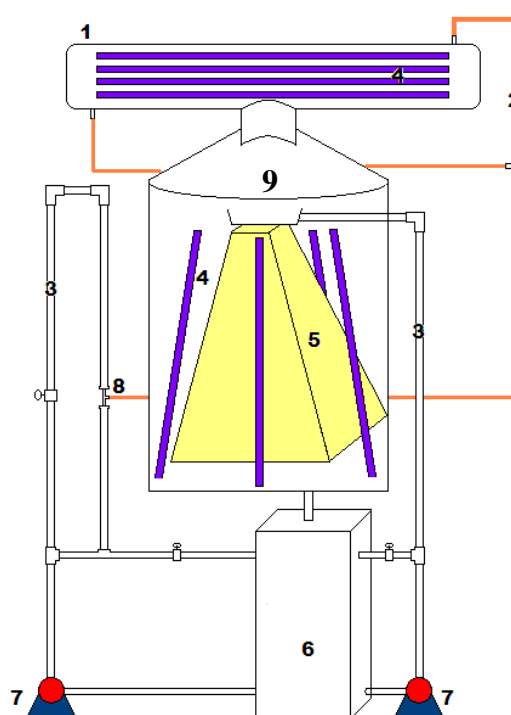


Figura 4. Fotorreator Tipo Cone, configuração 1 (FTC1). **1**–Colimador com suporte para oito lâmpadas germicidas (30 W, $\lambda = 254$ nm) dotado de entrada e saída de ar. **2**–Tubos de silicone para sucção de ar no colimador e fotorreator. **3**–Tubos de PVC ($\varnothing = 1$ polegada) para recirculação dos efluentes. **4**–Lâmpadas germicidas de baixa pressão de vapor de mercúrio monocromáticas (30 W, $\lambda = 254$ nm). **5**–Rampas tipo cone, em acrílico, de 5 mm com ou sem TiO₂. **6**–Tanque de recirculação com 30 L de volume útil, em acrílico, dotados de adaptadores de PVC com flanges de vedação. **7**–Bombas centrífugas de 0,5 e 1,5 HP. **8**–Tubo tipo Venturi. **9**–Tubo cilíndrico em aço inox, polido e dotado de porta de acesso para manutenção.

O FTC1 da Figura 3 foi configurado para aproveitamento do sistema colimador e gerador de ozônio. O acesso de manutenção da rampa tipo cone foi feito por porta frontal de acesso ao interior do reator. Todas as aberturas e conexões foram adaptadas com borrachas de vedação.

A etapa de configuração do FTC também envolveu medidas de vazão de sucção do ar pelo sistema *Venturi*, intensidade de radiação em diversos pontos da rampa tipo Cone e a taxa de geração de ozônio.

Numa segunda configuração (FTC2), o modelo do sistema de transferência gás-líquido foi substituído pelo sistema *pitot-ventury* (Figura 11), conforme mostra a Figura 5.

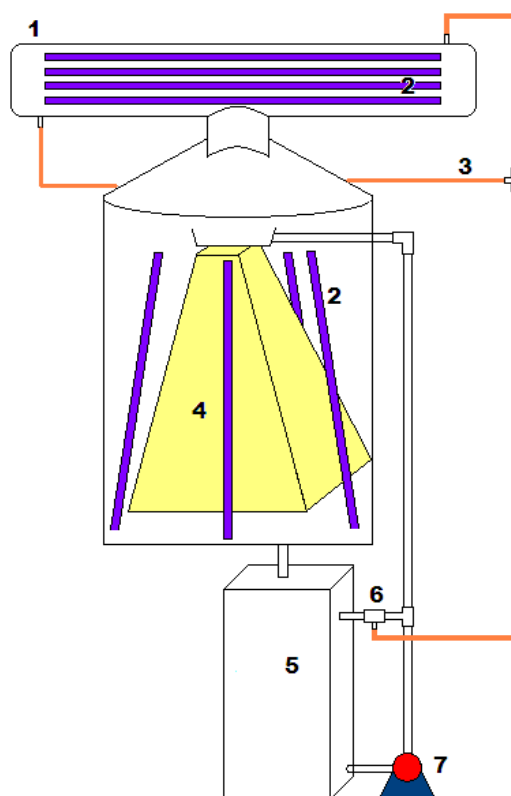


Figura 5. Fotorreator Tipo Cone, configuração 2 (FTC2). **1** – Colimador com suporte para oito lâmpadas germicidas (30 W, $\lambda = 254$ nm) dotado de entrada e saída de ar. **2** – Lâmpadas germicidas de baixa pressão de vapor de mercúrio monocromáticas (30 W, $\lambda = 254$ nm). **3** – Tubos de silicone para sucção de ar no colimador e fotorreator. Tubos de PVC ($\varnothing = 1$ polegada) para recirculação dos efluentes. **4** – Rampas tipo cone, em acrílico, de 5 mm com ou sem TiO_2 . **5** – Tanque de recirculação com 30 L de volume útil, em acrílico, dotados de adaptadores de PVC

com flanges de vedação. **6** – Tubo tipo Pitot-Venturi. **7** - Bomba centrífuga de 0,5 HP.

O Fotorreator tipo cone é dividido em: colimador; reator rampa tipo cone; tanque equalizador e sistema de transferência gás-líquido.

O colimador é constituído de um tubo de superfície reflexível, de dimensões 66 cm de diâmetro versus 109 cm de comprimento. No seu interior, há capacidade de se instalar 8 lâmpadas, mas estão dispostas 4 lâmpadas ultravioleta Phillips 30 W conforme mostra a Figura 6. O colimador é acoplado ao reator tipo cone através de uma passagem de 35 cm de diâmetro e de duas saídas de ½ polegada onde são ligadas duas mangueiras de coleta de gás O₃. Estas mangueiras são interligadas ao sistema de transferência gás-líquido.

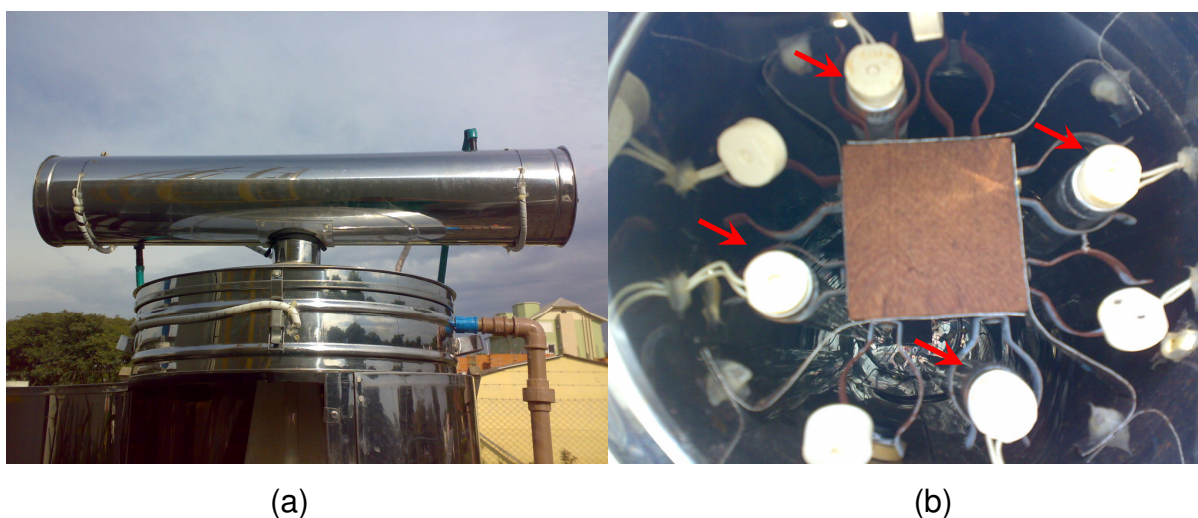


Figura 6. Colimador e seus constituintes

Fonte: registro fotográfico do autor

A determinação da quantidade de O₃ gerada pelo colimador foi feita em um kitassato onde foi colocado 100mL de solução absorvedora H₃BO₃ 0,1 M/KI 5%*m/v*. Foi acoplada a mangueira de inserção do sistema Venturi no bocal do kitassato e o fotorreator funcionou durante cinco minutos.

A determinação de ozônio em meio gasoso foi feita através do borbulhamento do ar ozonizado durante 10 min em solução absorvedora de H₃BO₃ 0,1 mol L⁻¹/KI 5 % *m/v* e posterior medida da absorbância do íon triodeto formado em 420 nm. No

comparativo com a curva de calibração e cálculo estequiométrico foi feita a conversão da taxa de produção em $\text{mg O}_3 \text{ h}^{-1}$ (FLAMM, 1977).

Já a determinação de ozônio dissolvido foi feita através da mistura de 10 mL do efluente ozonizado com 10 mL de solução absorvedora H_3BO_3 0,1 mol L^{-1} /KI 5% m/v. A curva analítica foi confeccionada com misturas de solução padrão de lodo em meio à solução absorvedora com determinação do íon triodeto formado em 420 nm. A faixa de concentração selecionada foi de 0 a 10 mg.L^{-1} de lodo. Este procedimento consistiu numa variação do método de Flamm.

O reator tipo cone é composto de uma estrutura cilíndrica confeccionada em material reflexível de dimensões: 203 cm de diâmetro X 98 cm de altura. Em seu interior está fixado um cone feito de acrílico com dimensões de 10 X 32 X 80 cm, totalizando uma área superficial de 6.720 cm^2 . No topo do cone encontra-se uma calha, cujo objetivo é escoar o efluente através da superfície do cone formando um filme. Na base do cone também possui uma calha cujo objetivo é recolher o efluente para o tanque de equalização. Este cone tem fixado em toda sua superfície dióxido de titânio (TiO_2) P25 Degussa. Este TiO_2 foi fixado na superfície deste cone em forma de uma suspensão 30 % m/v com clorofórmio (formando uma solução de aspecto pastoso) e aplicado com espátula formando um filme em sua superfície.

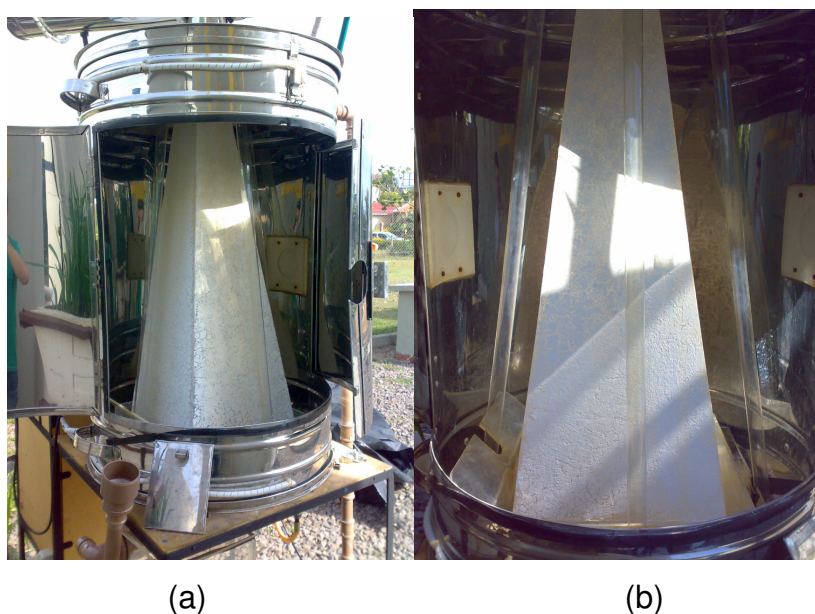


Figura 7. Reator tipo cone e seus constituintes

Fonte: Registro fotográfico do autor



Figura 8: Detalhes internos do FTC : (a) Calha distribuidora superior e (b) base do reator tipo cone

Fonte: Registro fotográfico do autor.

Este cone encontra-se envolto de um arranjo de lâmpadas ultravioletas de 30W, de forma que cada lâmpada posicione-se no centro de cada face do cone. Para medida de intensidade de radiação das lâmpadas na superfície do cone foi fixado o medidor em 8 pontos conforme mostra a figura abaixo:

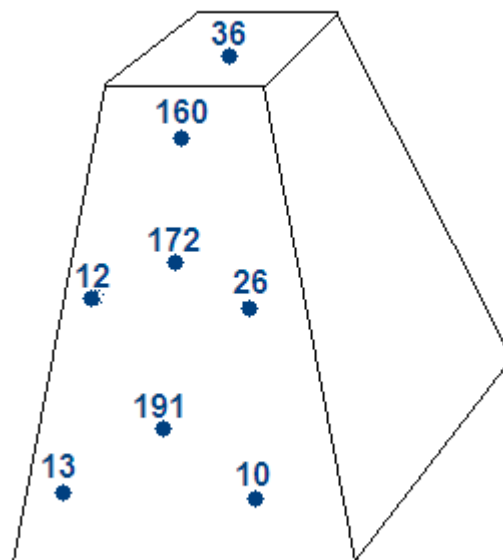


Figura 9 – Pontos de medida de intensidade de radiação UV com radiômetro. Os valores demonstrados nos pontos são em $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

O tanque equalizador é construído de acrílico e possui volume útil de 30 Litros. Este tanque é apresentado na Figura 10.



Figura 10 – Tanque equalizador

Fonte: registro fotográfico do autor

Foram utilizados nas configurações do reator dois tipos de sistema de transferência gás-líquido: tubo de Venturi e tubo de Pitot-Venturi. Para a determinação da vazão de ar do sistema foi utilizado bolhômetro. Colocou-se pequena quantidade de detergente líquido na parte inferior do bolhômetro. Em seguida acoplou-se uma rolha de borracha com um tubo na parte superior. Neste tubo acoplou-se uma mangueira e esta foi fixada no sistema Venturi do reator. Com o aparelho em funcionamento a sucção gerada pelo sistema Venturi originou meniscos de bolhas de detergente que num intervalo de tempo percorreu as marcas de medida do bolhômetro.

Nesta configuração (Figura 4), foram utilizadas duas bombas hidráulicas para funcionamento do sistema, uma bomba de 1,5 hp para sucção do sistema de transferência gás-líquido e uma bomba de $\frac{1}{2}$ hp para recirculação do tanque equalizador e alimentação do fotorreator tipo cone.

Na segunda configuração (Figura 5), foram feitas mudanças no sistema de injeção de ar, substituindo o sistema Venturi por um sistema aqui denominado Pitot-Venturi, conforme mostra a Figura 11.

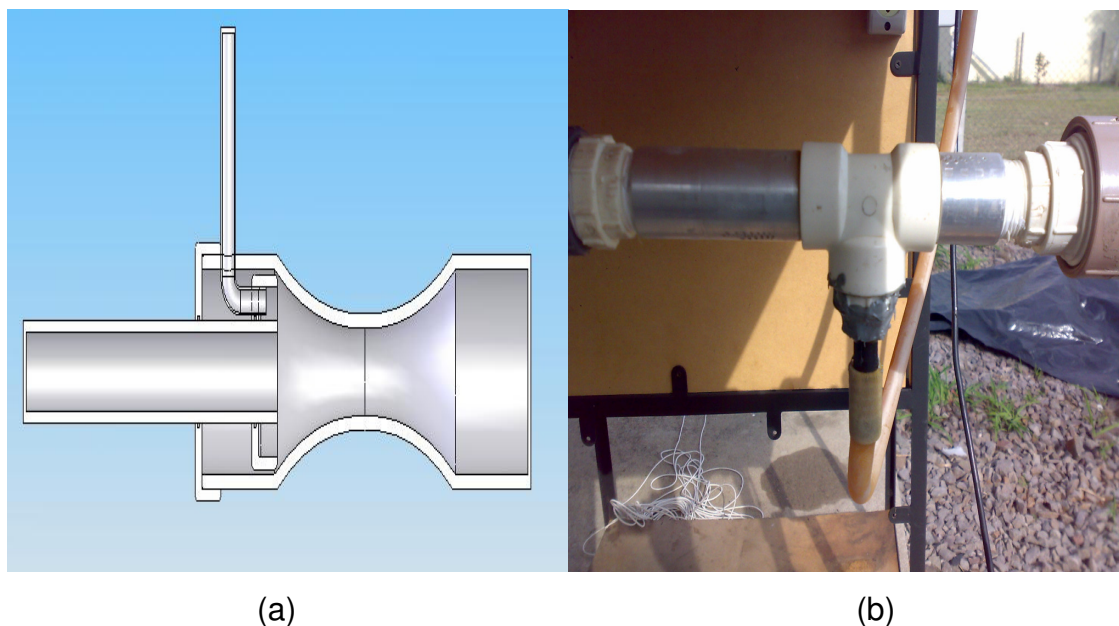


Figura 11. Sistema de transferência gás-líquido modelo Pitot-Venturi

Fonte: registro fotográfico do autor

Nesta configuração foi utilizada uma bomba hidráulica de $\frac{1}{2}$ hp para funcionamento de todo o sistema conforme mostra a figura 5.

As medidas de vazão foram feitas com o uso de bolhômetro de vidro de 500 mL de volume útil, seguindo procedimento idêntico à configuração anterior. Válvulas de PVC do tipo borboleta foram ajustadas para variações de vazão

A intensidade de radiação nas rampas tipo cone foram medidas com auxílio do radiômetro Instruterm MD-400, com sensor específico para 254 nm. O consumo total de energia foi considerado determinando as especificações de consumo para as lâmpadas e bombas centrífugas.

A determinação de ozônio no ar ozonizado nos ambientes 1 e 9 da Figura 9 foi medida com o método de Flamm, 1977.

4.4 Caracterização dos Efluentes

As caracterizações analíticas foram feitas junto a Central Analítica da UNISC e nos laboratórios de Tratamento de Efluentes e da Engenharia Ambiental. Foram em ambos os casos, seguidas as recomendações, métodos e procedimentos do

Standardt Methods for the Examination of Water and Wastewater, (APHA/AWWA, 1998). A Tabela 7 apresenta o resumos dos métodos analíticos aplicados.

Tabela 7. Métodos analíticos para caracterização dos efluentes da unidade piloto.

Tipos de Análise	Método	Princípios
DQO	Refluxo Fechado	Espectrofotométrico
DBO ₅	Winkler	Volumetria de Oxiredução
Turbidez	Método Ótico	Comparativo Ótico na Região do Visível com padrões de Sulfato de Bário
Fósforo Total	Método Espectrofotométrico	Conversão total em fosfato
NTK	Kjedahal	Destilação/Absorção com H ₃ BO ₃ e Titulação
pH	Eletroquímico	Potenciométrico
Cor		
Absorciométrica (600 nm)	Absorciometria	Espectrofotometria
Condutividade	Condutimetria	Eletroquímico
Coliformes Termotolerantes	Tubos Múltiplos	Princípio de Diluição para Extinção/Equação de Thompson
EC ₅₀	Toxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i>	Controle de inatividade em 48 horas
Alcalinidade	Titrimetria	Neutralização ácido-base

As amostragens seguiram as normas de coleta e preservação recomendadas no *Standardt Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA/AWWA, 1998). Em alguns casos, onde as amostras não foram preservadas, as análises foram feitas imediatamente após a coleta. As amostras foram coletadas nos pontos 1 e 2 da Figura 3.

4.5 Ensaio de Tratamento dos Efluentes com Amostra Sintética – Azul de Metileno

Os FTC's 1 e 2 permitem combinações de métodos de oxidação direta, fotocatalise e fotoozonização catalítica. Foram organizadas condições operacionais para estudos de UV, UV/TiO₂, TiO₂, O₃, UV/O₃, TiO₂/O₃ e UV/TiO₂/O₃. A Tabela 8 apresenta os procedimentos usados para execução dos métodos citados.

Tabela 8. Procedimentos operacionais adotados com o reator tipo coluna.

Processo	Procedimento Operacional
UV	Lâmpadas ligadas, Rampas sem TiO ₂ , somente bomba de recirculação ligada.
O ₃	Lâmpadas ligadas e cobertas, Rampas sem TiO ₂ , bombas de recirculação e sucção ligadas.
TiO ₂	Lâmpadas e bomba de sucção desligadas. Rampas com TiO ₂ .
UV/TiO ₂	Bomba de sucção desligada. Rampas com TiO ₂ . Lâmpadas ligadas.
O ₃ /TiO ₂	Lâmpadas do colimador ligadas e do fotorreator 9 desligadas. Bomba de sucção ligada. Rampas com TiO ₂ e bocal do colimador vedado.
UV/O ₃	Rampas sem TiO ₂ , Lâmpadas ligadas, Bomba de sucção ligada.
UV/TiO ₂ /O ₃	Rampas com TiO ₂ , Lâmpadas ligadas, bombas ligadas.

A molécula modelo selecionado para os estudo de efetividade dos ensaios da Tabela 8 foi o azul de metileno. As recomendações de ensaios e o modelo cinético adotado foram os mesmos descritos por HUR et al., 2005. As soluções de azul de metileno foram feitas em concentrações de 5 mg L⁻¹ sendo estudadas em pH = 5, pH este que obtém-se simplesmente pela diluição do composto azul de metileno em água. Os tempos máximos de tratamento para cada método foram de 60 minutos.

4.6 Ensaios de Tratamento dos Efluentes Secundários de Campus Universitário

Os ensaios de tratamento dos efluentes foram feitas com amostras do ponto 1 da Figura 3. Foram utilizados 15 L de volume útil e foram investigadas as variações de desinfecção em intervalos de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.

Em uma segunda etapa, foram avaliados ensaios de desinfecção no tempo mínimo para efetividade máxima (30 minutos).

As amostras brutas e tratadas no tempo máximo de 60 minutos foram caracterizadas com todos os parâmetros da Tabela 7. As variações de desinfecção envolveram apenas os testes com coliformes termotolerantes. O pH de todas as amostras foi mantido em 7,5, sendo este o valor da saída do UASB + decantador secundário.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Local de Estudos e dos Efluentes

O campus central da UNISC em Santa Cruz do Sul gera em média 110 m^3 dia⁻¹ de águas negras. Esta geração envolve 16 horas de atividades, com equalização de 2 horas. Estes efluentes equalizados são bombeados para os ensaios com unidade piloto de tratamento descrita na Figura 3.

O sistema UASB + Wetland em unidade piloto vem sendo estudado há mais de dois anos. O tempo de detenção hidráulica no UASB da unidade piloto é de 50 horas.

Na Tabela 9 são apresentados os dados iniciais de caracterização dos efluentes secundários estudados.

Tabela 9. Dados de caracterização do efluente do decantador secundário pós UASB.

Parâmetro	Valores Medidos	Resolução CONSEMA/RS 128/2006
DQO (mg L ⁻¹)	189,9	≤ 400
DBO5 (mg L ⁻¹)	90,2	≤ 180
SST (mg L ⁻¹)	184	≤ 180
Turbidez (mg L ⁻¹)	145	-
NTK (mg L ⁻¹)	606	20
Coliformes Termotolerantes * (NMP/100 mL)	9,0 x 10 ³	-
Fósforo total (mg L ⁻¹)	2,45	-
Alcalinidade Total (mg L ⁻¹)	202,6	-
Condutividade (µScm ⁻¹)	636,4	-
EC ₅₀ (<i>Daphnia magna</i>)	70,71 %	FT = 4 ≡ EC50 25% até 2010**
Temperatura (°C)	26,3	≤ 40

* Não há limites máximos estabelecidos pela legislação estadual para uma vazão máxima de lançamento de até 200 m³dia⁻¹.

** Resolução Consema 129/06.

Há exigência de atribuições de FT com no mínimo três níveis tróficos como ecoindicadores.

A legislação sobre emissões de águas residuárias ainda não estabelece maiores critérios sobre limites de poluentes em esgotos domésticos para vazões diárias de até 200 m³ dia⁻¹. No entanto os valores de coliformes seriam restritivos para classe um de reutilização das águas, ou seja, aquela que prevê o contato direto com usuários (Hespanhol, et al., 2002). Pode ser considerada também a toxicidade com a *Daphnia magna* como restritiva para o reuso. Mesmo como pouco tóxica, a água residuária pode associar riscos de biomagnificação. Petala et al., 2009, consideram que testes crônicos de toxicidade, bem como biomarcadores podem indicar maiores valores de concentração efetiva de toxicidade. Isto reforça a preocupação com os valores de EC₅₀ determinados.

Outro aspecto importante dos dados de caracterização dos efluentes são os valores de turbidez e fósforo total. A concepção de filme para exposição do efluente parece ser importante para atenuar efeitos de transmitância baixa. Já os valores de fósforo indicam substrato concorrente com outras substâncias durante adsorção na superfície catalítica (FERREIRA, 2005).

5.2 Ensaio de Tratamento dos Efluentes com Amostra Sintética – Azul de Metileno

Nesta etapa dos estudos foram caracterizados os ganhos para as configurações FTC1 e FTC2 dos fotorreatores. Os principais fatores de controle para seleção da configuração estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Dados operacionais comparativos das configurações FTC1 e FTC2 para os fotorreatores.

PARÂMETRO\CONFIGURAÇÃO	FTC1	FTC2
Q de ar ozonizado (L h ⁻¹)	200	1050
Taxa de Produção de Ozônio (mg h ⁻¹)	0,977	160
Transferência de Ozônio ao meio líquido(%), pH = 7,5	70	90
Incidência radiação UV –Valor somatório dos oito pontos da Figura 9 (μW.cm ⁻²)	527,5	620
Consumo de energia (kW h ⁻¹ m ⁻³)	50	18

Os padrões de consumo de energia para o reator FTC2 ainda apresentam valores superiores aqueles referidos somente para desinfecção por UV. No entanto, sistemas UV/TiO₂/O₃ apresentados em trabalhos anteriores mostram configurações e consumo superiores, pois trabalham com geração via efeito corona, com consumo

de $70 \text{ kWh}^{-1} \text{ m}^{-3}$ (WU, KUO e CHANG, 2008). O que deve ser também considerado é que o potencial de desinfecção da ozonização fotocatalítica proposta é maior do que somente UV.

A seleção de configuração para os estudos cinéticos considerou a opção FTC2, pois todos os dados são mais favoráveis em relação ao FTC1.

Com a configuração FTC2 foram feitos todos os ensaios de combinações da ação adsorvente do semicondutor, oxidativa direta do ozônio, fotólise, fotocatalítica e de fotoozonização catalítica. Os dados da Tabela 11 comparam os valores de constantes cinéticas obtidas.

Tabela 11. Comparativo cinético considerando-se modelo de pseudo-primeira ordem em relação ao descolorimento do azul de metileno

Método	k (min^{-1})	Equação da Reta	R
UV	-0,00019	$Y = -0,00016 - 0,00019 X$	0,99
TiO ₂	-0,001	$Y = -0,03 - 0,001X$	0,99
UV/TiO ₂	-0,017	$Y = -0,02 - 0,017X$	0,99
TiO ₂ /O ₃	-0,002	$Y = -0,03 - 0,002X$	0,99
O ₃	-0,0006	$Y = -0,006 - 0,0006X$	0,99
UV/TiO ₂ /O ₃	-0,027	$Y = -0,13 - 0,026X$	0,99

A melhor condição cinética foi considerada como UV/TiO₂/O₃, pois o maior valor de coeficiente angular, considerando-se as correlações $\log A/A_0$ versus tempo foi obtida em sextuplicadas realizadas para cada um dos testes.

O tempo de saturação da rampa de TiO₂ foi de 19 horas, sendo necessária lavagem com etanol, HCl 1 M e água para sua regeneração.

A Figura 12 apresenta a cinética dos ensaios com a amostra de azul de metileno.

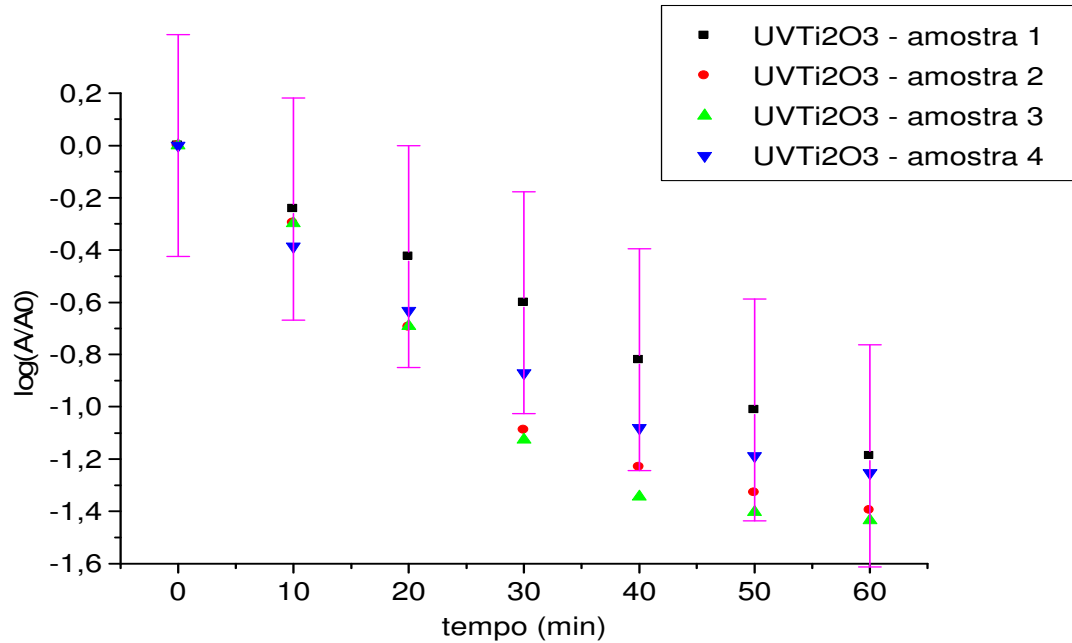


Figura 12. Cinética dos ensaios UV/TiO₂/O₃ com a amostra de azul de metileno.

Dados de estudos feitos anteriormente por Hur et al., 2005 e Lourenço, 2009, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Comparação de desempenho dos fotorreatores de ozonização catalítica com os dados da literatura.

Processo	Equação de Regressão	Representatividade
UV/TiO ₂ /O ₃ (Hur et al, 2005)	$\log Y = 0,13 - 0,02910X$	0,995
UV/TiO ₂ (Hur et al, 2005)	$\log Y = -0,15 - 0,00236X$	0,988
UV/TiO ₂ /O ₃ – Fotorreator Tipo coluna (Lourenço, 2008)	$\text{Log } Y = -0,72 - 0,0065X$	0,970

O reator FTC2 tem dados comparáveis aos desenvolvido por Hur et al., 2005, sem considerar que possui maior simplicidade de componentes de construção por gerar ozônio fotoquimicamente.

Assim sendo, foram conduzidos os ensaios de aplicação com o FTC2 UV/TiO₂/O₃ para tratamento dos efluentes secundários domésticos do reator UASB e decantador.

Outro fator importante nas aplicações de sistemas fotocatalíticos diz respeito ao tempo para saturação do semicondutor devido ao efeito adsorvente. Na Figura 13 são apresentados os resultados de variações das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para o descolorimento do azul de metileno.

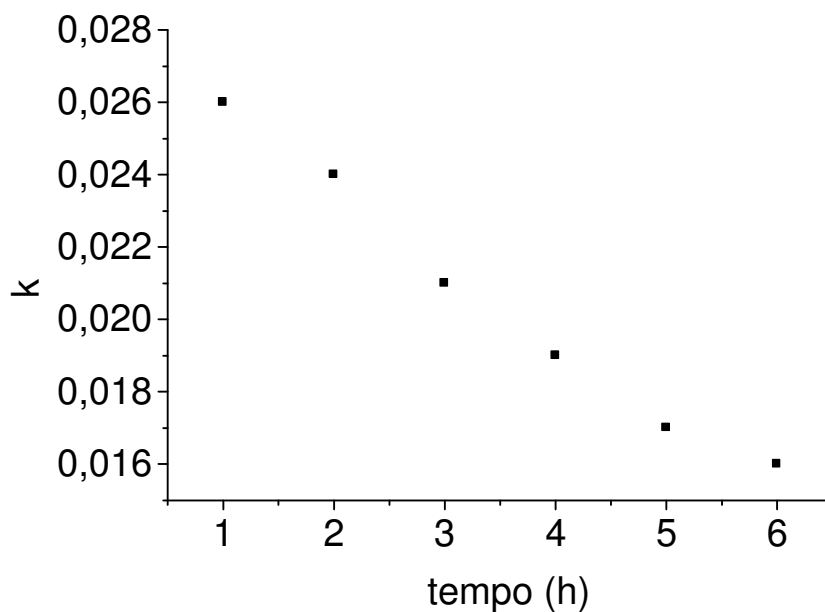


Figura 13. Relação de constante cinética em função do tempo.

A redução de 50% da atividade fotocatalítica ocorre em seis horas de operação contínua, necessitando de regeneração.

5.3 Ensaios de Tratamento dos Efluentes Secundários de Campus Universitário

Os testes iniciais de desinfecção com o processo de fotoozonização catalítica foram realizados no intervalo de 60 minutos e podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 13. Ensaios de fotoozonização catalítica com efluente secundário no intervalo de 60 minutos.

Tempo	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média*	Desvio Padrão*
	NMP Coliformes Termotolerantes	NMP Coliformes Termotolerantes	NMP Coliformes Termotolerantes		
0 min	260	130	310	233	93
1 min	210	170	490	290	174
5 min	68	220	270	186	105
10 min	61	68	260	130	113
20 min	45	78	78	67	19
30 min	<18	20	45	28	15
40 min	<18	<18	20	19	1
50 min	<18	<18	<18	18	0
60 min	<18	<18	<18	18	0

*Número de amostras = 3

Os resultados da Tabela 13 demonstram que a máxima efetividade dos ensaios de desinfecção foram obtidos até 30 minutos de tratamento. Desta forma, medidas de desempenho cinético para desinfecção foram realizadas para este tempo máximo. Outro fator que deve ser relevado na Tabela 13 são os valores da média e do desvio padrão das amostras, onde percebem-se oscilações que são relativas aos erros analíticos e expressão de probabilidade pertinentes na caracterização microbiológica.

A Tabela 14 apresenta os resultados dos testes de Fósforo Total e NTK correspondentes as amostras dos ensaios de fotoozonização catalítica no intervalo de 60 minutos.

Tabela 14. Resultados dos parâmetros de NTK e Fósforo Total nos ensaios de fotoozonização catalítica no intervalo de 60 minutos.

	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3	
	NTK (mg.L ⁻¹)	Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	NTK (mg.L ⁻¹)	Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	NTK (mg.L ⁻¹)	Fósforo Total (mg.L ⁻¹)
Início do Ensaio	19,4	1,05	16,0	1,44	16,0	3,0
Fim do Ensaio	18,8	1,52	18,3	1,03	16,0	2,1

A Tabela 15 apresenta os resultados comparativos de desinfecção.

Tabela 15. Ensaios de fotoozonização catalítica com efluente secundário no intervalo de 30 minutos.

Tempo	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
	NMP Coliformes Termotolerantes	NMP Coliformes Termotolerantes	NMP Coliformes Termotolerantes
0 min	14000	35000	130
1 min	36	210	230
5 min	35000	110	130
10 min	16000	68	140
20 min	40	28	20
30 min	2200	<18	<18

Os dados demonstram oscilações não esperadas para o prosseguimento dos testes de desinfecção. Estas variações são pertinentes aos erros analíticos de uma expressão de probabilidade o que é pertinente na caracterização microbiológica. Desta forma, foram considerados para as determinações da constante cinética de desinfecção os valores de melhor representatividade (Ensaios 2 e 3). As Figuras 14 e 15 representam a relação tempo x $\ln(N/N_0)$, resgatando as expressões de correlação.

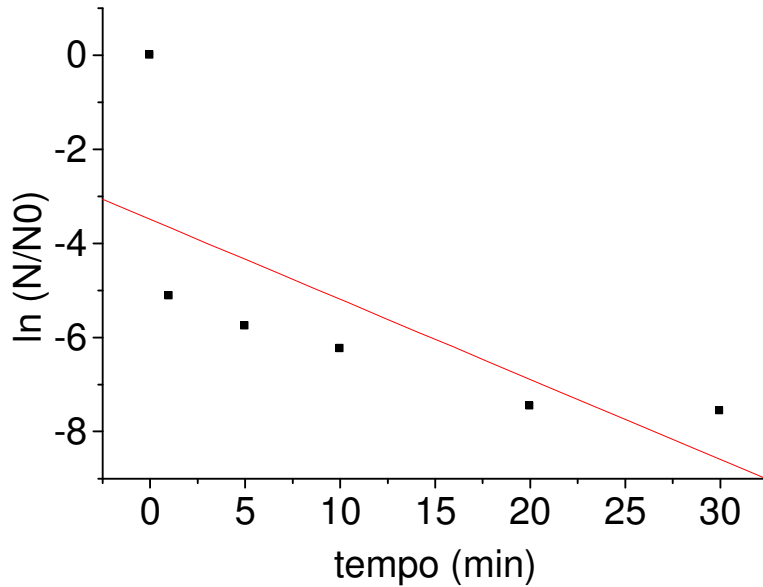


Figura 14. Curva da cinética de degradação do efluente secundário no período de 30 minutos do ensaio 2.

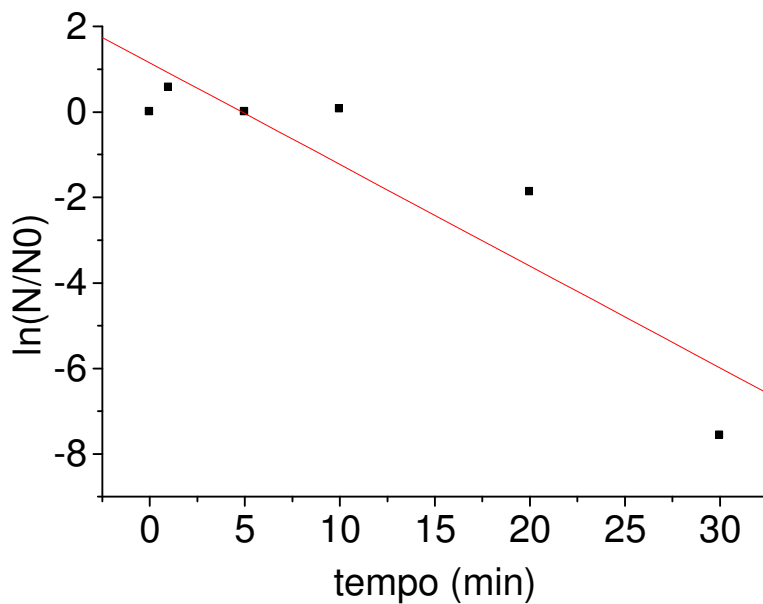


Figura 15. Curva da cinética de degradação do efluente secundário no período de 30 minutos do ensaio 3.

Nos Ensaio 2 e 3 as constantes cinéticas de desinfecção situam-se nos valores entre 0,17 e 0,24, com representatividade de 0,72 e 0,90 respectivamente.

Quanto a desinfecção, observa-se valores de k com ordem comparável a dados da literatura, onde valores de $0,55 \text{ min}^{-1}$ foram encontrados para efluentes

hospitalares com NMP/100 mL inicial de $9,0 \times 10^6$, significativamente maiores portanto (ALBRECHT, 2007). Este fato indica que a população microbiana maior poderia permitir melhores resultados, contribuindo para cinética mais favorável em termos do grau de inclinação do decaimento de desinfecção.

A Tabela 16 apresenta os resultados dos testes de Fósforo Total e NTK correspondentes as amostras dos ensaios de fotoozonização catalítica no intervalo de 30 minutos.

Tabela 16. Resultados dos parâmetros de NTK e Fósforo Total nos ensaios de fotoozonização catalítica no intervalo de 30 minutos.

	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3	
	NTK (mg.L ⁻¹)	Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	NTK (mg.L ⁻¹)	Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	NTK (mg.L ⁻¹)	Fósforo Total (mg.L ⁻¹)
Início do Ensaio	45,7	2,21	45,7	2,5	50,3	2,22
Fim do Ensaio	42,7	1,45	45,1	1,9	46,8	1,84

Um dado relevante demonstrado na Tabela 16 é a redução de níveis de Fósforo Total que estão associados ao efeito de adsorção do semicondutor. Este fato contribui para redução dos índices de eutrofização, porém, diminuem ou saturam a atividade fotocatalítica, o que é fundamental para a efetiva desinfecção e detoxificação (FERREIRA, 2005).

Observando-se a Tabela 17, os resultados ecotoxicológicos são demonstrados.

Tabela 17. Ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

	CE(I)50,48 h <i>Daphnia magna</i>		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Início Ensaio	70,71%	70,71%	68,30%
Fim Ensaio	72,01%	65,97%	70,71%

Os testes de toxicidade aguda indicam manutenção praticamente dos níveis de diluição para inativação das *Daphnias*. Testes complementares com outros níveis tróficos e biomarcadores são indicados para estudos futuros, pois a exigência é estabelecida em longo prazo até mesmo com a resolução Consema 129/06 (2008).

Com as atuais exigências o FT ainda estaria tolerável, com valores iguais a 4, ou seja, EC50 de 25%, o que implicaria em diluições no corpo receptor de até quatro vezes.

As escolhas dos parâmetros NTK, Fósforo Total, NMP coliformes termotolerantes, toxicidade aguda CE(I)50, 48h indicam os principais parâmetros estabelecidos como necessários para controle (FERREIRA, 2005) e críticos quanto à resolução 128/06.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A configuração do reator FTC2 mostrou-se mais adequada quanto ao consumo de energia e efetividade de geração e transferência de ozônio. Como consequência, os valores de constante cinética de descolorimento da molécula modelo com azul de metileno, e de desinfecção, são melhores do que valores feitos com configurações de trabalhos anteriores, especialmente por Lourenço, 2008.

Valores maiores de coliformes termotolerantes poderão atribuir valores de k maiores do que $0,17 \text{ min}^{-1}$, potencializando desinfecção efetiva em tempos de detenção hidráulica de até 5 min, mesmo com os valores elevados de turbidez.

A não detoxificação do efluente pode estar associada com a saturação do meio adsorvente semicondutor, exigindo tratamento prévio para remoção de fósforo total. Testes com outros níveis tróficos e biomarcadores são recomendados para futuros trabalhos.

Estudos futuros devem contemplar pré-tratamentos à fotoozonização catalítica visando atenuar a saturação via fósforo.

A integração do sistema UASB + fotoozonização catalítica permitiria a obtenção de água de classe 1 para reuso, estabelecendo possibilidade de contato direto com usuários.

7 REFERÊNCIAS

ALBRECHT, C. *Impactos Ambientais Dos Efluentes De Lavanderia Hospitalar E Tratamento Com Fotozonização Catalítica*, Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, 2007.

APHA/AWWA - *American Public Health Association/American Water Works Association*. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 20^a edithion, Washington, 1998.

ARCEIVALA, S.J. *Wastewater treatment and disposal: engineering and ecology in pollution control*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1981, 892 p.

BARROS, R. T. V., CHERNICHARO, C. A. L., HELLER, L., VON SPERLING, M. *Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios – Vol 2: Saneamento*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 1995, 221 p.

BOLLYKY, L. J.; SILER, J. *Removal of tributyl phosphate from aqueous solution by advanced ozone oxidation methods*. In: Proceedings of the Ninth Ozone World Congress, June, 3 – 9, New York, USA, 1989.

BRANCO, S.M. *Considerações sobre a Nova Legislação Brasileira de Qualidade de Águas*. Rev. DAE, São Paulo, v. 49, n. 157, p. 185-187, 1989.

BRASIL, Ministério da Saúde Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Norma de Qualidade da água para Consumo Humano.

BRASIL, Resolução CONAMA n 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

CAMPOS, J. R, PIZZIRANI, J. A. *Desinfecção com radiação ultravioleta*. 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária. Belo Horizonte, 1997, 19 p.

CARMO, J. D. O. Atividade fotocatalítica de nanotubos de titanato frente a bactérias. Dissertação de mestrado (Mestrado em nanociências, biociências e nanomateriais) Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, RS. 2009

CHERNICHARO, C. A. L. *Pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbicos*. PROSAB/FINEP Rio de Janeiro, 2001, 544 p.

CHERNICHARO, C. A. L. *Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater*. Reviews in Environmental Science and BioTechnology, Holanda, v. 5, p. 73-92, 2006.

DANIEL, L. A. (1993). *Desinfecção de esgotos com radiação ultravioleta: fotorreativação e obtenção de parâmetros cinéticos*. 1993. 164 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

DEGRÉMONT. *Memento Technique de l'Eau*, 9ª ed., vol 2, Editora Lavoisier, Paris, França, 1989.

DILLERT, R.; SIEMON, U.; BAHNEMANN, D. *Photocatalytic Disinfection of Municipal Wastewater*. Chemical Engineering & Technology, v.21, n.4, p.356-58, Apr. 1998.

DI MATTEO, M. L. *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação de água de abastecimento utilizando o cloreto férrico como coagulante*. Dissertação Mestrado - Faculdade de Engenharia Civil. Unicamp. São Paulo, 1992.

EVISON, L.M. (1977). *Disinfection of water with ozone: Comparative studies with enteroviruses, phages and bacteria*. 3rd Congress I.O.I., Paris.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. *Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário*. 215 p. Tese de Doutorado – (Escola de Engenharia de São Carlos) Universidade de São Paulo, 2005.

FLAMM, D. T. *Analysis of Ozone at Low Concentrations with Boric Acid Buffered KI*, *Environmental Science Technology*, v. 11, 978, 1977.

FREUDENHAMMER, H. *et al. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment*. *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p. 149-56, 1997.

HESPANHOL, I. *Potencial de Reúso de Água no Brasil: Agricultura, Indústria, Município e Recarga de Aquíferos*. In: SANTOS, H. F.; MANCUSO, P. C. S. (org). *Reúso de Água*. Editora Manole. São Paulo, 2002.

HOM, L. W. *Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem*. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, SA1, p.183-195, 1972.

HUANG, Z. *et al. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.130, n.2-3, p.163-70, Jan. 2000.

HUFF, C. B., SMITH, H. F., BORING, B. S., CLARKE, N. A. *Study of ultraviolet disinfection of water and factors in treatment efficiency*. *Public Health Reports*. v.80, n.8, 695-705, 1965.

HUR, J.-S. *et al. Novel effects of TiO₂ photocatalytic ozonation on control of postharvest fungal spoilage of kiwifruit*, *Postharvest Biology and Technology* 35, p. 109-113, 2005

IRELAND, J. C. *et al. Inactivation of Escherichia coli by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation*. *Applied and Environmental Microbiology*, v.59, n.5, p.1668-70, May. 1993.

KINMAN, R.N. 1975. *Water and Wastewater Disinfection with Ozone: A Critical Review*. Crit. Rev. Environ. Contr. 5:141-152.

KOLLER, L. R. *Ultraviolet Radiation*. John Wiley & Sons, 1952, 220 p

LEGUBE, B e al. *Le traitement des Eaux de Surface pour la Production d'Eau Potable*. 188p, Guide technique, Université de Poitiers, França, 1996.

LI, X. Z.; ZHANG, M.; CHUA, H. *Disinfection of municipal wastewater by sensitized photooxidation*. Water Science and Technology, v.33, n.3, p. 111-18, 1996.

LOURENÇO, A. M. *Desinfecção De Efluente Secundário Do Sistema UASB + Wetland Por Fotoozonização Catalítica*, Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, 2008.

MASSCHELEIN, W. J. e al. *L'Ozonation Des Eaux - Manuel pratique*. AIO3, 223p, ed Lavoisier, Paris 1980

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

MELIÁN, J. A. H. et al. *The photocatalytic disinfection of urban waste waters*. Chemosphere, v.41, p. 323-27, 2000.

METCALF and EDDY, Inc. 1991. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*. McGraw-Hill Publishing Company, New York, New York.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. *Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments*. Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, v.49, n.1-2, p. 14-24, Jan./Apr. 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. *TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light*. Solar Energy, v.56, n.5, p. 471-77, 1996.

OLIVER, B. G., COSGROVE, E. G. *The disinfection of sewage treatment plant effluents using ultraviolet light*. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 53, n.4, 170-174, 1975.

PETALA, M. et al. *Toxicological and ecotoxic impact of secondary and tertiary treated sewage effluents*, Water Research xxx (2009) 1–12 Journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres, acessado em 7/11/09.

RIO GRANDE DO SUL , Resolução CONSEMA nº 129/2006 *Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul*.

RIO GRANDE DO SUL, Resolução CONSEMA nº 128, 24 de novembro de 2006. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 07 dez. 1999, Secretaria da Saúde e Meio Ambiente/RS, Disponível na internet: <http://www.aquaflot.com.br/legislacao.html>. Acessado em 10 de janeiro de 2008.

SURI, R. P. S. et al. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*. Water Environmental. Research, v.65, n.5, p. 665-73, Jul./Aug. 1993.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual*. Office of Water 4607, EPA 815-R-99-014, 1999, 330p.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Municipal Wastewater Disinfection – Design Manual*, EPA/625/1-86/021, Cincinnati, 1986, 247 p.

VOESEL, A. L. *Tratamento de Esgoto de Campus Universitário Através de Unidade Integrada UASB + Wetlands Alternados*, Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, 2008.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos - Vol. 1: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 1995, 240 p.

VON SPERLING, M., CHERNICHARO, C.A.L. *A comparison between wastewater treatment processes in terms of compliance with effluent quality standards*. In: *Anais, XXVII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental*, AIDIS, PortoAlegre, 3-8 Dezembro 2000. Anais eletrônicos.

WATTS, R. J. et al. *Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent*. *Water Research*, v.29, n.1, p.95-100, Jan. 1995.

WU Chung-Hsin, KUO Chao-Yin, CHANG Chung-Liang. *Decolorization of C.I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes*. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1052–1058.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. *Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂*. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-25, 1998.

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](#)