

# FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM $\text{TiO}_2$ APLICADA AO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO SECUNDÁRIO

## $\text{TiO}_2$ HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS IN SECONDARY WASTEWATER TREATMENT

IVETE VASCONCELOS LOPES FERREIRA

Engenheira Civil e Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UFPB/Campina Grande. Professora da UFAL. Doutoranda no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da USP

LUIZ ANTONIO DANIEL

Engenheiro Civil pela UFMG. Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da USP. Professor do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da USP

Recebido: 07/05/04 Aceito: 05/10/04

### RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados da aplicação da fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio imobilizado sobre placa de vidro, irradiado por luz solar, para desinfecção de esgoto sanitário secundário. Utilizou-se o efluente de um reator anaeróbico/aeróbico com leito expandido de carvão ativado que trata o esgoto do Campus da USP/São Carlos, e também de contribuições domésticas. Os experimentos foram do tipo batelada, com tempo de recirculação de 4 horas. As vazões estudadas foram 15, 22,5 e 30 L/h. Foram avaliadas as remoções de matéria orgânica (DQO e COT) e a inativação de microrganismos indicadores de contaminação fecal (coliformes totais, *E. coli*, *Clostridium perfringens* e colifagos).

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de esgoto, fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, desinfecção.

### ABSTRACT

*The results of wastewater anaerobic-aerobic reactor effluent disinfected with heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide fixed in a glass plate and solar radiation are presented in this work. The anaerobic-aerobic reactor has a granular activated carbon expanded bed and it receives the wastewater collected in the Campus of São Paulo University at São Carlos-SP, Brazil, and from the surrounding neighborhood of the campus. The assays were conducted in batch with recirculation time of 4 hours. The flow rate used was of 15, 22.5 and 30 L/h. The removal of organic matter (COD and TOC) and inactivation of total coliforms, E. coli, Clostridium perfringens and coliphages was evaluated.*

**KEYWORDS:** Wastewater treatment, heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, disinfection.

### INTRODUÇÃO

O princípio dos Processos Oxidativos Avançados (POA) consiste na geração de radicais livres hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), agentes altamente oxidantes, gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (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,  $\text{TiO}_2$ , CdS, ZnO,  $\text{WO}_3$ , ZnS,  $\text{BiO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) 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  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (Ziulli & Jardim, 1998).

A energia necessária para ativar o  $\text{TiO}_2$  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 com-

postos 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 fotoxidação 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; Freudenhämmer 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 sequência 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  $7 \log (2 \times 10^9)$  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 tiossulfato de sódio, pouca ou nenhuma inativação ocorreu, demonstrando que, provavelmente, os radicais hidroxila foram consumidos pelo tiossulfato inorgânico. Quanto aos coliformes totais nas amostras de águas superficiais com quantidade significativa de algas (lagoas) e COT em torno de 20 mg/L, 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 (poliovírus 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  $TiO_2$  (200 mg/L) 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 casos houve recrescimento, todavia nas amostras submetidas à fotocatalise, as taxas de recrescimento foram menores. Para os pesquisadores, um dos motivos para as elevadas taxas de recrescimento após tratamento fotocatalítico é que as bactérias ficam menos danificadas que aquelas submetidas à fotocatalise. Os autores destacaram ainda a necessidade de novos estudos para avaliar o efeito exato da fotocatalise com  $TiO_2$  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.

No Brasil, a utilização da fotocatalise heterogênea é plenamente justificada, pois seu território está localizado numa faixa privilegiada em relação à disponibilidade de energia solar, com uma média disponível de aproximadamente  $4 \times 10^{22}$  J/ano (Luiz, 1985), o que viabiliza o processo com menores custos.

Este trabalho teve como objetivo estudar a fotocatalise heterogênea, utilizando  $TiO_2$  imobilizado, irradiado por luz solar, para desinfecção de esgoto sanitário secundário.

## METODOLOGIA

### Descrição da Instalação Experimental

Os ensaios foram realizados utilizando um reator constituído de placa de vidro de 6 mm de espessura e dimensões de 1,20 m de comprimento por 0,54 m de largura sobre a qual foi imobilizado o catalisador dióxido de titânio em área de aproximadamente 0,48 m<sup>2</sup> (0,96m x 0,50m). O esgoto foi recirculado por bombeamento (Figura 1).

### Fixação do $TiO_2$ na placa de vidro <sup>2</sup>

O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio P-25 da Degussa, cujas características são as seguintes: pó branco e inodoro, área superficial (método BET) 50 m<sup>2</sup>/g e tamanho médio das partículas

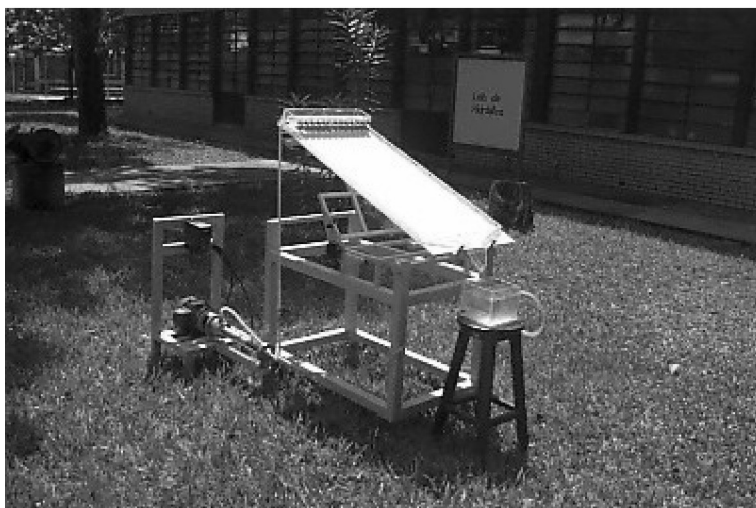


Figura 1 – Instalação experimental

21 nm. Quanto à estrutura das partículas, é predominantemente anatase. O produto foi fornecido pela Degussa, São Paulo – SP, Brasil.

Para a fixação do dióxido de titânio, foi utilizada a metodologia proposta por Nogueira & Jardim (1996). A primeira etapa do processo consistiu na lavagem da placa de vidro com detergente e depois com ácido nítrico a 10%. Em seguida foi aplicada uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  a 10% (pH 3,68), deixando o excesso escoar por gravidade. Depois, com ajuda de um soprador térmico (Steinel-Comala, 220V, 1400W, vazão de ar 240-400 L/min, temperatura 300-500°C), a camada de catalisador foi seca. Este procedimento foi repetido quatro vezes, obtendo-se, dessa forma, uma concentração de  $10\text{g TiO}_2/\text{m}^2$ . Após a última aplicação a placa de vidro foi colocada em estufa a  $103^\circ\text{C}$  por uma hora. Uma camada fina e homogênea de catalisador foi obtida após esse procedimento.

## Descrição dos experimentos

Os experimentos foram realizados com vazões de 15, 22,5 e 30 L/h. O ângulo de inclinação da placa com a horizontal (a) foi  $22^\circ$ , tendo em vista a latitude da cidade de São Carlos que é  $22^\circ 00' 39,5''$  S. Ângulo acima de  $22^\circ$  foi testado por Nogueira (1995), que pesquisou o uso de reator fotocatalítico com  $\text{TiO}_2$  imobilizado na fotodegradação de azul de metileno. Neste estudo foram testadas inclinações de  $22^\circ$  e  $25^\circ$ , sendo que os melhores resultados foram obtidos com  $22^\circ$ . O referido estudo foi desenvolvido na cidade de Campinas, SP, Brasil, situa-

da a  $23^\circ$  de latitude Sul. O ângulo de inclinação da placa terá influência sobre o processo fotocatalítico de duas maneiras: na espessura da lâmina d'água sobre a placa de vidro e na intensidade de radiação que atinge a placa.

Os experimentos foram realizados com efluente proveniente de um reator anaeróbio/aeróbio de leito expandido constituído de carvão ativado o qual trata o esgoto do Campus I da USP em São Carlos, e também de contribuições domésticas das imediações deste Campus.

O fotorreator, por sua vez, foi instalado na Estação de Tratamento de Esgotos do Campus I da USP/São Carlos, voltado para o Norte. O seu posicionamento levou em consideração a não existência de sombreamento ocasionado por edificações próximas, para assegurar a utilização de luz solar como fonte de radiação.

Os experimentos consistiram no bombeamento do esgoto para o topo da placa e sua distribuição uniforme, de modo a obter lâmina de água delgada. O esgoto era coletado no final da placa e recirculado (Figura 2). O volume inicial era de 2 litros.

Os experimentos foram do tipo batelada, com duração de 4 horas, com início às 9h30min e término às 13h30min. Nos experimentos realizados no horário brasileiro de verão, o período foi de 10h30min às 14h30min. Todos os experimentos foram realizados em dias com céu claro (sem nuvens na maior parte do tempo).

Além das amostras do afluente e efluente final, eram coletadas amostras pontuais após 1, 2 e 3 h de recirculação. Um rigoroso controle da vazão foi efetuado durante os experimentos.

Considerando o elevado índice de evaporação verificado em experimentos preliminares, optou-se pela utilização de sistema fechado. Para isto, foi colocada uma placa de vidro liso de 3 mm de espessura sobre a placa contendo  $\text{TiO}_2$ , mantendo afastamento de aproximadamente 2 cm entre as mesmas. Também foi feita a vedação do sistema de distribuição do esgoto e do reservatório de armazenamento com filme de PVC transparente. Após este procedimento observou-se uma significativa redução da evaporação do esgoto, que variou de 13 a 28%, sem que a eficiência do processo ficasse comprometida pela absorção de radiação solar pelo vidro de cobertura. A oxigenação do esgoto, sem a qual o processo fotocatalítico seria inviável, também não ficou prejudicada com a vedação do sistema.

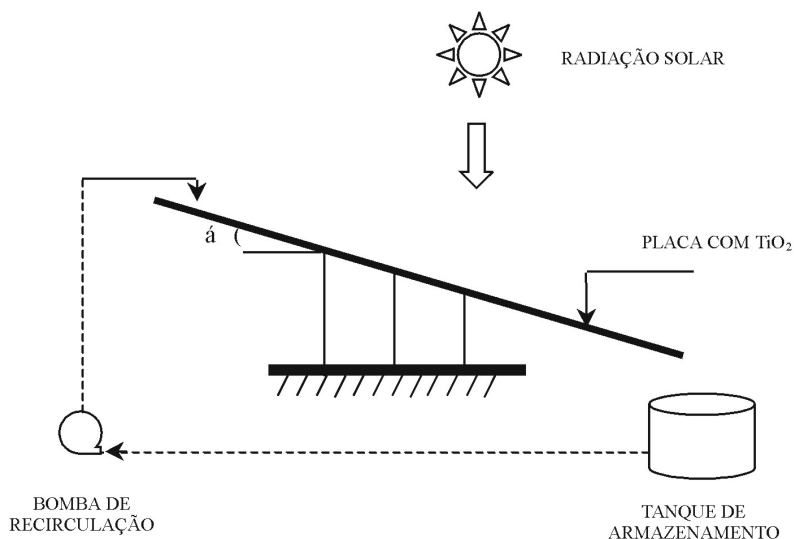


Figura 2 - Representação esquemática dos experimentos

Vale ressaltar que todos os cálculos de eficiência de remoção para os parâmetros físico-químicos foram realizados considerando-se o volume de esgoto evaporado, embora este volume não tenha sido repostado (Equação 1):

$$\text{Eficiência}(\%) = 1 - \frac{C_f \cdot V_f}{C_0 \cdot V_0} \times 100 \quad (1)$$

$C_0$  e  $C_f$ : concentração inicial e final (mg/L)  
 $V_0$  e  $V_f$ : volume inicial e final (L)

Para avaliar o efeito da radiação solar isoladamente (fotólise), foi realizado um experimento sem a presença de  $\text{TiO}_2$ . As condições de realização dos experimentos estão apresentadas na Tabela 1.

### Determinação do tempo de detenção hidráulica e espessura da lâmina d'água

O tempo de detenção hidráulica ( $\theta$ ) refere-se ao tempo médio de escoamento do esgoto desde o topo até o final da placa. A partir dele é possível calcular o tempo de contato do esgoto com a placa impregnada por  $\text{TiO}_2$ , quando o mesmo é submetido ao processo fotocatalítico. Este tempo foi medido para as diferentes vazões de estudo, cronometrando-se o tempo gasto desde o instante em que o esgoto inicia o escoamento sobre a placa até o final de sua extensão. Foram realizadas 60 medições para cada vazão de estudo e o resultado final obtido a partir da média aritmética. As Equações 2, 3 e 4 apresentadas por Nogueira & Jardim (1996), foram usadas para estimativa do tempo de exposição do esgoto durante os experimentos.

$$\theta = \frac{V}{Q} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{V}{A} \quad (3)$$

$$t_{\text{irradiação}} = t_{\text{total}} \cdot \frac{V_{\text{reator}}}{V_{\text{total}}} \quad (4)$$

$\theta$ : tempo de detenção hidráulica [T]

$Q$ : vazão [ $\text{L}^3 \cdot [\text{T}]^{-1}$ ]

$V$  e  $V_{\text{reator}}$ : volume do reator [ $\text{L}^3$ ]

$\delta$ : espessura da lâmina d'água [L]

$A$ : área do reator [ $\text{L}^2$ ]

$t_{\text{irradiação}}$ : tempo de exposição do esgoto ao processo fotocatalítico [T]

$t_{\text{total}}$ : tempo de recirculação [T]

$V_{\text{total}}$ : volume do esgoto a ser tratado [ $\text{L}^3$ ]

As variáveis operacionais dos ensaios, tais como, tempo de detenção hidráulica,

Tabela 1 – Condições de realização dos experimentos

Experimento Data	Tipo de efluente a ser tratado	Vazão (L/h)	Radiação solar <sup>(1)</sup> (W/m <sup>2</sup> )	TiO <sub>2</sub>
I 13/10/2003	Esgoto sanitário secundário	30	Máx: 1021 (12h30min) Mín: 759 (09h30min) Méd: 926,11±80,67	Presente
II 10/11/2003	Esgoto sanitário secundário	22,5	Máx: 1028 (12h) Mín: 868 (14h30min) Méd: 972±50,77	Presente
III 20/11/2003	Esgoto sanitário secundário	15	Máx: 1066 (11h30min) Mín: 858 (14h30min) Méd: 1003,33±69,45	Presente
IV 03/12/2003	Esgoto sanitário secundário	30	Máx: 921 (11h) Mín: 545,2 (12h) Méd: 792,54±115,37	Ausente

(1) Fonte: FINEP/FNDCT/CT-HIDRO, Projeto do Edital. GURH 03/2002, convênio FIPAI/FINEP 01.02.0086.00, da EESC/USP e DAEE/SP.

volume do reator, espessura da lâmina d'água sobre a placa, tempo de exposição do esgoto à radiação solar e vazão de recirculação estão apresentados na Tabela 2.

Deve-se salientar que o tempo real de exposição do esgoto às reações de fotocatalise ( $t_{\text{irradiação}}$ ) é maior que o calculado, tendo em vista a evaporação do esgoto e a retirada de amostra no decorrer dos experimentos. O menor volume resulta num maior número de passagens do esgoto pela placa contendo o  $\text{TiO}_2$ .

### Caracterização físico-química do esgoto

As análises para caracterização físico-química do esgoto - pH, temperatura, oxigênio dissolvido, alcalinidade, cor verdadeira, turbidez, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos fixos, sólidos suspensos voláteis, DQO e COT - foram realizadas no Laboratório de Saneamento e no Laboratório de Processos Biológicos da EESC/USP, de acordo com os procedimentos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

### Caracterização microbiológica

Os organismos indicadores de contaminação avaliados foram os coliformes totais e *Escherichia coli* (como indicadores de bactérias), *Clostridium perfringens* (indicadores de protozoários) e colifagos (indicadores de vírus entéricos).

Para quantificação de coliformes totais e *E. coli* foi utilizada a técnica de filtração em membrana (45  $\mu\text{m}$  - Gelman GN6), tendo como meio de cultura Chromocult® Coliform Agar (Merck - Cat N° 1.10426), que permite a determinação simultânea dos dois microrganismos. A incubação foi a  $36^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  por 24 h  $\pm$  1h. A contagem das unidades formadoras de colônias (UFC) foi realizada baseada na seguinte coloração para identificação dos microrganismos: azul escuro a violeta para *E. coli* e vermelho a salmão para coliformes totais. Os resultados foram expressos em UFC/100 mL.

A metodologia utilizada para determinação da concentração de *Clostridium perfringens* foi baseada na técnica de tubos múltiplos descrita no método de en-

Tabela 2 – Variáveis operacionais de desinfecção com fotocatalise

Vazão (L/h)	$\theta$ (s)	$V_{\text{reator}}$ (L)	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	$t_{\text{irradiação}}$ (min)
15	4,967	0,0207	43	2,48
22,5	4,800	0,0300	62,5	3,60
30	4,250	0,0354	73,78	4,25

saio CETESB/L5.213 (CETESB, 1993). Utilizou-se o meio diferencial enriquecido para clostrídios (DRCM) na fase presuntiva e o leite tornassolado (Litmus Milk) na fase confirmativa. Os resultados foram apresentados como número mais provável por 100 mL (NMP/100 mL).

A quantificação de colifagos foi realizada de acordo com a metodologia CETESB/L5.225 (CETESB, 1990). Baseia-se na contagem de unidades formadoras de placa (UFP) em placa de Petri. Como bactéria hospedeira dos colifagos foi utilizada cepa de *Escherichia coli* CIP 55.30 adquirida da Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello", em Campinas, SP. O meio de cultura para o crescimento e manutenção da bactéria hospedeira foi o TSB (Tryptic Soy Broth), Difco 0370-17, e para os exames foi o Tryptic Soy Agar (TSA) modificado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da caracterização físico-química do esgoto antes e depois da fotocatalise.

Nos experimentos com fotocatalise, as remoções de cor verdadeira, SST, SSF e SSV foram de 46 a 55 %, 39 a 66 %, 56 a 67 % e 36 a 66 %, respectivamente. No experimento IV, sem uso do catalisador, para as variáveis mencionadas, as remoções foram inferiores e iguais a 25 % (cor verdadeira), 33 % (SST), 31 % (SSF) e 33 % (SSV). A turbidez não sofreu influência da fotocatalise heterogênea, já que as remoções nos experimentos com o TiO<sub>2</sub> (experimento I-39 %, experimento II-57 % e experimento III-65 %) foram comparáveis ou até inferiores à do experimento IV (60 %).

A degradação da matéria orgânica variou com o tempo de recirculação e com a vazão recirculada, como comprovado pelos resultados apresentados nas Figuras 3 e 4.

Na Figura 3, comparando-se os experimentos I e IV, ambos realizados com vazão de 30 L/h, observa-se que a eficiência de redução nos valores de DQO apenas com fotólise (32 %) foi comparável e até superior ao resultado obtido com fotocatalise (26 %). Avaliando o desempenho do fotorreator nos experimentos I, II e III, ainda com relação à DQO, foram obtidas reduções de 26 %, 38 % e 48 %, respectivamente. É possível que a vazão tenha sido fator limitante, pois quanto maior a vazão, maior a espessura

Tabela 3 – Caracterização físico-química do esgoto afluyente e do efluente desinfetado

Variável	I		II		III		IV*	
	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
Temperatura (°C)	22	42	28	48,5	25	43	26,5	40
OD (mg/L)	5,7	5,2	0,0	6,4	0,0	5,2	0,0	3,0
pH	6,93	8,57	6,88	8,02	6,64	7,41	6,81	7,73
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	260,0	152,88	172,64	91,52	166,40	102,96	151,84	128,96
Cor verdadeira (uC)	178	101	188	118	163	105	150	129
Turbidez (uT)	43,4	30,5	129,0	76,3	121	50,9	123	57,4
SST (mg/L)	34,0	24,0	118,06	56,0	75	36,36	87,95	67,78
SSF (mg/L)	6,0	3,0	15,28	7,0	15	6,62	8,43	6,67
SSV (mg/L)	28,0	21,0	102,78	49,0	60,0	29,54	79,51	61,11

\* Experimento sem TiO<sub>2</sub>.

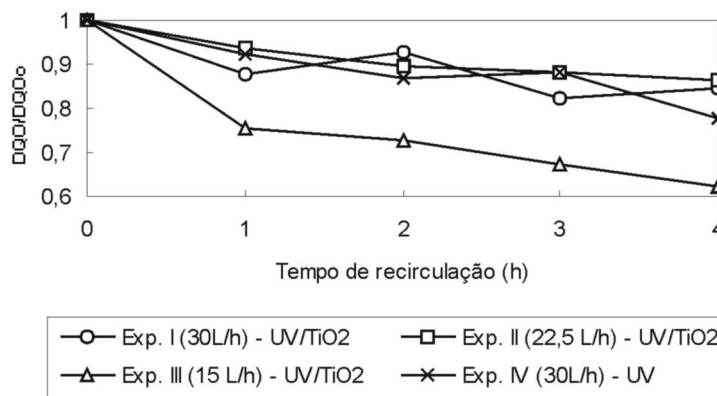


Figura 3 – Degradação relativa da DQO em função do tempo de recirculação

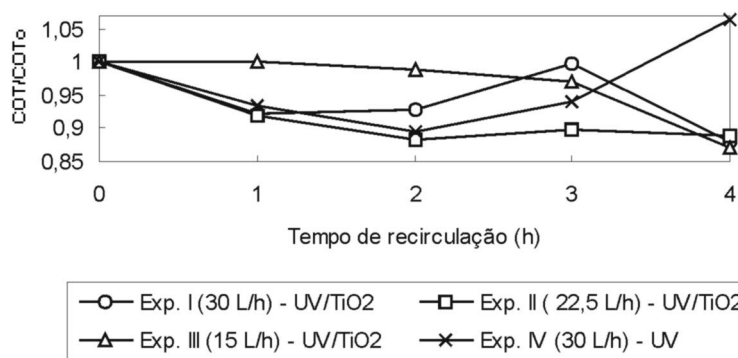


Figura 4 – Degradação relativa de COT em função do tempo de recirculação

do filme líquido, o que pode interferir na difusão da matéria orgânica presente no esgoto. Outro fator que pode ter influenciado o rendimento do reator foi a alcalinidade. A maior alcalinidade está relacionada à concentração de carbono inorgânico na solução (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), que pode ser adsorvido sobre a superfície

do TiO<sub>2</sub> e consumir radicais ·OH, prejudicando o processo de oxidação fotocatalítica. Ressalta-se, ainda, que as DQO no afluyente foram iguais a 159,03, 314,47 e 382,3 mg/L, respectivamente nos experimentos I, II e III.

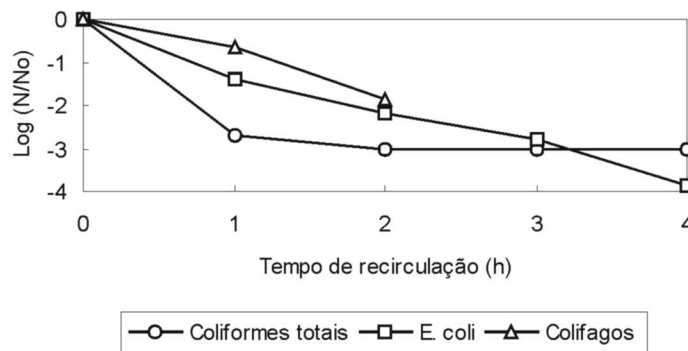
Quanto ao COT, as concentrações iniciais no esgoto variaram de 39,39 a

78,97 mg/L. A oxidação foi visivelmente favorecida pela presença do  $\text{TiO}_2$  (Figura 4). Comparando os experimentos I e IV, com e sem  $\text{TiO}_2$ , a remoção foi de 23 e 8 %, respectivamente. Em relação aos experimentos com fotocatalise, o melhor desempenho do reator ocorreu para a vazão de 22,5 L/h, com remoção de 36 % de COT. Neste experimento também foi verificada a maior concentração inicial de COT.

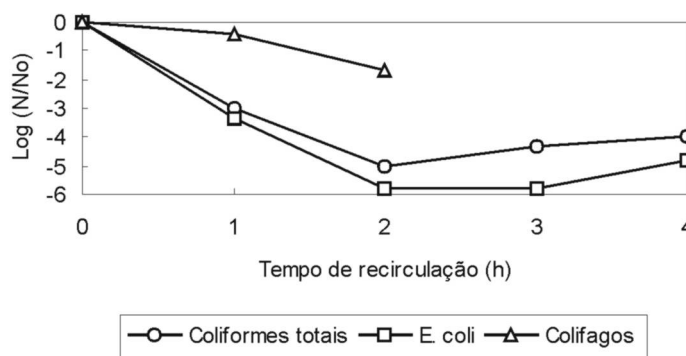
Em experimentos preliminares (não apresentados neste trabalho) com efluente de reator anaeróbio, foi observado que *Clostridium perfringens* é um microorganismo bastante resistente, que não apresenta grandes variações ao longo do tempo quando submetido à desinfecção por fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ . Com base nesta observação, na presente pesquisa, os exames deste microorganismo só foram realizados no afluente e efluente final. Nos experimentos com fotocatalise (I, II e III) as concentrações iniciais foram de  $1,1 \times 10^5$ ,  $9 \times 10^4$  e  $1,3 \times 10^5$  NMP/100 mL, e as reduções observadas foram de 60,45, 76 e 92,98 %, respectivamente. Neste caso, a exemplo da redução nos valores de DQO, a eficiência na inativação de *Clostridium perfringens* diminuiu com o aumento de vazão. Comparando os experimentos I e IV, respectivamente com e sem o uso do catalisador, as eficiências foram semelhantes, com uma ligeira vantagem da fotólise (66,54 %) sobre a fotocatalise (60,45 %) na inativação de *Clostridium perfringens*. Este indicador de protozoários também apresentou maior resistência à desinfecção fotocatalítica com  $\text{TiO}_2$  em relação aos colifagos, de acordo com resultados apresentados por Guimarães & Barretto (2003).

A concentração inicial de *E. coli* foi da ordem de  $10^6$  UFC/100 mL em todos os experimentos. A inativação de *E. coli* variou de 3,9 log a 4,8 log nos experimentos com fotocatalise (I, II e III), após 4 horas de recirculação, que corresponde à inativação de 99,987 a 99,9986 % (Figuras 5, 6 e 7). Considerando que nestes experimentos a concentração final de *E. coli* ficou entre 20 e 400 UFC/100 mL, para este indicador, tais efluentes poderão ser reutilizados para irrigação irrestrita, segundo os padrões da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000).

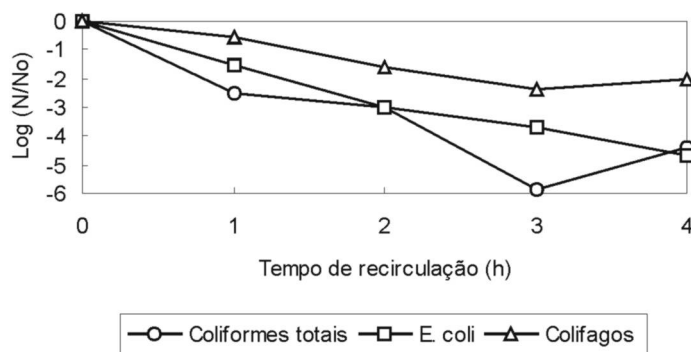
Quanto aos coliformes totais, a concentração inicial variou entre  $10^8$  UFC/100 mL (experimentos I e II) e  $5,3 \times 10^9$  UFC/100 mL (experimento III), e as reduções foram de 3 log a 4,4 log, demonstrando ser este



**Figura 5 – Fração sobrevivente de microrganismos indicadores em função do tempo de recirculação. Experimento I (Q = 30 L/h, UV/TiO<sub>2</sub>)**



**Figura 6 – Fração sobrevivente de microrganismos indicadores, em função do tempo de recirculação. Experimento II (Q = 22,5 L/h, UV/TiO<sub>2</sub>)**



**Figura 7 – Fração sobrevivente de microrganismos indicadores em função do tempo de recirculação. Experimento III (Q = 15 L/h, UV/TiO<sub>2</sub>)**

grupo de microrganismos mais resistente à desinfecção fotocatalítica que *E. coli*. As concentrações finais de coliformes totais situaram-se entre  $10^4$  e  $2 \times 10^5$  UFC/100 mL (Figuras 5, 6 e 7).

Watts et al. (1995), que também utilizaram o processo de desinfecção fotocatalítica com esgoto secundário, com concentração inicial de coliformes fecais e coliformes to-

tais de  $1 \times 10^6$  e  $5 \times 10^7$  UFC/100 mL, respectivamente, obtiveram redução de duas ordens de grandeza após 150 minutos (2,5 h) de tempo de contato do esgoto com uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L), utilizando luz artificial como fonte de radiação. Melián et al. (2000) também utilizaram esgoto secundário e suspensão de  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) irradiado

(luz artificial.). Após 3 horas, os coliformes totais diminuíram de 205.000 para 900 UFC/100 mL.

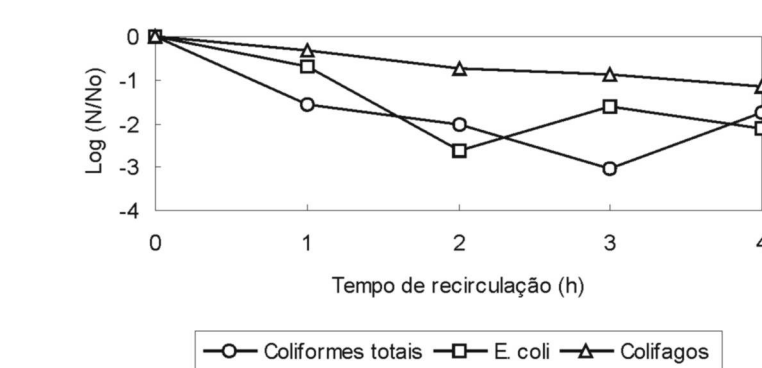
As concentrações iniciais de colifagos nos experimentos com fotocatalise foram da ordem de 3.650 a 11.150 UFP/100 mL. No experimento III a inativação foi de 99,1 % ao final de 4 horas (Figura 7). Nos experimentos I e II (Figuras 5 e 6), os colifagos foram totalmente eliminados após 3 horas de recirculação. Apesar das elevadas temperaturas ocorridas nestes experimentos (I - 42 °C, efluente final, e II - 49,5 °C, 3h), a completa inativação dos colifagos provavelmente não é atribuída a este fator, visto que no experimento III, por exemplo, foi registrada temperatura de 44 °C (3h), mas os colifagos ainda foram detectados no efluente final.

O estudo da cinética demonstrou que nos experimentos I e III a inativação de *E. coli* seguiu o modelo de Chick, com constantes de decaimento iguais a  $k = 0,016 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9708$ ) e  $k = 0,021 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9695$ ), respectivamente. Estes resultados estão próximos à constante de decaimento de coliformes fecais obtida por Watts et al. (1995), que foi  $0,016 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,92$ ). Bekbölet (1997), em estudo de desinfecção de água utilizando cultura pura de *E. coli*, TiO<sub>2</sub> em suspensão (1 mg/mL) e luz artificial, chegou ao valor de  $k = 0,0178 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,936$ ), para concentração inicial de  $10^5$  células / 100 mL.

A inativação de colifagos também seguiu a cinética de primeira ordem (Lei de Chick), no experimento com fotólise (Figura 8), sendo  $k = 0,005 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9789$ ).

Comparando-se os experimentos I e IV, observa-se que a desinfecção apenas com radiação solar (fotólise - Figura 8), como era esperado, apresentou resultados bem inferiores ao experimento com fotocatalise (Figura 5), exceto para o microrganismo *Clostridium perfringens* como comentado anteriormente. As eficiências de inativação para *E. coli*, coliformes totais e colifagos no experimento apenas com radiação solar (experimento IV) foram de 99,25, 98,18 e 93 %, respectivamente. No experimento I as reduções foram de 99,987, 99,9 e 100 %, respectivamente para *E. coli*, coliformes totais e colifagos.

As elevadas temperaturas ocorridas ao longo destes experimentos devem ser avaliadas. Para Vidal et al. (1999), em experimentos de desinfecção fotocatalítica com radiação solar utilizando *E. coli* e *Enterococcus faecalis*, temperaturas de



**Figura 8 – Fração sobrevivente de microrganismos indicadores, em função do tempo de recirculação. Experimento IV (Q = 30 L/h, UV)**

40 °C não tiveram um papel significativo na inativação bacteriana. Entretanto, segundo Rincón & Pulgarín (2003), o aumento de temperatura de 23 °C para 45 °C contribuiu para aumentar a taxa de inativação de *E. coli*, coliformes fecais e outros coliformes em esgoto sanitário secundário submetido à fotocatalise com TiO<sub>2</sub>.

Guimarães & Barretto (2003) avaliaram a influência da cor e da turbidez de água inoculada com colifagos e *Clostridium perfringens* submetida à desinfecção fotocatalítica com TiO<sub>2</sub>. A total inativação de colifagos ocorreu após 104 segundos de tempo de exposição, para valores de cor e turbidez da suspensão de bacteriófagos de 7 uC e 2,1 UNT, respectivamente. No entanto, para valores de cor e turbidez, respectivamente, 23 uC e 26,3 UNT, 152 segundos de tempo de contato não foram suficientes para inativar 100% dos colifagos, embora a eficiência tenha sido superior a 98 %. Quanto à inativação de *Clostridium perfringens*, variou de 98 a 99,9 %, dependendo da cor e da turbidez da água. Segundo os autores, a superfície ativa do TiO<sub>2</sub> nos reatores fotocatalíticos pode ser reduzida pela adsorção de material particulado, inclusive agregados de microrganismos. Apesar de a turbidez poder causar efeitos negativos na desinfecção fotocatalítica pela competição de partículas orgânicas com os microrganismos pelos radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>) assim como poder causar a redução da penetração de luz pelo efeito de dispersão (Rincón & Pulgarín, 2003), isto não foi verificado nos experimentos II e III quando os maiores valores de turbidez do esgoto foram registrados (129 e 121 uT, Tabela 3) e o reator apresentou maior eficiência na inativação de *E. coli*, coliformes totais e *Clostridium perfringens* em relação ao ex-

perimento I, com menor turbidez (43,4 uT).

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, o processo fotocatalítico se apresenta como uma alternativa para tratamento de esgoto secundário, destacando-se sua eficiência como método de desinfecção sem comprometimento do corpo receptor com subprodutos indesejáveis. De acordo com os resultados apresentados a qualidade do efluente final atendeu aos padrões de reuso para irrigação restrita da Organização Mundial da Saúde para o indicador *E. coli*, ou seja, concentração menor ou igual a 1000 UFC/100 mL (WHO, 2000).

A fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio foi mais eficiente como método de desinfecção quando comparada à fotólise para os indicadores pesquisados, exceto para *Clostridium perfringens*.

Dentre os microrganismos indicadores utilizados, *Clostridium perfringens* foi o mais resistente à desinfecção tanto por fotólise quanto por fotocatalise, seguido de coliformes totais e *E. coli*.

A inativação de *E. coli* por fotocatalise heterogênea seguiu modelo de Chick nos experimentos I e III, com constantes cinéticas de  $0,016 \text{ min}^{-1}$  e  $0,021 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

O reator utilizado na pesquisa apresentou melhor desempenho, tanto na oxidação da matéria orgânica quanto na desinfecção do esgoto, quando operado com vazões de 15 e 22,5 L/h.

É possível que a alcalinidade tenha influenciado o rendimento do reator na redução da concentração de matéria orgânica avaliada como DQO, pois a presença de carbono inorgânico na solução

irá consumir radicais  $\cdot\text{OH}$ , responsáveis pela oxidação fotocatalítica.

## AGRADECIMENTOS

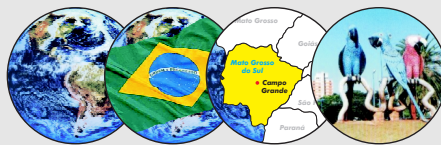
Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelo auxílio financeiro (processo 01/12801-0) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

## REFERÊNCIAS

- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 20<sup>th</sup> Ed. Washington, 1998.
- BEKBÖLET, M. *Photocatalytic bactericidal activity of  $\text{TiO}_2$  in aqueous suspensions of *E. coli**. Water Science and Technology, v. 35, n. 11-12, p. 95-100, 1997.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). *Determinação de colifagos em amostras de água*. Método de ensaio L5/225. 24p, São Paulo, Brasil, 1990.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). *Clostridium perfringens: determinação em amostras de água pela técnica dos tubos múltiplos*. Método de ensaio L5/213. 27p. São Paulo, Brasil, julho, 1993.
- DILLERT, R.; SIEMON, U.; BAHNEMANN, D. *Photocatalytic Disinfection of Municipal Wastewater*. Chemical Engineering & Technology, v.21, n.4, p.356-58, Apr. 1998.
- 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.
- GUIMARÃES, J. R.; BARRETTO, A. S. *Photocatalytic inactivation of Clostridium perfringens and coliphages in water*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.20, n.4, p.403-11, Oct-Dec. 2003.
- 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.
- 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.
- 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.
- LUIZ, A. M. *Como Aproveitar a Energia Solar*. São Paulo. Editora Edgard Blücher Ltda., 191p. 1986.
- 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.
- NOGUEIRA, R. F. P. *Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando  $\text{TiO}_2$  e luz solar*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 87p 1995.
- 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.  *$\text{TiO}_2$ -fixed-bed reactor for water decontamination using solar light*. Solar Energy, v.56, n.5, p. 471-77, 1996.
- RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. *Photocatalytic inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed)  $\text{TiO}_2$  concentration*. Applied Catalysis B: Environmental, v.44, n.3, p.263-84, Aug. 2003.
- 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.
- VIDAL, A. et al. *Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies*. Catalysis Today, v.54, n.2-3, p. 283-90, Dec. 1999.
- 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.
- WHO. World Health Organization. *Guidelines for the microbiological quality of treated wastewater used in agriculture: recommendations for revising WHO guidelines*. Bulletin of the World Health Organization, v.78, n.9, p. 1104-16, 2000.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. *Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por  $\text{TiO}_2$* . Química Nova, v.21, n.3, p.319-25, 1998.

### Endereço para correspondência:

**Luiz Antonio Daniel**  
**Escola de Engenharia de São Carlos - USP**  
**Dep. de Hidráulica e Saneamento**  
**Av. Trabalhador São-carlense, 400**  
**CEP: 13566-590 São Carlos - SP - Brasil**  
**Tel.: (16) 2739515**  
**Fax: (16)2739550**  
**E-mail: ldaniel@sc.usp.br**



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

**Data: 18 a 23 de setembro de 2005**  
**Local: Centro de Exposições Albano Franco**  
**Campo Grande - MS**