

# ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DESINFECÇÃO DE ÁGUA EM REATOR SOLAR

**Carlos Henrique Batista** – chenriqueb@ig.com.br

**Leandro Rafael Prado** – rafaleoprado@yahoo.com.br

**Álvaro Silva Lima** – aslima2001@yahoo.com.br

**Paulo Mário M. Araújo** – Paulo\_Mario@unit.br

**Silvia Egues** – egues@ibest.com.br

Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos,  
Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP

## 2. Conversão Térmica da Energia Solar

**Resumo.** Neste trabalho foi realizado um estudo experimental da eficiência de um reator solar na descontaminação de água para consumo humano utilizando a fotólise (UV) e a fotocátalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) com a energia solar como fonte de radiação. Os experimentos foram do tipo batelada, num reator de leito fixo com filme fino (TFFBR), e os parâmetros temperatura do reator e incidência de luz solar foram monitorados on-line durante os experimentos. A eficiência do processo foi avaliada através de análises microbiológicas pelo método de membrana filtrante, pré e pós-desinfecção, utilizando a *Escherichia coli* como microrganismo indicador. As amostras de água contaminada ( $7,2 \times 10^3$  UFC/100 mL) foram coletadas de um poço artesiano na zona urbana. O sistema empregado foi capaz de promover uma completa desinfecção da água em 150 min usando apenas o efeito fototérmico, e em 120 min com a presença de  $\text{TiO}_2$  imobilizado e de concentrador solar. O estudo cinético demonstrou que a inativação de *E. coli* nos processos de fotólise e fotocátalise seguiu a lei de Chick, sendo obtidas constantes de decaimento iguais a  $k = 0,063 \text{ min}^{-1}$  para a fotólise, e  $k = 0,080 \text{ min}^{-1}$  para os ensaios de fotocátalise.

**Palavras-chave:** *Escherichia coli*, fotólise, fotocátalise heterogênea, desinfecção.

## 1. INTRODUÇÃO

O problema da escassez dos recursos hídricos é muito grave, principalmente quando o foco é a falta de acesso à água potável, visto que esta é um bem vital e imprescindível à saúde humana. As doenças de veiculação hídrica constituem um grupo no qual o agente patogênico é ingerido junto com a água ou transmitido no contato com a água contaminada durante as atividades de higiene pessoal e de lazer.

A distribuição de água potável e os serviços de saneamento básico seguem um modelo em que pesa o tamanho populacional dos municípios, ou seja, quanto mais populosos forem os municípios maiores a proporção de domicílios abastecidos. Em geral, os municípios de maior porte são aqueles situados nas regiões com maior desenvolvimento socioeconômico, que contam com maiores investimentos públicos e privados. No Brasil, a rede de distribuição de água atinge, segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 63,9% do número total de domicílios recenseados pelo Censo Demográfico 2000 (IBGE, 2004). A distribuição também mostra-se desigual entre os meios urbanos e rurais. No Brasil, a cobertura de distribuição de água potável para a população urbana é de 96%, enquanto apenas 57% da população rural é atendida (WHO, 1993).

No interior do Nordeste do Brasil, a situação também se agrava devido aos períodos de longa estiagem que obriga uma parte da população rural a dividir o suprimento de água (açudes, barragens, cacimbas, etc.) com o gado e animais silvestres. Nas terras mais baixas do litoral é bastante comum o uso de poços rasos para o suprimento residencial de água. Nas áreas urbanas, estas águas sofrem a influência de fossas sépticas que acabam contaminando o lençol freático. Torna-se imperativo, portanto, o estudo e desenvolvimento de técnicas viáveis e eficientes de desinfecção de água para o consumo humano, levando-se em conta a situação sócio-econômica de cada localidade.

Um sistema que vem sendo estudado é o uso da propriedade desinfetante da radiação solar no tratamento de águas contaminadas por bactérias fecais em um processo térmico de desinfecção, em regiões onde o clima é favorável ao fornecimento suficiente de radiação solar (Acra *et al.*, 1990; Wegelin e Sommer, 1997; Burch e Thomas, 1998). A desinfecção solar de águas (*Solar Disinfection* – SODIS) é o nome dado ao processo de desinfecção baseado na exposição ao sol de garrafas PET transparentes contendo água contaminada, onde a ação bactericida ocorre devido à combinação das radiações UV e infravermelho (Félix, 2006). A luz ultravioleta interfere no DNA das bactérias ocasionando lesões em bases nitrogenadas adjacentes, promovendo a ligação covalente entre elas. Propõem-se, neste caso, que o mecanismo de desinfecção por UV ocorre devido à incapacidade da bactéria recuperar-se dos danos provenientes da radiação (Daniel, 2001).

Outra técnica que utiliza a radiação UV é a fotocatalise heterogênea. Quando o fotocatalisador (um semiconductor) da reação recebe iluminação (Fig. 1), seja por radiação UV ou radiação solar, os elétrons são excitados e promovidos da banda de valência (ocupada) para a banda de condução (vazia), pois há uma diferença de energia entre as bandas, o *band-gap*. Com a mudança do nível energético do elétron formam-se pólos (elétron  $e^-$ /lacuna  $h^+$ ) de redução e oxidação simultâneos na superfície do catalisador, nos quais podem ser reduzidos e oxidados uma série de compostos (Hermann, 1999). Esta tecnologia vem sendo empregada para tratar e purificar a água (inclusive água de abastecimento) pela destruição de microrganismos (Ireland *et al.*, 1993; Melián *et al.*, 2000) e de diferentes classes de contaminantes orgânicos e inorgânicos, que são degradados (produzindo  $CO_2$ ,  $H_2O$  e ácidos minerais) ou transformados em substâncias menos nocivas (Pruden e Ollis, 1983; Nogueira e Jardim, 1998; Pirkanniemi e Sillanpää, 2002).

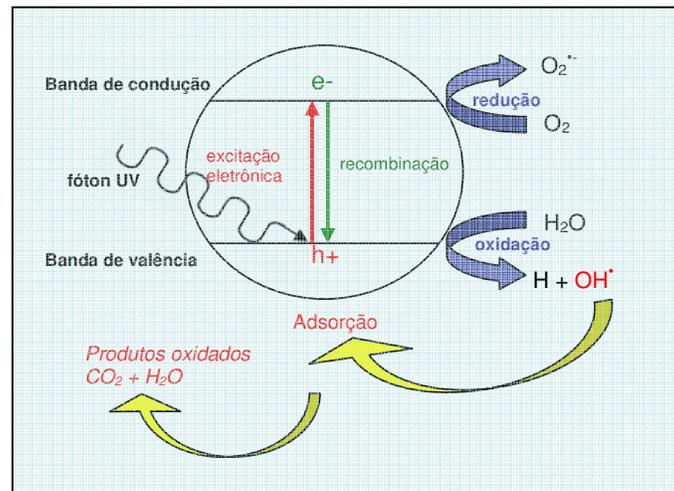


Figura 1- Esquema representativo da partícula do semiconductor sob irradiação UV.

Vários óxidos metálicos e sulfetos semicondutores ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$  e outros) podem ser usados para promover uma gama de reações químicas, mediadas pela luz, por possuírem energias de *band-gap* favoráveis. Dentre estes, o  $TiO_2$  tem sido o mais utilizado por reunir características favoráveis, tais como: fotossensibilidade, largo *bandgap* (3,2 eV), natureza não tóxica, baixo custo, estabilidade química em ampla faixa de pH (Litter, 1999; Zheng *et al.*, 2000). A energia necessária para ativar o  $TiO_2$  é de cerca de 3,2 eV, o que corresponde à radiação ultravioleta (UV) de comprimento de onda menor que 387 nm. Isto indica que a luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície terrestre. Vários fatores podem afetar a taxa de reação fotocatalítica, por exemplo, o pH da solução determina a carga superficial do semiconductor e a especiação do substrato a ser transformado. Considere-se ainda a concentração do substrato e do catalisador, o fluxo fotônico e a presença de outros compostos além do substrato.

Quando o sol é utilizado como fonte de iluminação, os custos para a instalação de lâmpadas artificiais, bem como a sua manutenção, são eliminados. A literatura apresenta alguns modelos de reatores solares (Kositzki *et al.*, 2004; Alfano *et al.*, 2000) que podem ser utilizados com o fotocatalisador em suspensão ou suportado, tais como: reator cilíndrico parabólico, reator cilíndrico parabólico composto e reator de leito fixo com filme fino (ou de placa plana). Para a utilização da luz solar, têm sido estudados coletores concentradores ou não-concentradores de luz. Os sistemas com coletores não-concentradores têm a vantagem de coletar tanto a luz direta quanto a luz difusa, enquanto que os coletores concentradores têm a vantagem do menor espaço para instalação do reator. Além disso, outro aspecto importante dos reatores fotocatalíticos é se o catalisador será mantido em suspensão ou se será suportado.

Um dos primeiros reatores solares usando o fotocatalisador fixado foi o reator de leito fixo com filme fino (TFFBR, thin-film fixed-bed reactor) (Alfano *et al.*, 2000). A parte mais importante deste tipo de reator é a placa de vidro escoante inclinada, coberta com o fotocatalisador imobilizado, por onde o efluente líquido escoava formando um filme muito fino. O reator do tipo cilíndrico parabólico (PTR, parabolic trough reactor), originalmente projetado para aplicações térmicas, concentra a luz solar em uma linha focal por meio de espelhos parabólicos e utiliza a radiação direta (Alfano *et al.*, 2000). É composto por uma placa parabólica concentradora, um tubo transparente de vidro (fotoreator) e uma estrutura de suporte. O tubo de vidro pode conter o fotocatalisador imobilizado nas suas paredes internas, ou suportado em algum substrato (esferas de vidro, fibra de vidro).

Neste contexto, o propósito deste trabalho foi estudar a desinfecção solar de água de abastecimento em um reator experimental que utilize o efeito sinérgico da radiação UV, da temperatura e da ação fotocatalítica do  $TiO_2$ , na inativação de *Escherichia coli* presente na água de um poço artesiano contaminado localizado na zona urbana de Aracaju.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 O reator solar

O reator solar do tipo filme fino (TFFBR) foi construído em aço inox 316, com volume de aproximadamente 7,70 L (Fig. 2). A parte inferior foi isolada termicamente com lã de vidro, com o objetivo de diminuir as perdas de calor para o ambiente, e a parte superior foi coberta com uma placa de vidro de 3 mm para evitar a evaporação da solução em estudo. O reator foi equipado com uma sonda de temperatura, no centro, e um sensor de radiação (SP-Lite Silicon Pyranometer), na parte superior esquerda. Os dados de temperatura e de intensidade de radiação solar global foram monitorados por um sistema de aquisição de dados *on-line* (AQX AQ-USB 4350). O reator foi instalado em um suporte metálico móvel que permitiu a variação do seu ângulo de inclinação em relação ao horizonte. Eventualmente, foram acopladas duas placas refletoras nas laterais do reator (800 mm x 400 mm), que funcionaram como concentradores solares.



Figura 2- Reator solar utilizado nos ensaios de fotólise e fotocatalise, sem concentrador solar (a) e com concentrador acoplado (b).

Para os experimentos de fotólise, a superfície interna foi inicialmente pintada com tinta preta fosca comercial, a base de poliéster, para melhorar a absorção da radiação solar e com isso aumentar a temperatura interna do reator. Para os experimentos de fotocatalise, o  $\text{TiO}_2$  (P25 Degussa) foi imobilizado sobre a superfície interna do reator utilizando a mesma tinta preta comercial. Fêz-se uma mistura de  $\text{TiO}_2$  e tinta na proporção de 2:10 em peso e, após a homogeneização da mistura, foi feita a sua aplicação com um aerógrafo.

### 2.2 Análises microbiológicas

As análises microbiológicas para contagem de *E. coli* foram realizadas utilizando a técnica de filtração em membrana, de acordo com a metodologia descrita em Macêdo (2003). Utilizou-se uma membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  ( $\varnothing$  47 mm – Sartorius) e um meio de cultura ágar M-endo LES da Himedia. A incubação foi realizada numa estufa bacteriológica a  $35^\circ\text{C}$  durante 24 h para que ocorresse o crescimento e a multiplicação das células viáveis. A contagem das unidades formadoras de colônias (UFC) foi feita pela diferenciação na coloração das colônias de *E. coli*, que varia de vermelho a preto brilhante, conforme instruções do fabricante. Os resultados são expressos em UFC/100 mL. As contagens foram realizadas em triplicata. Durante os ensaios, foram realizadas coletas de amostras (aspticamente) na saída do reator a cada 30 minutos. Para permitir a contagem de microrganismos dentro da resolução de até 200 colônias de bactérias por membrana, como orienta Macêdo (2003), foram previamente estipuladas diluições das amostras (Tab. 1), levando-se em conta o grau de contaminação da água.

Tabela 1. Razões de diluição das amostras coletadas.

Amostra	Tempo de exposição (min)	Diluição
1	0	1 – 100
2	30	1 – 100
3	60	1 – 10
4	90	1 – 10
5	120	-
6	150	-

### 2.3 Procedimento experimental

Os experimentos de desinfecção solar foram realizados no modo batelada, com duração de 150 min. O reator foi instalado com a sua parte frontal voltada para o norte e com inclinação de 10°, na área externa do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), em Aracaju-SE (latitude -10,95° e longitude -37,05°). A água utilizada nos ensaios de desinfecção foi coletada em um poço artesiano localizado no bairro de Atalaia, zona urbana de Aracaju, que apresentou contaminação microbiológica na ordem de  $7,0 \times 10^3$  UFC de *E. coli* por 100 mL de amostra. O reator foi abastecido com a água contaminada e ficou protegido da radiação solar até que seu volume fosse completamente preenchido. Os ensaios foram realizados entre 10 e 14 horas, nos meses de novembro/2007 a fevereiro/2008, em dias bem iluminados sem a interferência de nuvens na maior parte do tempo.

Foram realizadas medidas de turbidez (turbidímetro DM-C2) e pH (pHmetro B474 da Micronal) nas amostras pré e pós-desinfecção, pois estes são parâmetros que interferem significativamente no processo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A eficiência ( $E$ ) do processo de desinfecção da água pode ser avaliada na forma log, conforme a Eq. (1) (Donaire e Jardim, 2003), e na forma percentual, conforme calculada pela Eq. (2) (Cordeiro *et al.*, 2004):

$$E = -\log (N/N_0) \quad (1)$$

$$E (\%) = \left( \frac{N_0 - N}{N_0} \right) 100 \quad (2)$$

Sendo  $N_0$  a concentração inicial de microrganismos vivos e  $N$  a concentração de microrganismos vivos remanescentes após os processos de descontaminação, expressos em UFC/100 mL.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que os processos de desinfecção não produziram variações expressivas nos parâmetros de turbidez e pH. A turbidez diminui a eficiência de desinfecção pois as partículas suspensas na água reduzem a intensidade da radiação sobre os microrganismos (Rincón e Pulgarin, 2003; SODIS, 2004), além de impedir que a radiação solar alcance efetivamente o fotocatalisador imobilizado no fundo do reator, diminuindo a ação desinfetante. Os valores de turbidez nos experimentos variaram entre 6,7-7,4 NTU, que são níveis aceitáveis nestes processos. O pH, por sua vez, acarreta alterações nas propriedades interfaciais semiconductor/solução, modificando a carga superficial do  $\text{TiO}_2$ , cujo ponto isoelétrico é pH 6,0 (Kosmulski, 2002), e influencia nas várias reações e atividades metabólicas nos microrganismos (Donaire, 2001). Os valores de pH medidos nos experimentos ficaram entre 6,4-7,0, portanto, predominam na superfície do catalisador as formas  $-\text{TiOH}$  neutra e podem estar presentes espécies  $-\text{TiO}^-$ .

### 3.1 Desinfecção solar

A Tab. 2 mostra os resultados do decaimento bacteriano de *E. coli* e da eficiência de desinfecção em função do tempo de exposição à radiação solar para a reação de fotólise (sem catalisador e sem concentrador solar). Estão ainda indicadas a temperatura interna do reator e a irradiância médias obtidas para cada tempo de amostragem. Observa-se que as irradiâncias coletadas durante os ensaios ficaram acima de  $500 \text{ W/m}^2$  que é a irradiância global mínima requerida para a inativação de microrganismos patogênicos para 2-5 horas de exposição (Zapp *et al.*, 1987; Wegelin *et al.*, 1994).

Tabela 2. Decaimento bacteriano de *E. coli* e eficiência de desinfecção em função do tempo de exposição à radiação solar para a reação de fotólise.

Tempo (min)	$N$ (UFC/100 mL)	Eficiência $(-\log N/N_0)$	Eficiência % $[(N_0 - N)/N_0] 100$	Temperatura (°C)	Irradiância ( $\text{W/m}^2$ )
0	$(6,2 \pm 1,3) \times 10^3$	zero	Zero	$28 \pm 2$	$887 \pm 92$
30	$(4,1 \pm 2,2) \times 10^3$	$0,2 \pm 0,2$	$35,7 \pm 16,8$	$46 \pm 2$	$902 \pm 103$
60	$(3,7 \pm 1,9) \times 10^2$	$1,3 \pm 0,1$	$94,3 \pm 2,1$	$54 \pm 2$	$1007 \pm 77$
90	$55,0 \pm 7,1$	$1,8 \pm 0,4$	$98,0 \pm 1,8$	$58 \pm 2$	$731 \pm 55$
120	$4,0 \pm 1,4$	$3,0 \pm 0,5$	$99,8 \pm 0,2$	$61 \pm 1$	$985 \pm 6$
150	Zero	$>3,7 \pm 0,3$	$100,0 \pm 0,03$	$63 \pm 2$	$1076 \pm 10$

Os resultados de decaimento do número de microrganismos mostram que após 90 min de irradiação solar obtem-se uma redução significativa de *E. coli*, de  $(6,2 \pm 1,3) \times 10^3$  para  $55,0 \pm 7,1$  UFC/100 mL, o que corresponde a 98% de eficiência do processo. A completa inativação das células foi alcançada em 150 min. Esta condição atende ao padrão microbiológico de potabilidade da água estabelecido pela Portaria 518 (Ministério da Saúde, 2004), que estabelece a ausência de *Escherichia coli* em cada 100 mL de amostras de água provenientes de poços, fontes, nascentes e outras fontes de abastecimento. Foram realizados ensaios de recrescimento bacteriano, e após 48 h de incubação não foram observadas colônias recrescidas.

Resultados semelhantes estão relatados no trabalho de Brandão *et al.* (2000), em que a desinfecção completa de 6,0 L de água com quantidades significativas de *E. coli* ( $10^5$  UFC/100 mL) foi alcançada após 3 horas de exposição ao sol, em recipientes de vidro de base retangular (20 x 30 cm) com lâmina de água de 5,0 cm. Amaral *et al.* (2006) relataram uma eficiência de 99,9 % de inativação de *E. coli* ( $7,5 \times 10^2$  UFC/100 mL inicial) em um processo de desinfecção solar em garrafas PET de 2,0 L. Após 5 horas de exposição a concentração final de bactérias remanescentes foi de 10 UFC/100 mL, valor ainda acima do estipulado pela Portaria 518 (Ministério da Saúde, 2004) quando se deseja atingir uma desinfecção eficiente de água destinada a consumo humano. Também utilizando garrafas PET, Joyce *et al.* (1996) reportaram que foram necessárias 7 horas para a desinfecção completa de 2,0 L de água contendo  $2,0 \times 10^8$  UFC/100 mL de *E. coli*, com temperaturas de até 55 °C.

Estes resultados mostram a importância do desenho do reator para que se obtenha uma alta eficiência com o menor tempo. Os experimentos em garrafa PET, em geral, levam mais tempo para obter a completa inativação de *E. coli* num volume de água de até 2,0 litros. Provavelmente, isto se deve às temperaturas relativamente baixas (em torno de 50 °C) que se alcançam nestes sistemas. Numa variação interessante deste tipo de ensaio, Felix (2006), reportou a desinfecção completa de água com *E. coli* em menos de 1 hora, acondicionando as garrafas PET em um fogão solar, cuja temperatura alcançou 85 °C.

Neste trabalho, a temperatura média alcançada pelo reator foi de  $63 \pm 2$  °C, após 120-150 min de exposição ao sol. O reator mostrou-se bastante robusto quanto à reprodutibilidade do aquecimento e à manutenção da temperatura. Eventuais diminuições na insolação, provocadas por nuvens, não afetaram a temperatura interna do reator, em função do isolamento térmico existente na sua parte inferior, o que colaborou para a eficiência do processo. Sabe-se que apenas o efeito da temperatura é capaz de inativar uma gama de microrganismos. Segundo Sharma *et al.* (1997), a partir de 55°C a maioria dos microrganismos patogênicos morrem em função do tempo de aquecimento, sendo necessários 15 minutos a 55 °C para inativar a *Escherichia coli*.

Entretanto, a literatura mostra que a combinação da temperatura (> 45-50 °C) com a radiação solar aumenta a eficiência de desinfecção e reduz o tempo de tratamento devido a um efeito sinérgico entre estas variáveis (Rincón e Pulgarin, 2003; Sichel *et al.*, 2007). Os microrganismos são inativados pela radiação UV como resultado de uma reação fotoquímica em seus ácidos nucléicos que absorvem principalmente os comprimentos de onda de 200 – 260 nm (Sonntag e Schuchmann, 1992). A absorção de radiação UV promove a formação de dímeros de pirimidina (timina-timina, citosina-citosina, citosina-timina e uracila-uracila) que, em número suficiente, impedem a replicação do DNA e RNA impedindo a reprodução e causando a morte celular.

### 3.2 Desinfecção solar fotocatalítica

Nos experimentos a seguir, a desinfecção solar da água foi realizada aproveitando os efeitos fototérmico (com concentrador solar) e fotocatalítico (com TiO<sub>2</sub> imobilizado). A Tab. 3, apresenta os resultados do decaimento bacteriano de *E. coli* e da eficiência de desinfecção em função do tempo de exposição à radiação solar para a reação de fotocatalise (com catalisador e com concentrador solar). A temperatura aumentou continuamente ao longo dos experimentos, similarmente aos ensaios de fotólise, e obteve-se temperaturas apenas um pouco maiores a partir de 120 min de irradiação, chegando a 68 °C.

Tabela 3. Decaimento bacteriano de *E. coli* e eficiência de desinfecção em função do tempo de exposição à radiação solar para a reação de fotocatalise com concentrador solar.

Tempo (min)	<i>N</i> (UFC/100 mL)	Eficiência (-log <i>N/N</i> <sub>0</sub> )	Eficiência % [( <i>N</i> <sub>0</sub> - <i>N</i> )/ <i>N</i> <sub>0</sub> ] 100	Temperatura (°C)	Irradiância (W/m <sup>2</sup> )
0	$(8,0 \pm 0,7) \times 10^3$	Zero	zero	$27 \pm 1$	$841 \pm 213$
30	$(4,0 \pm 1,1) \times 10^3$	$0,3 \pm 0,1$	$50,8 \pm 9,8$	$39 \pm 5$	$764 \pm 201$
60	$(3,2 \pm 0,6) \times 10^2$	$1,7 \pm 0,7$	$97,2 \pm 2,2$	$51 \pm 8$	$1074 \pm 22$
90	$8,7 \pm 5,0$	$3,0 \pm 0,3$	$99,8 \pm 0,1$	$56 \pm 4$	$1081 \pm 68$
120	zero	$>3,9 \pm 0,04$	$100 \pm 0,0$	$64 \pm 1$	$1061 \pm 95$
150	zero	-	$100 \pm 0,0$	$68 \pm 1$	$966 \pm 89$

Observa-se que a concentração bacteriana caiu rapidamente e em 60 min houve uma redução de 97 % do número inicial de células. A contagem ficou abaixo do limite de detecção ( $> 3,9 \pm 0,04 \log$ ) após 120 min de exposição solar. Estes resultados mostraram uma maior eficiência do processo de fotocatalise do que aquele apenas com a radiação solar. A literatura também apresenta melhores resultados para a ação fotocatalítica sobre a *E. coli* em processos em batelada. Rincón e Pulgarin (2003) estudaram a desinfecção fotocatalítica de *E. coli* com a radiação solar simulada por lâmpada, utilizando frascos de 50 mL contendo  $\text{TiO}_2$  imobilizado em membrana Nafion. Para uma irradiação de  $1000 \text{ W/m}^2$  a completa inativação de  $10^7 \text{ UFC/100 mL}$  foi obtida em 50 min. Lonnen *et al.* (2005) também usaram frascos de vidro de 100 mL para estudar a habilidade dos processos batelada SODIS e fotocatalítico de inativar diferentes microrganismos como protozoários, fungos e bactérias ( $3,0 \times 10^7 \text{ UFC/100 mL}$  de *E. coli*). O  $\text{TiO}_2$  foi imobilizado em pedaços de acetato que foram acomodados no interior dos frascos. Reportou-se que para o sistema fotocatalítico uma inativação de 5,4 log ocorreu em 1,5 h, comparado a 2,5 h no sistema SODIS.

Embora os tempos de inativação reportados sejam menores do que os obtidos neste trabalho, é importante observar que os volumes tratados foram consideravelmente menores (entre 50-100 mL) em comparação com o reator de 7,7 L aqui utilizado. A Fig. 3 mostra a eficiência de desinfecção (expressa como  $-\log N/N_0$  (UFC/100 ml)) em função do tempo de exposição à radiação solar para os processos de fotólise e fotocatalise.

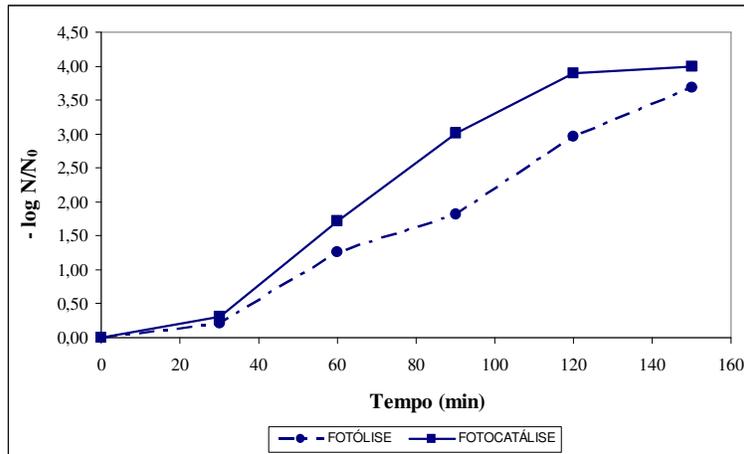


Figura 3- Eficiência de inativação de *E. coli* sem  $\text{TiO}_2$  (●) e com  $\text{TiO}_2$  e concentrador solar (■).

Comparando os resultados destes experimentos, podemos dizer que a desinfecção foi consequência tanto da ação da luz solar, como da ação fotocatalítica das partículas excitadas do  $\text{TiO}_2$ , sobre os microrganismos. Existe um efeito conjunto da radiação UV e das espécies oxidativas suplementares geradas pela fotoativação do  $\text{TiO}_2$ . Atribui-se que a ação bactericida do  $\text{TiO}_2$  sob irradiação UV ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ) é devida principalmente às espécies reativas de oxigênio geradas, radicais hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ) e ânions superóxidos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), altamente reativas com material biológico (Cordeiro *et al.*, 2004).

### 3.3 Cinética de Desinfecção solar fotocatalítica

O estudo da cinética de desinfecção demonstrou que a inativação de *E. coli* nos processos de fotólise e fotocatalise ajusta-se à Lei de Chick (Eq. 3), indicando que o decaimento do número de microrganismos viáveis presentes no meio com o tempo, segue uma cinética de 1ª ordem (Melián *et al.*, 2000; Vidal *et al.*, 1999). A Eq. (4) é a forma linearizada, onde  $k$  é a constante cinética de desinfecção ( $\text{min}^{-1}$ ), obtida pela inclinação da reta no gráfico de  $\ln N$  versus tempo, conforme apresentado na Fig. 4.

$$N = N_0 e^{-kt} \quad (3)$$

$$\ln N = -kt + \ln N_0 \quad (4)$$

Foram obtidas constantes de decaimento iguais a  $k = 0,063 \text{ min}^{-1}$  ( $r^2 = 0,9777$ ) para a reação de fotólise, e  $k = 0,080 \text{ min}^{-1}$  ( $r^2 = 0,9625$ ) para os ensaios de fotocatalise. Ferreira e Daniel (2004) reportaram constantes iguais a  $0,016-0,021 \text{ min}^{-1}$  ( $r^2 = 0,97$ ) para a inativação fotocatalítica de *E. coli* em reator similar ao usado aqui operando em modo contínuo. Bekbölet (1997) obteve  $k = 0,0178 \text{ min}^{-1}$  ( $r^2 = 0,936$ ) na desinfecção de água com cultura pura de *E. coli* e  $\text{TiO}_2$  em suspensão e luz artificial. Esses dados levam a crer que o reator utilizado tem uma boa performance frente às reações fotoquímicas estudadas. Os estudos continuam no sentido de avaliar a eficiência desses processos em modo contínuo.

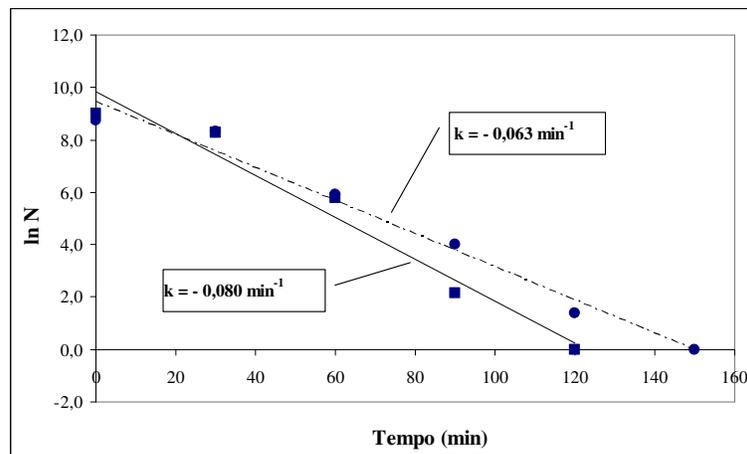


Figura 4- Constantes cinéticas de 1ª ordem para a inativação de *E. coli* sem  $\text{TiO}_2$  (●) e com  $\text{TiO}_2$  e concentrador solar (■).

### Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à Degussa Brasil Ltda. por fornecer o  $\text{TiO}_2$  P-25 e à UNIT e CAPES pela concessão de bolsas.

### REFERÊNCIAS

- Acra, A.; Raffoul, A.; Karahagopian, Y. 1984. Solar disinfection of drinking water and oral rehydration solutions. Paris: UNICEF.
- Alfano, OM; Bahnemann, D; Cassano, AE; Dillert, R; Goslich, R. 2000. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today*, vol. 58, pp. 199-230.
- Amaral, L. A.; Nunes, A.P.; Castania, J.; Lorenzon, C. S.; Barros L. S. S.; Filho, A. N. 2006. Uso da radiação solar na desinfecção da água de poços rasos, *Arq. Inst. Biol.*, vol. 73, n. 1, pp. 45-50.
- Brandão, C. C. S.; Monteiro, P. C. G.; Fonseca, B. M.; Arantes, C. 2000. Avaliação da desinfecção solar na região centro - oeste do Brasil usando diferentes organismos indicadores de contaminação. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre-RS.
- Burch, J. D.; Thomas, K. E. 1998. Water disinfection developing countries and potencial for solar thermal pasteurization. *Solar Energy*, vol. 64, pp. 87-97.
- Bekbölet, M. 1997. Photocatalytic bactericidal activity of  $\text{TiO}_2$  in aqueous suspensions of *E. coli*. *Water Science and Technology*, vol. 35, n. 11, pp. 95.
- Cordeiro, A. C. S.; Leite, S. G. F.; Dezotti, Márcia. 2004 Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* *Quim. Nova*, vol. 27, n. 5, pp. 689-694.
- Daniel, Luiz Antônio. Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável. Programa em Saneamento Básico (PROSAB), Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 2001. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/prosab/produtos.htm> Acessado em 20/11/06.
- Donaire, P. P. R., 2001. Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas-SP.
- Donaire, P.P.R. e Jardim, W. F. 2003. Desinfección Solar de Aguas de represa em Campina Grande, Paraíba, Brasil. In: *Desinfección Solar de Aguas en Comunidades Rurales de América Latina*, Proyecto OEA AE 141/2001, Editores: Marta I. Litter y Héctor D. Mansilla.
- Félix, Lorna Falcão, 2006. Desinfecção solar de água no Estado de Sergipe: Cinética do processo microbiológico e o estudo para o desenvolvimento de uma planta piloto., 2006. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental), Universidade Tiradentes, Aracaju-SE.
- Ferreira, I. V. L.; Daniel, L. A. 2004. Fotocatálise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Eng. Sanit. Ambient*, vol.9, n. 4, pp. 335-342.
- Hermann, J.-M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, vol. 53, pp. 115-129.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2004. Distribuição espacial e nível de abrangência das redes de saneamento. In: *Atlas de saneamento*, Coordenação de Geografia - Rio de Janeiro. Disponível em [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas\\_saneamento/](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/), consultado em 18/02/2008.
- Ireland, J. C.; Klostermann, P.; Rice, E.; Clark, R. 1993. Inactivation of *Escherichia coli* by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 59, n. 5, pp. 1668-1670.

- Joyce, T. M.; Mcguigan, K. G.; Elmore-Meegan, M.; Conroy, R. M. 1996. Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating. *Appl. Environ. Microbiol.* vol 62, n. 262, pp. 399-402.
- Kositzi, M.; Poullos, I.; Malato, S.; Caceres, J.; Campos, A. 2004 Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Research*, vol. 38, pp. 1147-1154.
- Kosmulski, M. 2002 The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Advanc. Colloid Interf. Sci.*, vol. 99, n. 3, pp. 255-264.
- Litter, M. 1999. Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B*, vol. 23, pp. 89-114.
- Lonnen, J.; Kilvington, S.; Kehoe, S. C.; Al-Touati, F.; McGuigan, K. G. 2005 Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Research*, vol. 39, pp. 877-883.
- Macêdo, J. A. B. 2003. Métodos laboratoriais de análise Físico-Química e Microbiológicas. 2ª ed. Belo Horizonte: CRQ-MG.
- Ministério da Saúde. Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 26 de março de 2004. Seção 1, p. 266, 2004.
- Melián J.A., Doña Rodríguez JM, Viera Suárez A, Tello Rendón E, Valdés Campo C, Arana J, Pérez Peña J. 2000. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. *Chemosphere*, vol. 41, pp. 323-27.
- Nogueira, R.; Jardim, W. 1998. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, vol. 21, n. 1, pp. 69-72.
- Pirkanniemi, K.; Sillanpää, M. 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, vol. 48, pp. 1047-1060.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F. 1983. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.*, vol. 83, pp. 404-421.
- Rincon, A. G.; Pulgarin, C. 2003 Photocatalytic inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended -fixed)  $\text{TiO}_2$  concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 44, pp. 263-284.
- Sharma, H. S. S. 1995. Thermogravimetric analysis of mushroom (*Agaricus bisporus*) compost for fibre components. In: Elliot, T. Proceedings of the 14th International Congress on the Science and Cultivation of Edible Fungi. Balkema, Rotterdam, p. 267-273.
- Sichel, C.; Blanco, J.; Malato, S.; Fernandez-Ibáñez, P. 2007. Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 189, pp. 239-246.
- SODIS - Solar Water Disinfection, Manual de Treinamento para Divulgação do SODIS. 2004. Disponível em: <http://www.sodis.ch>, Arquivo capturado em 12 de dezembro de 2006.
- Sonntag, C. ; Schuchmann, H. P. UV 1992. Disinfection of drinking water and by-product formation-some basic considerations. *J Water SRT-Aqua*, vol. 41, n. 2, pp. 67-74.
- Vidal, A.; AI. Daz, A. EL Hraiki, M. Romero, I. Muguruza, F. Senhaji, J. González. 1999. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. *Catalysis Today*, vol. 54, pp. 283-290.
- Wegelin, M.; Canonica, S.; Mechsner, K.; Fleischmann, T.; Pesaro, F.; Metzler, A. 1994. Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. *J. Water SRT – Aqua*, vol. 43, n. 3, pp. 154-169.
- Wegelin, M.; Sommer, B. 1997. Solar water disinfection (SODIS) – destined for worldwide use. *Waterlines*, vol. 16, pp. 30-32.
- WHO - World Health Organization, Guidelines for Drinking Water Quality, 2 ed., v. 1, Geneva: 1993.
- Zapp, J.; Santacruz, J.; Moncayo, J. I.; Montes, M. L.; Hernandez, N. 1987. Solar water purification in coffee growers climate. Tokyo, United Nations University.
- Zheng, S.; Xu, Z.; Wang, Y.; Wei, Z. e Wang, B. 2000. On the enhanced catalytic activity of  $\text{TiO}_2$ -supported layered compounds for Cr(VI) photoreduction. *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 137, pp. 185-189.

**Abstract.** *In this work, was conducted an experimental study of the efficiency of a solar reactor in the disinfection of drinking water using photolysis (UV) and heterogeneous photocatalysis ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) with solar energy as radiation source. The experiments were conducted in batch mode, in a thin film fixed-bed reactor (TFFBR), and the parameters reactor temperature and sun light incidence were monitored on-line during experiments. The process efficiency was evaluated through *Escherichia coli* microbiological analysis, before and after the disinfection, using the filter membrane method. Samples of contaminated water ( $7,2 \times 10^3$  CFU/100 mL) were collected from an artesian well in the urban area. The results indicated that the employed system was capable to promote the complete disinfection in 150 min using only the photothermic effect, and in 120 min with the addition of immobilized  $\text{TiO}_2$  and the solar concentrator. The kinetic study showed that the *E. coli* inactivation in the processes of photolysis and photocatalysis followed Chick's law, and the constants of decay obtained were  $k = 0,063 \text{ min}^{-1}$  for photolysis, and  $k = 0,080 \text{ min}^{-1}$  photocatalysis experiments.*

**Key words:** *Escherichia coli*, photolysis, heterogeneous photocatalysis, disinfection.