



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL (PPGECA)**

**EFEITO BACTERICIDA DA LUZ SOLAR E DE LÂMPADA
ULTRAVIOLETA USANDO TiO_2 SOBRE DIFERENTES MATERIAIS
SUPORTES**

CARLA EDELTRUDES PONTES BARACUHY

CAMPINA GRANDE

MAIO/2007

CARLA EDELTRUDES PONTES BARACUHY

**EFEITO BACTERICIDA DA LUZ SOLAR E DE LÂMPADA ULTRAVIOLETA
USANDO TiO₂ SOBRE DIFERENTES MATERIAIS SUPORTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre.

Área de concentração: Recursos Hídricos

Sub-área: Engenharia Sanitária e Ambiental

Orientadores: Prof. Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos

Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

CAMPINA GRANDE - PB

MAIO/2007

B223e

Baracuhy, Carla Edeltrudes Pontes

Efeito bactericida da luz solar e de lampada ultravioleta usando TiO₂ sobre diferentes materiais suportes / Carla Edeltrudes Pontes Baracuhy.- Campina Grande, 2007.

73 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

1. Desinfeccao de Agua 2. Radiacao Ultravioleta 3. Fotocatalise Heterogenea 4. Dissertacao I. Ceballos, Beatriz Susana Ovruski de, Dra. II. Caballero, Nelson Eduardo Duran, Dr. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 628.16(043)

**EFEITO BACTERICIDA DA LUZ SOLAR E DE LÂMPADA ULTRAVIOLETA
USANDO TiO₂ SOBRE DIFERENTES MATERIAIS SUPORTES**

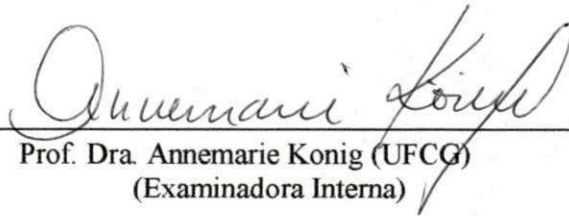
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos (UFCCG)
(Orientadora)



Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero (UNICAMP)
(Orientador)



Prof. Dra. Annemarie König (UFCCG)
(Examinadora Interna)



Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima (UEPB)
(Examinador Externo)

CAMPINA GRANDE - PB

MAIO/2007

À minha família, pelo amor, compreensão e incentivo em todos os momentos. Em especial, aos meus amados pais César e Graça, e aos meus queridos irmãos Manuela e César
Vinícius

RESUMO

Pesquisas de métodos de desinfecção alternativos à cloração vem sendo desenvolvidas e dentre elas destacam-se a radiação ultravioleta e a fotocatalise heterogênea. Neste trabalho avaliou-se o efeito bactericida da luz solar e de lâmpadas ultravioleta usando TiO_2 (TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2 - \text{N}$) sobre diferentes materiais suportes (anéis e bastões de vidro) para agirem como sensibilizadores nos processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Empregaram-se garrafas PET transparentes, para acondicionar a água a ser desinfetada. Os microrganismos utilizados foram cepas puras de *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e bactérias autóctones da água (coliformes termotolerantes). Os parâmetros monitorados foram pH, turbidez, condutividade elétrica, temperatura da água e intensidade da radiação ultravioleta. Os parâmetros de controle da desinfecção por luz solar e UV foram a densidade de bactérias pré e pós-desinfecção e o tempo de reação. Para avaliar se houve reativação dos microrganismos depois de cessada a irradiação, as garrafas foram armazenadas no escuro, e realizou-se nova quantificação bacteriana 24 e 48 horas após o experimento. Os resultados mostram que os catalisadores suportados na forma de filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-N}$ apresentam alta eficiência de desinfecção em águas com concentrações altas de bactérias. As concentrações iniciais de bactérias, a estrutura de sua parede (Gram-positivas e Gram-negativas), e o tempo de exposição à fonte de radiação, influenciam na taxa de morte dos microrganismos. Os microrganismos testados, cepas puras de coleção e os autóctones da água, apresentaram diferentes graus de fotossensibilidade para os diferentes tipos de luz, de catalisador e tipo de suporte usado. As radiações solar e UV, em combinação com a fotocatalise heterogênea, foram eficientes para desinfecção de águas destinadas ao consumo humano (100% de remoção de *Staphylococcus aureus*, de coliformes termotolerantes, *Escherichia coli* e *Salmonella typhimurium*), não havendo reativação dos microrganismos irradiados, quando se combinaram diferentes tipos de filmes do catalisador TiO_2 , suportados sobre peças de vidro com períodos mais ou menos prolongados de irradiação.

Palavras chaves: desinfecção de água, radiação ultravioleta, fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

Researches of methods of alternative disinfection to chloronization have been developed and among them are highlighted the ultraviolet radiation and the heterogeneous photocatalyse. In this work it was evaluated the bactericidal effect of the solar light and the ultraviolet light using TiO_2 (TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2 - \text{N}$) over different support materials (rings and glass batons) in order to act like sensitizers in the oxidation process and the reduction mediate by the light due to its electronic structure. PET transparent bottles are applied, in order to impart a certain condition of the water to be disinfected. The micro organism used were pure strains of *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Samonella typhimurium* (ATCC 3985) *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) and the water Autochthonous

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Espectro eletromagnético.....	24
Figura 3.2 – Esquema representativo da partícula do semicondutor.....	29
Figura 4.1 - Câmara fotocatalítica – (UEPB).....	37
Figura 4.2 - Lâmpada germicida e exposição das garrafas PET com água inoculada com os microrganismos sob estudo – (UNICAMP).....	38
Figura 4.3 - Simulador de luz solar e exposição das garrafas PET com água inoculada com os microrganismos em estudo – (UNICAMP).....	38
Figura 4.4 – Sistema de filtração por membrana montado no Laboratório de campo de Riacho	

Figura 5.4 – Concentração de <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923) ao longo de quatro horas exposição à radiação de um simulador solar, utilizando 40 anéis com o catalisador suportado na forma de filme de TiO ₂ /ZrO ₂ (15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 10.08.06).....	62
Figura 5.5 - Concentração de <i>E. coli</i> (ATCC 25922) ao longo de quatro horas exposição à radiação de um simulador solar, utilizando o catalisador suportado em bastões - TiO ₂ -N(UNICAMP, Campinas/SP – 24.08.06).....	64
Figura 5.6 - Comparação entre as eficiências de desinfecção de águas inoculadas com <i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922), <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 3985) e <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923) após diferentes tempos de exposição à lâmpada UV (125 W), utilizando catalisador suportado em 40 anéis na forma de filme de TiO ₂ /ZrO ₂ (15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP - Agosto 2006).....	66
Figura 5.7 - Concentração de <i>E. coli</i> (ATCC 25922) após diferentes tempos de exposição à irradiação de uma lâmpada UV (125 W), utilizando o catalisador suportado em anéis, na forma de filme de TiO ₂ (UNICAMP, Campinas/SP – 23.08.06).....	67
Figura 5.8 – Variação da radiação solar global durante quatro horas e meia horas de exposição das garrafas contendo água inoculada com <i>E. coli</i> (ATCC 25922) (Testes 12 e 13) (Campina Grande/PB – novembro 2006).....	70
Figura 5.9 – Variação da radiação solar global durante 4,5 horas de exposição das garrafas contendo água inoculada com <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 3985) (Testes 14 e 15) (Campina Grande/PB, novembro 2006).....	73
Figura 5.10 - Comparação entre as eficiências de desinfecção de águas inoculadas com <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 3985) após diferentes tempos de exposição à luz solar, utilizando catalisador suportado em anéis na forma de filme de TiO ₂ /ZrO ₂ (15 camadas) e suportado em bastões, na forma de filme de TiO ₂ -N (Testes 14 e 15) (Campina Grande/PB - novembro 2006).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Microrganismos utilizados, origem das cepas e meios de cultura empregados para crescimento e quantificação.....	35
Tabela 4.2 – Meios de cultura usados para a manutenção dos microrganismos.....	35
Tabela 4.3 - Experimentos realizados: local, catalisador e suportes usados, fonte de radiação, tipo de água e microrganismos.....	39
Tabela 5.1 – Intensidade da radiação ultravioleta dentro e fora de garrafas PET de diferentes marcas comerciais, irradiadas com luz solar e com lâmpadas UV (15 W).....	53
Tabela 5.2 - Valores do pH e da condutividade elétrica da água tipo “A” exposta à luz solar com 40 anéis suportes de TiO ₂ /ZrO ₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB – 04.01.2006).....	54
Tabela 5.3 – Concentração e porcentagem de remoção de coliformes termotolerantes em água tipo A, acondicionada em garrafas PET (metade pintada de preto e controle) irradiadas com luz solar, utilizando 40 anéis suportes de TiO ₂ /ZrO ₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB – 04.01.06).....	56
Tabela 5.4 – Valores do pH e condutividade elétrica da água tipo “B” exposta à luz solar com 40 anéis TiO ₂ /ZrO ₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB - 04.01.06).....	56
Tabela 5.5 – Concentração e porcentagem de remoção de coliformes termotolerantes em água tipo B, acondicionada em garrafas PET (metade pintada de preto e controle) irradiadas com luz solar, utilizando 40 anéis suportes com TiO ₂ /ZrO ₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB – 04.01.06).....	57
Tabela 5.6 – Concentração e porcentagem de remoção de coliformes termotolerantes em água tipo B, acondicionada em garrafas PET (metade pintada de preto e controle) irradiadas com luz solar, utilizando 40 anéis suportes de TiO ₂ /ZrO ₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB – 11.02.06).....	58
Tabela 5.7 - Concentração de <i>E. coli</i> (ATCC 25922) e porcentagem de remoção em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com simulador de luz solar por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO ₂ /ZrO ₂ , 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 15.08.06).....	60

Tabela 5.8 – Concentração de <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 3985) e porcentagem de remoção em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com simulador de luz solar por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO ₂ /ZrO ₂ , 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 02.08.06).....	61
Tabela 5.9 - Concentração e porcentagem de remoção de <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923) em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com simulador de luz solar por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO ₂ /ZrO ₂ , 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 10.08.06).....	62
Tabela 5.10 – Concentração e porcentagem de remoção de <i>E. coli</i> (ATCC 25922) em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas através de simulador de luz solar por quatro horas, utilizando sete bastões com o catalisador TiO ₂ -N(Campinas/SP – 24.08.06).....	63
Tabela 5.11 – Concentração e porcentagem de remoção de <i>E. coli</i> (ATCC 25922) em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com uma lâmpada UV Philips (125 W) por quatro horas, utilizando 40 anéis de vidro com o catalisador (TiO ₂ /ZrO ₂ , 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 24.08.06).....	65
Tabela 5.12 - Concentração e porcentagem de remoção de <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 3985) em água acondicionada em garrafas, irradiadas com uma lâmpada UV (125 W) por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO ₂ /ZrO ₂ , 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 21.08.06).....	65
Tabela 5.13 – Concentração e porcentagem de remoção de <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923) em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com uma lâmpada UV (125 W) por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO ₂ /ZrO ₂ , 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP - 08.08.06).....	66
Tabela 5.14 - Concentração, porcentagem de remoção e eficiência, de <i>E. coli</i> (ATCC 25922), em água em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com uma lâmpada UV (125 W) por quatro horas, e utilizando anéis com o catalisador TiO ₂ (UNICAMP, Campinas/SP – 23.08.06).....	67
Tabela 5.15 - Concentração e porcentagem de remoção de <i>E. coli</i> (ATCC 25922), em água aerada acondicionada em garrafas PET, expostas à luz solar por quatro horas e meia, utilizando 40 anéis suportes de TiO ₂ /ZrO ₂ (15 camadas), e 7 bastões suportes do catalisador, na forma de filme de TiO ₂ -N (UFCEG, Campina Grande/PB – 08.11.06).....	68

Tabela 5.16 – Concentração de <i>E. coli</i> (ATCC 25922) e porcentagem de remoção em água aerada acondicionada em garrafas PET, expostas à luz solar por quatro horas e meia, utilizando 40 anéis suportes de TiO ₂ /ZrO ₂ (15 camadas), e 7 bastões suportes do catalisador, na forma de filme de TiO ₂ -N (UFCEG, Campina Grande/PB - 12.11.06).....	69
Tabela 5.17 – Características da água utilizada nos experimentos de desinfecção fotocatalítica de <i>E. coli</i> com luz solar (UFCEG, Campina Grande/PB – novembro 2006).....	70
Tabela 5.18 - Características da água utilizada nos experimentos de desinfecção fotocatalítica de <i>Salmonella typhimurium</i> com luz solar (UFCEG, Campina Grande/PB – novembro de 2006).....	71
Tabela 5.19 - Concentração e porcentagem de remoção de <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 3985) em água acondicionada em garrafas PET, expostas à luz solar por quatro horas e meia, utilizando 40 anéis suportes de TiO ₂ /ZrO ₂ , e 7 bastões suportes do catalisador, na forma de filme de TiO ₂ -N (UFCEG, Campina Grande/PB - 20.11.06).....	71
Tabela 5.20 – Concentração e porcentagem de remoção de <i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 3985) em água acondicionada em garrafas PET, expostas à luz solar por quatro horas e meia, utilizando 40 anéis suportes de TiO ₂ /ZrO ₂ (15 camadas), e 7 bastões suportes do catalisador, na forma de filme de TiO ₂ -N (UFCEG, Campina Grande/PB - 24.11.06).....	72
Tabela 5.21 – Tipo de água usada em cada experimento, concentração inicial de microrganismo; porcentagem de remoção com os respectivos tempos de desinfecção do catalisador usado e fonte de radiação.....	74

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	9
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	17
2.1 – Objetivo geral	17
2.2 – Objetivos específicos	17
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 - Água: problemáticas da escassez e de sua contaminação	18
3.1.1 - Enfermidades transmitidas pela água.....	20
3.2 - Microrganismos Indicadores de contaminação fecal	21
3.2.1 – Coliformes termotolerantes	22
3.3 - Desinfecção e sua importância para obtenção de água segura para consumo humano	23
3.4 – Radiação ultravioleta (UV).....	24
3.5 - SODIS – Desinfecção por Luz Solar.....	25
3.6 - Processos Oxidativos Avançados (POAS).....	27
3.6.1 - Fotocatálise Heterogênea	28
3.6.2 - O Fotocatalisador	31
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 – Materiais usados para a manutenção e cultivo dos microrganismos utilizados	35
4.1.1 - Meios de cultura	35
4.1.2. Preparação dos meios de culturas utilizados na manutenção e na quantificação dos microrganismos teste.	35
4.2 – Preparação de culturas estoques de bactérias	36
4.3 – Fontes de radiação	37
4.4 – Fotocatalisadores usados	38
4.5 – Procedimentos e experimentos	39
4.5.1 – Condições experimentais	39
4.5.2 – Análises realizadas nas amostras de água utilizadas	41
4.5.2.1 - Quantificação dos microrganismos	41
4.5.3 – Descrição dos experimentos	43

4.5.3.1 – Experimento 1: Avaliação da intensidade de radiação no interior das garrafas PET	43
4.5.3.2 – Experimento 2: irradiação de água de poço com luz solar - São José do Sabugí/PB.	44
4.5.3.3 – Experimento 3: irradiação de água de poço com luz solar - São José do Sabugí/PB.	45
4.5.3.4 – Experimento 4: irradiação de <i>E. coli</i> ATCC 25922 em água de poço, com luz proveniente de um simulador solar e de lâmpada UV.....	46
4.5.3.5 – Experimento 5: irradiação de <i>Salmonella typhimurium</i> cepa ATCC 3985 em água de poço, com luz proveniente de um simulador solar, e de lâmpada UV.....	49
4.5.3.6 – Experimento 6: irradiação de <i>Staphylococcus aureus</i> cepa ATCC 25923 em água de poço, com luz proveniente de um simulador solar, e de lâmpada UV.....	49
4.5.3.7 - Experimento 7: efeito da oxigenação no decréscimo de <i>E. coli</i> ATCC 25922.	50
4.5.3.8 - Experimento 8: efeito da oxigenação no decréscimo de <i>Salmonella typhimurium</i> cepa ATCC 3985.....	52
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 - Teste de avaliação da intensidade de radiação ultravioleta no interior de garrafas PET	53
5.2 – Ensaios de desinfecção com luz solar utilizando os fotocatalisadores TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (3 camadas) sobre anéis de vidro – Água de poço sem e com inóculo.	54
5.3 – Ensaios de desinfecção com luz proveniente de um simulador solar.....	59
5.4 - Ensaios de desinfecção com emprego de radiação UV proveniente de lâmpada germicida Phillips (125 W de potência, com emissão em 254 nm).	64
5.5 – Ensaios de desinfecção com luz solar - água de poço aerada e inoculada.	67
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	77
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A escassez de água microbiologicamente segura para consumo da população é uma realidade nas regiões pobres do mundo, acarretando sérios problemas de saúde pública. Na zona rural a situação é ainda mais séria devido a falta de água potável nos domicílios, o que obriga o consumo de águas superficiais e subterrâneas, de qualidade duvidosa. O fornecimento de água potável tratada para a população rural esparsa em pequenas comunidades, é difícil, e de custos elevados, além de apresentar problemas práticos de operação e manutenção de ETAS e da rede de distribuição. Uma solução é a aplicação de tratamentos simples e de baixo custo na própria residência do consumidor final. Dentre estas técnicas, as mais freqüentes são a fervura e a cloração para a eliminação de microrganismos. Esses métodos têm pouco êxito ao longo do tempo, pela falta de sustentabilidade ao dependerem de lenha e de cloro, nem sempre disponíveis.

A América Latina apresenta altos índices de doenças relacionadas com a falta de saneamento básico, e, em especial, com a falta de água de qualidade adequada e segura para consumo humano. Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2004), apenas uma de cada cinco pessoas tem acesso à água segura, o qual se traduz em problemas de saúde, associados à diarreia e falta de higiene, principalmente nas comunidades rurais mais carentes. Estima-se que nos países em desenvolvimento 80% das enfermidades e mais de um terço das mortes estão associadas à utilização e consumo de águas contaminadas (GUIMARÃES *et al.*, 2004). São exemplos a hepatite infecciosa, a cólera, a disenteria e a febre tifóide, que se constituem em problemas endêmicos de saúde pública. Na região Nordeste do Brasil, a falta de água tratada e a irregularidade na distribuição de chuvas levam ao uso de açudes, represas, poços e olhos d'águas como principais fontes de água para consumo humano na área rural. No geral, essas águas não passam por nenhum tipo de tratamento, incluindo desinfecção, sendo fontes de doenças infecto contagiosas de veiculação hídrica, gerando quadros endêmicos de diarreias com altos índices de morbidade e mortalidade, em particular na população infantil. Sabe-se que 1,8 milhões de pessoas morrem a cada ano devido a enfermidades diarreicas (incluindo a cólera) sendo 90% crianças menores de cinco anos, principalmente de países em desenvolvimento. De acordo com Rincón *et al.*, (2005), na América Latina, 8% das mortes de menores de cinco anos são devidas a enfermidades diarreicas, das quais 4,45% são causadas por infecções relacionadas com a água. A contaminação dessas águas tem diversas origens,

entre elas às descargas de esgotos não tratados ou tratados parcialmente e nas fezes de animais que escoam de bacias com uso e ocupação desordenada dos solos.

Nesse contexto, a aplicação de tecnologias inovadoras, simples, de baixo custo e sustentáveis pode ser uma solução alternativa para o tratamento das águas destinadas ao consumo humano, na redução ou eliminação da contaminação microbiana. Um dos métodos mais simples e barato que pode prover água segura para consumo humano nas comunidades rurais é aplicando-se a radiação solar. Esta causa à inativação e/ou destruição de bactérias, protozoários e vírus, segundo resultados de diversos investigadores (GONZÁLES, *et al.*, 2004; SODIS, 2005).

A tecnologia DSAUI - Desinfecção Solar de Águas em Unidades Individuais (Solar Water Disinfection, SODIS) foi desenvolvida pelo Professor Acra, na Universidade de Beirut no Líbano, em 1984, sendo posteriormente aprimorada e confirmada pelo EAWAG – Instituto de Água – Zurich. É uma metodologia simples e eficiente para a eliminação de microorganismos, presentes em água para consumo humano (GAGLIANO & LITTER, 2003). O método SODIS é uma solução para o tratamento de água para consumo humano no ponto final de consumo, sendo de caráter ambientalmente seguro e sustentável. Tem custo baixo e é facilmente aplicável, o que a torna uma metodologia aceitável. Entretanto, alguns autores alertam como desvantagem, o fato de que não proporciona proteção residual contra eventuais recontaminações. Para resolver em parte essa questão, SODIS está proposto para ser aplicada a pequenos volumes de água, preservadas em garrafas, e que devem ser consumidas em curto espaço de tempo, no geral no mesmo dia ou no dia seguinte ao tratamento (SODIS, 2005). SODIS é uma tecnologia que pode ser usada só ou em combinação com processos mais avançados que assegurem a morte dos microorganismos patogênicos e inibam possíveis recrescimentos daqueles mais resistentes. Segundo alguns autores (DONAIRE & JARDIM 2004, LIN *et al.*, 2004, RINCÓN *et al.*, 2005) o método SODIS pode ser melhorado se combinado com um agregado de um semicondutor como o dióxido de titânio (TiO₂) convenientemente suportado, de modo que ocorrerá um processo de fotocatalise heterogênea (FH), com capacidade de destruir contaminantes biológicos e químicos através da mineralização dos componentes. Rincón *et al.*, (2005) afirmam que a FH permite melhorar o método SODIS, assegurando a desinfecção da água e evitando o recrescimento microbiano.

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia avançada de oxidação que envolve radiação UV e fotocatalisadores, semicondutores sólidos, na forma de pequenas partículas

suspensas na solução ou fixadas em algum suporte para conduzir a reação. Segundo Dezotti & Russo (1998), alguns semicondutores possuem a capacidade de transformar a luz em outro tipo de energia e neste caso a energia da luz absorvida resulta na promoção de um elétron a um nível mais elevado de energia. Logo, a irradiação com luz de comprimento de onda menor que 385 nm produz elétrons (e^-) na banda de condução do óxido metálico, e “buracos positivos” (h^+), na banda de valência do mesmo. Essas espécies participam de uma série de reações de oxidação-redução na fase adsorvida, principalmente com moléculas de água na superfície do semicondutor, dando lugar a espécies oxidantes tais como os radicais hidroxilas ($\bullet OH$), que são altamente ativos tanto na oxidação de substâncias orgânicas como na inativação de bactérias, vírus, protozoários e outros microorganismos. A tecnologia, utilizando TiO_2 irradiado, tem emergido nos últimos anos como uma alternativa inovadora para desinfecção de água. De acordo com González *et al.*, (2004), a UV/ TiO_2 tem sido proposta como uma das melhores alternativas de desinfecção.

A importância do estudo ora proposto se centra na avaliação dos efeitos da aplicação da fotocatalise heterogênea, usando TiO_2 sob diferentes materiais suportes, aplicando a metodologia em matrizes água de diferentes qualidades física, química e microbiológica, concentrando os estudos sobre as bactérias coliformes termotolerantes, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Samonella typhimurium* ATCC 3985 e *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, submetidas à ação da luz solar e de lâmpadas de UV.

Estas tecnologias podem ser a base de soluções alternativas para as populações esparsas da zona rural, em particular do nordeste semi-árido do Brasil, pelo seu baixo custo e simplicidade de aplicação.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

- Avaliar o efeito da fotocatalise heterogênea, usando como catalisador TiO_2 e variantes ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2 - \text{N}$) suportados sobre peças de vidro de diferentes formas e tamanhos, em águas contaminadas com bactérias patogênicas e indicadoras de contaminação fecal (*Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e coliformes termotolerantes) submetidas à ação da luz solar e de lâmpadas UV.

2.2 – Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência da luz solar usando $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ suportado em anéis de vidro, na morte ou inativação temporária de bactérias (coliformes termotolerantes) presentes em água bruta usada para consumo humano por uma comunidade rural;
- Analisar, sob condições controladas de laboratório, a ação da luz solar sobre as bactérias *Salmonella typhimurium* ATCC 3985, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, e *E. coli* ATCC 25922, em água inoculada com concentrações conhecidas desses microrganismos, usando como catalisador TiO_2 e variantes ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2 - \text{N}$) suportados sobre peças de vidro de diferentes formas e tamanhos (anéis e bastões);
- Estudar, sob condições controladas de laboratório, a eficiência da luz UV, sobre a morte ou inativação temporária dos microrganismos acima citados em água inoculada com concentrações conhecidas desses microrganismos, usando os catalisadores TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ suportados sobre peças de vidro de diferentes formas e tamanhos (anéis e bastões);
- Avaliar recrescimento das bactérias teste após a desinfecção da água por fotocatalise heterogênea com TiO_2 sob diferentes materiais suportes.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Água: problemáticas da escassez e de sua contaminação

A água é essencial para todas as formas de vida. O ser humano necessita consumir diariamente de 2 a 3 litros de água doce para manter-se vivo. A disponibilidade de água em quantidade e qualidade adequadas para o consumo humano, para a preparação de alimentos, para a higiene pessoal e doméstica, para a agricultura, para a produção de energia e para as atividades industriais é fundamental para garantir a saúde, o desenvolvimento econômico e o bem-estar dos seres humanos (TRAVERSO, 1996). Entretanto, como consequência do aumento da população mundial e da intervenção do ser humano no meio ambiente nas últimas décadas, os recursos hídricos superficiais e subterrâneos adequados para múltiplos usos estão se tornando cada vez mais escassos. Em particular, a qualidade da água vem sendo degradada num processo que pode ser irreversível. Simultaneamente, as demandas são cada vez maiores, pelo maior uso da água, imposto pelos padrões de conforto e bem estar da vida moderna e a maior produção agrícola e industrial (REBOUÇAS, BRAGA, TUNDISI, 2006).

Considerando a distribuição heterogênea da água no planeta, a água doce, ou seja, aquela que apresenta teores de sólidos dissolvidos totais inferiores a 1.000 mg/L, é um prêmio de algumas regiões. Mais de 97% da água do mundo é água do mar, imprópria para beber, usos domésticos em geral e para usos agrícolas sem aplicação de tecnologias de altos custos de dessalinização. Dos 3% restantes, que correspondem a água doce, três quartos estão presos em geleiras e nas calotas polares. Lagos, rios, represas e aquíferos são as principais fontes de água para uso humano, constituindo apenas, em seu conjunto, menos de 0,01% da água doce disponível (TUNDISI, 2003).

Recentemente, foi estimado que a humanidade consome cerca de um quinto da água doce que escoia para os mares e as previsões indicam que essa fração atingirá em torno de três quartos no ano 2025. Desse montante, aproximadamente 70% destina-se à agricultura. (BAIRD, 2002).

Todavia, a água doce experimenta fortes alterações qualitativas, pela poluição de origem antropogênica, sendo este um problema de âmbito mundial que vem aumentando

aceleradamente nas últimas décadas. Microrganismos patogênicos e substâncias químicas diversas são introduzidos nos mananciais pelas descargas de esgotos domésticos e industriais, que limitam seu uso. Poucas áreas povoadas de países desenvolvidos ou não-desenvolvidos não sofrem de uma ou outra forma de impactos poluidores. Os fatores mais freqüentes de contaminação da água nos países não industrializados são de origem biológica e química e as principais fontes de contaminação são esgotos domésticos e industriais não tratados ou parcialmente tratados, fezes humanas e de animais. Microrganismos patogênicos (bactérias, vírus, protozoários e helmintos) tornam o uso das águas naturais um grave risco para a saúde pública (CEBALLOS, 2000).

A região nordeste do Brasil apresenta falta de saneamento básico, ou seja, carências de abastecimento de água potável encanada e de coleta e tratamento dos esgotos. Em conseqüência, os escassos recursos hídricos disponíveis recebem descargas de esgotos, o qual facilita a disseminação de doenças infecciosas de veiculação hídrica, em particular nas comunidades mais afastadas dos grandes centros urbanos e dispersas no meio ambiente rural que usam águas de rios e represas ou açudes sem tratamento para consumo humano e outras necessidades básicas.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina padrões de qualidade das águas naturais através da Resolução CONAMA N° 357/2005, classificando-as segundo seus usos. Esta classificação foi baseada considerando-se níveis de qualidade das águas através de parâmetros e indicadores específicos essenciais para assegurar os usos múltiplos preponderantes de cada classe, a saúde humana e o bem estar social e econômico e o equilíbrio ecológico. A Portaria N° 518/2004-MS estabelece os padrões de qualidade das águas para consumo humano, onde se definem de forma clara e precisa os valores máximos permissíveis (VMP) de numerosos parâmetros para a água de beber, independente de sua origem. Esta legislação estabelece que em nenhuma situação as pessoas devem consumir água contaminada, sendo imprescindível a adoção de métodos de tratamento e de desinfecção da água antes de seu uso para este fim. A disseminação de métodos simples e de baixo custo de tratamento e desinfecção é importante para ampliar a disponibilidade de água de boa qualidade para um maior número de usuários, em especial daqueles residentes em localidades distantes das sedes municipais e carentes de redes de distribuição de água potável.

3.1.1 - Enfermidades transmitidas pela água

As doenças relacionadas com água poluída podem ser diferenciadas em dois grandes grupos: doenças de origem hídrica e as de veiculação hídrica. As doenças de origem hídrica são aquelas causadas por substâncias químicas presentes na água, que podem ser orgânicas (como os pesticidas, trihalometanos e os hidrocarbonetos polinucleares aromáticos) e inorgânicas (como os metais pesados e os nitratos), que em concentrações acima do estabelecido por lei podem causar danos à saúde. As águas de escoamento superficial que drenam os campos cultivados, ou as que são despejadas como efluentes de ETEs industriais, são as principais fontes de contaminação por substâncias químicas (PELCZAR, CHAN, KRIEG, 1996).

As enfermidades infecciosas de veiculação hídrica são aquelas transmitidas pela água, tendo microorganismos patogênicos ou oportunistas como agentes causais. Podem ocorrer através da ingestão da água contaminada ou indiretamente, pelo consumo de alimentos e bebidas preparados com água contaminada. Traverso (1996) aponta que as doenças de veiculação hídrica não têm unicamente a água ou alimentos como forma de transmissão, sendo também importante a rota feco-oral, associada a práticas higiênicas deficientes, geralmente relacionadas com a falta de água em quantidade suficiente para esta finalidade, e pela contaminação no manuseio dos alimentos e instrumentos de uso diário, como mamadeiras, chupetas, talheres, mesas, etc.

Ceballos (2000) afirma que a matéria fecal humana contaminada é o principal veículo de transmissão de enfermidades infecciosas que se propagam pela água. Em populações onde a pobreza e a desnutrição são endêmicas, as diarreias e as infecções respiratórias são as principais causas de mortes de crianças menores de dois anos.

As enfermidades infecciosas produzem efeitos profundos na saúde humana com altas taxas de morbidade e mortalidade. Quase metade da população dos países em desenvolvimento padece de enfermidades transmitidas por água. Este grupo compreende enfermidades gastroentéricas como as diarreias e parasitoses, hepatite, e poliomielite, entre outras. Os microorganismos mais frequentes são bactérias, como as que causam as enfermidades epidêmicas clássicas: *Vibrio cholerae* (cólera), *Salmonella typhi* (febre tifóide), *Salmonella* spp e *Escherichia coli* enteropatogênico (diarreias), *Shigella* spp (disenteria bacilar). Dentre os vírus se destacam rotavírus (diarreias), hepatite A (hepatite infecciosa).

Dentre os parasitos, os protozoários mais frequentes são *Entamoeba histolytica* (amebíase), *Giardia lamblia* (giardíase), *Cryptosporidium parvum* (cryptosporidíase-diarreia grave), e entre os helmintos *Schistosoma mansoni* (esquistossomíase), *Ascaris lumbricoides* (ascaridíase), *Taenia solium* (cisticercose) entre outros (TRAVERSO, 1996; BLACK, 1996; CEBALLOS, 2000).

3.2 - Microrganismos Indicadores de contaminação fecal

A determinação da presença de microrganismos que podem afetar a saúde humana na água é importante e o primeiro passo na busca de melhorias nos sistemas de tratamento e de distribuição de água potável. Para a determinação de microrganismos indicadores de contaminação fecal, se possui hoje de métodos relativamente simples e consagrados na sua especificidade e sensibilidade no campo de microbiologia sanitária e ambiental (CEBALLOS, 2000, APHA, 1998).

Segundo Pelczar, Chan, Krieg (1996) o termo microrganismos indicadores de contaminação fecal refere-se a um tipo ou grupo de microrganismo cuja presença na água evidencia que ela está contaminada com material fecal de origem humana ou de outros animais de sangue quente. Esta poluição indica que qualquer microrganismo patogênico que ocorra no trato intestinal desses animais pode também estar presente (CEBALLOS, 2000). De acordo com Feachem *et al.*, (1983) os requisitos para a escolha de um microrganismo como indicador de contaminação fecal são os seguintes:

- ser um microrganismo ou um grupo de microrganismo presente em grandes quantidades nas fezes de humanos e de animais de sangue quente.
- ser incapaz de multiplicar-se no ambiente aquático ou multiplicar-se menos do que as bactérias entéricas.
- apresentar persistência na água e resistência à desinfecção semelhante aos microrganismos patogênicos de veiculação hídrica.
- não ser patogênico
- ser quantificável por métodos laboratoriais rápidos, simples e de baixo custo.

Não existe nenhuma bactéria ou organismo que reúna todos os critérios de um indicador fecal ideal e apenas alguns grupos satisfaz algum desses requisitos. Os microrganismos usados internacionalmente para indicar contaminação fecal em águas, alimentos, e outros materiais são as bactérias do grupo coliformes, em especial coliformes termotolerantes e *Escherichia coli* (*E. coli*), seguidos pelos enterococos e estreptococos fecais, estes últimos destinados para águas salinas, salgadas e salobras (PORTARIA 518/2004-MS; CEBALLOS, 2000; APHA *et al.*, 1998; DUFOUR, 1977). Outros grupos de indicadores, como clostrídios sulfito redutores, tipicamente representados pelo *Clostridium perfringens*, também foram propostos. Embora presentes em menores quantidades nas fezes, têm maior sobrevivência no meio ambiente, podendo ser úteis para confirmar a presença de contaminação fecal quando a *E. coli* não é mais detectada, ou para avaliar a eficiência de processos de tratamento (CETESB, 2004). Entretanto, esses microrganismos, exceto *E. coli*, não são exclusivamente de origem fecal, podendo ser isolados de outras fontes ambientais e podem sobreviver muito mais tempo na água que os coliformes, limitando seu uso.

3.2.1 – Coliformes termotolerantes

São definidos como microrganismo do grupo coliforme capazes de fermentar a lactose a 44-45°C, sendo representada principalmente pela *E. coli* e, com menor representatividade pelas outras bactérias que formam o grupo dos coliformes: *Klebsiella*, *Citrobacter* e *Enterobacter*. Somente a *E. coli* é de origem exclusivamente fecal, a bactéria anaeróbia facultativa é um dos habitantes mais comuns do trato intestinal. Estando sempre presente, em densidades elevadas nas fezes de humanos, mamíferos e pássaros. Os outros coliformes termotolerantes podem ocorrer em efluentes líquidos quentes, em águas com altos teores de matéria orgânica, como por exemplo, efluentes industriais, ou em material vegetal em decomposição (CETESB 2004; CEBALLOS 2000; TORTORA, 2000). Logo, os coliformes termotolerantes não são, dessa forma, indicadores de contaminação fecal, tão bons quanto a *E. coli*, mas seu uso é aceitável para a avaliação da qualidade da água.

3.3 - Desinfecção e sua importância para obtenção de água segura para consumo humano

Como conseqüência do aumento da população mundial e da ativa intervenção antropogênica sobre o meio ambiente, as fontes de água têm sido afetadas em sua qualidade, nas reservas disponíveis e na capacidade natural de autodepuração.

Para a proteção máxima da população contra os agentes patogênicos associados às doenças de veiculação hídrica, faz-se necessário o tratamento das águas residuárias, a proteção dos mananciais e o tratamento de água. Dentro desse conceito a desinfecção é considerada barreira funcional. De acordo com Richter & Netto (1998), a desinfecção é necessária porque não é possível assegurar a remoção total dos microrganismos pelos processos físico-químicos, usualmente utilizados no tratamento da água.

A desinfecção constitui-se na etapa do tratamento cuja função consiste na inativação dos microrganismos patogênicos. A eficiência é avaliada pela redução do número desses microrganismos. Contudo, é inviável economicamente e operacionalmente detectar todos os microrganismos patogênicos presentes. A desinfecção de água e esgotos pode ser realizada por intermédio de agentes físicos e/ou químicos. A desinfecção química utiliza principalmente cloro gasoso, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, dióxido de cloro, ozônio, iodo e outros oxidantes. Os processos físicos de desinfecção utilizam calor, radiação solar, radiação ultravioleta e radiação ionizante (raios gama), com a qual obtém-se a esterelização do esgoto (DANIEL *et al.*, 2000; DANIEL, 2001).

Os desinfetantes, dependendo do tipo e composição química, atuam nos microrganismos patogênicos destruindo ou alterando a permeabilidade da parede celular, reagindo ou provocando alteração no protoplasma, interferindo na atividade enzimática ou alterando o DNA. Os dois tipos preponderantes de mecanismos de desinfecção são a oxidação, com posterior ruptura da parede celular, e a difusão no interior das células, com conseqüente interferência na atividade celular. Assim, a capacidade para oxidar moléculas biológicas e a capacidade de difusão, através da parede celular, são pré-requisitos essenciais para qualquer agente desinfetante ser considerado eficiente (DANIEL 2001; GUIMARÃES *et al.*, 2004).

O desinfetante mais empregado atualmente no Brasil e no mundo, na purificação da água é o cloro (e derivados como hipoclorito e cloroaminas), o qual apresenta vantagens

significativas, tais como: alta eficiência, baixo custo e deixa um residual desinfetante assegurando a boa qualidade da água até o momento do consumo. Todavia, alguns desinfetantes, sobretudo o cloro, reagem com a matéria orgânica formando subprodutos indesejáveis, como por exemplo, trihalometanos, haloacetoneitrilas, halocetonas, clorofenóis, dentre outros, que podem resultar em danos à saúde dos que consomem a água.

3.4 – Radiação ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta (UV) é uma alternativa crescente para aplicação na desinfecção de águas de abastecimento e residuais, sendo comprovada sua eficiência na inativação e morte de bactérias, vírus (colifagos, vírus da hepatite A, poliovírus e rotavírus) e protozoários (cistos de *Giardia lamblia*, *Giardia muris*, *Acanthamoeba rhysodes* e *Crystosporidium spp*) (GUIMARÃES *et al.*, 2004).

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios X e a luz visível (Figura 3.1). A subdivisão desta faixa de radiação entre os vários valores de comprimento de onda é:

- UV vácuo → 40 a 200 nm
- UV C → 200 a 280 nm
- UV B → 280 a 315 nm
- UV A → 315 a 400 nm

Raios cósmicos	Raios gamas	Raios X	UV	Luz visível	Infravermelho	Microondas	Ondas radiais
----------------	-------------	---------	----	-------------	---------------	------------	---------------

40 - 400 nm

Figura 3.1 – Espectro eletromagnético.

Fonte: Daniel (2001).

O comprimento de onda de maior efeito bactericida é o de 254 nm, estando, portanto inserido na faixa de UV-C. Sendo considerado a faixa ótima para a inativação de microrganismo, o intervalo de comprimento de onda compreendido entre 245 e 285 nm. O Sol é a fonte natural de radiação ultravioleta, entretanto, a absorção das ondas curtas pela camada

de ozônio (O₃) na atmosfera que protege à terra de grande parte dessa radiação solar proveniente do espaço, reduz a intensidade da radiação UV-B e UV-C. Os comprimentos de onda do espectro eletromagnético que podem destruir células vivas correspondem à faixa da luz ultravioleta e, dessa faixa, apenas uma fração da radiação UV-A chega à superfície da terra. (DANIEL, 2001; SODIS 2005). Logo, a desinfecção com radiação ultravioleta normalmente emprega lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio (por exemplo, tubular, tipo lâmpadas fluorescentes) e com diversos valores de potência (DANIEL *et al.*, 2000; DANIEL, 2001).

A radiação ultravioleta é absorvida por diferentes componentes e estruturas fundamentais das células, entre elas as membranas e o DNA, através de reações fotoquímicas que prejudicam seu funcionamento normal e causam a posterior inativação e morte dos microrganismos.

A desinfecção de água usando UV ocorre, principalmente, pela absorção da radiação pelas proteínas e pelos ácidos nucleicos RNA e DNA. Os raios ultravioletas são rapidamente absorvidos por moléculas de purinas e pirimidinas, que se tornam mais reativas. A absorção de radiação ultravioleta por bases nitrogenadas adjacentes pode resultar na formação de dímeros, como citosina-citosina, adenina-adenina, timina-timina. A timina, por ter a estrutura mais simples das bases nitrogenadas, é a que apresenta maior formação de dímeros, os quais mudam a estrutura do DNA impedindo a reprodução do microrganismo (BLACK, 1996; GUIMARÃES *et al.*, 2004).

Entretanto, pode ocorrer que, sob irradiação de luz na faixa do visível, os dímeros de timina formados pela ação da UV sejam revertidos para sua forma molecular correta e os microrganismos inativados recuperem sua viabilidade e capacidade de multiplicação. Esse mecanismo de fotoreativação permite que microrganismos irradiados com UV se recuperem, em particular se receberam doses subletais de radiação ultravioleta (BLACK, 1996; DANIEL, 2001; SODIS, 2005).

3.5 - SODIS – Desinfecção por Luz Solar

A tecnologia DSAUI (Desinfecção Solar em Unidades Individuais) ou SODIS (Solar Water Disinfection), desenvolvida por Acra, Raffoul e Karahagopian (1984) na Universidade de Beirut, e melhorada mais tarde, pelo EAWAG – Instituto de Água de Zurich, é um método eficiente para a eliminação de microorganismos patogênicos, presentes em águas para consumo humano (SODIS, 2005).

A radiação ultravioleta UV-A (320 a 400nm) é a principal responsável pela inativação de microrganismos, a radiação ultravioleta de comprimento de onda de 400 a 450 nm praticamente não tem efeito bactericida quando tem atuação independente. Entretanto, o efeito sinérgico dessas duas faixas de radiação (como é o caso da radiação solar) aumenta significativamente a taxa de radiação dos microrganismos (DANIEL, 2001).

Os requisitos para a aplicação da radiação solar no processo SODIS são simples: disponibilidade de luz solar e de garrafas PET (polietileno tereftalato), visto que esta tecnologia propõe a irradiação solar de água contaminada contida em garrafas plásticas (recipientes de bebidas comerciais). Sua eficiência para inativar microrganismos patogênicos depende da intensidade da radiação solar, do tempo e horário de exposição ao sol (intensidade da luz do sol) e da temperatura que a água atinge durante essa exposição (GONZALES *et al.*, 2004; SODIS, 2005).

SODIS é um método simples que melhora a qualidade microbiológica da água para consumo humano utilizando a luz solar. A radiação UV-A interage diretamente com o DNA, os ácidos nucleicos e as enzimas das células vivas. Altera a estrutura molecular e pode produzir a morte da célula. A radiação UV também reage com o oxigênio dissolvido na água e produz formas altamente reativas de oxigênio (radicais livres de oxigênio e peróxidos de hidrogênio). Estas moléculas também interferem nas estruturas celulares e matam os patógenos. A luz (UV-A) tem efeito letal sobre microrganismos patogênicos, presentes na água, incluindo as bactérias indicadoras de contaminação fecal.

Os microrganismos patogênicos são eliminados da água pelo efeito germicida da radiação (UV-A), e pela ação dos raios infravermelhos que elevam a temperatura da água até valores bactericidas. O uso combinado de radiação UV-A e de calor produz um efeito de sinergia que incrementa a eficiência do processo. Segundo SODIS (2005) quando a temperatura da água chega a 70-75°C, gera um efeito de pasteurização da mesma. As pesquisas têm mostrado que SODIS destrói bactérias e vírus patogênicos:

- Bactérias: *Escherichia coli* (*E. coli*), *Vibrio Colera*, *Streptococcus fecais*, *Pseudomonas auruginosas*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhi*, *Salmonella enteritides*, *Salmonella paratyphi*.
- Vírus: Bacteriófagos f2, Rotavírus, Vírus de encefalomiocardites.
- Levedura e mofos: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Candida*, *Geotrichum*.

De acordo com González *et al.* (2004), além de o método SODIS ser uma solução de tratamento de água para consumo humano ambientalmente sustentável, é uma técnica simples e de baixo custo que as pessoas podem aplicar em suas casas. Entre suas limitações está a turbidez da água a ser tratada, o volume a ser exposto ao sol, à necessidade de muita luz, a necessidade de avaliar eventuais recrescimentos de bactérias injuriadas, entre outros, que embora diversos, não invalidam a técnica. Entretanto, segundo Lin *et al.*, (2004) este método pode ser melhorado se combinado com um semiconductor como o TiO₂ convenientemente suportado, de modo que ocorra o processo de fotocatalise heterogênea (FH), que pode destruir tanto a contaminação biológica como a química, através da mineralização dos componentes.

Em 2002 foram iniciados estudos de aplicação de luz solar em países da América Latina (Argentina, Brasil, Chile, México, Peru e Trinidad-Tobago), cujos resultados vêm confirmando a eficiência dessa prática na desinfecção de águas, assim como na eliminação de algumas substâncias tóxicas (GAGLIANO & LITTER, 2003).

3.6 - Processos Oxidativos Avançados (POAS)

Os processos oxidativos avançados (POAs) podem ser considerados tecnologias limpas porque na oxidação química não há formação de subprodutos sólidos (lodo), nem há a transferência de fase dos poluentes. Segundo Baird (2002) estes processos são adequados para o tratamento de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas (naturais ou sintéticas) resistentes aos processos convencionais de tratamento.

Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os POAs vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo, e também devido à capacidade de converter poluentes em espécies químicas inócuas, como gás carbônico e água, ou seja, causar a mineralização total do poluente (NOGUEIRA & JARDIM,

1998; DANIEL, 2001). Estes processos de oxidação geram espécies químicas altamente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e em alguns casos o oxigênio singlete pode ser gerado por meio fotoquímico e não fotoquímico. Ambos são poderosos agentes oxidantes de baixa seletividade. Dentre eles, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é o mais importante por ser um dos radicais livres mais reativos e um dos mais fortes agentes oxidantes. No processo fotocatalítico também há formação de outros agentes oxidantes como o H_2O_2 e o $\text{O}_2^{\bullet-}$ mas isolados não possuem a mesma eficiência em oxidar material orgânico se comparado ao radical hidroxila (DANIEL, 2001; CHO *et al.*, 2004).

Os POAs podem ser divididos em sistemas heterogêneos ou homogêneos, conforme a presença ou a ausência de fotocatalisadores na forma sólida. Quando o fotocatalisador e o substrato formam uma única fase são considerados sistemas homogêneos e ao formarem fases distintas (sólido-líquido ou sólido-gasoso) classificam-se em sistema heterogêneo. E também podem ser classificados em processos radiados e não radiados, em relação à presença ou não de radiação ultravioleta.

Os radicais hidroxilas podem reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxilas é que, sequestradores desses radicais, tais como HCO_3^- e CO_3^{2-} quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo (SÁNCHEZ, 2004).

3.6.1 - Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise teve sua origem na década dos anos setenta, quando pesquisas com células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Fujishima e Honda *apud* Nogueira (1995) relataram a oxidação da água com TiO_2 em suspensão, irradiado em uma célula fotoeletroquímica, com geração de hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, foram desenvolvidas muitas pesquisas voltadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

Segundo Nogueira & Jardim (1998), a possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis onde foi demonstrado a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

A fotocatalise heterogênea (FH) pertence à classe dos POAs que se baseiam na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos e capazes de mineralizar a matéria orgânica. Segundo Daniel (2001) na FH, um semiconductor é excitado pela absorção de fótons com energia superior à energia do “*band gap*”, resultando na promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando pares elétron/lacuna (e^-/h^+). A diferença de potenciais gerada entre as bandas é suficientemente positiva para gerar radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) a partir da reação das lacunas ou vazios da banda de valência do semiconductor com íons hidróxido ligados à superfície ou com moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor. Os pares elétron/lacuna podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando seqüência as reações redox. A eficiência dos processos de oxirredução está relacionada ao processo de recombinação e^-/h^+ , pois quanto menor a recombinação maior a eficiência do condutor, e tal situação pode ser favorecida pela existência de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador. Um esquema simplificado de uma partícula de catalisador sendo excitada pode ser visualizado na Figura 3.2.

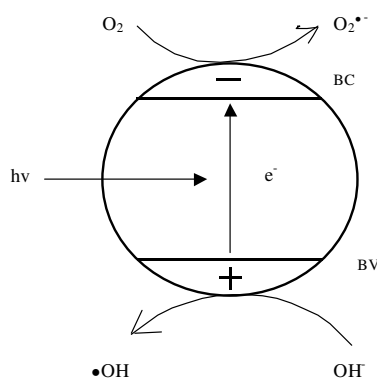
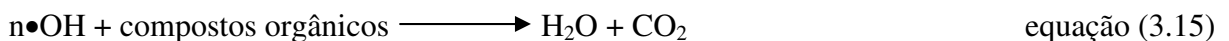
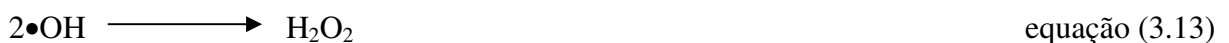
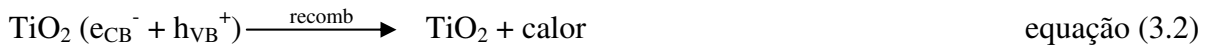


Figura 3.2 – Esquema representativo da partícula do semiconductor.
Fonte: Nogueira (1995).

Os radicais gerados são do tipo hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais podem oxidar e mineralizar poluentes orgânicos. As moléculas orgânicas são decompostas e transformadas em água, dióxido de carbono e ácidos minerais. Segundo Alberici (1992), Goswami (1995), Daniel (2001) e Cho *et al.* (2004), as equações gerais dos processos fotocatalíticos são as seguintes:



Onde: e_{CB}^- : elétron na BC; h_{VB}^+ : lacuna positiva na BV; $n\bullet\text{OH}$: vários radicais hidroxila

De acordo com Daniel (2001), a fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais:

- ampla faixa de compostos orgânicos podem ser mineralizados;
- elimina a adição de oxidantes químicos;

- o catalisador pode ser reutilizado;
- processo de baixo custo;
- a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador.

A FH, como alternativa para a desinfecção, tem sido estudada durante as duas últimas décadas, pois, ao utilizar radiação UV, promove um aumento da eficiência da desinfecção quando comparado com o processo que utiliza somente UV devido a dois mecanismos sinérgicos: pelo efeito da radiação UV e pelos sítios altamente oxidantes formados na superfície do catalisador.

Matsunaga *et al.*, (1985) informaram um novo conceito de esterilização fotoquímica, o qual poderia inativar células microbianas por fotocatalise heterogênea. Esta equipe foi capaz de demonstrar que partículas de TiO_2 irradiadas destruíam bactérias tais como *Lactobacillus acidophilus* e a *Escherichia coli* e leveduras como a *Saccharomyces cerevisiae*. Comprovaram ainda que a ação fotodestrutiva deste catalisador estava associada a redução dos níveis intracelulares da coenzima-A por foto-oxidação.

De acordo com Montagner (2005) o processo UV/ TiO_2 acarreta danos à parede celular e a membrana citoplasmática devido à ação oxidativa do processo. A ação fotocatalítica aumenta progressivamente a permeabilidade celular, permitindo o efluxo livre do conteúdo intracelular, que conduz finalmente a morte celular.

Segundo Ibáñez (2005), a eficiência da fotocatalise heterogênea na desinfecção de microrganismos depende de muitos fatores, como o desenho do fotoreator, o tipo e forma de disposição do catalisador, a composição química e pH do meio, a intensidade e continuidade da radiação, o modo de operação (fluxos e tempo e exposição), a temperatura, a concentração inicial dos microrganismos e a própria natureza dos mesmos.

3.6.2 - O Fotocatalisador

Os processos fotocatalíticos usam diversos fotocatalisadores, chamados de semicondutores como, por exemplo, TiO_2 , CdS, ZnO, ZnS, WO_3 , BiO_3 e Fe_2O_3 . No entanto, o semicondutor mais usado é o dióxido de titânio (TiO_2).

O TiO_2 é um pigmento branco obtido de minérios de titânio, utilizado para dar brancura, luminosidade e opacidade a grande diversidade de produtos, sendo o semiconductor mais empregado. Entre as principais vantagens de seu uso se destacam: ser atóxico, muito resistente à fotocorrosão, abundante, baixo custo e apresenta um “*band gap*” na região UV-A, podendo ser usado à temperatura ambiente. De acordo com Daniel (2001) outras vantagens são: sua insolubilidade em água, sua estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de ser imobilizado sob suportes sólidos e sua fácil ativação por luz solar.

Existem três formas alotrópicas do dióxido de titânio: anatase, rutilo e brookite. Geralmente é utilizado a mistura das formas anatase e rutilo, na proporção de 70:30, sendo a forma anatase a mais reativa. Sua irradiação com luz UV gera um excesso de elétrons na banda de condução e lacunas positivas na banda de valência, conforme já mencionado.

O semiconductor fotocatalítico pode ser empregado na forma de pó, ou como filme imobilizado, cada qual com suas vantagens e desvantagens. Em suspensão, a resistência à transferência de massa entre o substrato e o fotocatalisador quase não existe, pois o catalisador encontra-se suspenso na solução. No entanto TiO_2 em altas concentrações pode conferir alta turbidez, que pode impedir a passagem de luz para a mistura aquosa. Ainda após o tratamento, é necessária a separação das partículas do fotocatalisador do substrato. Estes problemas podem ser contornados empregando fotoreatores onde as partículas do catalisador são imobilizadas em um suporte inerte. Diversas pesquisas têm buscado minimizar estes problemas pela imobilização de dióxido de titânio em vários materiais, por exemplo, placas de vidro de sílica, vidro poroso, tubos de teflon, esferas de sílica e malha de fibra de vidro. Em várias matrizes, como pérolas de sílica ou grandes superfícies planas, a exemplo de placas de vidro jateado.

González *et al.*, (2004), estudaram a desinfecção por fotocatalise heterogênea de águas contaminadas com *E. coli* e *Klebsiella pneumoniae*. Utilizando o TiO_2 imobilizado sobre vidro Pyrex, e irradiado com luz solar. Para *E. coli*, os resultados mostraram que a eficiência do processo de desinfecção solar em presença do catalisador é muito melhor do que quando se aplica apenas a radiação solar. Entretanto, quando se trabalhou com *Klebsiella pneumoniae*, a aparição de falsos negativos não permitiu determinar a vantagem do uso do catalisador.

Donaire & Jardim, (2004) avaliaram a eficiência da desinfecção bacteriana em garrafas expostas a radiação solar com o agregado de TiO_2 impregnado em hastes de vidro. A

maior redução da carga bacteriana, tanto para *E. coli* como para coliformes totais, se alcançou com sete horas de exposição solar, e a eficiência manteve aumento linear até o fim do período de exposição.

A dopagem de materiais de TiO₂ nanoestruturados com metais de transição tem sido objeto de estudo, com intuito de aumentar a atividade fotocatalítica do mesmo. A dopagem tem o intuito de modificar sua energia de *band-gap* ou pelo estabelecimento de junções entre fases diferentes, metal-semicondutor ou semicondutor-semicondutor, com o objetivo de reduzir a recombinação de cargas. Segundo Rodriguez *et al.*, (2005) o TiO₂ com predomínio na fase anatase é o material mais comumente usado na fotocatalise. Também é precursor na preparação de catalisadores suportados.

Segundo Hernández-Alonso *et al.*, (2006) um aumento considerável da atividade fotocatalítica do TiO₂ tem sido alcançada pela incorporação de outros semicondutores com *band-gap* maior como SnO₂ ou ZrO₂. Enquanto o “*band gap*” do zircônio é de 5,51 eV, o do TiO₂ é 3,63 eV.

Pesquisas realizadas com óxidos de metais como TiO₂/ ZrO₂ preparados como filmes finos ou pó, demonstram que a atividade fotocatalítica destes é maior do que com o TiO₂ puro. Liu (2003) diz que isso ocorre possivelmente devido a um aumento na área superficial do TiO₂, um aumento na acidez da superfície e na prevenção de crescimento cristalino.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos desta pesquisa foram distribuídos em quinze testes que consistiram em avaliar em campo e em laboratório, o efeito bactericida ou bacteriostático da Fotocatálise Heterogênea (FH) irradiando-se água natural e contaminada propositalmente, acondicionada em garrafas PET de 2000 mL (polietileno tereftalato) e utilizando os fotocatalisadores suportados em peças de vidro na forma de filme misto ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2 - \text{N}$) e emulsão (TiO_2).

Foram testadas culturas puras de bactérias, pools bacterianos e bactérias autóctones da água. Esses experimentos foram:

- 1) Irradiação de água de poço, com luz solar natural;
- 2) Irradiação com simulador de luz solar (Phillips, HB-311, radiação máxima no comprimento de onda de 365 nm), de água de poço previamente esterilizada e posteriormente inoculada com o microrganismo em estudo;
- 3) Irradiação com lâmpada germicida (Philips), de 125 W de potência com emissão em 254 nm, de água de poço previamente esterilizada e posteriormente inoculada com o microrganismo em estudo.

Foram desenvolvidos dois experimentos adicionais, que consistiram em:

- a) Avaliação da intensidade da radiação que chega efetivamente ao interior das garrafas;
- b) Irradiação com luz solar, de água de poço previamente esterilizada e aerada para se avaliar o efeito na fotocatalise heterogênea, de altas concentrações de oxigênio dissolvido na água, na inativação ou morte das bactérias teste.

Um resumo dos experimentos é apresentado na Tabela 4.3.

4.1 – Materiais usados para a manutenção e cultivo dos microrganismos utilizados

4.1.1 - Meios de cultura

a) Os meios de cultura usados para o cultivo dos microrganismos testes são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Microrganismos utilizados, origem das cepas e meios de cultura empregados para crescimento e quantificação.

Microrganismos	Origem	Meios de cultura
Coliformes termotolerantes	- bactérias autóctones da água	Agar m FC (Difco)
<i>E. coli</i> - cepa ATCC 25922	- fornecida pelo Instituto de Biologia da Universidade Estadual de Campinas/SP (UNICAMP/ SP)	Agar Eosina Azul de Metileno (EMB -BBL™)
<i>Salmonella typhimurium</i> - cepa ATCC 3985	- fornecida pelo Instituto de Biologia da Universidade Estadual de Campinas/SP (UNICAMP/ SP)	Agar Verde Brilhante (Acumedia)
<i>Staphylococcus aureus</i> - cepa ATCC 25923	- fornecida pelo Laboratório de Análises Clínicas da UEPB	Agar Manitol Salgado (AMS – BBL™)

b) Os meios de cultura usados para a manutenção dos microrganismos testes são apresentados na Tabela 4.3:

Tabela 4.2 - Meios de cultura usados para a manutenção dos microrganismos.

Meio de cultura	Uso
Agar nutriente (Difco)	Manutenção das cepas teste em estoque
Caldo nutriente (MICROMED)	Cultivo dos microrganismos 24 horas antes de serem submetidos à irradiação

4.1.2. Preparação dos meios de culturas utilizados na manutenção e na quantificação dos microrganismos teste.

Os meios sólidos foram preparados conforme a indicação do fabricante. Para o preparo de um litro foi pesada a quantidade recomendada e adicionada em 1000 mL de água destilada e homogeneizado até total dissolução, aquecendo suavemente, quando necessário. A

solução foi em seguida autoclavada a 121°C por 15 minutos, para sua esterilização. Em seguida, volumes de 20 mL foram distribuídos em placas de Petri estéreis de 90 mm de diâmetro. Após solidificação do meio, as placas eram mantidas em geladeira, até o uso, o qual não excedia três semanas.

A preparação do meio Agar m-FC difere dos demais meios utilizado, devido a que este meio não pode ser autoclavado. A preparação de 1000 mL desse meio consiste na dissolução de 52g em 1000 mL de água destilada, aquecendo-se com freqüente agitação, por um minuto para completar a dissolução. Em seguida adiciona-se 10 mL de solução de ácido rozólico 1% em NaOH(0,2 N). Continua-se com o aquecimento suave por um minuto. Distribuem-se volumes de 3 mL em placas de Petri estéreis, as quais foram mantidas sob refrigeração até o momento de uso, sem exceder o tempo limite de 3 semanas.

O meio Agar nutriente (Difco) foi utilizado para a manutenção das cepas de todos os microorganismos. Este era pesado e dissolvido em água destilada, homogeneizado e distribuído um volume de 5 mL em tubos de ensaio, os quais eram autoclavados em seguida, a 121°C por 15 minutos. Depois de esterilizados, os tubos eram colocados em posição inclinada até solidificação do meio, para que formassem uma superfície de área adequada que facilitasse o espalhamento e crescimento dos microorganismos na sua superfície. Os tubos foram mantidos sob refrigeração até o momento de uso.

Para a repicagem das bactérias e crescimento das culturas até a fase logarítmica da curva (crescimento over night, de 18 a 24 horas de incubação) foi utilizado o meio Caldo nutriente (MICROMED). Este era dissolvido em água destilada e distribuído um volume de 3 mL em tubos de ensaio e autoclavados a 121°C por 15 minutos. Após resfriados, eram mantidos sob refrigeração até o momento de uso.

4.2 – Preparação de culturas estoques de bactérias

Foram preparadas cepas estoque a partir das cepas originais de cada um dos microorganismos sob teste.

Para isso, transferiu-se, com alça bacteriológica, um inóculo de cada uma das cepas estoque de *Salmonella typhimurium*, *Escherichia. coli* e *Staphylococcus aureus*, para tubos

individuais com 3 mL de caldo nutriente estéril. Depois de inoculados, estes foram incubados 24 horas a 37°C para o crescimento das bactérias. Fimdo esse tempo, um inóculo de cada uma das culturas foi transferido, com alça bacteriológica, do caldo nutriente para tubos de ensaio contendo o meio Agar Nutriente inclinado, que em seguida era incubado por 24 horas a 37°C. Transcorrido esse tempo, as cepas estoques estavam prontas e os tubos eram fechados com tampão de borracha e parafinados. Estas cepas estoques foram mantidas sob refrigeração, até serem utilizadas nos ensaios de desinfecção.

4.3 – Fontes de radiação

As fontes de radiação utilizadas neste trabalho foram:

a) Câmara fotocatalítica, composta por três lâmpadas fluorescentes GL – Germicida 15 W (Nards), com radiação máxima em 254 nm (Figura 4.1).



Figura 4.1: Câmara fotocatalítica – (UEPB).

b) Luz solar;

c) Lâmpada germicida (Philips), de 125 W de potência com emissão em 254 nm (Figura 4.2).



Figura 4.2: Lâmpada germicida e exposição das garrafas PET com água inoculada com os microrganismos sob estudo – (UNICAMP).

d) Simulador de luz solar Philips Cleo 20W, HB-311, emite predominantemente UV-A e também uma pequena quantidade de UV-B (Figura 4.3).

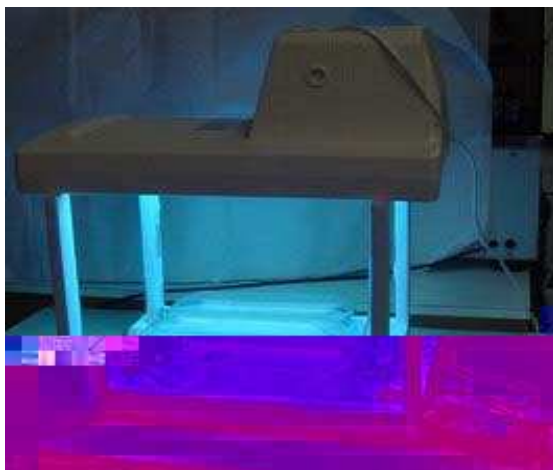


Figura 4.3: Simulador de luz solar e exposição das garrafas PET com água inoculada com os microrganismos em estudo – (UNICAMP).

4.4 – Fotocatalisadores usados

Foram utilizados os seguintes fotocatalisadores:

a) TiO₂/ZrO₂ suportados na forma de filme misto aderidos na superfície interna e externa de anéis de vidro (Donaire 2007).

b) TiO₂-N (TiO₂ dopado com nitrogênio) suportados na forma de filme misto sobre bastões de vidro (Donaire 2007).

c) TiO₂ imobilizado sobre peças de vidro (Patentes Brasileiras requeridas no INPI – PI n°300785-5; PI n° 0305589-2.).

4.5 – Procedimentos e experimentos

4.5.1 – Condições experimentais

Foram utilizadas águas procedentes de poços, irradiadas com diferentes fontes de luz, para a inativação de bactérias. Foram utilizadas culturas puras de bactérias (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* ATCC 3985, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923) e bactérias autóctones da água (coliformes termotolerantes).

Tabela 4.3 - Experimentos realizados: local, catalisador e suportes usados, fonte de radiação, tipo de água e microrganismos.

Experimento e local	Catalisador e suporte	Fonte de radiação	Tipo e procedência da água	Microrganismos
Em laboratório – UEPB (teste de avaliação da intensidade de radiação no interior das garrafas PET)	-	Câmara Fotocatalítica (três lâmpadas fluorescentes) GL – Germicida 15 W (Nards). E luz solar natural	-	-
No campo (Sítio Riacho da Serra - São José do Sabugí/PB)	TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (três camadas) sobre anéis de vidro	Luz solar	Natural de poço não esterilizada, sem e com inóculo de esgoto (Sítio Riacho da Serra - São José do Sabugí/PB)	Coliformes Termotolerantes, autóctones da água sob teste, e de esgoto
No campo (Sítio Riacho da Serra - São José do Sabugí/PB)	TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (três camadas) sobre anéis de vidro	Luz solar	Natural de poço não esterilizada e inoculada com esgoto (Sítio Riacho da Serra - São José do Sabugí/PB)	Coliformes Termotolerantes autóctones da água sob teste, e de esgoto

Em laboratório (UNICAMP)	TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro	Simulador de luz solar (Philips, HB-311) - 20W	Natural de poço esterilizada (poço localizado próximo a UNICAMP)	<i>E. coli</i> (ATCC 25922) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP
Em laboratório (UNICAMP)	TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro	Lâmpada germicida (Philips)- 125 W	Natural de poço esterilizada (poço localizado próximo a UNICAMP)	<i>E. coli</i> (ATCC 25922) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP
Em laboratório (UNICAMP)	Catalisador suportado em bastões de quartzo com filme de TiO ₂ dopados com nitrogênio (TiO ₂ -N)	Simulador de luz solar (Philips, HB-311) - 20W	Natural de poço esterilizada (poço localizado próximo a UNICAMP)	<i>E. coli</i> (ATCC 25922) – Instituto de Biologia UNICAMP/SP
Em laboratório (UNICAMP)	Anéis de quartzo recobertos com TiO ₂	Lâmpada germicida (Philips)- 125 W	Natural de poço esterilizada (poço localizado próximo a UNICAMP)	<i>E. coli</i> (ATCC 25922) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP
Em laboratório (UNICAMP)	TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro	Simulador de luz solar (Philips, HB-311) - 20W	Natural de poço esterilizada (poço localizado próximo a UNICAMP)	<i>S. typhimurium</i> (ATCC 3985) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP
Em laboratório (UNICAMP)	TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro	Lâmpada germicida (Philips) - 125 W	Natural de poço esterilizada (poço localizado próximo a UNICAMP)	<i>S. typhimurium</i> (ATCC 3985) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP
Em laboratório (UNICAMP)	TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro	Simulador de luz solar (Philips, HB-311) - 20W	Natural de poço esterilizada (poço localizado próximo a UNICAMP)	<i>S.aureus</i> (ATCC 25923) – LIAC /UEPB
Em laboratório (UNICAMP)	TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro	Lâmpada germicida (Philips) - 125 W	Natural de poço esterilizada (poço localizado próximo a UNICAMP)	<i>S. aureus</i> (ATCC 25923) – LIAC /UEPB
Em laboratório (UFCCG)	Teste individual: 1)TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro; 2)Bastões de quartzo com filme de TiO ₂	Luz solar	Natural de poço esterilizada e aerada (poço localizado em no assentamento Paus Brancos)	<i>E. coli</i> (ATCC 25922) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP

	dopados com nitrogênio (TiO ₂ -N)			
Em laboratório (UFCG) - Repetição do experimento anterior	Teste individual de: 1)TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro; 2)Bastões de quartzo com filme de TiO ₂ dopados com nitrogênio (TiO ₂ -N)	Luz solar	Natural de poço esterilizada e aerada (poço localizado em no assentamento Paus Brancos)	<i>E. coli</i> (ATCC 25922) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP
Em laboratório (UFCG)	Teste individual: 1)TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro; 2)Bastões de quartzo com filme de TiO ₂ dopados com nitrogênio (TiO ₂ -N)	Luz solar	Natural de poço esterilizada e aerada (poço localizado em no assentamento Paus Brancos)	<i>S. typhimurium</i> (ATCC 3985) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP
Em laboratório (UFCG) - Repetição do experimento anterior	Teste individual: 1)TiO ₂ /ZrO ₂ suportados na forma de filme misto (quinze camadas) sobre anéis de vidro; 2)Bastões de quartzo com filme de TiO ₂ dopados com nitrogênio (TiO ₂ -N)	Luz solar	Natural de poço esterilizada e aerada (poço localizado em no assentamento Paus Brancos)	<i>S. typhimurium</i> (ATCC 3985) – Instituto de Biologia UNICAMP /SP

4.5.2 – Análises realizadas nas amostras de água utilizadas

As variáveis analisadas foram: Temperatura (T), pH, condutividade elétrica (CE), turbidez e quantificação de microrganismos.

4.5.2.1 - Quantificação dos microrganismos

As quantificações dos microrganismos foram realizadas através de duas técnicas: membrana filtrante, para coliformes termotolerantes e contagem padrão, por espalhamento com alça em placas de Petri, para *Salmonella typhimurium*, *E. coli* e *Staphylococcus aureus*.

(1) Técnica de membrana de filtração

Esta técnica baseia-se na filtração de volumes conhecidos de água, através de membrana de filtração de celulosa atóxica com porosidade adequada ($0,45\mu\text{m}$ para coliformes). As bactérias a serem detectadas, apresentando dimensões maiores que os poros, ficarão retidas na superfície da membrana, a qual é então transferida para uma placa de Petri, contendo o meio de cultura seletivo e diferencial. Por capilaridade, o meio difunde para a membrana, entrando em contato com as bactérias e, após determinado período de tempo, cada bactéria se divide (fissão binária) localmente desenvolvendo colônias com características típicas (Figura 4.4). A partir da contagem destas colônias, calcula-se a densidade de coliformes presentes na amostra, para o qual se considera que cada colônia foi originada por uma única célula que ficou presa nesses poros (CETESB, 2004).



Figura 4.4 – Sistema de filtração por membrana montado no laboratório de campo do sítio Riacho da Serra, São José do Sabugi/PB e colônias típicas de coliformes termotolerantes, no meio Agar m FC.

(2) Semeadura por espalhamento com alça, em placas de Petri.

Com o auxílio de uma alça estéril (Figura 4.5.a), a amostra é espalhada na placa de Petri de 9 mm de diâmetro, que contém o meio seletivo para o microrganismo que deseja quantificar. Após o período de incubação pré-estabelecido, é possível fazer a contagem das colônias formadas a olho nu, sem auxílio de lupa (Figura 4.5.b). A partir da contagem destas

colônias, calcula-se o número de Unidades formadoras de colônias - UFC (UFC/mL, ou UFC/100 mL).

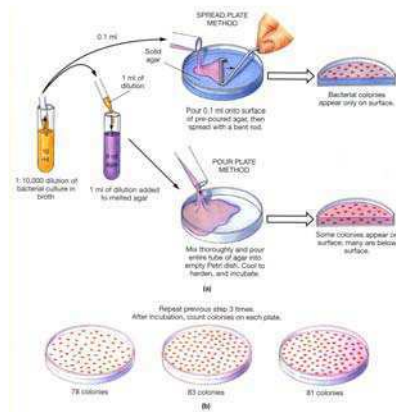


Figura 4.5.a - Técnica de contagem padrão, por espalhamento em placa de Petri



Figura 4.5.b - Colônias típicas de *E.coli* no meio Agar Eosina Azul de Metileno

4.5.3 – Descrição dos experimentos

4.5.3.1 – Experimento 1: Avaliação da intensidade de radiação no interior das garrafas PET

O tipo da garrafa utilizada nos ensaios de desinfecção é uma variável bastante importante, pois, dependendo do tipo do material da garrafa, de sua cor e de sua forma, ela permite maior ou menor penetração da radiação emitida por lâmpadas ultravioletas, e pelo sol.

Nesse experimento foi medida a intensidade da radiação que ultrapassa as paredes de diversos tipos garrafas PET de refrigerantes de marcas comerciais conhecidas vendidos no comércio local. A altura das lâmpadas, em relação às garrafas era de 15 cm de distância. Mediu-se a radiação fora da garrafa, e em seguida dentro da mesma. Para isso foi feita uma pequena janela no plástico da garrafa onde foi introduzido o sensor do radiômetro (Cole Parmer) e se cobriu a abertura com o mesmo plástico remanescente do corte. Os resultados permitiram comparar a intensidade da radiação dentro e fora da garrafa, e também comparar os valores de radiação atenuada em cada um dos diferentes tipos de garrafas avaliadas. Este experimento permitiu identificar o tipo de plástico da garrafa PET que permite maior penetração da radiação.

4.5.3.2 – Experimento 2: irradiação de água de poço com luz solar - São José do Sabugí/PB.

O experimento foi realizado em janeiro de 2006, no sítio Riacho da Serra, localizada na zona rural do município de São José do Sabugí-PB. O dia era de céu claro, e sem nuvens na maior parte do tempo de duração do experimento.

Foi utilizada água de poço localizado próximo ao posto de saúde, onde foi montado o laboratório de campo. Trabalhou-se com a água bruta (tipo A, com população inicial de $4,3 \times 10^1$ UFC/100 mL de coliformes termotolerantes), e com água inoculada (tipo B com população inicial de $2,4 \times 10^5$ UFC/100 mL de coliformes termotolerantes). A água tipo B foi preparada inoculando-se 100 mL de esgoto em 60 L de água do poço. O esgoto inoculado foi coletado na fossa séptica do município de São José do Sabugí – PB, para onde é destinado o esgoto da zona urbana da cidade.

Utilizaram-se 8 garrafas de 2.000 mL de capacidade, de polietileno tereftalato (PET), de plástico transparente incolor, todas de uma mesma marca comercial. Das 8 garrafas, 2 foram pintadas por fora no eixo vertical, metade de preto (Figura 4.6.a), 2 cobertas com papel alumínio (controle de ausência de luz) e 2 garrafas, uma pintada metade de preto e outra embrulhada em papel de alumínio foram destinadas para a leitura da temperatura, e as duas outras para a quantificação inicial de bactérias, sendo uma para a água tipo A e a outra para a água tipo B. Para a leitura da temperatura, um termômetro foi adaptado na tampa de cada uma destas garrafas e seu bulbo ficou mergulhado na água. Em todas as garrafas foram colocados 40 anéis de vidro com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ suportados na forma de filme misto (três camadas). Em 2 das garrafas (1 pintada metade de preto e 1 coberta com papel alumínio) foi colocada amostra de água bruta tipo A e em um outro conjunto idêntico de 2 garrafas foi colocada água bruta inoculada com esgoto (tipo B). As garrafas foram submetidas à luz solar por quatro horas e meia, das 9:00 às 13:30 horas. Foi estabelecido um tempo para a avaliação da densidade de microrganismos: T1 = 13:30 h (após 4,5 hora de exposição à luz solar).

Os valores iniciais (ou seja, antes de submeter às amostras de água à radiação solar) de pH, condutividade elétrica e as concentrações das bactérias termotolerantes, foram medidas nas amostras e as garrafas imediatamente foram colocadas no sol, em posição horizontal.



Figura 4.6.a - Garrafas PET metade pintada de preto



Figura 4.6.b - Garrafas PET metade pintadas de preto e controles embrulhados em papel de alumínio, expostas ao sol no experimento no Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB – 04.01.2006.

Ao longo do experimento e a cada vinte minutos mediu-se a radiação solar e a temperatura da água das garrafas.

A radiação foi medida na direção horizontal ao chão e voltado o sensor diretamente ao sol, usando-se um radiômetro Cole Parmer Series 98911 -58 (365 nm).

Depois do tempo de exposição ao sol, previamente definido, uma garrafa de cada uma das combinações citadas (garrafas controle embrulhadas com papel alumínio com água tipo A e tipo B e garrafas metade pretas com água tipo A e tipo B) foram retiradas e levadas ao laboratório de campo para se realizar a avaliação quantitativa dos coliformes termotolerantes remanescentes, assim como para leituras do pH e da condutividade elétrica.

Para a quantificação das bactérias coliformes termotolerantes foi utilizada a técnica de membrana de filtração e o meio de cultura foi Agar m-FC. Foram feitas duplicatas de todas as amostras analisadas. Após incubação por 24h a 44,5°C, as colônias típicas (de cor azul intenso) foram quantificadas.

Para execução dos testes de recrescimento microbiano, as garrafas retiradas da luz foram preservadas no escuro e após 24 horas foi novamente quantificado o número de coliformes termotolerantes, pela técnica de membrana de filtração.

4.5.3.3 – Experimento 3: irradiação de água de poço com luz solar - São José do Sabugí/PB.

As condições experimentais foram semelhantes as do Experimento 2. A água utilizada foi coletada no mesmo poço do experimento 2. As combinações dos tipos de garrafas (embrulhadas em papel de alumínio e metade pintada de preto) foram as mesmas. No entanto, neste experimento foi utilizada apenas água inoculada. A concentração inicial de coliformes termotolerantes (T0) foi de $6,2 \times 10^4$ UFC/100 mL.

As garrafas foram expostas ao sol durante seis horas, das 9:00 às 15:00 h (T1 = 13:30, T2 = 15:30). Dentro das garrafas foram colocados 40 anéis suportes de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, da mesma forma do experimento anterior. A quantificação das bactérias termotolerantes foi feita também por membrana filtrante. Experimentos de recrescimento também foram feitos, de forma idêntica ao experimento anterior.

A principal diferença entre os experimentos 2 e 3 foi dada pelas condições climáticas: o dia do experimento 2 (11/02/2006) apresentou-se com céu nublado, com nuvens cobrindo grande parte da área de exposição das garrafas, assim como de toda a região.

4.5.3.4 – Experimento 4: irradiação de *E. coli* ATCC 25922 em água de poço, com luz proveniente de um simulador solar e de lâmpada UV.

Os experimentos de avaliação da desinfecção de água de poço contaminada com *E.coli*, cepa ATCC 25922 (UNICAMP), foram realizados no Laboratório de Química Biológica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

Para isso foram usadas garrafas PET transparentes de 2000 mL, com aproximadamente 1800 mL da água inoculada com a cepa teste de *E. coli* (ATCC 25922). Dentro das garrafas se colocou o catalisador. Foram usadas duas fontes de radiação:

(a) lâmpada germicida (Philips), de 125 W de potência, com emissão em 254 nm. Cujas distância da mesma até as garrafas era de 25 cm;

(b) simulador solar Philips Cleo, 20 W HB-311, que emite predominantemente UV-A e quantidade pequena de UV-B. A fonte de radiação localizava-se em uma altura de 30 cm de distância em relação as garrafas.

Os suportes usados para o catalisador foram de três tipos:

- 1) anéis de quartzo recobertos com 15 camadas do filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$;
- 2) tubos de quartzo recobertos com filme TiO_2 dopado com nitrogênio;
- 3) anéis de quartzo recobertos com TiO_2 .

A água de poço foi inicialmente esterilizada em autoclave ($121^\circ\text{C}/15$ minutos) e posteriormente inoculada com $10\ \mu\text{L}$ da cultura pura de *E. coli*, crescida durante 18-24 horas a 37°C em caldo nutriente. Essa cultura tinha uma concentração conhecida de *E. coli* (10^8).

Para avaliação dos processos de desinfecção usando-se esses três tipos de suportes, foram desenvolvidos quatro testes:



Figura 4.8: Garrafa PET contendo os bastões de quartzo com filme de TiO_2 dopados com nitrogênio

4) Teste 4: garrafas PET com o mesmo volume de água que testes nos anteriores, população inicial de *E.coli* de 10^5 UFC/100 mL e utilizando-se anéis de quartzo recobertos com TiO_2 , irradiados com a lâmpada germicida de UV(125 W).

Para cada experimento, a água estéril foi inoculada com a cultura de *E.coli* em alíquotas apropriadas para se obter uma concentração final de 10^5 ou de 10^4 UFC por 100 mL de água. Posteriormente, essa água inoculada era misturada e distribuída em quatro garrafas. Uma destas garrafas era usada para a quantificação inicial de bactérias coliformes antes da exposição à radiação. Esta garrafa correspondia ao tempo zero (T0). As restantes foram colocadas sob efeito direto da radiação e retiradas uma a uma em tempos pré-determinados de exposição. Os tempos de exposição à radiação foram de 1 hora (T1), de duas horas e meia (T2) e de quatro horas (T3).

Para cada tempo de exposição, uma alíquota de água da garrafa irradiada era retirada e submetida a análises, para se avaliar o número de *E.coli* remanescentes. Para tal, volumes de 50 μL da água foram semeados em duplicata, por espalhamento com alça, em placas de Petri de 90 mm contendo o meio de cultura Eosina Azul de Metileno, às quais foram posteriormente incubadas em estufa de cultura por 24 horas a 37°C . Após esse tempo, realizou-se a quantificação das colônias formadas na superfície do meio de cultura com a ajuda de um contador de colônias e calculou-se a densidade de *E.coli* sobreviventes, expressa em UFC de *E.coli*/100 mL.

As garrafas submetidas à radiação UV e à radiação do simulador solar foram preservadas sob condições de laboratório durante 24 e 48 horas após o experimento para verificação da ocorrência de recrescimento bacteriano. O recrescimento bacteriano foi

calculado pela razão entre o número de microrganismos vivos 24 horas após a desinfecção (N) e o número calculado no momento da retirada das garrafas PET da fonte de radiação (N_0) para cada horário, obtendo-se a razão populacional (N/N_0) para cada uma das amostras dos diferentes tratamentos.

4.5.3.5 – Experimento 5: irradiação de *Salmonella typhimurium* cepa ATCC 3985 em água de poço, com luz proveniente de um simulador solar, e de lâmpada UV.

Este experimento realizou-se sob condições semelhantes ao Experimento 4 quanto à água utilizada e ao número de garrafas expostas a radiação. O microorganismo inoculado foi a *Salmonella typhimurium*, cepa ATCC 3985 (UNICAMP).

Para avaliação do processo de desinfecção foram desenvolvidos dois testes:

1) Teste 1: exposição de garrafas PET contendo aproximadamente 1800 mL de água inoculadas com *Salmonella typhimurium* ATCC 3895 (concentração inicial de 10^5 UFC/100 mL) e catalisador suportado em anéis com filme de TiO_2/ZrO_2 (15 camadas), irradiados com luz solar (simulador de luz solar);

2) Teste 2: exposição de garrafas PET contendo aproximadamente 1800 mL de água inoculadas com *Salmonella typhimurium* ATCC 3895 (concentração inicial de 10^4 UFC/100 mL) e catalisador suportado em anéis com filme de TiO_2/ZrO_2 (15 camadas), irradiados com lâmpadas UV(125 W).

Para a preparação da matriz água procedeu-se da mesma forma que no experimento anterior. O procedimento de retirada das garrafas, coleta de alíquotas de água e a técnica de quantificação das bactérias remanescentes foram também idênticos ao já citado. As alíquotas de 50 μ L da água foram semeadas em placas de Petri (90 mm de diâmetro) com o meio Agar Verde Brilhante e foram posteriormente incubadas em estufa de cultura por 24 horas a 37°C. Logo foi feita a contagem das colônias formadas.

4.5.3.6 – Experimento 6: irradiação de *Staphylococcus aureus* cepa ATCC 25923 em água de poço, com luz proveniente de um simulador solar, e de lâmpada UV.

O microrganismo utilizado neste experimento foi o *Staphylococcus aureus*, cepa ATCC 25923 (LIAC-UEPB). O procedimento experimental foi igual ao Experimento 5. O Agar Manitol Salgado foi o meio de cultura utilizado para a quantificação dos microrganismos.

4.5.3.7 - Experimento 7: efeito da oxigenação no decréscimo de *E. coli* ATCC 25922.

Os experimentos de avaliação do efeito da oxigenação na desinfecção de água de poço contaminada com *Escherichia coli* ATCC 25922 (UNICAMP), foram realizados utilizando-se garrafas PET transparentes com aproximadamente 1800ml da água inoculada com a cepa teste. Nas garrafas foi colocado o catalisador suportado sobre anéis de quartzo e a irradiação foi feita com luz solar (Figura 4.9).



Figura 4.9 – Garrafas expostas ao sol (UFCG)

Os suportes usados para o catalisador foram de dois tipos:

- a) anéis de quartzo recobertos com 15 camadas do filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$;
- b) tubos de quartzo recobertos com TiO_2 dopado com nitrogênio.

A água de poço foi inicialmente esterilizada em autoclave ($121^\circ\text{C}/15$ minutos), e aerada por injeção de ar estéril durante 24 horas com bomba de aquário (Figura 4.10). Essa água foi inoculada com $10 \mu\text{L}$ da cultura pura de *E. coli*, de concentração conhecida (10^{11} UFC/100 mL).



Figura 4.10 – Aeração da água em garrafões (AESA)

Para avaliação do processo de desinfecção foram desenvolvidos dois testes:

1) Teste 1: exposição de garrafas PET contendo aproximadamente 1800 mL da água inoculada com *E.coli* (concentração inicial de 10^5 UFC/100 mL) e catalisador suportado em anéis com filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (15 camadas), irradiados com luz solar;

2) Teste 2: exposição de garrafas PET com o mesmo volume de água do experimento anterior inoculada com *E.coli* (concentração inicial de 10^5 UFC/100 mL) e catalisador suportado em bastões de quartzo com filme de TiO_2 dopados com nitrogênio irradiados com luz solar.

A água inoculada era misturada e distribuída em oito garrafas. Uma destas garrafas era usada para a quantificação inicial de bactérias coliformes antes da exposição à radiação (T0). Uma outra um termômetro foi adaptado na tampa, para leitura da temperatura. As demais garrafas foram colocadas sob efeito direto da radiação solar, sendo três para o teste 1 e três para o teste 2. Foram retiradas duas a duas (uma de cada experimento) após tempos pré-determinados de exposição: 1 hora (T1), de três horas e meia (T2) e de quatro horas e meia (T3).

Ao fim de cada um dos tempos de exposição ao sol, uma alíquota de 50 μL de água da garrafa irradiada era retirada e o número de *E.coli* remanescentes calculado em duplicata. Foi usado o método de espalhamento em placa de Petri com meio de cultura Agar Eosina Azul de Metileno. Após 24 horas de incubação a 37°C , realizaram-se as quantificações das colônias

formadas na superfície do meio de cultura com a ajuda de um contador de colônias e calculou-se a densidade de *E. coli* sobreviventes, expressa em número de *E.coli*/ 100mL.

As garrafas submetidas à radiação solar foram preservadas sob condições de laboratório durante 24 e 48 horas após o experimento para verificação da ocorrência de recrescimento bacteriano. O recrescimento bacteriano foi quantificado, e calculado de forma idêntica ao citado anteriormente. Foi realizada repetição deste experimento, para comparação dos resultados.

4.5.3.8 - Experimento 8: efeito da oxigenação no decréscimo de *Salmonella typhimurium* cepa ATCC 3985.

Todo o procedimento experimental para a realização do experimento 8 foi idêntico ao Experimento 7. A água foi inoculada com *Salmonella typhimurium* cepa ATCC 3985 fornecida pelo Instituto de Biologia da UNICAMP. O Agar Verde brilhante foi o meio de cultura utilizado para a quantificação dos microorganismos. Foi realizada repetição deste experimento, para comparação dos resultados.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Teste de avaliação da intensidade de radiação ultravioleta no interior de garrafas PET

Com a finalidade de escolher as garrafas PET (polietileno tereftalato) a serem usadas na presente pesquisa entre as marcas comerciais mais acessíveis e disponíveis no mercado local, foram testados cinco tipos de garrafas de refrigerantes. A seleção foi realizada através de um teste de avaliação da redução da intensidade da radiação ultravioleta após atravessar a parede de plástico da garrafa. Para isso as garrafas escolhidas e perfeitamente limpas foram irradiadas com três lâmpadas fluorescentes germicidas 15W, com irradiância máxima de aproximadamente $3,24 \text{ mW/cm}^2$ medida a 15 cm de distância das lâmpadas e com luz solar, como detalhado em materiais e métodos (Experimento 1). Os resultados apresentaram valores próximos entre os diferentes tipos comerciais de garrafas, quando medidos na superfície externa e dentro das garrafas (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Intensidade da radiação ultravioleta dentro e fora de garrafas PET de diferentes marcas comerciais, irradiadas com luz solar e com lâmpadas UV (15 W).

Garrafas de diferentes marcas comerciais	Testes			
	1° - Garrafas expostas à radiação de três lâmpadas UV		2° - Garrafas expostas a radiação solar as 11:00 h	
	Radiação (254 nm)		Radiação (365 nm)	
	Fora da garrafa (mW/cm ²)	Dentro da garrafa (mW/cm ²)	Fora da garrafa (mW/cm ²)	Dentro da garrafa (mW/cm ²)
1	3,24	0,225	2,41	2,03
2	3,24	0,212	2,41	1,67
3	3,24	0,223	2,41	2,03
4	3,24	0,153	2,41	1,98
5	3,24	0,21	2,41	1,7

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 permitiram escolher as garrafas tipo 1 (Sukita) para serem utilizadas nos experimentos, visando maior aproveitamento da radiação. É interessante observar que todas as garrafas PET são feitas com o mesmo polímero e, portanto não deveria haver diferença na composição química. A maior ou menor capacidade de “penetração” da luz solar e UV podem estar relacionadas com “impurezas” de diferentes naturezas na formulação química assim como na espessura das paredes das garrafas.

O uso de garrafas PET é interessante pela facilidade de obtenção, o custo praticamente zero e não apresentarem perigo de quebra, como acontece com o vidro. Elas são as mais usadas em experimentos de SODIS internacional (Lin *et al.*, 2004, SODIS, 2005) devido a essas vantagens. Entretanto apresentam algumas limitações de tempo de uso, sendo necessário, depois de certo tempo, trocar a garrafa. Seu envelhecimento leva a uma redução da transmissão da radiação UV, o que produz menor eficiência na inativação dos microrganismos. Outra objeção é a possibilidade de desprenderem partículas de plástico que podem afetar a saúde do consumidor da água desinfetada. Para avaliar os possíveis riscos do polietileno tereftalato (PET) foram executados vários testes com diversos tipos de garrafas, não havendo resultados conclusivos (BETER, 2006). Entretanto, o método SODIS usa essas garrafas em seus projetos ao redor do mundo. Um inconveniente mais recente refere-se ao aparecimento de cianobactérias e algumas algas que formam biofilmes nas paredes de garrafas após certo tempo de uso podendo afetar o sabor da água (BOTTO, 2005). Esse problema pode ser eliminado com a lavagem adequada das garrafas.

5.2 – Ensaio de desinfecção com luz solar utilizando os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ suportados na forma de filme misto (3 camadas) sobre anéis de vidro – Água de poço sem e com inóculo.

Escolhido o tipo de garrafa, se procedeu à execução dos testes. O primeiro foi de desinfecção com luz solar usando 40 anéis de vidro com $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, utilizando-se água de poço sem inóculo de esgoto (água tipo A). As características da água são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Valores do pH e da condutividade elétrica da água tipo “A” exposta à luz solar com 40 anéis suportes de TiO₂/ZrO₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugi/PB – 04.01.2006).

Água tipo “A”	
pH	Codutividade elétrica (µS/cm)

Tabela 5.3 - Concentração e porcentagem de remoção de coliformes termotolerantes em água tipo A, acondicionada em garrafas PET (metade pintada de preto e controle) irradiadas com luz solar, utilizando 40 anéis suportes de TiO₂/ZrO₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB – 04.01.06).

Horas do dia	Horas de exposição ao sol	Amostra	Garrafas ½ pintadas de preto			Controle (*)		
			Temperatura da água (°C)	C. termotolerantes (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100	Temperatura da água (°C)	C. termotolerantes (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100
9:00	0	T0	29,7	4,30E+01	0	29,7	4,30E+01	0
13:30	4,5	T1	55,2	0,00E+00	100	38,3	2,50E+01	41,9

Água tipo A = água bruta de poço. (*) Garrafas embrulhadas em papel alumínio.

Nas garrafas controle, embrulhadas com papel alumínio, os resultados mostraram que com temperaturas da água em torno de 38°C e sem penetração da luz solar, não ocorre desinfecção e a água se tornou um ambiente favorável à multiplicação das bactérias.

Na Tabela 5.4 são apresentadas características da água tipo B, inoculada com esgoto, com concentração inicial de coliformes termotolerantes de 2,40x10⁵ UFC/100 mL.

Tabela 5.4 – Valores do pH e condutividade elétrica da água tipo “B” exposta à luz solar com 40 anéis TiO₂/ZrO₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB - 04.01.06).

Amostra/ Horas de exposição ao sol	Água tipo “B”			
	pH		Condutividade elétrica (µS/cm)	
	Garrafas ½ pintadas de preto	Controle (*)	Garrafas ½ pintadas de preto	Controle (*)
T0 (0 h)	7,45	7,45	1105	1105
T1 (4,5 h)	7,46	7,61	1095	1100

Água tipo B = água de poço inoculada com esgoto. (*) Garrafas embrulhadas em papel alumínio.

Nas garrafas teste o pH se manteve praticamente inalterado, enquanto nas garrafas controle houve um leve aumento. Foi observado o crescimento bacteriano nestas garrafas, onde ocorreu ativo processo metabólico, como mostrado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Concentração e porcentagem de remoção de coliformes termotolerantes em água tipo B, acondicionada em garrafas PET (metade pintada de preto e controle) irradiadas com luz solar, utilizando 40 anéis suportes com $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB – 04.01.06).

Horas do dia	Horas de exposição ao sol	Amostras	Garrafas ½ pintadas de preto			Controle (*)		
			Temperatura da água (°C)	C. termotolerantes (UFC/100mL)	% Remoção $[(N_0-N)/N_0] \times 100$	Temperatura da água (°C)	C. termotolerantes (UFC/100mL)	% Remoção $[(N_0-N)/N_0] \times 100$
9:00	0	T0	29,7	2,40E+05	0	29,7	2,40E+05	0
13:30	4,5	T1	55,2	0,00E+00	100	38,3	7,80E+05	-225 (**)

Água tipo B = água de poço inoculada com esgoto. (*) Garrafas embrulhadas em papel alumínio. (**) Signo negativo (-) indica aumento. NF: não feito. N_0 : número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Houve rápido decréscimo dos coliformes termotolerantes na água das garrafas sob efeito da luz solar, enquanto houve crescimento nas garrafas controle (Tabela 5.5). Utilizando os anéis de vidro com 3 camadas do filme Ti/Zr, observou-se que em 4,5 h houve redução total da população bacteriana. Após testes de recrescimento de 24 h foi confirmado esse resultado. Com o uso dos anéis não foi possível acelerar a reação catalítica para diminuir o tempo de exposição das garrafas à radiação. Fez-se um controle com os anéis para verificar sua influência e esse controle feito sem a presença de luz, mostrando que só os anéis não foram suficientes para zerar a população bacteriana, uma vez que a fotocatalise não ocorre na ausência de luz. A temperatura mostrou ter uma influência significativa na desinfecção ocorrida, pois atingiu um valor maior que 47°C.

A variação da radiação solar dos testes feitos no dia 04.01.2006, é apresentada na Figura 5.1.

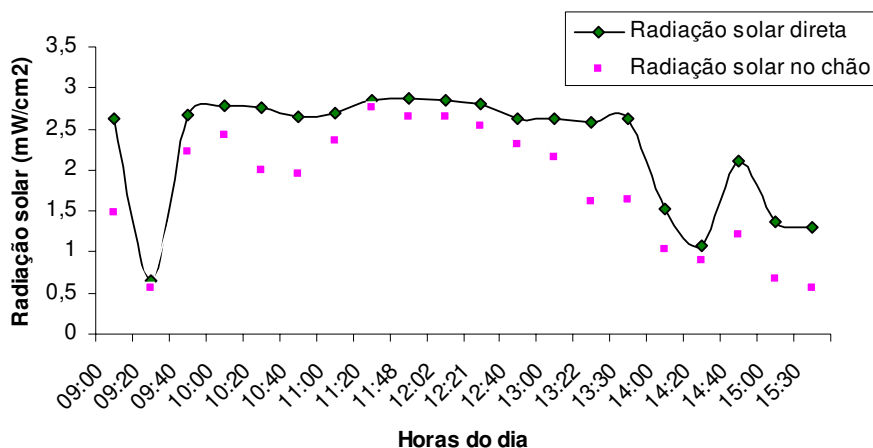


Figura 5.1 – Radiação solar (São José do Sabugí/PB – 04.01.06)

Observa-se na Figura 5.1 que os horários de maior incidência de radiação ocorreram no intervalo entre as horas 11:20 e 12:02.

Para comparação da eficiência do ensaio realizado no mês de janeiro/06, foi feita uma replicata seguindo aproximadamente as mesmas condições no mês de fevereiro/06. Os resultados obtidos nos ensaios fotocatalíticos são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Concentração e porcentagem de remoção de coliformes termotolerantes em água tipo B, acondicionada em garrafas PET (metade pintada de preto e controle) irradiadas com luz solar, utilizando 40 anéis suportes de TiO₂/ZrO₂ (3 camadas), (Sítio Riacho da Serra, São José do Sabugí/PB – 11.02.06).

Horas do dia	Horas de exposição ao sol	Amostras	Garrafas ½ pintadas de preto			Controle (*)		
			Temperatura da água (°C)	C. termotolerantes (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100	Temperatura da água (°C)	C. termotolerantes (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100
9:00	0	T0	28	6,20E+04	0	28	6,20E+04	0
13:30	4,5	T1	50	3,20E+01	99,1	35	1,10E+05	-77,4 (**)
15:30	6,5	T2	52,5	0,00E+00	100	33	1,10E+05	-77,4 (**)

Água tipo B = água de poço inoculada com esgoto. (*) Garrafas embrulhadas em papel alumínio. (**) o signo negativo (-) indica aumento. N₀: número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Foram atingidos valores bactericidas após 6,5 h de irradiação e com aumento da temperatura de 24,5°C. Já nas garrafas escuras houve aumento do número de coliformes termotolerantes, evidenciando mais uma vez a necessidade de luz para eficiência do processo de desinfecção. Observa-se que a maior eficiência ocorreu às 15:30 horas (T2), coincidindo com a máxima temperatura. O efeito bactericida foi resultado da ação sinérgica da temperatura com luz solar. Neste experimento pode-se observar a linearidade do decréscimo das bactérias submetidas à fotocatalise heterogênea, como descrito por Donaire & Jardim (2004). Esses autores concluíram que o processo fotocatalítico de desinfecção solar é mais eficiente do que a fotólise. Não ocorreu reativação de coliformes termotolerantes na água T2 (100% de eficiência) 24 horas após o término do experimento.

5.3 – Ensaios de desinfecção com luz proveniente de um simulador solar

Nos ensaios fotocatalíticos com água de poço esterilizada e inoculada com cepas puras de *E. coli* (ATCC 25922), *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), foram utilizadas lâmpadas solares de 20 W(simulador solar) com irradiância máxima de 15,1W/m², medida a 30 cm de distância da fonte de radiação. A temperatura inicial das amostras de água variou em torno de 24°C±1° e aumentou em média 2°C, após as garrafas terem sido irradiadas ao longo de quatro horas com a luz do simulador solar, que emite predominantemente UV-A e uma pequena quantidade de UV-B.

No experimento com água inoculada com *E. coli* (ATCC 25922) usando anéis com 15 camadas de TiO₂/ZrO₂ e irradiados com luz proveniente de um simulador solar houve 100% de inativação com quatro horas de exposição.

A Tabela 5.7 mostra os resultados obtidos. Neste experimento foram feitos testes de recrescimento da amostra T3 após 24 e 48 h, confirmando que neste tempo houve inativação total. A Figura 5.2 apresenta o gráfico dos dados da concentração (UFC/100 mL) em função do tempo (h), utilizando uma quantidade maior de catalisador. Pode-se sugerir, que em um tempo de 3,5 h já tivesse ocorrido a desinfecção. Não deve-se afirmar, pois não foi feito amostragem neste tempo.

Tabela 5.7 – Concentração de *E. coli* (ATCC 25922) e porcentagem de remoção em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com simulador de luz solar por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO₂/ZrO₂, 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 15.08.06).

Amostra	Tempo de exposição (horas)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100	Recrescimento após 24 horas	Recrescimento após 48 horas
T0	0	3,20E+05	0	NF	NF
T1	1	1,22E+05	61,9	NF	NF
T2	2,5	1,40E+04	95,6	NF	NF
T3	4	0,00E+00	100	0,00E+00	0,00E+00

NF: não feito. N₀: número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

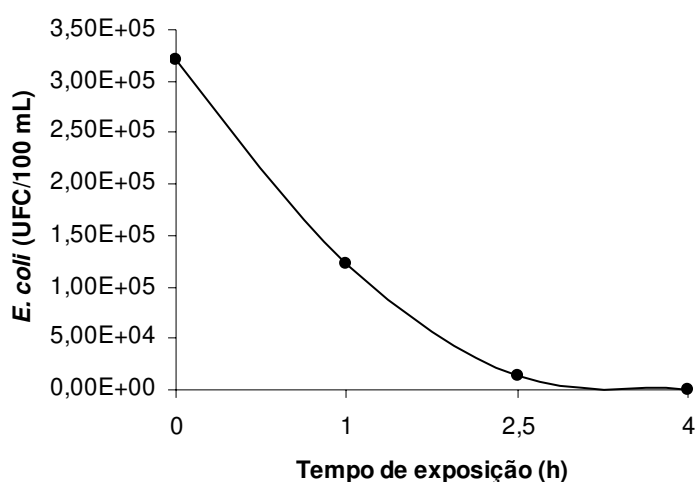


Figura 5.2 - Concentração *E. coli* (ATCC 25922) ao longo de quatro horas exposição à radiação de um simulador solar, utilizando 40 anéis com o catalisador suportado na forma de filme de TiO₂/ZrO₂ (15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 15.08.06).

Para que não se levante a mesma suspeita do experimento anterior, optou-se por fazer uma cinética com menor intervalo de tempo. Os resultados apresentados na Tabela 5.8 mostram as concentrações de *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) ao longo de oito horas de exposição à luz do simulador solar. Com três horas e meia de exposição, ocorreu a inativação total das bactérias.

Tabela 5.8 - Concentração de *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) e porcentagem de remoção em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com simulador de luz solar por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 02.08.06).

Amostra	Tempo de exposição (horas)	<i>S. typhimurium</i> (UFC/100mL)	% Remoção $[(N_0-N)/N_0] \times 100$
T0	0	1,52E+05	0
T1	1	4,00E+04	73,7
T2	2	1,40E+04	90,8
T3	3,5	0,00E+00	100
T4	4	0,00E+00	100

N_0 : número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Na Figura 5.3 observa-se o decaimento da população de *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985).

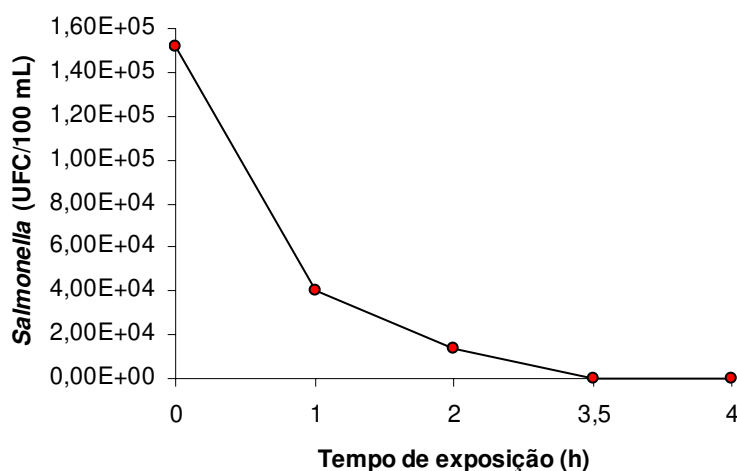


Figura 5.3 - Concentração de *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) ao longo de quatro horas exposição à radiação de um simulador solar, utilizando 40 anéis com o catalisador suportado na forma de filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 02.08.06).

Um outro experimento foi realizado com *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). Pode-se observar na Tabela 5.9 que a partir de uma concentração inicial de $4,4 \times 10^4$ UFC/100 mL, houve 100% de remoção transcorrida em apenas uma hora de radiação.

Tabela 5.9 – Concentração e porcentagem de remoção de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com simulador de luz solar por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO₂/ZrO₂, 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 10.08.06).

Amostra	Tempo de exposição (horas)	<i>S. aureus</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100	Recrescimento após 24 horas	Recrescimento após 48 horas
T0	0	4,40E+04	0	NF	NF
T1	1	0,00E+00	100	0,00E+00	0,00E+00
T2	2,5	0,00E+00	100	0,00E+00	0,00E+00
T3	4	0,00E+00	100	0,00E+00	0,00E+00

NF: não feito. N₀: número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

A Figura 5.4 representa o comportamento da densidade populacional de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) durante o processo de desinfecção.

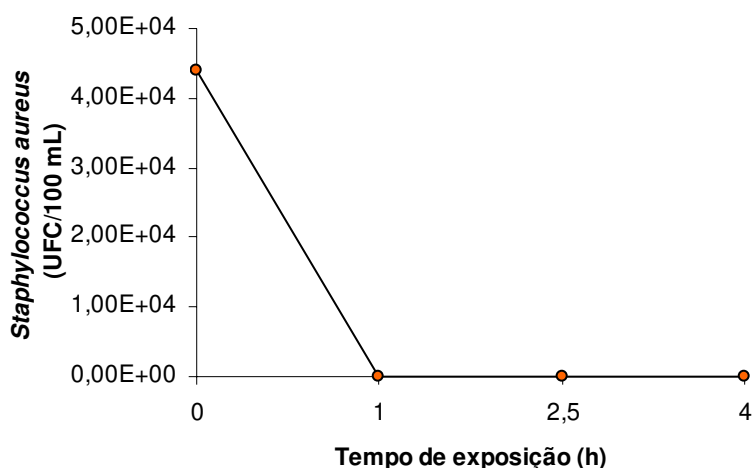


Figura 5.4 – Concentração de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) ao longo de quatro horas exposição à radiação de um simulador solar, utilizando 40 anéis com o catalisador suportado na forma de filme de TiO₂/ZrO₂ (15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 10.08.06).

As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, os resultados mostram elevada eficiência de desinfecção utilizando maior quantidade de catalisador. As concentrações iniciais de *E. coli* (ATCC 25922), *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) foram: 3,20 \times 10⁵UFC/100 mL, 1,52 \times 10⁵ UFC/100 mL e 4,4 \times 10⁴ UFC/100 mL respectivamente. Comparando-se os microrganismos observa-se que a diferença entre

uma ordem de magnitude, o tempo de desinfecção diminui 2,5 horas. Como é o caso do *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e comparando com a mesma ordem de magnitude, como o caso da *E. coli* e *Salmonella typhimurium*, o tempo de desinfecção variou 30 minutos. A eficiência de desinfecção é afetada, dependendo da população inicial, pois quanto maior for essa, menor a eficiência de desinfecção, sendo necessário maior tempo de exposição para a inativação bacteriana (DONAIRE, 2001). Entretanto, deve-se levar em consideração a natureza das bactérias, uma vez que *E. coli* e *Salmonella* são bactérias Gram-negativas, possuem uma parede celular mais complexa que as bactérias Gram-positivas como *Staphylococcus aureus*. A parede celular das bactérias Gram-negativas é constituída por duas membranas, sendo a mais externa rica em lipoproteína, lipopolissacarídeos e fosfolipídeos, que se constituem em barreira seletiva para diferentes substâncias e dificultam a penetração da radiação (TORTORA *et al.*, 2000). Já nas bactérias Gram-positivas, a parede celular não aparenta exercer esse efeito.

Foi realizado um outro ensaio com água inoculada com *E. coli* (ATCC 25922), usando o simulador de luz solar e o catalisador suportado em bastões na forma de filme de TiO₂ dopado com nitrogênio (TiO₂-N). Os resultados são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Concentração e porcentagem de remoção de *E. coli* (ATCC 25922) em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas através de simulador de luz solar por quatro horas, utilizando sete bastões com o catalisador TiO₂-N(Campinas/SP – 24.08.06).

Amostra	Tempo de exposição (horas)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	% Remoção $[(N_0-N)/N_0] \times 100$	Recrescimento após 24 horas	Recrescimento após 48 horas
T0	0	6,80E+04	0	NF	NF
T1	1	1,00E+04	85,3	NF	NF
T2	2,5	0,00E+00	100	0,00E+00	0,00E+00
T3	4	0,00E+00	100	0,00E+00	0,00E+00

NF: não feito. N₀, número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Com 2,5 horas de exposição à radiação, houve eficiência de 100%. Os resultados deste teste evidenciam elevada eficácia do fotocatalisador suportado em bastões na forma de filme TiO₂-N em relação ao o catalisador suportado em anéis na forma de filme de TiO₂/ZrO₂ (15 camadas). Visto que, no teste com este catalisador suportado em anéis e com este mesmo microrganismo, a eficiência de 100% de remoção somente foi alcançada após 4 horas de reação.

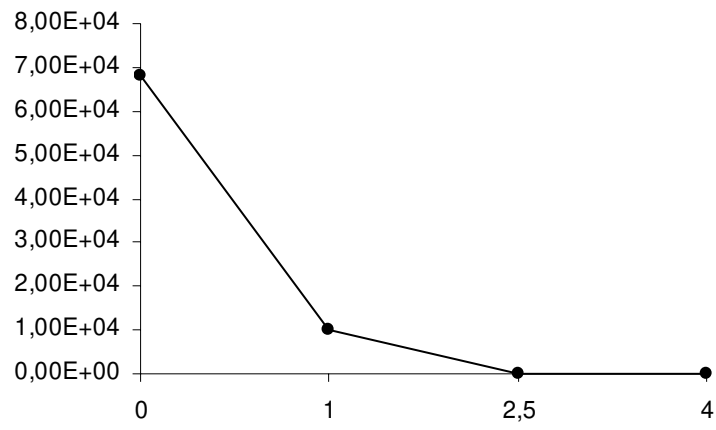


Tabela 5.11 – Concentração e porcentagem de remoção de *E. coli* (ATCC 25922) em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com uma lâmpada UV Philips (125 W) por quatro horas, utilizando 40 anéis de vidro com o catalisador (TiO₂/ZrO₂, 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 24.08.06).

Amostra	Tempo de exposição (horas)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100	Recrescimento após 24 horas	Recrescimento após 48 horas
T0	0	3,20E+04	0	NF	NF
T1	1	2,60E+04	18,8	NF	NF
T2	2,5	1,80E+04	43,8	NF	NF
T3	4	0,00E+00	100	0,00E+00	0,00E+00

NF: não feito. N₀, número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Nos ensaios realizados para *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), as concentrações iniciais de microrganismos foram de 6,2x10⁴UFC/100 mL e 6,8x10⁴UFC/100 mL respectivamente (Tabelas 5.12 e 5.13).

Tabela 5.12 – Concentração e porcentagem de remoção de *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) em água acondicionada em garrafas, irradiadas com uma lâmpada UV (125 W) por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO₂/ZrO₂, 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP – 21.08.06).

Amostra	Tempo de exposição (horas)	<i>S. typhimurium</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100	Recrescimento após 24 horas	Recrescimento após 48 horas
T0	0	6,20E+04	0	NF	NF
T1	1	3,00E+04	51,6	NF	NF
T2	2,5	8,00E+03	87,1	NF	NF
T3	4	0,00E+00	100	0,00E+00	0,00E+00

NF: não feito. N₀, número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Tabela 5.13 - Concentração e porcentagem de remoção de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com uma lâmpada UV (125 W) por quatro horas, utilizando 40 anéis com o catalisador (TiO₂/ZrO₂, 15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP - 08.08.06).

Amostra	Tempo de exposição (horas)	<i>S. aureus</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100	Recrescimento após 24 horas
T0	0	6,80E+04	0	NF
T1	1	6,00E+03	91,2	NF
T2	2,5	0,00E+00	100	0,00E+00
T3	4	0,00E+00	100	0,00E+00

NF: não feito. N₀: número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Observou-se maior eficiência de desinfecção para *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), seguido por *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) e por último *E. coli* (ATCC 25922). Estes resultados mostraram comportamento semelhante aos obtidos nos testes de irradiação com o simulador solar, evidenciando novamente maior sensibilidade de *Staphylococcus aureus* ao efeito bactericida da luz UV/ (TiO₂/ZrO₂).

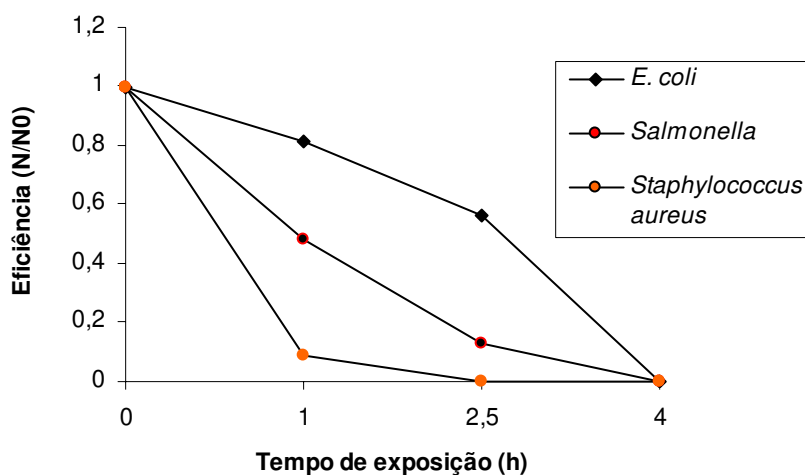


Figura 5.6 - Comparação entre as eficiências de desinfecção de águas inoculadas com *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) após diferentes tempos de exposição à lâmpada UV (125 W), utilizando catalisador suportado em 40 anéis na forma de filme de TiO₂/ZrO₂ (15 camadas) (UNICAMP, Campinas/SP - Agosto 2006).

Com intuito de avaliar a eficiência de desinfecção de anéis de vidro recobertos com TiO₂ por emulsão, utilizou-se água inoculada com concentração inicial de 1,3 \times 10⁵ UFC/100

mL de *E. coli* (ATCC 25922) e submeteu a irradiação de uma lâmpada UV (125 W). Ocorreu remoção de 93,8% em relação à concentração inicial (Figura 5.7) após quatro horas de exposição. Na Tabela 5.14 são apresentados os resultados da eficiência do processo de desinfecção ao longo do tempo.

Tabela 5.14 – Concentração, porcentagem de remoção e eficiência, de *E. coli* (ATCC 25922), em água em água acondicionada em garrafas PET, irradiadas com uma lâmpada UV (125 W) por quatro horas, e utilizando anéis com o catalisador TiO₂ (UNICAMP, Campinas/SP – 23.08.06).

Amostra	Tempo de reação (horas)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	% Remoção $[(N_0-N)/N_0] \times 100$	Eficiência (-log N/N ₀)
T0	0	1,30E+05	0	0
T1	1	5,40E+04	58,5	0,38
T2	2,5	4,80E+04	63,1	0,43
T3	4	8,00E+03	93,8	1,21

NF: não feito. N₀: número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

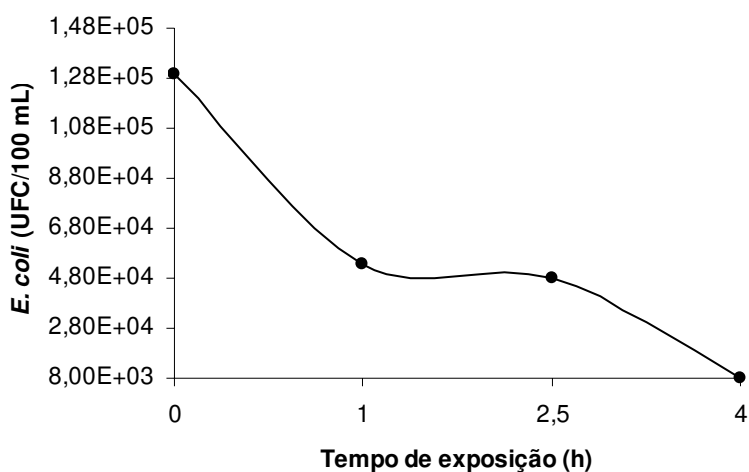


Figura 5.7 - Concentração de *E. coli* (ATCC 25922) após diferentes tempos de exposição à irradiação de uma lâmpada UV (125 W), utilizando o catalisador suportado em anéis, na forma de filme de TiO₂ (UNICAMP, Campinas/SP – 23.08.06).

5.5 – Ensaios de desinfecção com luz solar - água de poço aerada e inoculada.

Foram realizados ensaios com água de poço aerada e inoculada com *Escherichia coli* (ATCC 25922) e com água inoculada com *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985). Foram

utilizados fotocatalisadores semicondutores $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ suportados na forma de filme misto (15 camadas) sobre anéis de vidro, e TiO_2 dopado com nitrogênio ($\text{TiO}_2\text{-N}$) suportado em bastões de vidro na forma de filme, irradiados com luz solar.

Os aumentos horários de temperatura na água das garrafas transparentes nos testes com *Escherichia coli* (ATCC 25922) observados nas Tabelas 5.15 e 5.16 mostram que as máximas temperaturas foram alcançadas entre as 13:00 e 14:00 horas.

Os resultados apresentados na Tabela 5.15 sugerem uma maior eficiência dos bastões suportes do fotocatalisador (filme de $\text{TiO}_2\text{-N}$), o que já era esperado, visto que de acordo com a literatura (American Chemical Society, 2005) a dopagem do TiO_2 com nitrogênio, visa maior e mais efetiva utilização da luz visível, para ativar o fotocatalisador, o que acarretaria em maior eficiência de desinfecção.

Tabela 5.15 - Concentração e porcentagem de remoção de *E. coli* (ATCC 25922), em água aerada acondicionada em garrafas PET, expostas à luz solar por quatro horas e meia, utilizando 40 anéis suportes de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (15 camadas), e 7 bastões suportes do catalisador, na forma de filme de $\text{TiO}_2\text{-N}$ (UFCG, Campina Grande/PB – 08.11.06).

Horas do dia	Horas de exposição ao sol	Amostra	Temperatura da água (°C)	Catalisador na forma de filme misto de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$		Catalisador na forma de filme de $\text{TiO}_2\text{-N}$	
				<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	% Remoção $[(N_0-N)/N_0] \times 100$	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	% Remoção $[(N_0-N)/N_0] \times 100$
9:30	0	T0	27	1,33E+05	0	1,33E+05	0
10:30	1	T1	39	2,00E+03	98,5	0,00E+00	100
13:00	3,5	T2	47	0,00E+00	100	0,00E+00	100
14:00	4,5	T3	48	0,00E+00	100	0,00E+00	100

NF: não feito. N_0 : número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Tabela 5.16 - Concentração de *E. coli* (ATCC 25922) e percentagem de remoção em água aerada acondicionada em garrafas PET, expostas à luz solar por quatro horas e meia, utilizando 40 anéis suportes de TiO₂/ZrO₂ (15 camadas), e 7 bastões suportes do catalisador, na forma de filme de TiO₂-N (UFCEG, Campina Grande/PB - 12.11.06).

Horas do dia	Horas de exposição ao sol	Amostra	Temperatura da água (°C)	Catalisador na forma de filme misto de TiO ₂ /ZrO ₂		Catalisador na forma de filme de TiO ₂ -N	
				<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀]x100	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀]x100
9:30	0	T0	26	4,40E+05	0	4,40E+05	0
10:30	1	T1	36	0,00E+00	100	0,00E+00	100
13:00	3,5	T2	45	0,00E+00	100	1,00E+03	99,8
14:00	4,5	T3	46	0,00E+00	100	1,00E+03	99,8

NF: não feito. N₀: número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Os resultados da Tabela 5.16 evidenciam que um tempo de exposição à luz solar de aproximadamente uma hora, acompanhado da incidência de radiação solar em torno de 997W/m², como pode ser visto na Figura 5.8, foram suficientes para causar a inativação de 100% da concentração inicial de *E. coli* (ATCC 25922), que foi de 4,4 x 10⁵ UFC/100 mL, nas garrafas com o catalisador suportado em anéis, na forma de TiO₂/ZrO₂. Ensaios semelhantes foram realizados por Gonzáles *et al.*, (2004), os quais utilizaram coliformes termotolerantes e catalisador TiO₂ suportado sobre cilindros de vidro, utilizando a técnica de depósito químico sol-gel, irradiados com luz solar, constatando que com apenas duas horas de irradiação, todas as bactérias *E. coli* foram inativadas.

Para as garrafas com anéis suportes de TiO₂-N (Tabela 5.16), observa-se comportamento atípico quando se trata de ensaios fotocatalíticos, nos quais é mantida uma linearidade de desinfecção. No entanto, observa-se que com uma hora de exposição à luz solar ocorreu 100% de remoção da população bacteriana, e após duas horas e meia, e três horas e meia, verificou-se a presença de 1x10³ UFC/100 mL. Portanto, ocorreu inativação, porém a queda da radiação solar incidente, e temperatura da água em torno dos 45°C, houve recrescimento bacteriano.

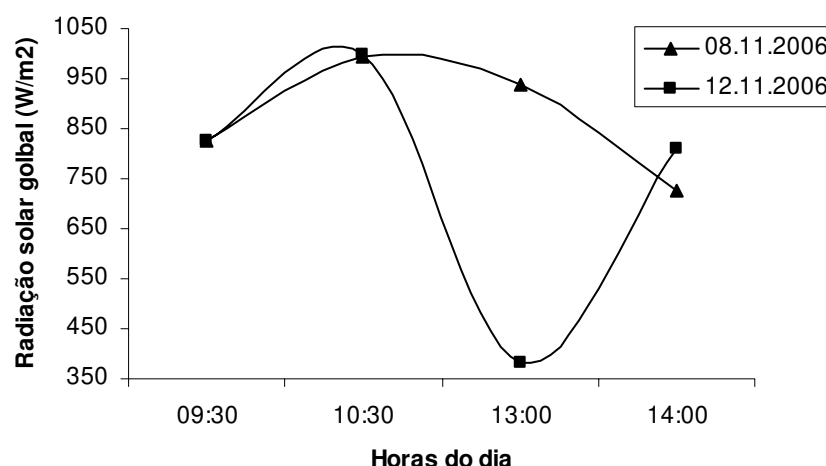


Figura 5.8 – Variação da radiação solar global nos dias 08.11 e 12.11 de 2006, durante quatro horas e meia de exposição das garrafas contendo água inoculada com *E. coli* (ATCC 25922) (Campina Grande/PB – novembro 2006).

A avaliação do recrescimento bacteriano 24 e 48 horas após as amostras de água ter atingido 100% de remoção bacteriana, constataram ausência de bactérias viáveis, evidenciado o efeito bactericida do catalisador em águas com altos teores de oxigênio. As análises de pH, turbidez e condutividade elétrica das águas utilizadas nos experimentos com *E. coli* (08 e 12.11.06) (Tabela 5.17) e nos experimentos com *Salmonella typhimurium* (20 e 24.11.06) (Tabela 5.18) mostraram que o pH e a condutividade elétrica não influenciaram na morte dos microrganismos.

Tabela 5.17 – Características da água utilizada nos experimentos de desinfecção fotocatalítica de *E. coli* com luz solar (UFCG, Campina Grande/PB – novembro 2006).

Parâmetro	Valor ⁽¹⁾
pH	7,32
Turbidez (UNT)	0,25
Condutividade elétrica ($\mu\text{mho/cm}$)	272

(1) = valores médios

Ensaio semelhante citado anteriormente para *E. coli*, foram realizados com *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985). Na Tabela 5.18 se apresentam as características da água utilizada nos ensaios de irradiação de água inoculada com *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985).

Tabela 5.18 – Características da água utilizada nos experimentos de desinfecção fotocatalítica de *Salmonella typhimurium* com luz solar (UFCEG, Campina Grande/PB – novembro de 2006).

Parâmetro	Valor (1)
pH	7,45
Turbidez (UNT)	0,25
Condutividade elétrica (µmho/cm)	257

(1) = valores médios

Nas Tabelas 5.19 e 5.20 se encontram o comportamento da *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) e a porcentagem de remoção ao longo dos experimentos de irradiação com luz solar. Observa-se que no experimento do dia 20.11.06 (Tabela 5.19), a população dessa bactéria só foi totalmente eliminada com quatro horas e meia (T3) de irradiação (100% de remoção). Destaca-se o aumento da população bacteriana, nas garrafas contendo 40 anéis com o catalisador (TiO₂/ZrO₂, 15 camadas), após uma hora de irradiação, havendo posterior decréscimo de 94,6 % em relação à concentração inicial, às 13:00 h. Na Figura 5.8 verifica-se que a radiação solar atingiu seu valor máximo durante o experimento do dia 20.11.2006, às 13:00, exatamente no horário a partir do qual ocorreu a desinfecção da água. Esse resultado evidencia a ação da radiação ultravioleta, nos ensaios desinfecção fotocatalítica.

Tabela 5.19 - Concentração e porcentagem de remoção de *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) em água acondicionada em garrafas PET, expostas à luz solar por quatro horas e meia, utilizando 40 anéis suportes de TiO₂/ZrO₂, e 7 bastões suportes do catalisador, na forma de filme de TiO₂-N (UFCEG, Campina Grande/PB - 20.11.06).

Horas do dia	Horas de exposição ao sol	Amostra	Temperatura da água (°C)	Catalisador na forma de filme misto de TiO ₂ /ZrO ₂		Catalisador na forma de filme de TiO ₂ -N	
				<i>S. typhimurium</i> (UFCE/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀]x100	<i>S. typhimurium</i> (UFCE/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀]x100
9:30	0	T0	25	2,80E+05	0	2,80E+05	0
10:30	1	T1	32	3,60E+05	-28,6	1,30E+05	53,6
13:00	3,5	T2	43	1,50E+04	94,6	2,90E+04	89,6
14:00	4,5	T3	41	0,00E+00	100	0,00E+00	100

NF: não feito. N₀: número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Tabela 5.20 - Concentração e porcentagem de remoção de *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) em água acondicionada em garrafas PET, expostas à luz solar por quatro horas e meia, utilizando 40 anéis suportes de TiO₂/ZrO₂ (15 camadas), e 7 bastões suportes do catalisador, na forma de filme de TiO₂-N (UFCEG, Campina Grande/PB - 24.11.06).

Horas do dia	Horas de exposição ao sol	Amostra	Temperatura da água (°C)	Catalisador na forma de filme misto de TiO ₂ /ZrO ₂		Catalisador na forma de filme de TiO ₂ -N	
				<i>S. typhimurium</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100	<i>S. typhimurium</i> (UFC/100mL)	% Remoção [(N ₀ -N)/N ₀] \times 100
9:30	0	T0	26	1,32E+05	0	1,32E+05	0
10:30	1	T1	35	1,44E+05	-9,09	1,26E+05	45,5
13:00	3,5	T2	39	1,20E+04	90,9	0,00E+00	100
14:00	4,5	T3	40	0,00E+00	100	0,00E+00	100

NF: não feito. N₀: número inicial de microrganismos. N: número de microrganismos após a irradiação.

Observa-se, ao se comparar os resultados obtidos com os dois suportes dos fotocatalisadores usados em ambos os testes com *Salmonella typhimurium* (20 e 24.11.06) que o tempo necessário para que ocorra a desinfecção é aproximadamente o mesmo. Uma exceção foi o resultado do experimento realizado no dia 24.11.06, no qual 100% de eficiência de remoção usando TiO₂-N, foi alcançada com três horas e meia de radiação, nos demais testes a desinfecção ocorreu com quatro horas e meia de radiação.

A Figura 5.9 apresenta o comportamento da radiação solar global incidente em Campina Grande/PB nos dias 20 e 24.11.2006. Observa-se que a intensidade da radiação solar incidente no dia 20.11.06 foi baixa nas primeiras horas de experimento, em seguida, atingiu valores em torno de 1000 W/m² a partir das 13:00 h. Já no dia 24.11.06, as primeiras horas de exposição das garrafas, a radiação esteve entre 940 e 980 W/m². Ou seja, o efeito bactericida iniciou nesse período, nas primeiras horas de exposição. Logo, a queda na radiação incidente ocorrida a partir das 10:30 h, não foi suficiente para favorecer a reativação bacteriana, diferente do observado nos experimentos com *E. coli*.

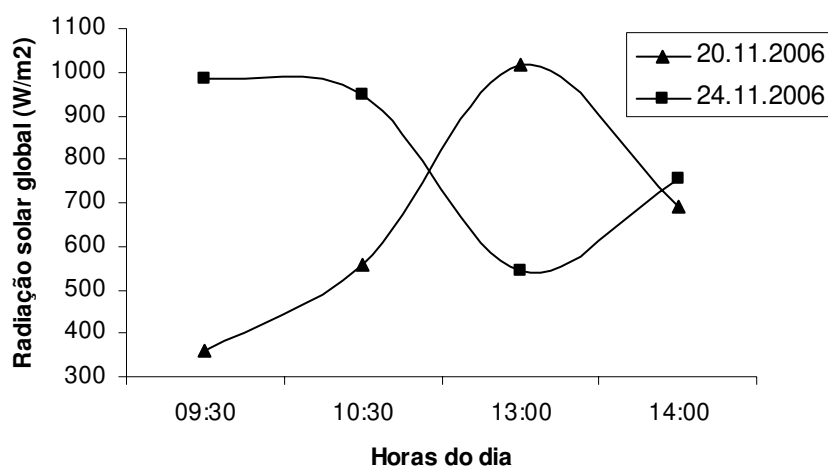


Figura 5.9 – Variação da radiação solar global nos dias 20.11 e 24.11 de 2006 durante 4,5 horas de exposição das garrafas contendo água inoculada com *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) (Campina Grande/PB, novembro 2006).

Na Figura 5.10 mostram-se os resultados de todos os experimentos realizados com *S. typhimurium* usando-se $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-N}$ (dias 20 e 24.11 de 2006).

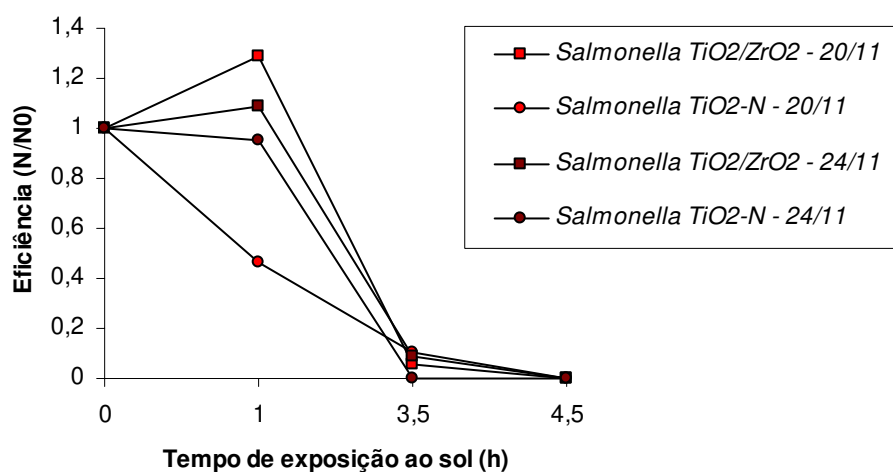


Figura 5.10 - Comparação entre as eficiências de desinfecção de águas inoculadas com *Salmonella typhimurium* (ATCC 3985) após diferentes tempos de exposição à luz solar, utilizando catalisador suportado em anéis na forma de filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (15 camadas) e suportado em bastões, na forma de filme de $\text{TiO}_2\text{-N}$ (Campina Grande/PB - novembro 2006).

Um resumo das porcentagens de remoção de bactérias ao longo do período de exposição, em todos os testes realizados, é apresentado na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 – Tipo de água usada em cada experimento, concentração inicial de microrganismo; porcentagem de remoção com os respectivos tempos de desinfecção do catalisador usado e fonte de radiação.

Bactérias	Observações	TiO ₂ /ZrO ₂ suportado em anéis de vidro			TiO ₂ -N suportado em bastões de vidro		TiO ₂ suportado em anéis
		Fontes de radiação					
		Solar natural	Solar artificial	Lâmpada UV (125W)	Solar natural	Solar artificial	Lâmpada UV (125W)
Coliformes termotolerantes	Tipo de água:	A					
		B					
		B*					
	Ni (UFC/100mL):	4,3x10 ¹					
		2,4x10 ⁵	NR	NR	NR	NR	NR
		6,2x10 ^{4*}					
	% de redução:	100					
		100					
		100*					
	Tempo de exposição (h):	4,5					
		4,5					
		6,5*					
<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	Tipo de água:	B	B	B	B	B	B
	Ni (UFC/100mL):	1,3x10 ⁵			1,3x10 ⁵		
		4,4x10 ^{5*}	3,2x10 ⁵	3,2x10 ⁴	4,4x10 ^{5*}	6,8x10 ⁴	1,3x10 ⁵
	% de redução:	100	100	100	100	100	93,8
					99,8*		
	Tempo de exposição (h):	3,5	4	4	1	2,5	4
		1*			4,5*		
<i>S. typhimurium</i> (ATCC 3985)	Tipo de água:	B	B	B	B		
	Ni (UFC/100mL):	2,8x10 ⁵	1,52x10 ⁵	6,2x10 ⁴	2,8x10 ⁵	NR	NR
		1,3x10 ^{5*}			1,3x10 ^{5*}		
	% de redução:	100	100	100	100		

	Tempo de exposição (h):	4,5	3,5	4	4,5 3,5*		
<i>S.aureus</i> (ATCC 25923)	Tipo de água:		B	B			
	Ni (UFC/100mL):	NR	4,4x10 ⁴	6,8x10 ⁴	NR	NR	NR
	% de redução:		100	100			
	Tempo de exposição (h):		1	2,5			

* = repetição do experimento sob condições aproximadamente iguais. Água tipo A = água bruta de poço. Água tipo B = água de poço inoculada. NR = experimento não realizado.

Observa-se na Tabela 5.21 que de forma geral os resultados obtidos nos testes com TiO₂/ZrO₂ evidenciam que é necessário em média de quatro horas de exposição à radiação para que ocorra 100% de remoção bacteriana, para os diferentes microrganismos testados com diferentes fontes de luz exceto para *S. aureus*, usando-se anéis suportes de TiO₂/ZrO₂. Com este microrganismo, 100% de remoção foi alcançada com apenas uma hora de radiação com simulador solar.

Os resultados mostram grande variabilidade nas eficiências de desinfecção usando o catalisador suportado em bastões de vidro (TiO₂-N), visto que a inativação de 100% de *E. coli* foi atingida em apenas uma hora (experimento do dia 08.11.06); já no dia 12.11.06, após 4,5 horas de exposição à luz solar ainda ficaram *E. coli* viáveis na amostra de água (99,8 % de remoção). Os resultados para *Salmonella typhimurium*, nos dois experimentos com esse mesmo catalisador, irradiados com luz solar natural, mostraram 100% de remoção após 4,5 horas e 3,5 horas de exposição à luz solar natural.

Os bastões recobertos com filme de TiO₂-N, associados à radiação solar natural, apresentaram maior eficiência de desinfecção, levando-se em consideração não só o tempo necessário para inativar às bactérias, como também a concentração inicial (1,33x10⁵ UFC/100 mL de *E. coli* inativadas em uma hora de exposição à radiação solar natural).

As menores eficiências de desinfecção foram obtidas nos ensaios com as lâmpadas UV (125 W). No qual foi irradiado uma concentração inicial de 1,30x10⁵ UFC/100 mL de *E. coli*,

usando como fotocatalisador, anéis suportes de TiO_2 . Ao longo de quatro horas de exposição à radiação UV, ocorreu uma redução de 93,8% em relação à população inicial.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

As radiações solar e UV, em combinação com a fotocatalise heterogênea, são eficientes para desinfecção de águas destinadas ao consumo humano (100% de remoção de *Staphylococcus aureus*, de coliformes termotolerantes, *Escherichia coli* e *Salmonella typhimurium*) quando se combinaram diferentes tipos de filmes do catalisador TiO₂, suportados sobre peças de vidro com períodos mais ou menos prolongados de irradiação.

As concentrações iniciais de bactérias, a estrutura de sua parede (de natureza Gram-positivas e Gram-negativas), e o tempo de exposição à fonte de radiação, influenciam na taxa de morte dos microrganismos. Os microrganismos testados (*Staphylococcus aureus* - ATCC 25923, *E. coli* - ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* - ATCC 3985 e coliformes termotolerantes de origem ambiental, apresentaram diferentes graus de fotossensibilidade para os diferentes tipos de luz, de catalisador e tipo de suporte usado.

Os resultados obtidos, nas condições experimentais utilizadas, mostram maiores eficiências de desinfecção com luz solar artificial, para *S. aureus* e a menor para *E. coli*, considerando que esta bactéria foi inativada em quatro horas, enquanto *S. aureus* em apenas uma hora.

Com luz solar natural, as maiores eficiências de desinfecção foram alcançadas para *E. coli* usando o fotocatalisador suportado em bastões (TiO₂ -N), e com TiO₂/ZrO₂ (15 camadas). Em ambos os ensaios, depois de uma hora de exposição, a *E. coli* foi inativada partindo de uma concentração inicial da ordem de 10⁵ UFC/100 mL.

Para os coliformes termotolerantes, observou a menor eficiência de desinfecção, quanto a irradiação com luz solar natural: foram necessárias seis horas e meia de irradiação, usando catalisadores (anéis com filme de TiO₂/ZrO₂), para inativar a população bacteriana inicial, de aproximadamente 10⁴ UFC/100 mL.

A menor eficiência alcançada neste trabalho, ocorreu com *E. coli* usando-se anéis de vidro suportes de TiO₂ irradiados com lâmpada UV: usando-se uma concentração inicial de 10⁵ UFC/100 mL, após quatro horas de exposição ocorreu a redução de apenas duas ordens de magnitude.

Os resultados mostram a complexidade do processo de inativação bacteriana utilizando distintas fontes de luz e catalisadores, mas também mostra alta eficiência. Com isso aponta a fotocatalise heterogênea como um processo bastante promissor como nova tecnologia de desinfecção de água para abastecimento. Entretanto, métodos viáveis de aplicação deste sistema de tratamento devem ser pesquisados, de tal forma que possa ser bem aproveitados pelas comunidades carentes de água potável. Logo, seria ideal o efetivo empenho dos órgãos competentes para apoiarem o desenvolvimento de reatores e implantação destes sistemas de tratamentos alternativos, para diversos fins.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACRA, A.; RAFFOUL, Z.; KARAHAGOPIAN, Y. (1984). *Solar Disinfection of Drinking Water and Oral Rehydration Solutions*. Guidelines for Household Application in Developing Countries. Department of Environmental Health, Faculty of Health Sciences – American University of Beirut. UNICEF. Beirut, Lebanon.
- ALBERICI, R. M. (1992). “*Fotodegradação de Fenol e Fenóis Clorados Catalisada por Dióxido de Titânio*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil, 91p.
- ALVES, O. L.; VERÍSSIMO, C.; DURÁN, N.; MORAES, S. G. *Processo de imobilização de dióxido de titânio sobre peças de vidro utilizando novo método adaptado da técnica de modelamento por emulsão*. Patente Brasileira Requerida no INPI - PI n° 300785-5.
- ALVES, O. L.; VERÍSSIMO, C.; BUENO, M. I. M. S.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. *Aplicação fotocatalítica de tio₂ suportado sobre peças de vidro através de um novo método adaptado da modelagem por emulsão*. Patente Brasileira Requerida no INPI - PI n° 0305589-2.
- APELLA, M. C., ARAUJO, P. Z. (2005). *Microbiologia de Agua. Conceptos Básicos*. In: Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Proyecto FP6-510603 DEL Sexto Programa Marco de la Unión Europea. Buenos Aires, Argentina.
- APHA (American Public Health Association). (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edition. Washington, DC.
- BAIRD, C. (2002). *Química Ambiental*. Tradução por Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. Porto Alegre: Bookman,., Cap. 9.
- BERG, G.; DAHILING, D. R.; BROWN, G. A.; BERMAN, D. (1978). *Validity of fecal, total coliforms and fecal streptococci as indicators of viruses in chlorinated primary sewage effluents*. Appl. Environ. Microbiol. 36: 880-4.

- BETER, A. S. R. (2006). *Implantação de um método de baixo custo usando luz solar (SODIS) para desinfecção de água para consumo humano nas comunidades de São José do Sabugí e Paus Brancos – PB: aceitabilidade e aspectos sócio-econômicos*. Dissertação de mestrado. Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio ambiente – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba.
- BLACK, J. (1996). *Microbiology. Principles and Applications*. 3 th Edition. New Jersey, USA.
- BLANCO, J.; MALATO, S.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. (2004). *Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte*. In: *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Colección Documentos CIEMAT. Madrid.
- BOTTO, M. P. (2006). *Avaliação do Processo de Desinfecção Solar (SODIS) e sua Viabilidade Social no Estado do Ceará*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- BRANDÃO, C. C. S.; MONTEIRO, P. C. G.; FONSECA, B. M. (2000). *Avaliação da desinfecção solar na região centro-oeste do Brasil usando diferentes organismos indicadores de contaminação*. XXVII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES.
- CEBALLOS, B. S. O. (2000). *Microbiología sanitaria y ambiental*. In: *Sistemas de Lagunas de Estabilización*. Mendonça, Sérgio Rolim. McGraw Hill. Santa Fe de Bogotá, D. C., Colombia.
- CETESB (2004). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Análises Microbiológicas da Água*. São Paulo.
- CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J. (2004). *Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection*. Water Research. 38. p. 1069-1077.
- CONAMA (2005). Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N^o 357 de 17 de Março de 2005. Diário Oficial da União, 18 de Março de 2005, seção I, Brasília Distrito Federal.

- DANIEL, L. A. (2001). *Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável*. 1ª Edição. RiMa Artes e Textos. São Carlos – SP.
- DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, R. J.; LUCA, S. J. (2000). *Métodos Alternativos para Desinfecção de Águas de Abastecimento*. Rev. Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 5 – N°1 – jan/mar 200 e N°2 - abr/jun. 39 – 45p.
- DEZOTTI, M.; RUSSO, C. (1998). *Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ.
- DOMÉNECH, J.; PERAL J. (1998). “*Removal of Toxic Cyanide from Water by Heterogeneous photocatalytic Oxidation over ZnO*”. *Solar Energy*, vol. 41, No. 1, p. 55-59.
- DONAIRE, P. P. R. (2001). *Desinfecção de água utilizando radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea*. Dissertação de mestrado. Faculdade de Eng. Civil, Unicamp, Campinas, SP.
- DONAIRE, P. P. R.; JARDIM, W.F. (2004). *Aplicación de la fotocatalisis heterogênea em águas de Embalse de Campina Grande, Paraíba, Brasil*. In: Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénio en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) -Proyecto OEA AE 141. Agencia Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo. La Plata, Argentina.
- DONAIRE, P. P. R. (2007). *Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea*. Tese de doutorado. Instituto de Química, Unicamp. Campinas, SP.
- DUFOUR, A. P. (1977). *Escherichia coli: the fecal coliform*. In: Bacterial Indicators/Health Hazards Associated with water Eds. A. W. Hoadley, B. J. Dutka. Philadelphia. Technical publication, 1977. p. 48-58.
- FEACHEM, R. G.; BRADLEY, D. J.; GARELICK, H.; MARA D. D. (1983). *Sanitation and Disease – Health Aspects of Excreta and Wasterwater Management*. Chichester: John Wiley & Sons.
- GAGLIANO, L. M.; LITTER M.I. (2003). *Desinfección solar de aguas de Los Pereyra (Tucumán) e del Río de La Plata, Argentina*. In: Desinfección Solar de Aguas en

- Comunidades Rurales de América Latina. Proyecto OEA AE 141/2001. Agencia Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo. La Plata Argentina.
- GONZÁLEZ, A. J.; LEAL, M. T.; GELOVER, S. (2004). *Estudios de desinfección por fotocatalisis heterogénea de aguas contaminadas con Escherichia coli y Klesbsiella pneumoniae*. In: Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénio en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) - Proyecto OEA AE 141. Agencia Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo. La Plata, Argentina.
- GOSWAMI, D. Yogi. (1995). Engineering of solar photocatalytic detoxification and disinfection processes. In: BÖER, Karl W. Advances in Solar Energy: an annual review of research and development. American solar energy society, inc. Boulder. Colorado. New York. v. 10. p. 165-209.
- GUIMARÃES, J. R.; IBÁÑEZ, J.; LITTER, M. I.; PIZARRO, R. (2004). *Desinfección de agua*. In: Eliminación de contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. Colección Documentos CIEMAT. Madrid.
- HAVELAAR, A. H.; FURUSE, K.; HOGEBROOM, W. M. (1986). *Bacteriophages and indicator bacteria in human and animal faeces*. J. Appl. Bacteriol. 60: 255-62.
- HERMANN, J. M. (2005). *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea*. In: Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Proyecto FP6-510603 DEL Sexto Programa Marco de la Unión Europea. Buenos Aires, Argentina.
- HERNÁNDEZ – ALONSO, M. D.; TEJEDOR-TEJEDOR, I.; CORONADO, J. M.; SORIA, J.; ANDERSON, M. (2006). Sol-gel preparation of TiO₂-ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity. 502, 125-131.
- IBÁÑEZ, P. F. (2005). *Desinfección con reactores solares: experiencia operativa*. In: Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Proyecto FP6-510603 DEL Sexto Programa Marco de la Unión Europea. Buenos Aires, Argentina.

- LIMA, C. A. P. (2002). “*Contribuição ao Desenvolvimento de um Reator Fotocatalítico Solar: Estudo de Parâmetros Radiativos*”. 2002. 142p. Tese de Doutorado - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- LIN, H. J.; MEICHTRY, J. M.; PIPERATA, G.; APELLA, M. C.; HIDALGO, M. V.; POWELL, P.; LITTER, M. (2004). *Resultados de la aplicación de la tecnología FH para potabilizar aguas de la República Argentina*. In: Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) - Proyecto OEA AE 141. Agencia Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo. La Plata, Argentina.
- LITTER, M.I. (2005). *Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares*. In: Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Proyecto FP6-510603 DEL Sexto Programa Marco de la Unión Europea. Buenos Aires, Argentina.
- LIU, S. W.; SONG, C. F.; WANG, S. F., SUN, D. L., QI, Y. X.; XU, D.; YUN, D. R.(2003). *A novel TiO₂/Zr_xTi_{1-x}O₂ composite photocatalytic films*. Catal. Común., 4, 343-346.
- MALATO, S.; BLANCO, J. *Tecnología Solar aplicada a la Purificación de Agua*. Plataforma Solar de Almeria. CIEMAT – Ministerio de Educación y Ciencia, España. Homepage. In: <http://www.ipen.pe>. Acessado em 22 de fevereiro de 2006.
- MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; WAKE, H. (1985). *Photoelectrical Sterilization of microbial cells by semiconductor powers*. FEMS Microbiol Lett., v.29, p.211 – 214.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Homepage. In: <http://www.cdbrasil.embrapa.br>. Acessado em 28 de março de 2006.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria No. 518/GM Em 25 de março de 2004. In: <http://www.funasa.gov.br>. Acesso em 03 de julho de 2005.
- MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIOM, W. F. (2005). *Aplicação da Fotocatálise heterogênea na desinfecção de água e ar*. Vol. 04. Em: Caderno Temático. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas.

- MONTEIRO, P.C.G.; BRANDÃO, C.C.S.; SOUZA, M.A.A.A. *Viabilidade do Uso da Radiação Solar na Desinfecção da Água*. Universidade de Brasília – UnB, Departamento de Engenharia Civil, Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Brasília (DF). In: http://www.crid.or.cr/crid/CD_Agua/pdf/por/doc14605/doc14605.pdf. Acesso em 13 de dezembro de 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P. (1995). “*Fotodestruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando TiO₂ e Luz Solar*”. 87p. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. (1998). *A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental*. Química Nova, 21(1), 69-72p.
- PELCZAR, JR.M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, W.R. (1996). *Microbiologia: conceitos e aplicações*. Makron Books, v II. São Paulo. 516p.
- REBOUÇAS, A. C.; BRAGA B.; TUNDISI, J. G. (2006). *Águas doces no Brasil*. 3º Edição. Editora Escrituras, 750 pág.
- RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. A. (1998). *Tratamento de Água. Tecnologia atualizada*. 2º Edição. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo-SP.
- RINCÓN, A.G.; SONIA, A.G.; PULGARÍN, C. (2005). *Desinfección de agua por fotocatalisis. Aspectos básicos*. In: Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Proyecto FP6-510603 DEL Sexto Programa Marco de la Unión Europea. Buenos Aires, Argentina.
- RODRÍGUEZ, J.; CANDALL, R. J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESA, M. A. (2005). *El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones*. In: Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Proyecto FP6-510603 DEL Sexto Programa Marco de la Unión Europea. Buenos Aires, Argentina.
- RODRIGUEZ, J. (2006). *Experiencias de aplicación de tecnologías de purificación de agua con energia solar en zonas rurales del Perú*. Instituto Peruano de Energia Nuclear. Homepage. In: <http://www.ipen.pe>. Acessado em 22 de fevereiro de 2006.

- SANCHÉZ, B.; CARDONA, A. I.; PERAL, J.; LITTER, M. I. (2004). *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Cap. 2, Colección Documentos CIEMAT. Madrid.
- SODIS – *SOLAR WATER DISINFECTION*. Homepage. In: <http://www.sodis.ch>. Acesso em 17 de dezembro de 2005.
- SODIS – *SOLAR WATER DISINFECTION*. *Training Manual for SODIS Promotion*. SANDEC Report No. 13/06, 2006, EAWAG/ SANDEC, Dübendorf, Switzerland, 2006. Disponível em: <http://www.sodis.ch>. Acesso em 17 de abril de 2006.
- TORTORA, G. J., FUNKE, B. R., CASE, C. L. (2000). *Microbiologia*. 6ed. Porto Alegre: Artes médicas Sul.
- TRAVERSO, H. P. (1996). *Água y salud em América Latina y el Caribe: Enfermedades infecciosas transmitidas por el agua*. In: ILSI Press. La Calidad del Agua Potable en América Latina. Poderación de los Riesgos Microbiológicos contra los Riesgos de los Subproductos de la Desinfección Química. Washington, DC. 222p.
- TUNDISI, J. G. (2003). *Água no século XXI. Enfrentando a escassez*. Editora RiMa, São Carlos,SP. 248 p.
- WHO (2004). World Health Organization