



REDE COOPERATIVA DE PESQUISAS

Métodos Alternativos de Desinfecção da Água

INSTITUIÇÕES PARTICIPANTES

EESC-USP, UFRGS, UnB, Uicamp, UFMG



Luiz Antonio Daniel
(coordenador)

Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável

São Carlos-SP
2001

1ª Edição – tiragem: 1.300 exemplares

Coordenador

Luiz Antonio Daniel

Projeto gráfico, revisão, editoração eletrônica e fotolitos:

RiMa Artes e Textos

Rua Conselheiro João Alfredo, 175 – Jd Paraíso

CEP 13561-110 – São Carlos-SP

Fone: (0xx16) 272-5269

Fax: (0xx16) 272-3264

www.rimaeditora.com.br

e-mail: rmartes@terra.com.br



Luiz Antonio Daniel

(coordenador)

Coordenadores de Projeto

Cristina Celia Silveira Brandão – UnB

José Roberto Guimarães – Unicamp

Luiz Antonio Daniel – USP

Marcelo Libânio – UFMG

Sérgio João De Luca – UFRGS

Consultor

Sidney Seckler Ferreira Filho – USP

Apresentação

Esta publicação é um dos produtos da Rede de Pesquisas sobre o tema “*Métodos Alternativos de Desinfecção da Água*”, do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB, Edital 2, coordenada pelo Prof. Luiz Antonio Daniel da Escola de Engenharia de São Carlos da USP.

O objetivo geral do Programa é desenvolver e aperfeiçoar tecnologias nas áreas de águas de abastecimento, águas residuárias e resíduos sólidos que sejam de fácil aplicabilidade, baixo custo de implantação, operação e manutenção e que resultem na melhoria da qualidade de vida da população brasileira, especialmente as camadas menos favorecidas.

Operacionalizado por intermédio de redes cooperativas e gerenciado pela Finep, o PROSAB já lançou três editais para a seleção de instituições capacitadas para desenvolver projetos em temas prioritários (1996, 1998 e 2000). Contando com o apoio da ABES, o financiamento do PROSAB é compartilhado pela Finep, CNPq e CAIXA que alocam recursos para projetos, bolsas de pesquisa e ações de avaliação e divulgação, respectivamente.

A execução das pesquisas de forma cooperada tem permitido a abordagem integrada das ações dentro de cada tema, otimizando a aplicação dos recursos e evitando a duplicidade e a pulverização de iniciativas. As redes integram os pesquisadores das diversas instituições, homogeneizam a informação entre seus integrantes e possibilitam a capacitação permanente de instituições emergentes. No âmbito de cada rede, os projetos das diversas instituições possuem interfaces e enquadram-se em uma proposta global de estudos, garantindo a geração de resultados de pesquisa efetivos e prontamente aplicáveis no cenário nacional. A atuação em rede permite, ainda, a padronização de metodologias de análises, a constante difusão e circulação de informações entre as instituições, o estímulo ao desenvolvimento de parcerias e a maximização dos resultados.

As redes de pesquisas são acompanhadas e permanentemente avaliadas por consultores, pelas agências financiadoras e pelo Grupo Coordenador, por intermédio de reuniões periódicas, visitas técnicas e seminários anuais.

O PROSAB tem sido divulgado por meio da sua home page (www.finep.gov.br/prosab), de diversas publicações, da apresentação de trabalhos e da participação em mesas redondas nos principais eventos da área. Ao término de cada edital são elaborados livros, manuais e coletânea de artigos versando sobre as tecnologias desenvolvidas, os quais são distribuídos gratuitamente para as prefeituras, concessionárias de serviços de saneamento e bibliotecas.

Ao longo dos últimos cinco anos, o PROSAB vem se destacando na área de Saneamento como modelo de gestão de programa cooperativo e financiamento compartilhado, em função dos resultados já obtidos, quais sejam: desenvolvimento e aperfeiçoamento de diversas tecnologias, produtividade científica, formação e capacitação de recursos humanos especializados, modernização da infra-estrutura de pesquisa e desenvolvimento, consolidação de grupos de pesquisa emergentes, entre outros.



GRUPO COORDENADOR DO PROSAB

Jurandyr Povinelli – EESC
jpovinel@sc.usp.br

Cícero O. de Andrade Neto – UFRN
cicero@ct.ufrn.br

Deíza Lara Pinto – CNPq
dlara@cnpq.br

Marcos Helano Montenegro – ASSEMAE
mhfm@uol.com.br

Anna Virgínia Machado – ABES
annav@ax.apc.org

Sandra Helena Bondarowsky – CAIXA
sandra.bondarowsky@caixa.gov.br

Jeanine Ribeiro Claper – CAIXA
jeanine.claper@caixa.gov.br

Irene Guimarães Altafin – Finep
ialtafin@finep.gov.br

Elisabete Pinto Guedes – Finep
epguedes@finep.gov.br

Célia Maria Poppe de Figueiredo – Finep
cmfigue@finep.gov.br

O PROSAB, Edital 2, foi parcialmente financiado com recursos do contrato Finep-BID 880-OC/BR.

As instituições do Estado de São Paulo (EESC-USP) e Unicamp) contaram com recursos adicionais da Fapesp.



AUTORES

Luiz Antonio Daniel – EESC-USP (Coordenador)

Engenheiro civil, mestre e doutor em hidráulica e saneamento pela EESC-USP, pesquisador do CNPq e professor do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Cristina Celia Silveira Brandão – UnB

Engenheira civil, Ph.D. pelo Imperial College, Inglaterra, pesquisadora do CNPq e professora do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília.

José Roberto Guimarães – Unicamp

Bacharel em química, mestre em química analítica, doutor em ciências pela Unicamp, pesquisador do CNPq, especialista em química sanitária e ambiental, docente da Faculdade de Engenharia Civil, Departamento de Saneamento e Ambiente, Unicamp.

Marcelo Libânio – UFMG

Engenheiro civil e mestre em engenharia sanitária (UFMG), doutor em hidráulica e saneamento (USP), pesquisador do CNPq e professor adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos da UFMG.

Sérgio João De Luca – UFRGS

Engenheiro civil, Ph.D. em engenharia ambiental pela North Caroline State University, EUA, pesquisador do CNPq e professor do Instituto de Pesquisas Hidráulicas – IPH, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.



COLABORADORES

EESC-USP

Jeanette Béber de Souza (Eng. MSc)

Luci Sartori (Bel Química MSc)

UFMG

Alexandra Fátima Saraiva Soares (Eng.)

Alex Moura de Souza Aguiar (Eng. MSc)

Antonio Alves dos Reis (Eng. MSc)

José Angelo de Souza Oliveira (Eng. MSc)

Juliano Martins Ribeiro (Eng.)

Ludmila Ladeira Alves de Brito (Biol.)

Maria Berenice Cardoso Martins Vieira (Biol. MSc)

Maria de Lourdes Fernandes Neto (Eng.)

Maria Leonor Baptista Esteves (Eng. MSc)

Patrícia Maria Ribeiro Machado (Biol.)

Vanilda Maria Joana Leão (Eng. MSc)

Unicamp

Roberto Feijó de Figueiredo – doutor – sub-coordenador

Wilson de Figueiredo Jardim – doutor

Roberta Lourenço Ziolli - doutora

Angela dos Santos Barretto - doutora

João Tito Borges - mestre

Patrícia Pulcini Rosvald Donaire - mestre

Márcia Regina Assalin - mestre

Renata Ottina Ramos – mestre

Cecília Pereira Rodrigues – iniciação científica

Lucimara Meneghetti – iniciação científica

Juliana Falson Cavalca – iniciação científica

Sérgio Greif - biólogo

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Prefácio | XV |
| 1 – Água e Doenças | 1 |
| Aspectos Gerais das Doenças Veiculadas pela Água | 1 |
| Histórico | 1 |
| Principais Doenças de Veiculação Hídrica | 2 |
| A Qualidade da Água Distribuída e a Prevalência das Doenças de Veiculação Hídrica | 4 |
| Fontes de Contaminação: Mecanismos de Controle e Eliminação | 7 |
| Considerações Iniciais | 7 |
| Proteção dos Mananciais Superficiais | 8 |
| Proteção dos Mananciais Subterrâneos | 10 |
| Resistência dos Microrganismos Patogênicos no Ambiente e a Ação dos Desinfetantes | 11 |
| Fatores Intervenientes e Mecanismos de Desinfecção | 11 |
| Presença de Protozoários e Vírus em Águas de Abastecimento | 14 |
| Microrganismos Indicadores da Qualidade de Água | 18 |
| Referências Bibliográficas | 23 |
| 2 – Desinfecção com Agentes Químicos | 27 |
| A Desinfecção com Agentes Químicos | 27 |
| Mecanismos de Ação | 29 |
| Cloro e Seus Derivados | 29 |
| Ozônio e Peróxido de Hidrogênio | 35 |
| Ferratos | 37 |
| Ácido Peracético | 39 |
| Permanganato de Potássio | 40 |
| Desinfecção Interativa | 41 |
| Referências Bibliográficas | 43 |
| 3 – Desinfecção com Agentes Físicos | 45 |
| Introdução | 45 |
| Radiação Ultravioleta (UV) | 45 |
| A Dose de Radiação UV | 47 |

| | |
|--|------------|
| Lâmpadas Germicidas | 50 |
| Mecanismos de Inativação | 52 |
| Vantagens e Desvantagens da Radiação Ultravioleta | 53 |
| Processos Oxidativos Avançados | 54 |
| Fotocatálise Heterogênea | 57 |
| Formas de Uso do Fotocatalisador | 59 |
| O Poder Bactericida do Semicondutor Iluminado | 59 |
| Aplicações e Limitações | 60 |
| Radiação Solar | 61 |
| Referências Bibliográficas | 64 |
| 4 – Cinética de Desinfecção | 69 |
| Introdução | 69 |
| Fundamentos de Reatores1 | 70 |
| Reatores de Escoamento Ideal | 71 |
| Escoamento Não-ideal com Dispersão | 73 |
| Reator de Pistão com Conversão | 77 |
| Reatores com Dispersão Longitudinal | 78 |
| Modelação Matemática da Desinfecção | 78 |
| Processos de Engenharia: Aspectos Práticos | 84 |
| Lei de Chick | 92 |
| Modelo de Hom | 95 |
| Apêndice | 99 |
| Referências Bibliográficas | 101 |
| 5 – Recomendações para Uso em Escala Real | 103 |
| Introdução | 103 |
| Parâmetros de Projeto | 105 |
| Parâmetros de Projeto para Desinfecção com Hipoclorito de Sódio | 105 |
| Parâmetros de Projeto para os Cloradores por Difusão | 107 |
| Parâmetros de Projeto para a Desinfecção com Radiação Ultravioleta ... | 108 |
| Parâmetros de Projeto para a Desinfecção com Fotocatálise Heterogênea | 109 |
| Comparação da Resistência de Microrganismos Indicadores | 109 |
| Referências Bibliográficas | 126 |
| 6 – Métodos Analíticos e Procedimentos para | |
| Exames Bacteriológicos | 127 |
| Métodos Bacteriológicos | 127 |
| Escherichia coli | 127 |
| Colifagos | 127 |
| Clostridium perfringens | 129 |
| Métodos Analíticos | 131 |

| | |
|---|-----|
| Concentração de Cloro Residual | 131 |
| Concentração de Ferrato | 132 |
| Intensidade de Radiação Ultravioleta | 135 |
| Preparação da Solução de Ferrioxalato de Potássio | 136 |
| Procedimento para o Ensaio de Actinometria | 136 |
| Reagentes | 137 |
| Construção da Curva de Calibração para Determinação de Fe ²⁺ | 138 |
| Turbidez e Cor Verdadeira | 138 |
| Cuidados com os Procedimentos e os Métodos Analíticos | 138 |
| Referências Bibliográficas | 139 |

Prefácio

É com imenso prazer que apresento ao leitores o livro produzido pelos pesquisadores profa. Cristina Celia Silveira Brandão (UnB), prof. dr. José Roberto Guimarães (Unicamp), prof. dr. Luiz Antonio Daniel (EESC-USP), prof. dr. Marcelo Libânio (UFMG) e prof. dr. Sérgio João de Luca (UFRGS), envolvidos no PROSAB no tema de pesquisa “Métodos Alternativos de Desinfecção de Águas de Abastecimento”.

Embora um grande número de pesquisas acerca de processos e técnicas de desinfecção e novos agentes desinfetantes esteja sendo realizado em países de primeiro mundo, especialmente nos Estados Unidos e na Europa, cada país apresenta uma situação econômica, geográfica e social distinta, o que faz com que as soluções técnicas para problemas muitas vezes comuns tenham de ser definidas em função de condicionantes específicas locais.

O Brasil, devido a sua heterogeneidade econômica geográfica e social, também do ponto de vista regional, apresenta problemas distintos, o que requer diferentes técnicas para sua solução.

Ao mesmo tempo em que, nas regiões metropolitanas, há uma grande preocupação em relação a aspectos envolvidos no tratamento de águas de abastecimento que demandam a utilização de processos e operações unitárias não convencionais, uma grande parte da população brasileira, especialmente em cidades de médio e pequeno portes e em locais que apresentam sistemas de abastecimento de água com funcionamento intermitente ou inexistente, ainda carece de processos de desinfecção confiáveis, de baixo custo e compatíveis com a realidade local.

É exatamente nesse contexto que se inserem as pesquisas conduzidas com absoluto sucesso pelos pesquisadores envolvidos no PROSAB (Tema 1 – Edital 2).

A utilização do cloro livre como agente desinfetante e oxidante, por ser largamente utilizado mundialmente com grande sucesso e excelentes resultados, foi contemplado pelos pesquisadores em suas diferentes formas de utilização (EESC, UFMG, UFRGS e UnB).

No entanto, para algumas águas naturais particulares, o emprego do cloro como agente pré-oxidante e desinfetante pode apresentar inconvenientes, ressaltando-se a formação de subprodutos da desinfecção e, deste modo, a

pesquisa conduzida com a geração e a utilização do ferrato de potássio pela UFRGS é extremamente oportuna.

Para muitas comunidades que não contam com serviço de abastecimento de água, a utilização de métodos alternativos de desinfecção é de suma importância, e os estudos e pesquisas efetuados com o emprego da radiação solar pela UnB são extremamente pertinentes, por permitirem que, em função de realidades locais, possam ser considerados alternativas tecnológicas.

Por sua vez, em função de padrões de qualidade de água tratada cada vez mais restritivos do ponto de vista microbiológico, a Rede de Pesquisa considerou fundamental o estudo de processos de fotocatalise como agente desinfetante e as pesquisas conduzidas pela Unicamp e pela EESC refletiram de modo absolutamente fiel essa necessidade.

No período em que estive caminhando em conjunto com a Rede de Pesquisa (coordenadores, consultores, pesquisadores, alunos de pós-graduação, graduação, técnicos etc.), tive a imensa satisfação de acompanhar a evolução de cada Projeto de Pesquisa e o empenho e a dedicação de cada uma das pessoas envolvidas.

Portanto, acredito que esta convivência tenha permitido um aprendizado mútuo, pois tive a oportunidade de travar um contato permanente com pessoas do mais alto nível técnico e moral, as quais produziram um livro que, certamente, deverá ser consulta obrigatória a todos os profissionais que estão absorvidos pela Engenharia Sanitária e Ambiental.

A todos, os meus parabéns pela qualidade dos trabalhos desenvolvidos e pelo belíssimo livro, e meus agradecimentos pela oportunidade de convívio e amizade.

Prof. dr. Sidney Seckler Ferreira Filho
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária

Capítulo 1

Água e Doenças

Aspectos Gerais das Doenças Veiculadas pela Água

Histórico

A possibilidade de contrair doenças pela água foi há muito inferida pelo homem. Registros sobre medidas objetivando a melhoria da qualidade de água remontam a 2000 a.C. Posteriormente, há menções efetuadas na antiga Grécia por Hipócrates (Baker, 1949, *apud* Leal, 2001) – considerado o pai da medicina –, no alvorecer do império macedônio entre os séculos III e IV a.C., nas quais se reporta à importância da correta definição dos mananciais de abastecimento como forma de preservar a saúde da população.

A inexistência de sistemas de coleta de águas residuárias – provavelmente Paris tenha sido a primeira cidade a contar com tal sistema, no início do século XIX – fomentou desde tempos remotos a associação da água como veículo na disseminação de diversas enfermidades. Durante os períodos chuvosos, a lixiviação dos solos acarretava o carreamento de fezes humanas aos corpos d'água, consolidando a associação entre a turbidez e a perspectiva de transmissão de várias moléstias. Tais motivos estéticos provavelmente tornaram a filtração e, principalmente, a decantação as formas mais antigas de tratamento da água para consumo humano, objetivando apenas a remoção de partículas suspensas e do odor.

Branco (1986) registra a observação do cirurgião francês Ambroise Paré, que, já no século XVI, apontava como causa de doenças transmitidas por certas águas estagnadas a presença de animais venenosos, como cobras, sapos, vermes e outros.

A invenção do microscópio, na virada para o século XVII, pelo cientista holandês Zacharias Jansen, possibilitou a descoberta de um mundo até então invisível ao homem, potencializado pelas descrições das estruturas celulares da matéria viva por Robert Hooke em 1664. Mas foi, indubitavelmente, o trabalho do também holandês Anton van Leeuwenhoek que se constituiu no grande marco da microbiologia. Leeuwenhoek, utilizando um microscópio que ele mesmo construiu, com incrível capacidade de ampliação para a época – 200 vezes –, reportou as primeiras descrições detalhadas de protozoários e bactérias presentes

na água, valendo-se de suas próprias fezes, por meio de cartas enviadas à Royal Society of London em 1681.

Embora essas descobertas tenham ocorrido quase simultaneamente, pouco se avançou em termos da compreensão da natureza e da importância destes microrganismos ao longo dos 200 anos seguintes (Madigan *et al.*, 1996).

Somente no século XIX a água foi reconhecida como meio de transmissão de doenças. Em 1849, o médico John Snow estabeleceu ser a água o meio pelo qual a cólera era transmitida ao ser humano. Segundo White (1986), Snow comprovou sua teoria em um episódio acontecido em 1854 na cidade de Londres. Após mapear as mortes ocorridas durante a epidemia de cólera, Snow constatou que todas ocorreram em um raio de 230 m nas cercanias da estação de Broad Street. Assim, ao remover a bomba, impediu a comunidade local de se abastecer da fonte. Esse ato resultou na estabilização imediata do número de infectados pela epidemia de cólera, que, até então, ceifara cerca de 500 vidas.

Após os estudos de Snow, sucederam-se a identificação e a classificação dos agentes patogênicos causadores de diversas doenças de veiculação hídrica, como a febre tifóide (1880), a cólera (1884), a disenteria (1898) e a febre paratifóide (1900).

Principais Doenças de Veiculação Hídrica

As moléstias relacionadas à água dividem-se em quatro grupos que dependem de como ocorre a transmissão. As doenças de veiculação hídrica, propriamente ditas, constituem o grupo no qual o agente patogênico é ingerido junto com a água. Relacionam-se também com a água as doenças passíveis de ser transmitidas durante as atividades de higiene pessoal, no contato com água contaminada, e as moléstias cujo vetor apresenta parte de seu ciclo desenvolvido no ambiente aquático (Cairncross & Feachem, 1990).

A perspectiva de infecção de uma doença de veiculação hídrica apresenta distintas características quando cotejada à contaminação por agentes químicos, dificultando o estabelecimento de concentrações mínimas de patogênicos. A infecção varia intrinsecamente com a virulência do patogênico, a dose infectante e a resistência imunológica do indivíduo. Este último fator explica a maioria dos óbitos, durante os recentes surtos – especialmente na América do Norte –, ocorrida em indivíduos portadores de alguma deficiência no sistema imunológico.

Distintamente dos agentes químicos, alguns patogênicos são aptos a se reproduzir nos alimentos e nas bebidas, elevando os riscos de infecção. Neste contexto, torna-se difícil determinar o número de microrganismos viáveis capazes de produzir algum tipo de infecção. A Academia Nacional de Ciência (NAS) dos Estados Unidos reportou, em 1977, infecções sucedidas com concentrações entre 10^3 e 10^9 patogênicos por indivíduo, amplitude justificada por fatores como o estado geral de saúde do indivíduo e o tempo de exposição (Dezuane, 1997). Todavia, a sobrevivência dos microrganismos no ambiente, a temperatura da água e a presença de partículas suspensas e coloidais também são fatores

significativos para a prevalência das doenças de veiculação hídrica. Na Tabela 1.1 são apresentados as principais doenças de veiculação hídrica e os respectivos agentes etiológicos, sintomas usuais e fontes de contaminação. A mesma não contempla as moléstias cujos agentes etiológicos ou vetores desenvolvem parte do ciclo biológico na água. Neste viés, inserem-se as verminoses e as doenças transmitidas por insetos que ainda grassam em diversas regiões do País.

Tabela 1.1 Principais doenças de veiculação hídrica.

| Doença | Agente etiológico | Sintomas | Fontes de contaminação |
|------------------------------|---|---|---------------------------------|
| Febres tifóide e paratifóide | <i>Salmonella typhi</i> <i>Salmonella paratyphi</i> A e B | Febre elevada, diarreia | Fezes humanas |
| Disenteria bacilar | <i>Shigella dysenteriae</i> | Diarreia | Fezes humanas |
| Disenteria amebiana | <i>Entamoeba histolytica</i> | Diarreia, abscessos no fígado e intestino delgado | Fezes humanas |
| Cólera | <i>Vibrio cholerae</i> | Diarreia e desidratação | Fezes humanas e águas costeiras |
| Giardíase | <i>Giardia lamblia</i> | Diarreia, náusea, indigestão, flatulência | Fezes humanas e de animais |
| Hepatite A e B | Vírus da hepatite A e B | Febre, icterícia | Fezes humanas |
| Poliomielite* | Vírus da poliomielite | Paralisia | Fezes humanas |
| Criptosporidiose | <i>Cryptosporidium parvum</i> , <i>Cryptosporidium muris</i> | Diarreia, anorexia, dor intestinal, náusea, indigestão, flatulência | Fezes humanas e de animais |
| Gastroenterite | <i>Escherichia coli</i> , <i>Campylobacter jejuni</i> , <i>Yersinia enterocolitica</i> , <i>Aeromonas hydrophila</i> , Rotavírus e outros vírus entéricos | Diarreia | Fezes humanas |

* Enfermidade erradicada no Brasil.

Fonte: Neves (1988), Von Sperling (1995), Cohn *et al.* (1999).

Uma análise expedita dos sintomas relacionados às doenças de veiculação hídrica permite inferir a predominância da diarreia entre os mesmos. Este sintoma é definido como a passagem de três ou mais movimentos intestinais líquidos em 24 horas e assume tal relevância que o termo *enfermidades diarréicas* abarca inúmeras moléstias com nítida interface com a infra-estrutura sanitária das comunidades. Constituem-se no principal fator de morbidade nos países em desenvolvimento, comprovado por dois estudos realizados no início das décadas de 80 e 90 que apontaram, respectivamente, incidências de 2,2 e 2,6 episódios

anuais por criança de até 5 anos englobando a América Latina, a África e a Ásia, e excluindo a China (Heller, 1997).

O controle de diversas doenças de veiculação hídrica por vezes inviabiliza-se pelo fato de apresentarem “reservatórios” na natureza e no reino animal – animais nos quais se multiplicam os agentes patogênicos –, explicando parcialmente a extensiva disseminação das mesmas no planeta. Contudo, os indivíduos *assintomáticos*, portadores que não apresentam sintomas da moléstia, constituem os principais contaminadores das águas naturais.

A Qualidade da Água Distribuída e a Prevalência das Doenças de Veiculação Hídrica

A prevalência das doenças de veiculação hídrica, notadamente na América Latina, África e Ásia, constitui um forte indicativo da fragilidade dos sistemas públicos de saneamento. Tal fragilidade materializa-se na ausência de redes coletoras de esgotos e, principalmente, na qualidade da água distribuída à população, quando os sistemas de abastecimento se fazem presentes. A conjunção desses fatos concorre, embora não isoladamente, para a manutenção dos índices de mortalidade infantil do Brasil entre os mais elevados do continente.

Estimativa realizada em 2000 pela Fundação IBGE aponta para um índice de mortalidade infantil, no Brasil, de 35,5 óbitos de menores de um ano por mil nascidos vivos, um dos mais elevados das Américas, superando 60/1.000 em alguns estados da Região Nordeste. A Figura 1.1 apresenta uma comparação entre os índices de mortalidade infantil e os percentuais da população atendida por redes de distribuição e com fácil acesso à água em alguns países americanos.

As Figuras 1.2 e 1.3 apresentam os índices de mortalidade infantil e os percentuais da população atendida por redes de abastecimento de água e coletoras de esgotos de alguns Estados brasileiros. Na elaboração dos gráficos das Figuras 1.2 a 1.4 objetivou-se contemplar estados pertencentes às cinco regiões do País e suas tão conhecidas discrepâncias sociais.

Aliados à fragilidade estatística que os dados de mortalidade infantil encerram, pois nas regiões mais carentes do País muitos nascimentos e mortes não são devidamente registrados, outros fatores interferem nesses índices. Campanhas de vacinação, de incentivo ao aleitamento materno e à produção de soro caseiro – cuja eficiência está vinculada à qualidade da água de consumo – e programas de educação sanitária constituem-se em importantes insumos na perspectiva de redução dos atuais índices de mortalidade infantil do País verificada a partir da década de 80.

Todavia, a despeito do impacto das referidas ações preventivas na saúde, a importância das intervenções em abastecimento de água e coleta de esgotos é testificada com efeitos de longo prazo, segundo os quais se estima que as mesmas possam elevar a expectativa de vida em sete vezes e prevenir as mortes de forma quatro vezes mais eficiente, quando comparadas às intervenções biomédicas (Briscoe, 1987).

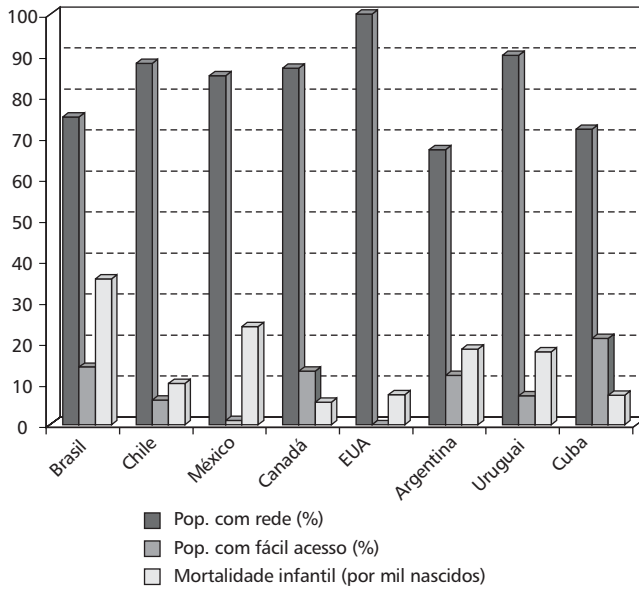


Figura 1.1 Relação entre a cobertura por redes de distribuição de água e a mortalidade infantil em alguns países da América (*Revista Bio*, 2000; XVII CABES, 1998).

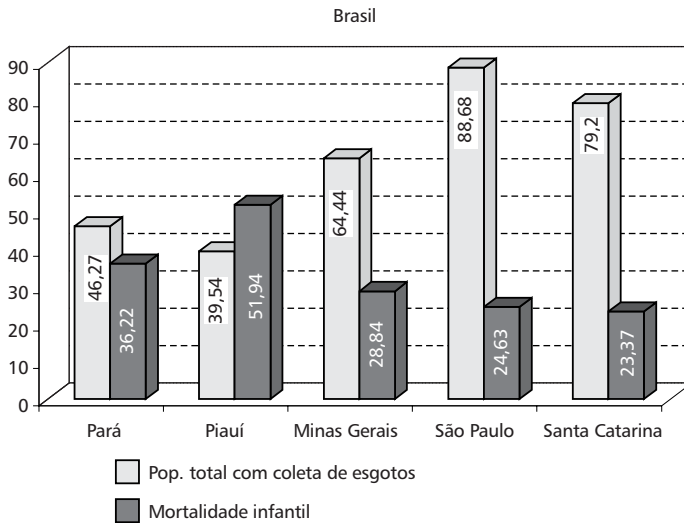


Figura 1.2 Relação entre os índices de mortalidade infantil e de cobertura por redes de esgotos de alguns estados brasileiros (*Revista Bio*, 2000; XVII CABES, 1998).

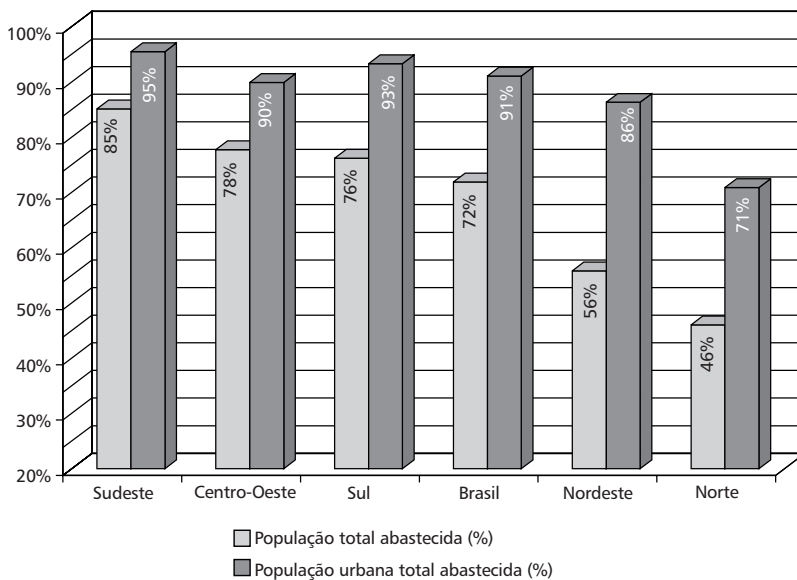


Figura 1.3 Populações total e urbana dotadas de abastecimento de águas distribuídas por regiões do País (1996) (*Revista Bio*, 2000; XVII CABES, 1998).

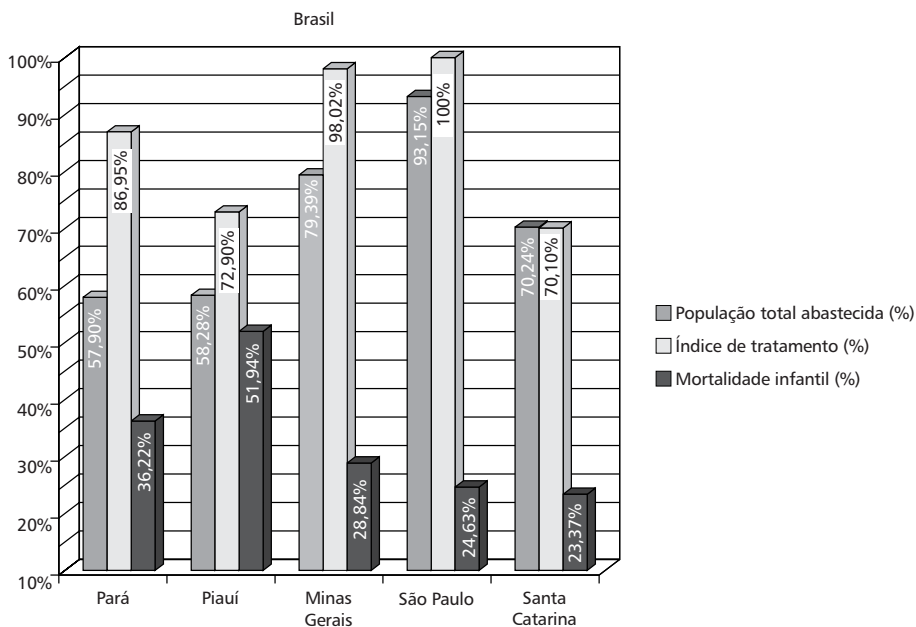


Figura 1.4 Relação entre os índices de mortalidade infantil, de cobertura por redes de abastecimento (1997) e de tratamento de água (1996) de alguns Estados brasileiros (*Revista Bio*, 2000; XVII CABES, 1998).

Ainda em relação às Figuras 1.2 e 1.3, vale mencionar que os índices de atendimento por redes de distribuição de água tendem a espelhar uma realidade melhor do que de fato ela é, pois os mesmos não avaliam a qualidade da água consumida e a perenidade do abastecimento. A partir dos índices apresentados na Figura 1.4 e considerando o Estado do Piauí como balizador da região Nordeste do Brasil, depreende-se que menos de 50% da população dessa região tem acesso à água tratada. Apesar dos problemas operacionais de vários matizes usuais nas estações de tratamento de água, a simples desinfecção certamente concorrerá para reduzir significativamente as perspectivas de transmissão de várias doenças de veiculação hídrica.

Em relação à coleta de esgotos, o quadro é o oposto. Usualmente, tais estimativas contemplam apenas a existência da rede coletora, enquanto em diversas localidades predominam os sistemas estáticos, compostos de fossas e sumidouros, minimizando – quando construídos adequadamente – a proliferação de doenças parasitárias.

Ainda em relação aos índices de tratamento de águas de consumo, parcialmente contemplados pela Figura 1.4, vale ressaltar que diversos sistemas de abastecimento, de grande, médio e pequeno portes, apresentam as referidas deficiências no tratamento – decorrentes de sobrecarga nas unidades de potabilização, problemas operacionais e inadequabilidade das características da água bruta à tecnologia de tratamento, entre outros fatores – e freqüentes intermitências no abastecimento, favorecendo a perspectiva de contaminações na rede de distribuição. Uma das razões para este quadro reside no fato de inúmeras estações de tratamento terem sido construídas nos primeiros anos de vigência do Planasa (Plano Nacional de Saneamento), a partir do início da década de 70. Passados mais de 30 anos, a maioria destas unidades potabilizadoras encontra-se operando com sobrecarga e a crônica carência de recursos no setor de saneamento tem adiado continuamente as tão necessárias ampliações. Como conseqüência, uma parcela significativa da população brasileira é abastecida por águas superficiais e subterrâneas sem qualquer tipo de tratamento, especialmente nas pequenas localidades, concorrendo para disseminação das diversas doenças de veiculação hídrica.

Fontes de Contaminação: Mecanismos de Controle e Eliminação

Considerações Iniciais

A perspectiva de transmissão de doenças de veiculação hídrica relaciona-se, em sua maior relevância, com as características físicas, químicas e biológicas das águas naturais e, secundariamente, com o estado geral de saúde, idade e condições de higiene da população exposta. A poluição e a conseqüente alteração das características das águas naturais decorrem de causas naturais e, principalmente, das atividades antrópicas de cunho urbano, industrial e agrícola.

Podem ser arrolados como causas naturais das alterações nas características das águas o clima, a topografia e a geologia do terreno, a intrusão de água do mar nas regiões costeiras, a presença de nutrientes, os incêndios e as estratificações térmicas em lagos e reservatórios. Dentre as mesmas, merecem destaque a frequência e a intensidade das precipitações. Os períodos de estiagem favorecem a estagnação da água nos lagos e reservatórios e o florescimento algal, e, adicionalmente, a ocorrência de incêndios maximizam a erosão da bacia hidrográfica. Em contrapartida, os períodos chuvosos acarretam a ressuspensão do material sedimentado no fundo de lagos e rios e a conseqüente elevação das concentrações de partículas e, a elas associados, de cistos de *Giardia* e de oocistos de *Cryptosporidium* (Hroncich, 1999). A influência das precipitações na disseminação das doenças de veiculação hídrica foi confirmada em recente pesquisa que contemplava os registros de surtos no período de 1971-1994, envolvendo 2.105 distintas bacias hidrográficas nos Estados Unidos. Verificou-se que de 20% a 40% dos surtos registrados naquele período estavam associados a eventos de precipitação intensa (Rose *et al.*, 2000).

As alterações de origem antrópica na qualidade das águas naturais materializam-se, com óbvias sobreposições, em função do tempo e do espaço. Em relação ao primeiro, a poluição pode assumir caráter perene, acidental ou sazonal. O contínuo lançamento de águas residuárias nos corpos d'água e as infiltrações oriundas de fossas e aterros sanitários constituem exemplos clássicos de poluições permanentes. Por outro lado, o rompimento de tubulações, os acidentes com veículos transportando cargas tóxicas e a lixiviação dos solos agriculturáveis, carreando diversos biocidas aos corpos d'água, testificam, respectivamente, os tipos de poluições acidentais e sazonais.

Uma segunda vertente corresponde às variações espaciais da poluição. A primeira, de mais difícil controle, é denominada poluição difusa, fundamentalmente de origem agrícola e, em diversas regiões do País, com comportamento sazonal. As demais variações espaciais restringem-se à poluição pontual, originária de resíduos sólidos e do lançamento de despejos industriais e urbanos – os últimos de forma permanente, ainda que com variações horárias de vazão –, e à poluição linear sucedendo-se ao longo de estradas e vias férreas.

Proteção dos Mananciais Superficiais

Diante do exposto, o controle da disseminação das doenças de veiculação hídrica vincula-se indubitavelmente à proteção dos mananciais e à eficiência das unidades de potabilização. Em última instância vinculada à gestão integrada dos recursos hídricos, a proteção dos mananciais superficiais de abastecimento público inicia-se na identificação dos limites territoriais das bacias hidrográficas nas quais os mesmos se inserem. Posteriormente, torna-se premente o controle do desenvolvimento de qualquer atividade antrópica que possa acarretar alguma alteração significativa nas características físicas, químicas e biológicas das águas naturais.

A delimitação da área de proteção do manancial usualmente restringe-se à área a montante da captação, quando esta ocorre diretamente dos cursos d'água, ou às cercanias do açude ou reservatório de acumulação. Contudo, tal controle frequentemente inviabiliza-se quando a área da bacia hidrográfica excede os limites do município abastecido, ultrapassando, às vezes, até, como para a cidade de São Paulo, os limites do próprio Estado. Os recentes comitês de bacias hidrográficas surgiram no bojo desta limitação.

O lançamento de esgotos sanitários, ainda que tratados, no interior de lagos e reservatórios ou nos cursos d'água próximos ao ponto de captação é extremamente impactante na perspectiva de transmissão das doenças de veiculação hídrica. As tecnologias de tratamento de esgotos em nível secundário apresentam baixa eficiência na inativação de coliformes, embora diversos fatores – como temperatura, insolação, pH, predação, entre outros – concorram para o decaimento natural desses microrganismos indicadores. Outras características do corpo receptor contribuem para elevar a taxa de decaimento bacteriano, como a turbulência, a localização geográfica e as próprias características biológicas das águas, ressaltando que os vírus apresentam decaimento inferior ao das bactérias coliformes.

Todavia, a despeito de tal constatação, a concentração de microrganismos tende a se elevar no corpo d'água após o despejo de esgotos, tornando a eficiência da potabilização o mecanismo mais seguro na preservação da saúde da população. As recomendações da Resolução Conama 20/86 estabelecem que as águas de classes 2 e 3, destinadas ao abastecimento público depois de submetidas ao tratamento convencional, devem apresentar concentração máxima de coliformes fecais de 1.000 e 4.000 org/100 ml, respectivamente.

A título de ilustração, admite-se o lançamento de 100 L/s de esgoto com concentração de coliformes fecais da ordem de 10^7 org/100 ml em um curso d'água de classe 2. Admite-se, igualmente, concentração nula de coliformes fecais no curso d'água a montante do lançamento dos despejos, velocidade média de escoamento de 0,30 m/s e vazão de 1,0 m³/s, com a captação para abastecimento situando-se a 30 km a jusante do ponto de lançamento dos despejos. Para atender às premissas estabelecidas pela Resolução Conama 20/86, o tratamento do esgoto deveria apresentar eficiência de 98,8% em termos de remoção bacteriológica. Nestas condições, para uma constante de decaimento bacteriano de 1,0 dia⁻¹, a redução natural será de 94%, com concentração de coliformes no ponto de captação da ordem de $6,1 \times 10^5$ org/100 ml, ainda muito superior ao limite preconizado pelo Conama. Embora a legislação estabeleça os referidos limites em toda a extensão do curso d'água, o tratamento requerido poderia apresentar uma eficiência de 98,2% na inativação de coliformes, uma redução desprezível comparada à anterior e igualmente inviável por quaisquer processos aeróbios sem o emprego da desinfecção.

Vale mencionar o fato de que as inúmeras estações de tratamento do País afluem águas naturais com concentrações de coliformes superiores às preconizadas

pela referida resolução, com o efluente tratado atendendo às premissas estabelecidas pela Portaria 1469/2000 (Ministério da Saúde, 2000).

Aliado às medidas que têm por objetivo preservar a qualidade das águas naturais insere-se o controle das características físicas, químicas e biológicas das mesmas. A acuidade desse controle vincula-se ao porte e às peculiaridades do sistema de abastecimento, às características sócio-econômicas da população abastecida – balizadores da política tarifária –, ao padrão de potabilidade vigente e ao nível técnico da equipe de operação.

A partir do constante monitoramento das características das águas naturais, minimizam-se a perspectiva de transmissão das doenças de veiculação hídrica e os custos inerentes à potabilização. A perspectiva desse monitoramento fundamenta-se em duas vertentes distintas, porém complementares. Insere-se, por um lado, a crescente degradação dos mananciais, principalmente em países em desenvolvimento, e, por outro, a implementação de padrões de potabilidade de água para consumo humano progressivamente mais restritivos.

Para os sistemas de maior porte, torna-se necessário o emprego de amostradores de qualidade que permitam inferir em tempo real as características da água bruta. O ponto de instalação dos mesmos, no próprio ponto de captação ou a montante, vincula-se principalmente à extensão da adutora e à tecnologia de tratamento da estação. Ambos decorrem do tempo necessário para o ajuste operacional da potabilização, durante as alterações significativas das características da água bruta. Tal monitoramento na captação torna-se ainda mais relevante para estações de tratamento que empregam a filtração direta, com ou sem pré-floculação, devido ao reduzido tempo de detenção no interior da unidade potabilizadora e conseqüente necessidade de rápida e precisa adequação da magnitude da dosagem de coagulante durante a brusca alteração das características da água bruta.

Proteção dos Mananciais Subterrâneos

A proteção das captações subterrâneas apresenta distintas características quando comparadas às superficiais. Os aquíferos freáticos ou não confinados são indubitavelmente mais susceptíveis a contaminações, embora de captação menos onerosa, quando comparados aos artesianos ou confinados. O extensivo emprego de poços rasos, ordinariamente definidos por apresentarem profundidade dez vezes superior ao diâmetro, favorece a perspectiva do consumo de águas subterrâneas como potenciais vias de transmissão das doenças de veiculação hídrica. Essa assertiva é confirmada por uma avaliação da qualidade bacteriológica da água bruta de poços freáticos, realizada no Estado de Minas Gerais, que apontou contaminação fecal em 81,3% dos aquíferos amostrados, reduzindo-se para 18% a 39,1% para os aquíferos artesianos (Vignoli Filho, 1988, *apud* Borges, 2000).

A primeira medida para minimizar os riscos de contaminação consiste na proteção da borda do poço por meio do revestimento das paredes em alvenaria

ou concreto, impedindo o carreamento das águas pluviais para o interior do mesmo e evitando o desmoronamento das paredes. Uma segunda escavação com 10 cm de largura, ao longo dos 3 m iniciais da parede a ser preenchida, preferencialmente por concreto ou argila, minimizará a possibilidade de contaminação do poço. Por fim, a instalação de uma tampa de concreto e o emprego de bombas manuais ou elétricas – evitando o uso de baldes e cordas – deverão assegurar uma melhor qualidade da água subterrânea (Viana, 1991).

A despeito da relevância de tais recomendações, o procedimento básico de proteção da borda do poço não tem sido adotado com frequência mesmo nos países desenvolvidos. Estimativa realizada pela American Water Works Association aponta que aproximadamente 40% dos poços empregados no abastecimento público nos Estados Unidos não apresentam tais dispositivos. No Brasil, um primeiro levantamento realizado, em 1972, no município de Ponta Grossa, Paraná, contemplando 5.200 poços indicou que 94% dos mesmos não dispunham de qualquer dispositivo de proteção. Situação similar foi detectada em 1985 na cidade paulista de Araraquara, envolvendo 41 poços rasos utilizados para abastecimento público e, durante a inspeção sanitária, nenhuma unidade foi considerada devidamente protegida (Gonzaga, 1991).

A partir da proteção da borda do poço estendem-se outras medidas para preservar a qualidade das águas subterrâneas. Neste contexto se insere a gradualização das áreas ao redor do poço sujeitas a algum tipo de restrição de ocupação, ora em vigor em diversos países da Europa. Delimita-se inicialmente uma área de proteção imediata nas circunvizinhanças do poço abrangendo, como na Bielo-Rússia, de 30 a 50 metros ao redor da área de captação. A função precípua desta ação consiste em minimizar as possibilidades de contaminação microbiológica e, conseqüentemente, a transmissão de doenças de veiculação hídrica. Posteriormente, são definidas as áreas de proteção próxima e distante, a fim de restringir preferencialmente a migração de poluentes químicos. Nestas áreas limitam-se algumas atividades antrópicas, como agricultura, construções, instalações de aterros sanitários e lançamento de águas residuárias.

Resistência dos Microrganismos Patogênicos no Ambiente e a Ação dos Desinfetantes

Fatores Intervenientes e Mecanismos de Desinfecção

A desinfecção constitui-se na etapa do tratamento cuja função precípua consiste na inativação dos microrganismos patogênicos, realizada por intermédio de agentes físicos e/ou químicos. Ainda que nas demais etapas da potabilização haja redução no número de microrganismos agregados às partículas coloidais, tal intento não consiste no objetivo principal dos demais processos e operações unitárias usuais no tratamento das águas de abastecimento.

Essa assertiva assume maior relevância na comparação entre as dimensões médias dos flocos, afluentes às unidades filtrantes, e dos diversos tipos de

microrganismos geralmente encontrados nas águas naturais. Enquanto os primeiros apresentam dimensões variando de 0,002 a 0,004 mm (2 a 4 μm), para as bactérias do gênero *Salmonella* e coliformes totais, as variações são de 0,5 a 2,0 μm e, para os vírus, de 0,025 a 0,1 μm (Valencia, 1992). Neste contexto, o desempenho das unidades potabilizadoras, embora favoreça a remoção dos cistos de *Giardia* – cujas dimensões variam de 10 a 14 μm – nas etapas precedentes à desinfecção, interfere em menor monta com oocistos de *Cryptosporidium* (4 a 6 μm de diâmetro). Desta forma, é facilmente compreensível a relação intrínseca do desenvolvimento do processo de desinfecção com a referida evolução da microbiologia e o fato de que esta etapa da potabilização deva ser considerada indispensável e prioritária sempre que a água estiver contaminada, bem como o objetivo de minimizar eventuais contaminações, na rede de distribuição, do efluente da estação de tratamento.

A ação dos desinfetantes sobre os microrganismos pode se dar sob três mecanismos diversos (Stanier *et al.*, 1963):

- destruição ou danificação da organização estrutural da célula – o desinfetante atua sobre os constituintes da parede celular, que são destruídos ou danificados, gerando disfunções na ação da membrana semipermeável. O desinfetante age, ainda, combinando-se com ácidos ribonucléicos, no interior do núcleo ou do citoplasma;
- interferência no nível energético do metabolismo – ocorre pela inativação de enzimas, competição com substratos de enzimas etc.;
- interferência na biossíntese e crescimento devido à combinação de vários mecanismos, como a síntese de proteínas, ácidos nucleicos, coenzimas ou células estruturais.

No tratamento de água, 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.

De uma maneira simplificada, podem ser destacados os fatores a seguir relacionados como intervenientes na eficiência de um sistema de desinfecção:

Características do Desinfetante

Os mecanismos de ação e as propriedades relacionadas à interação do desinfetante com as características físico-químicas e microbiológicas da água.

Dose do Desinfetante e Tempo de Contato

Com base na qualidade final desejada e na porcentagem de inativação de determinados microrganismos, existem relações empíricas que equilibram a dose e o tempo de contato necessários.

Características da Água

Em relação às características físicas, a turbidez desempenha papel preponderante na eficiência da desinfecção, promovendo efeito escudo sobre os microrganismos, protegendo-os da ação do desinfetante. Diversas pesquisas confirmaram menor inativação de coliformes na desinfecção, com compostos de cloro, quando a turbidez elevava-se acima de 1,0 uT. O próprio padrão de potabilidade vigente estabelecido pela Portaria 1469/2000 (Ministério da Saúde, 2000) testifica esta assertiva. A mesma recomenda, para efluentes de estações convencionais, turbidez máxima permissível de 1,0 uT, elevando-se para 2,0 uT no emprego da filtração lenta para 95% das amostras. Vale ressaltar que alguns Estados dos Estados Unidos recomendam 0,2 uT como forma de assegurar inativação de vírus.

Além da turbidez, interferem na eficiência da desinfecção:

- presença de matéria orgânica, freqüentemente associada à cor verdadeira – aderindo aos microrganismos e protegendo-os da ação do desinfetante ou reagindo com este para formar subprodutos;
- presença de compostos inorgânicos que reagem com o desinfetante;
- pH e temperatura da água, relacionando-se às formas de dissociação química do desinfetante.

Características dos Microrganismos

A resistência relativa dos microrganismos ao desinfetante é dependente da espécie, da forma – encistada ou não – e da concentração dos mesmos na massa líquida.

Homogeneidade da Dispersão do Desinfetante na Massa Líquida

A conjunção destes fatores materializa-se na lei de Chick-Watson, consubstanciada na Equação 1.1:

$$I_n = \frac{N}{N_0} = -KC^n t \quad (1.1)$$

em que:

- No, N: número de organismos viáveis, no início e no tempo t;
- C: concentração do desinfetante;
- n: coeficiente de diluição, relacionado com a dispersão do desinfetante na massa líquida;
- t: tempo de exposição;
- k: constante de inativação.

Os principais preceitos da cinética do processo da desinfecção são abordados no Capítulo 4 deste livro.

Presença de Protozoários e Vírus em Águas de Abastecimento

A prevalência das doenças de veiculação hídrica verifica-se, ainda que em muito menor monta, mesmo nos países desenvolvidos. Embora diversas endemias comuns aos países em desenvolvimento, em especial àqueles situados entre os trópicos, dificilmente sejam registradas nas nações desenvolvidas, outros parasitos mais resistentes às condições do ambiente e à ação dos desinfetantes ainda grassam em muitas regiões do planeta. Dentre os parasitos usuais em mananciais de abastecimento, destacam-se os protozoários presentes em águas pristinas (Hroncich, 1999), até então imunes a quaisquer tipos de deterioração da qualidade por origem antrópica. A forma como os protozoários se apresentam na natureza, como cistos e oocistos, explica sua prevalência em distintos tipos de ambiente e, principalmente, a significativa maior resistência à ação do cloro, cujo mecanismo predominante de inativação consiste na ruptura da parede celular do microrganismo.

A *Giardia lamblia* é a espécie de protozoário mais freqüentemente encontrada nas águas naturais passíveis de ser empregadas para abastecimento público. Aliados à referida forma encistada, outros fatores, ainda que não plenamente comprovados, concorrem para assegurar sua prevalência no meio ambiente, como apresentar diversos mamíferos – castores, veados, entre outros – como reservatórios no reino animal e o fato de permanecer infectante na água por um a três meses. Pesquisas apontaram dose infectante de até dez cistos e, embora a principal via de transmissão seja hídrica, outras formas de infecção têm sido verificadas (Cohn *et al.*, 1999).

No período de 1971 a 1985, registraram-se, nos Estados Unidos, 502 surtos envolvendo 111.228 casos de doenças de veiculação hídrica. Aproximadamente na metade dos casos foi identificado o parasito e, deste montante, um total de 92 surtos – acometendo 24.365 indivíduos – foi atribuído ao protozoário *Giardia lamblia* (Dubey *et al.*, 1990). Vale mencionar que uma parcela significativa dos casos relatados originou-se de sistemas com operação deficiente das estações de tratamento convencionais ou desinfecção ineficaz, por vezes apresentando ausência de cloro residual nas redes de distribuição. Essa espécie de protozoário constitui-se individualmente no agente etiológico identificado mais freqüente nos surtos de doenças de veiculação hídrica nos Estados Unidos.

No período entre 1988 e 1993, exames microbiológicos em 347 mananciais superficiais empregados para abastecimento público nos Estados Unidos detectaram a presença de *Giardia* e *Cryptosporidium* em, respectivamente, 53,9% e 60,2% dos mesmos. Embora os resultados não apontem a virulência da cepa, têm sido encontradas dificuldades no intuito de superar a dicotomia, quando cloro e seus compostos são empregados como desinfetantes, de assegurar a inativação dos protozoários e de evitar a formação de subprodutos da desinfecção.

Igualmente, tem sido recomendada a coleta de amostras nas águas dos mananciais e de abastecimento para a detecção de *Giardia*, de forma a avaliar a variação da intensidade de ocorrência do parasito (Leland *et al.*, 1993).

Tal constatação agrava-se pelo estudo realizado pela United States Environmental Protection Agency (USEPA), no Estado americano do Colorado, estimando em 25% o percentual dos surtos convenientemente registrados. No período de 1986 a 1992 ocorreu redução no número de surtos (110) e dos indivíduos afetados (47 mil). A maioria dos surtos reportados deveu-se à ineficácia no tratamento (49%) e à contaminação no sistema de distribuição (32%), com significativa parcela decorrente do uso de água subterrânea sem desinfecção ou com desinfecção ineficiente.

Em relação a outro gênero de protozoário, das quatro espécies conhecidas, duas relacionam-se com os mamíferos: *Cryptosporidium parvum* e *Cryptosporidium muris*. O primeiro caso comprovado de patogenicidade humana com *C. parvum* data de 1976 e as parasitoses humanas usualmente referem-se a essa espécie. Apresenta amplo espectro de reservatórios no reino animal – incluindo gado, cães, gatos, coelhos, veados, entre outros – e alta prevalência em águas superficiais. Há controvérsia sobre a dose infectante, variável com o estado de saúde do indivíduo. Pesquisa com voluntários saudáveis apontou dose de 132 oocistos como suficiente para acometer metade da população amostrada, com 20% de infecção para 30 oocistos (DuPont *et al.*, 1995, *apud* Cohn *et al.*, 1999).

O primeiro relato refere-se a um surto ocorrido em San Antonio, Texas, EUA, em 1984. Posteriormente, em Carrolton, Geórgia, EUA, um segundo surto infectou aproximadamente 13 mil pessoas em 1987. No ano seguinte, em Ayrshire, na Inglaterra, uma infiltração de dejetos de bovinos utilizados como fertilizantes contaminou o reservatório de abastecimento da cidade, acarretando aproximadamente 44% de internações, indicando uma maior virulência daquela cepa (Daniel *et al.*, 1996).

A preocupação com outros bioindicadores de qualidade de água aumentou após o surto de *Cryptosporidium* ocorrido em Milwaukee, Wisconsin, EUA, que atingiu mais de 400 mil pessoas, causando 100 óbitos em abril de 1993. Naquela ocasião, os despejos da estação de tratamento de esgoto eram lançados no mesmo lago utilizado para abastecimento público. Em decorrência de suas dimensões e da forma encistada, esse protozoário mostrou-se menos susceptível às dosagens de cloro utilizadas na estação de tratamento de água, possibilitando o aparecimento do surto.

A despeito do emprego de diversas tecnologias de tratamento, com distintas eficiências operacionais, a Tabela 1.2 apresenta a relação de ocorrência de cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* em águas de abastecimento em alguns países.

Tabela 1.2 Ocorrência de protozoários em águas de abastecimento.

| País | Número de Amostras | Ocorrência de cistos de <i>Giardia</i> (%) | Concentração média de cistos de <i>Giardia</i> (cistos/L) | Ocorrência de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> (%) | Concentração média de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> (oocistos/L) |
|---------|--------------------|--|---|--|---|
| EUA* | 262 | – | 2 | 51,5 | 2,4 |
| EUA** | 262 | 4,6 | 2,6 | 13,4 | 3,3 |
| EUA | 82 | 16,9 | – | 26,8 | – |
| Escócia | 15 | – | – | 7 | 0,006 |
| Escócia | 105 | 19 | 0,01 – 1,67 | – | – |
| Espanha | 9 | 22 | < 0,01 – 0,03 | 33 | < 0,01 – 0,02 |
| Brasil | 18 | – | – | 22,2 | – |

* Água bruta; ** água tratada.

Fonte: Haas *et al.* (1995); Smith *et al.* (1995).

A ocorrência de cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* na água tratada foi avaliada em um estudo realizado em 66 estações de tratamento localizadas em 14 estados dos Estados Unidos e em uma província do Canadá. Em relação à água bruta, detectou-se a presença dos mesmos em 81% e 87%, respectivamente, das amostras oriundas de mananciais superficiais. A ocorrência de cistos e oocistos desses protozoários foi verificada em 39% das amostras dos efluentes de estações de tratamento de água cuja turbidez média era de 0,19 uT. Em 78% dos casos de detecção dos protozoários, os efluentes apresentavam turbidez inferior a 0,5 uT, verificada no final e no meio do período de duração da carreira de filtração.

Embora as estações envolvidas nessa pesquisa apresentassem efluentes com turbidez média de mesma magnitude, a contagem do número de partículas apontou diferenças de até mil vezes, fragilizando o disseminado emprego da turbidez como parâmetro de controle da eficiência da potabilização das águas de abastecimento público. A inexistência de correlação entre a tecnologia de tratamento e a eficiência na remoção de protozoários permite inferir uma alta probabilidade da água tratada apresentar cistos e oocistos desses microrganismos, quando os mesmos estão presentes nos mananciais de abastecimento (LeChevalier & Norton, 1997).

Recente pesquisa foi desenvolvida pela OMS a fim de determinar a prevalência das doenças de veiculação hídrica em 26 países da Europa no período 1986-1996. Foram adequadamente reportados 277 de um total de 778 surtos – dos quais 70% com identificação do agente etiológico – e mais de 54 mil de um total superior a 64 mil casos. Mais da metade dos surtos foi atribuída a bactérias – *Shigella*, *E. coli*, *S. typhi*, entre outras –, com prevalência de protozoários em apenas 7% dos casos.

Essa pesquisa concluiu que nos países onde vigoram padrões de potabilidade e programas de vigilância de qualidade mais restritivos, como Inglaterra, País de Gales e Suécia, verificou-se a predominância dos surtos causados por protozoários, em especial *C. parvum*. Em contrapartida, países dotados de infra-estrutura sanitária mais frágil – em muitos casos com vulneráveis sistemas individuais de abastecimento – e padrões de potabilidade menos exigentes apresentaram significativa incidência de doenças de origem bacteriana, como Croácia, Hungria e República Tcheca. Adicionalmente, tal assertiva testifica-se pela significativa predominância do uso de águas subterrâneas, usualmente potabilizáveis apenas por desinfecção, em relação às superficiais nas localidades onde se sucederam os surtos (Kramer *et al.*, 2001).

No Brasil, embora as informações sejam escassas, verificou-se a ocorrência de *Cryptosporidium* em águas de abastecimento e, em outro estudo, a detecção de oocistos em 2,8% das amostras de fezes diarréicas em Alfenas, MG, atingindo principalmente crianças de 0 a 6 anos da área urbana da cidade (Newman *et al.*, 1993; Silva & Hirshfeld, 1994).

A sucessão de recentes pesquisas descortinaram uma série de premissas, relacionadas ao tratamento das águas de abastecimento, visando à remoção de *Giardia* e *Cryptosporidium* (Ongerth, 1990; Haas & Rose, 1994; Nieminski & Ongerth, 1997):

- efluente da estação de tratamento de água com turbidez inferior a 0,2 uT, para, nestas condições, alcançar até 3 log de remoção de cistos de *Giardia*. Alguns Estados dos Estados Unidos, como a Filadélfia, têm restringido este parâmetro para 0,1 uT a fim de maximizar a remoção de *Cryptosporidium*;
- controle do tamanho das partículas presentes na água filtrada, devido às dimensões dos cistos e oocistos;
- em idênticas condições de tratamento, os oocistos são removidos à razão de 0,4 log inferior em relação aos cistos;
- remoções de turbidez superiores a 90% nas estações devem assegurar eficiência mínima de 2 log para cistos e oocistos;
- concentrações máximas de cistos e oocistos de 7×10^{-6} e 3×10^{-5} org/L, respectivamente, visando ao atendimento do grau de risco aceitável nos Estados Unidos de uma infecção anual por 10 mil habitantes.

Finalmente, também integra o rol dos protozoários passíveis de causar alguma doença de veiculação hídrica a *Entamoeba histolytica*. Contudo, esta espécie de protozoário não apresenta reservatório no reino animal, restringindo sua transmissão aos corpos d'água receptores de esgotos.

A presença de vírus nas águas de abastecimento refere-se predominantemente aos denominados vírus entéricos, infectantes usuais do trato intestinal dos animais de sangue quente, embora outras espécies de etiologia até então desconhecida possam também transmitir doenças pela água. Esses microrganismos, como

parasitas estritos, caracterizam-se pela total dependência de um hospedeiro para reprodução e multiplicação, apresentando dimensões de 0,02 a 0,3 μm . Mais de cem tipos de vírus entéricos são conhecidos e significativa parcela dos mesmos é freqüente em águas superficiais e subterrâneas (Cohn *et al.*, 1999).

Embora os vírus entéricos sejam potencialmente transmissíveis por via hídrica, tal perspectiva foi reportada mais substancialmente para o vírus da hepatite A. No período de 1980-96 foram reportados, nos Estados Unidos, 13 surtos que acometeram 413 indivíduos. Apesar da maior resistência à desinfecção, quando comparada à de outros tipos, o vírus da hepatite A também é eficientemente removido no tratamento convencional. Igualmente, como para os demais tipos de vírus, embora ainda não tenha sido determinada com maior exatidão a dose mínima infectante por via oral, a Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (USEPA) estima que 12 UFP (unidades formadoras de placas) sejam capazes de infectar 1% da população avaliada.

A remoção de vírus no tratamento atinge o ápice na própria desinfecção, para águas com baixa turbidez. Pesquisa realizada com voluntários pela Academia Nacional de Ciência (NAS) dos Estados Unidos concluiu que uma dosagem de cloro capaz de conferir concentração residual mínima de 0,4 mg/L e tempo de contato de 30 min. assegura a plena inativação dos vírus (Dezuane, 1997).

Microrganismos Indicadores da Qualidade de Água

As novas tendências internacionais de regulamentação dos padrões de potabilidade das águas de consumo humano indicam uma preocupação crescente com a presença de novos contaminantes orgânicos e inorgânicos, bem como com a introdução de vários subprodutos do próprio processo de tratamento. Nesse particular, objetiva-se controlar, em especial, os subprodutos introduzidos pelos processos de desinfecção, seja pelo emprego do cloro, seja pela utilização dos denominados desinfetantes alternativos aos compostos de cloro.

Paralelamente, observa-se no Brasil a persistência do progressivo comprometimento da qualidade das águas dos mananciais, notadamente nas regiões mais industrializadas e urbanizadas e naquelas onde se verifica o uso intensivo de biocidas na agropecuária. Desta forma, associadas à necessidade de atualização e modernização dos padrões de potabilidade vigentes, surgirão novas exigências para as instalações de tratamento existentes e para aquelas a serem implantadas.

Atualmente, as unidades potabilizadoras, em sua grande maioria, são planejadas apenas para a clarificação e a desinfecção das águas, sendo incapazes de remover parte das novas substâncias, cujo controle é recomendado pela OMS em suas diretrizes de 1993 (Galal-Gorchev, 1993).

Os microrganismos presentes nas águas naturais são, em sua maioria, inofensivos à saúde humana. Porém, devido à contaminação por esgoto sanitário,

estão presentes microrganismos que poderão ser prejudiciais à saúde humana. Os microrganismos patogênicos incluem vírus, bactérias, protozoários e helmintos.

A água consumida pela população deve estar isenta de microrganismos patogênicos. A eliminação ou inativação desses microrganismos é conhecida como desinfecção. A Tabela 1.3, complementar à Tabela 1.1, apresenta distintas características dos principais microrganismos patogênicos.

Tabela 1.3 Principais microrganismos relacionados às doenças de veiculação hídrica.

| Organismos | Principais doenças | Quantidade excretada por indivíduo infectado/g/fezes | Máxima sobrevivência na água (dias) | Dose infectante ^a |
|---|--|--|-------------------------------------|----------------------------------|
| <i>Escherichia coli</i> | Gastroenterite | 10 ⁸ | 90 | 10 ² -10 ⁹ |
| <i>Salmonella typhi</i> | Febre tifóide | 10 ⁶ | – | – |
| <i>Vibrio cholerae</i> | Cólera | 10 ⁶ | 30 | 10 ⁸ |
| <i>Salmonella</i> | Salmonelose | 10 ⁶ | 60-90 | 10 ⁶ -10 ⁷ |
| <i>Cryptosporidium</i> | Criptosporidiose | 10 ² | – | 1-30 ^c |
| <i>Entamoeba histolytica</i> | Disenteria amebiana | 10 ⁷ | 25 | 10-100 |
| <i>Giardia lamblia</i> | Giardíase | 10 ⁵ | 25 | 1-10 |
| Adenovírus (31 tipos) | Doenças respiratórias | 10 ⁶ | – | – |
| Enterovírus (71 tipos) (polio, echo, coxsackie) | Gastroenterite, anomalias no coração, meningite etc. | 10 ⁷ | 90 | 1-72 |
| Hepatite A | Hepatite infecciosa | 10 ⁶ | 5-27 | 1-10 |
| Rotavírus | Gastroenterite | 10 ⁶ | 5-27 | 1-10 |
| <i>Ascaris lumbricoides</i> ^b | Ascariíase | 10-10 ⁴ | 365 | 2-5 |
| <i>Taenia solium</i> (solitária) | Cisticercose | 10 ³ | 270 | 1 |
| <i>Shistosoma mansoni</i> | Esquistossomose | – | – | – |

^a Dose infectante que provoca sintomas clínicos em 50% dos indivíduos testados.

^b Modo de infecção: ingestão de ovos infectados, em água ou solo contaminado por fezes humanas ou ingestão de produtos crus contaminados.

^c Variável com o estado de saúde do indivíduo.

Fonte: Organizado por Dias (2001), adaptado de Geldreich (1978), Kowal (1982) e Pros (1987) *apud* Craun (1996) e USEPA (1999).

A detecção e quantificação de todos os microrganismos patogênicos potencialmente presentes na água é laboriosa, demanda tempo, os custos são elevados e nem sempre se obtêm resultados positivos ou que confirmem a presença do microrganismo. Este fato leva a questionar qual microrganismo é ideal para servir como indicador de qualidade da água, uma vez que a realização de exames que abrangem todos os possíveis microrganismos é técnica e economicamente inviável.

O resultado dos exames deve demorar o mínimo possível, pois é preciso tomar medidas corretivas ou preventivas com base nesse resultado. A confirmação de contaminação após o uso da água de nada adiantará, pois a população já terá consumido da água e estará exposta aos efeitos prejudiciais.

Por esse motivo é necessária a utilização de um microrganismo que garanta com alguma segurança a qualidade da água, ou seja, que a água poderá ser consumida com risco mínimo para a população quando o microrganismo indicador não estiver presente.

A escolha de tal microrganismo é difícil, pois um microrganismo indicador, de acordo com Feachem (1983), deve apresentar as seguintes características:

- ser membro normal da flora intestinal dos indivíduos sadios;
- habitar exclusivamente o intestino e conseqüentemente ser de origem exclusivamente fecal quando encontrado no ambiente aquático;
- ser exclusivamente de origem humana (não satisfeito por qualquer bactéria indicadora atualmente em uso);
- estar presente sempre que patogênicos de origem fecal estiverem presentes;
- estar presente em maior número do que os patogênicos fecais;
- ser incapaz de crescer em ambiente externo ao intestino e apresentar taxa de inativação inferior aos patogênicos de origem fecal;
- ser resistente aos fatores antagônicos naturais e aos processos de tratamento de águas e de esgotos em grau igual ou maior do que os patogênicos de origem fecal;
- ser fácil de ser detectado e contado;
- não ser patogênico.

Vê-se que é praticamente impossível encontrar um microrganismo que atenda a todas essas características. É, portanto, necessário definir o que é importante e qual será o uso da água. É diferente abordar água potável, água para irrigação e água para aqüicultura. Cada uso deverá ter um padrão de qualidade próprio.

Para a água potável, a ausência de patogênicos é exigência inegável. Para atender a essa exigência tão restritiva, algumas questões afloram: como proceder? É possível garantir a qualidade da água com base em exames rápidos e simples? Qual microrganismo usar como indicador de qualidade?

A prática de controle microbiológico de qualidade da água de consumo no Brasil se fundamenta no controle da presença de bactérias do grupo coliformes, seguindo tendência internacional em vigor até o final da década de 80. Tal controle se baseia na lógica de organismos indicadores, a partir do pressuposto de que, dadas as características dos coliformes, sua ausência nas águas de abastecimento – sobretudo dos coliformes fecais – significaria uma garantia sanitária de segurança microbiológica da água em termos de saúde pública. O extensivo emprego dos coliformes fecais como indicadores microbiológicos de qualidade da água é fundamentado pela inexecutabilidade do monitoramento individual dos diversos parasitos presentes nas águas naturais.

A detecção de coliformes totais e fecais, quali ou quantitativa, pode ser realizada pelo método dos tubos múltiplos, contagem em membrana filtrante e em substrato cromogênico. Este último apresenta como principal vantagem o tempo de resposta de 24 horas, uma vez que o mesmo realiza a determinação simultânea de *E. coli* e coliformes totais, prescindindo de ensaios confirmatórios (Bastos, 1999).

Todavia, a despeito dos avanços, tem sido constatada a fragilidade deste controle. Embora de grande praticidade, o teste de coliformes não garante a ausência de outros patogênicos nas águas, mais resistentes que as bactérias. Preocupações mais recentes com o potencial patogênico das águas de consumo vêm se dirigindo a outras bactérias, como *Campylobacter* e *Aeromonas*, e a protozoários, como *Giardia* e *Cryptosporidium*, além de diversos tipos de vírus entéricos. Doenças do aparelho respiratório também têm sido associadas à água, como a pneumonia transmitida pela bactéria *Legionella pneumophila* (Rose, 1990).

O *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1991) não apresenta mais um método padronizado para a identificação de protozoários em águas. No momento estão sendo avaliados vários métodos para uma posterior padronização. O monitoramento dos protozoários é problemático, devido a suas dimensões, à baixa concentração na massa líquida, à inabilidade em aumentar o número de indivíduos em culturas *in vitro* e à dificuldade de identificação quando misturados a outras partículas.

Especificamente em relação ao *Cryptosporidium*, as limitações dos métodos já testados referem-se (Pontius, 1996):

- à incerteza da viabilidade do microrganismo;
- à não distinção da espécie de *Cryptosporidium*;
- à baixa recuperação do microrganismo;
- ao tempo excessivamente longo para detecção.

Em relação a outros indicadores, *Clostridium perfringens* tem sido utilizado como indicador bacteriológico de contaminação fecal, pois sua incidência no meio aquático está constantemente associada a dejetos humanos, sendo sua presença detectada em fezes, esgotos e águas poluídas. Por serem esporuladas, essas bactérias apresentam grande resistência aos desinfetantes e às condições

desfavoráveis do meio ambiente. A excepcional longevidade de seus esporos na água é útil na detecção de contaminação fecal remota em situações em que outros indicadores menos resistentes, como *E. coli*, já não estão mais presentes.

Os enterococos fecais constituem um grupo de bactérias reconhecidas como indicadores de contaminação fecal desde o início do século passado, porém sua utilização só se fez efetiva após 1950. O habitat normal desse grupo de bactérias é o trato intestinal humano e de outros animais, não ocorrendo, normalmente, em águas e solos de áreas não poluídas. Como não se reproduzem em águas poluídas, sua presença é indicativa de contaminação fecal recente. Esse grupo de bactérias engloba várias espécies que apresentam diferentes graus de resistência às variações ambientais e origens fecais específicas.

Os colifagos são bacteriófagos que infectam e se replicam em cepas hospedeiras de *E. coli* e parecem estar sempre presentes na amostra em estudo na qual a *E. coli* é isolada. Por essa razão, podem servir também como indicadores de poluição de origem fecal. São utilizados na avaliação da qualidade da água com a vantagem de fornecer resultados após um tempo mínimo de 4 a 6 horas.

Na Tabela 1.4 são relacionados alguns microrganismos propostos como indicadores de patogênicos.

Tabela 1.4 Principais microrganismos propostos como indicadores de patogênicos.

| Organismo indicador | Indicador de contaminação | Bom indicador | Não indicado | Determinação |
|---|--|--|---|--|
| Bactérias coliformes | Contaminação de origem fecal e não fecal. | Bactérias entéricas, alguns vírus e microrganismos menos resistentes que esse grupo. | Bactérias esporuladas, vírus, helmintos, protozoários e todos os microrganismos mais resistentes. | Várias técnicas de fermentação podem ser utilizadas, apresentando resultados em 24 horas. ^c |
| Bactérias do grupo coliformes fecais | Contaminação de origem fecal ^a são bons indicadores para águas balneárias. | Bactérias entéricas, alguns vírus e microrganismos menos resistentes que esse grupo. | Bactérias esporuladas, vírus, helmintos, protozoários e todos os microrganismos mais resistentes. | Várias técnicas de fermentação podem ser utilizadas, apresentando resultados em 24 horas. ^c |
| <i>Klebsiella</i> | Contaminação de origem fecal e não fecal é o principal componente da população de coliformes na vegetação e em resíduos de indústrias de papel, têxtil e outros. | O recrescimento de coliformes em sistemas de distribuição de água. | Bactérias esporuladas, vírus, helmintos, protozoários e todos os microrganismos mais resistentes. | Rápidas quantificações podem ser atingidas utilizando filtração por membranas. ^c |

Tabela 1.4 Principais microrganismos propostos como indicadores de patogênicos (continuação).

| Organismo indicador | Indicador de contaminação | Bom indicador | Não indicado | Determinação |
|--------------------------------|---|---|---|--|
| <i>E. coli</i> | Poluições recentes de origem exclusivamente fecal. | Bactérias entéricas de origem humana, vírus e microrganismos menos resistentes. | Bactérias esporuladas, vírus, helmintos, protozoários e todos os microrganismos mais resistentes. | O método do Collilert, ^c simples e rápido, oferece resultados em 24 horas. |
| Colifagos | Poluição de origem fecal. É bastante utilizado na avaliação da qualidade da água. | Vírus | Helmintos, protozoários e todos os microrganismos mais resistentes. | Fornecer resultados após um tempo mínimo de 4 a 6 horas. ^c O número de colifagos é obtido pela contagem de placas de lise utilizadas por amostra, expresso por (UFP/100 mL). ^d |
| <i>Clostridium perfringens</i> | Ótimo indicador de contaminação fecal onde foi utilizada a desinfecção, ou onde há poluição remota. | Protozoários | Helmintos e todos os microrganismos mais resistentes. | Utiliza a técnica dos tubos múltiplos na determinação do número mais provável (NMP) de <i>Clostridium perfringens</i> . ^c |

Organizado por Dias (2001), adaptado de WEF (1996); USEPA (1999); Lima *et al.* (1999); APHA, AWWA, WEF (1991).

^aSua especificidade como indicador de contaminação fecal é comprometida pela existência, nesse grupo, de alguns coliformes que não são de origem exclusivamente fecal.

^bPor apresentarem maior tempo de sobrevivência e maior resistência aos processos de tratamento que o grupo dos coliformes, porém seu uso como indicador é questionado.

^cConforme descrito no Standard Methods, 1998.

^d(UFP/100 ml) significa número de unidades formadoras de placas por 100 ml de amostra.

Referências Bibliográficas

- APHA, AWWA, WEF (1991). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20.ed. Washington.
- BAKER, M.N. (1949). The quest for pure water. In: LEAL, F.C.T. (2001). *Contribuição ao estudo da remoção da cor natural no tratamento das águas de abastecimento*. 155p.

- Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
- BASTOS, R.K.X. (1999). *Controle e vigilância da qualidade de água para consumo humano*. FNS/UFMG/UFV. 184p. (apostila)
- BRANCO, S.M. (1986). Problemas causados por organismos ao abastecimento de água. In: CETESB/ASCETESB. *Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária*. 3.ed. São Paulo. 640p.
- BRISCOE, J. (1987). *Abastecimiento de agua y servicios de saneamiento: su función en la revolución de la supervivencia infantil*. Boletín de la Oficina Sanitaria Panamericana, v.103, n.4, p.325-39, apud HELLER, L. (1997). *Saneamento e saúde*. Brasília, OPAS/OMS. 97p.
- CAIRNCROSS, S.; FEACHEM, R.G. (1990). *Environmental health engineering in the tropics: an introductory text*. 4. ed. Chichester, John Wiley & Sons. 283p., apud HELLER, L. (1997). *Saneamento e saúde*. Brasília, OPAS/OMS. 97p.
- COHN, P.D.; COX, M.; BERGER, P.S. (1999). Health and aesthetic aspects of water quality. In: *Water quality and treatment*. 5.ed. USA, McGraw-Hill Inc.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (1986). Resolução n.20. *Diário Oficial da União*. Brasília, DF, 18 jun.
- CRAUN, G.F. (1996). *Balancing the microbial and chemical risks in drinking water disinfection*. Washington, ILSE Press. 211p.
- DANIEL, P.; DUMOUNDIER, N.; MANDRA, V.; TAMBO, N.; KAMEL, T. (1996). Pathogenic protozoa in raw and drinking water. *Water Supply*, v.14, n.3/4, p.387-401.
- DEZUANE, J. (1997). Microbiological parameters. In: *Drinking water quality*. USA, John Wiley & Sons Inc. 575p.
- DIAS, V.D. (2001). *Radiação ultravioleta e ozônio aplicados como métodos alternativos de desinfecção de efluentes secundários de esgoto sanitário*. São Carlos. 150p. Dissertação (Mestrado, Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DUBEY, J.P.; SPEER, C.; FAYER, R. (1990). *Cryptosporidiosis of men and animals*. Boca Raton, CRC Press. 191p.
- FEACHEM, R.G. (1983). Detection, survival, and removal of pathogens in the environment. In: *Sanitation and disease health aspects of excreta and wastewater management*. John Wiley & Sons.
- GALAL-GORCHEV, H. (1993). *WHO guidelines for drinking-water quality*. *Water Supply*, v.11, n.3/4, p.1-16.
- GONZAGA, A.S.M. (1991). *Clorador por difusão: avaliação de desempenho e de parâmetros de projeto*. Belo Horizonte. 73p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
- HAAS, C.N.; JOFFE, J.; ANMANGANDLA, U.; HORNBERGER, J.C. (1995). *Development and validation of rational design methods of disinfection*. AWWA. 167p.
- HAAS, C.N.; ROSE, J.B. (1994). Reconciliation of microbial risk models and outbreak epidemiology: the case of Milwaukee outbreak. In: AWWA ANNUAL CONFERENCE. *Proceedings*. New York.

- HELLER, L. (1997). *Saneamento e saúde*. Brasília, OPAS/OMS. 98p.
- HRONCICH, J.A. (1999). Source water quality management. In: *Waterquality and treatment*. 5.ed. USA, McGraw-Hill Inc.
- KRAMER, M.H.; QUADE, G.; HARTEMANN, P.; EXNER, M. (2001). Waterborne diseases in Europe. *Journal American Water Works Association*, v.93, n.1, p.48-53.
- LeCHEVALLIER, M.W.; NORTON, W. (1997). *Giardia and Cryptosporidium in raw and finished drinking water*. In: *Cryptosporidium and Water*. USA, AWWA. 120p.
- LELAND, D.; McANULTY, J.; KEENE, W.; STEVENS, G.A. (1993). Cryptosporidiosis outbreak in a filtered-water supply. *Journal American Water Works Association*, p.34-42.
- LIMA, C.L.S.; BRAZ, V.N.; RIVERA, G.I. (1999). Pesquisa de coliformes e estreptococos fecais em ambiente aquático protegido. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. Rio de Janeiro, ABES, v.4, n.3/4.
- MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. (1996). *Biology of microorganisms*. 8.ed. Upper Saddle River, Prentice-Hall Inc. 875p.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE (2000). Portaria 1469 – Norma de qualidade de água para consumo humano. 29 de dezembro.
- NEVES, D.P. (1988). *Parasitologia humana*. 7.ed. São Paulo, Atheneu. 462p.
- NEWMAN, R.D.; WUHIB, T.; LIMA, A.; GUERRANT, R.L.; SEARS, C.L. (1993). Environmental sources of *Cryptosporidium* in na urban slum in north-eastern Brazil. *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, v.49, p.270-75.
- NIEMINSKI, E.C.; ONGERTH, J.E. (1997). Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by conventional treatment and direct filtration. *Journal American Water Works Association*, v.87, n.9, p.90-106.
- ONGERTH, J.E. (1990). Evaluation of treatment for removing *Giardia* cysts. *Journal American Water Works Association*, v.80, n.6, p.85-95.
- PONTIUS, F.W. (1996). USEPA issues optional language for *Cryptosporidium*. *Journal American Water Works Association*, v.9, p.10-12.
- REVISTA BIO (2000). ano IX, n.16, p.33-38, dez.
- ROSE, J.B.; DAESCHNER, S.; EASTERLING, D.R.; PATZ, J. (2000). Climate and waterborne disease outbreaks. *Journal American Water Works Association*, v.92, n.9.
- ROSE, J.B. (1990). Emerging issues for the microbiology of drinking water. In: *Water, Engineering & Management*, p.23-29.
- SILVA, A.C.; HIRSHFELD, M.P.M. (1994). Ocorrência de *Cryptosporidium* sp. em indivíduos com febres diarreicas no município de Alfenas, MG. *Revista Farm. Bioq. USP*, v.30, p.33-37.
- SMITH, H.V.; ROBERTSON, L.J.; ONGERTH, J.E. (1995). Cryptosporidiosis and giardiasis: the impact of waterborn transmission. *J. Water SRT – Aqua*, v.44, n.6, p.258-74.
- STANIER, R.Y., DOUDOROFF, M.; ADELBERG, E.A. (1963). *The microbial world*. New Jersey, Prentice-Hall. Apud MONTGOMERY, J.M. (1985). *Disinfection*. In: *Water treatment principles and design*. New York, Wiley-Interscience Publication, v.2, p.262-283.

- USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999). EPA-815/R-99-014 – *Guidance manual alternative disinfectants and oxidants*. Washington.
- VALENCIA, J.A. (1992). Teoría de la desinfección del agua. In: *Teoría y práctica de la purificación del agua*. Colômbia, Acodal. 684p.
- VIANA, F.C. (1991). *Construção de poços rasos – cisternas – e o uso de cloradores por difusão*, 4.ed. Belo Horizonte, Pró-reitoria de Extensão da UFMG.
- VIGNOLI FILHO, O. (1988). Apud BORGES, E.S. (2000). *Avaliação da eficiência da remoção bacteriológica em unidades domiciliares de tratamento de água*. 132p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
- VON SPERLING, M. (1995). *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Belo Horizonte, DESA-UFMG. 240p.
- WEF (1996). *Wastewater disinfection: manual of practice*. 299p.
- WHITE, G.C. (1986). *Handbook of chlorination*. Nova York, Van Nostrand Reinhold Company Inc. 965p.
- XVII CABES (1998). *Guia de saneamento ambiental do Brasil*. 1993/96 (CD-ROM).

Desinfecção com Agentes Químicos

A Desinfecção com Agentes Químicos

O desinfetante químico mais comumente utilizado na desinfecção para a produção de água potável é o cloro (Cl_2), líquido ou gasoso. Ele tem sido empregado como desinfetante primário na vasta maioria das estações que trata água superficial ou subterrânea, tanto como pré-desinfetante como pós-desinfetante (manutenção residual na rede). Outros desinfetantes químicos são considerados alternativos, destacando-se o hipoclorito de sódio ou de cálcio, o ozônio (O_3), o dióxido de cloro (Cl_2), o permanganato de potássio (KMnO_4), a mistura ozônio/peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), o íon ferrato (FeO_4^{2-}), o ácido peracético (CH_3COOOH) e outros agentes em fase de pesquisa e desenvolvimento, como sais de prata, sais de cobre, detergentes etc.

A Tabela 2.1 apresenta uma lista de desinfetantes primários amplamente empregados na produção de água potável e organismos-alvo.

Todos os agentes químicos utilizados para a desinfecção têm a função precípua de controlar doenças de veiculação hídrica e inativar organismos patogênicos na potabilização das águas. Os desinfetantes químicos têm permitido melhora da qualidade de vida e diminuição da mortalidade infantil por doenças entéricas, com uma eficiência sem precedentes na história da humanidade. Por outro lado, pesquisas recentes têm mostrado que muitos desses agentes, por serem oxidantes muito fortes, podem gerar alguns subprodutos da desinfecção que, apesar da pequena concentração, podem ser danosos aos usuários de águas tratadas e ao meio ambiente.

Pode-se classificar estes subprodutos em:

- compostos orgânicos halogenados, como trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetonas e outros, resultantes da cloração;
- outros compostos orgânicos, como aldeídos, cetonas, carbono orgânico assimilável e carbono orgânico biodegradável, associados ao ozônio, ao cloro e aos processos de oxidação avançada;

- compostos inorgânicos, como cloritos e cloratos, associados ao dióxido de cloro, gerado quando o dióxido de cloro é exposto à luz solar, e ao bromato, associado à ozonização.

Tabela 2.1 Desinfetantes primários potenciais para a produção de água potável.

| Organismos-alvo | Com tratamento convencional | Sem tratamento |
|------------------------------------|--|--|
| Grupo coliformes | Cloro e hipocloritos Cloraminas Dióxido de cloro Ozônio UV Desinfecção interativa | Cloro e hipocloritos Dióxido de cloro Desinfecção interativa |
| Cistos de <i>Giardia</i> | Cloro e hipocloritos Cloraminas Dióxido de cloro Desinfecção interativa | Cloro e hipocloritos Dióxido de cloro Desinfecção interativa |
| Vírus | Cloro e hipocloritos Cloraminas Dióxido de cloro UV Ozônio Desinfecção interativa | Cloro e hipocloritos Dióxido de cloro UV Desinfecção interativa |
| Oocistos de <i>Cryptosporidium</i> | Dióxido de cloro Ozônio Desinfecção interativa | Dióxido de cloro Desinfecção interativa |

Fonte: USEPA (1999).

A Tabela 2.2 apresenta os padrões de potabilidade referentes aos desinfetantes e seus subprodutos, retirados da Portaria 1.469, de 26 de dezembro de 2000.

A geração de diferentes tipos e concentrações de subprodutos de desinfecção depende, principalmente, do tipo de desinfetante, da qualidade da água, da seqüência de tratamento, do tempo de contato e de fatores ambientais como alcalinidade, pH, temperatura, força iônica e catalisadores naturais.

A maioria dos desinfetantes químicos é um forte oxidante que também pode ser empregado no tratamento de águas a fim de controlar o gosto e o odor, manter os filtros mais limpos, remover o ferro e o manganês, destruir o sulfeto de hidrogênio, diminuir a cor, controlar o crescimento bacteriano nas redes, desinfecionar as adutoras, aprimorar a floculação, oxidar amônia na proteção de membranas filtrantes e controlar algas no pré-tratamento.

Tabela 2.2 Desinfetantes e subprodutos da desinfecção.

| Parâmetro | Valor máximo permissível (mg/L) |
|------------------------|---------------------------------|
| Bromato | 0,025 |
| Clorito | 0,2 |
| Cloro livre | 5 |
| Monocloramina | 3 |
| 2, 4, 6 triclorofenol | 0,2 |
| Trihalometanos (total) | 0,1 |

Fonte: Ministério da Saúde (2000).

Mecanismos de Ação

Há três mecanismos principais de inativação de organismos patogênicos por agentes químicos:

- destruição ou desarranjo estrutural da organização celular por ataque aos principais constituintes da célula, por exemplo, destruindo a parede celular ou modificando as funções de semipermeabilidade das membranas;
- interferência no metabolismo energético, tornando as enzimas não funcionais;
- interferência na biossíntese e no crescimento, pelo prejuízo à síntese de proteínas, ácidos nucleicos, coenzimas ou parede celular.

Acredita-se que a habilidade de um desinfetante oxidar ou romper a parede celular, se difundir dentro da célula e interferir nas atividades celulares seja o principal mecanismo controlador da eficiência da desinfecção no tratamento da água. Mais especificamente, segundo AWWA (1997), o cloro e seus compostos atacam as atividades respiratórias, o transporte através da parede celular e o ácido nucleico de bactérias. No caso dos vírus, o mecanismo parece ser o desarranjo dos ácidos nucleicos. Os poliovírus sofrem ataque na capa de proteína externa. No caso do dióxido de cloro, a inativação de bactérias tem sido atribuída à perturbação da síntese de proteínas. Por outro lado, o ozônio ataca o ácido nucleico das células bacterianas.

A inativação perde eficiência com o tempo, pois certos organismos podem desenvolver resistência aos desinfetantes ou proteger-se dos agentes químicos por adsorção ou seqüestro de partículas inertes na água. Verifica-se que, em sistemas de distribuição, mudando o desinfetante químico, muda a população microbiológica resistente remanescente.

Cloro e Seus Derivados

O cloro empregado na desinfecção tem sido utilizado comercialmente de três formas: cloro líquido ou gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. O

cloro gasoso hidrolisa rapidamente em água para formar o ácido hipocloroso, conforme a Equação 2.1.



O ácido hipocloroso se dissocia fracamente em hidrogênio e íons hipoclorito conforme a Equação 2.2.



A dissociação de pH 6,5 a 8,5 é incompleta e as duas espécies, HOCl e OCl⁻, estão presentes em pequena concentração (White, 1992). Abaixo de pH 6,5 não ocorre dissociação de HOCl. Acima de pH 8,5 todo ácido se dissocia ao íon hipocloroso. Considerando que o efeito germicida de HOCl é maior do que o de OCl⁻, preferem-se baixos pH para a desinfecção com esse agente.

Os derivados de cloro mais empregados como agentes desinfetantes químicos alternativos ao cloro gasoso são o hipoclorito de cálcio e o de sódio, principalmente para pequenas comunidades, piscinas, poços, navios, barcos, hotéis, campings etc. O hipoclorito de cálcio tem sido comercializado na forma sólida e o hipoclorito de sódio, na forma líquida. Ultimamente, há uma tendência para a geração *in situ* de hipocloradores de sódio, alguns com os gases da eletrólise ventilados para a atmosfera, outros com aproveitamento de todos os gases para a desinfecção.

A reação entre o hipoclorito de sódio e a água é mostrada na Equação 2.3.



Por essa equação verifica-se a produção do ácido hipocloroso e do sódio, que continua a geração do hipoclorito. Geradores comerciais de hipoclorito de sódio podem gerar, além do desinfetante, subprodutos como cloratos e traços de cloritos, dióxido de cloro e ozônio. Dependendo da dose de hipoclorito, o teor de cloratos pode ultrapassar, na água produzida, os valores sugeridos pela OMS para proteção da saúde humana.

No tratamento de águas, na faixa de temperatura de 10 a 30°C e pH entre 5 e 7, a eficiência da desinfecção por hipoclorito de sódio é mostrada na Equação 2.4 (De Luca, 2000).

$$\text{Log}(N/N_0) = -0,106 - 0,109 N_0 - 2,533 \text{Cl}_2 \text{ (mg/L)} \quad (2.4)$$

N_0 : concentração inicial de coliformes fecais;

N : concentração de coliformes fecais após tempo médio de desinfecção de 10 minutos;

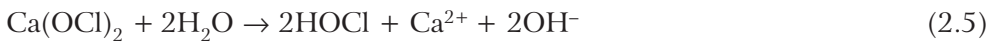
Cl_2 : concentração inicial do desinfetante (mg/L).

Descontada a demanda inicial, variáveis como pH, turbidez, cor e alcalinidade não influenciaram a eficiência de desinfecção pelo hipoclorito de sódio para as

águas sintéticas e brutas testadas. O teor de trihalometanos detectados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas variou entre 5 e 20 µg/L, um teor menor que o padrão de potabilidade brasileiro.

Os coeficientes cinéticos de desinfecção das águas brutas do Lago Guaíba, para coliformes totais e coliformes fecais, apresentaram valores de 0,094 min⁻¹ e 0,304 min⁻¹, respectivamente, mostrando que coliformes fecais seriam inativados mais rapidamente que coliformes totais, para tempos de contato entre 10 e 30 minutos.

O hipoclorito de cálcio é formado por um precipitado resultante da dissolução de cloro gasoso em solução de cal e hidróxido de sódio. Desta maneira, 1,5 kg de hipoclorito de cálcio contém 1 kg de cloro disponível. A reação entre o hipoclorito de cálcio e a água, apresentada na Equação 2.5, mostra a geração do ácido hipocloroso e das hidroxilas, elevando o pH da água.



Cloradores de pastilhas de hipoclorito de cálcio, com 60% de cloro ativo, têm sido testados com grande eficiência na desinfecção. As pastilhas podem permanecer de 10 a 15 horas fornecendo cloro à água em tratamento. A eficiência média de desinfecção para coliformes fecais foi de 6 Log e para coliformes totais variou entre 5 e 7 Log (Libânio, 2000). A grande dificuldade no emprego desse tipo de clorador é manter, nas águas produzidas, a dosagem constante de desinfetante e, eventualmente, o cloro residual abaixo do padrão brasileiro de 0,5 mg/L como cloro livre, principalmente nas primeiras horas de difusão. Esse problema fica resolvido para aplicações em batelada.

Em 1982, a Organização Panamericana de Saúde (Opas) começou a desenvolver uma tecnologia para a geração *in loco* de misturas de oxidantes para a desinfecção de água, a fim de aplicá-la em pequenas comunidades ou comunidades isoladas. Essa tecnologia ficou conhecida pela sigla Moggod (Mixed Oxidant Gases Generated on-site for Disinfection). O interesse da Opas na geração *in loco* da mistura de gases oxidantes tomou como base a experiência com equipamentos eletrolíticos de produção de hipoclorito de sódio *in situ*, bem como seus aspectos positivos e negativos. Considerou-se também a lógica de que a produção de um equipamento para a geração de um oxidante único (puro) teria custo mais elevado do que a produção de um equipamento para a geração de uma mistura de oxidantes, uma mistura não-pura. Além disso, havia evidências de que a mistura teria maior poder desinfetante do que o hipoclorito.

No Moggod, a geração de gases oxidantes é realizada por eletrólise de uma solução salina de cloreto de sódio. O processo gera também, como subprodutos, solução de hidróxido de sódio e gás hidrogênio. A célula eletrolítica típica é dividida em dois compartimentos, anódico e catódico, separados por uma membrana semipermeável e seletiva (geralmente Nafion, co-polímero perfluorado), a qual permite a passagem de íons sódio, mas não de íons cloreto. O ânodo é feito de titânio ou grafite, enquanto o cátodo, de aço inoxidável.

A eficiência biocida dos gases gerados nos equipamentos Moggod é demonstrada na literatura. Diversos autores atingiram 100% de eliminação de cistos de *Giardia* sp. em água a 3°C e com 30 minutos de tempo de contato, a partir de uma corrente gasosa contendo 0,40 mg/L de espécies oxidantes de vida curta (espécies de oxigênio) e 0,44 mg/L de cloro livre.

Brandão (2000) obteve inativação de *Escherichia coli* e colifagos variando entre 4 e 6 Log, para tempos de contato entre 15 e 45 minutos, em um reator tubular.

As vantagens do Moggod, em sua versão original, são o baixo custo operacional, a disponibilidade de matéria-prima (sal), a eliminação dos problemas de aquisição, o transporte, o armazenamento e o manuseio de matérias-primas tóxicas e/ou agressivas (por exemplo, cloro gasoso), o baixo consumo de matéria-prima (1 kg de sal por dia atende a 3.000 consumidores) e o baixo consumo de energia (equivalente a uma lâmpada caseira – alguns equipamentos podem ser alimentados por baterias carregadas por painéis solares).

Cloraminas

Estes compostos são um pouco menos eficientes que o cloro gasoso para vírus e *Giardia*, mas competem com os hipocloritos em eficiência de desinfecção. Mantêm o residual na rede de distribuição de água potável, evitando o crescimento e, simultaneamente, reduzindo a formação de trihalometanos. Por outro lado, as cloraminas prejudicam o uso de máquinas utilizadas para a diálise e a criação de peixes em aquários, além de interferir nas membranas de filtração nanométricas. Tipicamente, os compostos resultantes da reação do cloro com os compostos nitrogenados são os seguintes:

Cloro livre

Ácido hipocloroso HOCl

Íon hipoclorito OCl⁻

Cloraminas

Monocloramina NH₂Cl

Dicloramina NHCl₂

Tricloreto de nitrogênio NCl₃

A equação estioquímica simplificada de geração de monocloraminas é a seguinte:



Essa equação não é estável, conduzindo à dicloramina e ao tricloreto de nitrogênio, em função da temperatura, da razão cloro:amônia e do pH. A formação da monocloramina é bastante sensível ao pH. Para uma razão cloro/amônia de 3:1, os tempos de formação são 421 s, 0,2 s, 0,069 s e 33,2 s para, respectivamente, pH 2, 7, 8,3 e 12.

A Figura 2.1 mostra que a partir do *breakpoint* não existe mais a dicloramina e que esta é predominante em pH baixos, sendo que a maioria das Estações de Tratamento de Água (ETAs) utiliza a razão $\text{Cl}_2:\text{N}$ em torno de 4, a fim de garantir a formação do agente desinfetante e devido a problemas como a nitrificação e o crescimento de biofilmes.

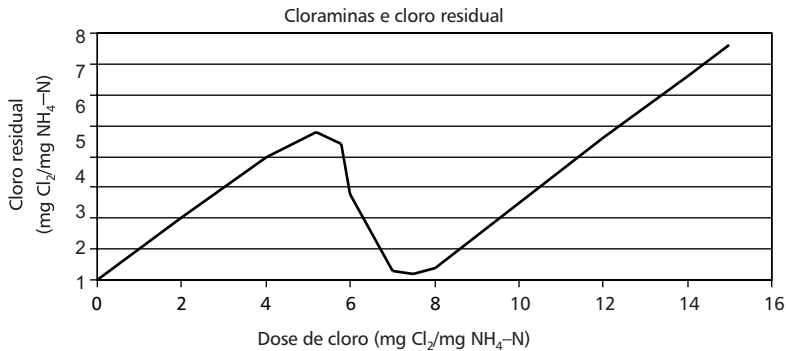


Figura 2.1 Distribuição das espécies cloraminas em função da razão $\text{Cl}_2:\text{N}$.

Dióxido de Cloro

Este agente químico é uma alternativa ao cloro gasoso, mas, no presente momento, ainda não é uma alternativa para pequenas comunidades brasileiras devido ao alto custo de geração e às dificuldades de operação.

Atualmente, os maiores usos do dióxido de cloro são:

- desinfecção, por seu baixo CT (produto da concentração do desinfetante (C) pelo tempo de contato (T) – abordado no Capítulo 4) para bactérias patogênicas;
- pré-oxidante no controle de gosto e odor;
- controle de ferro e manganês;
- controle de sulfetos e compostos fenólicos.

O metabolismo dos microrganismos e sua conseqüente habilidade para sobreviver e se proliferar são influenciados pelo potencial de oxirredução do meio onde vivem (USEPA, 1996, *apud* USEPA, 1999). O dióxido de cloro é um composto neutro de cloro no estado +IV. Desinfeta por oxidação, não formando ácido hipocloroso. Em altas concentrações, reage violentamente com agentes redutores. Por outro lado, é estável em soluções diluídas, desde que abrigado da luz solar. É um oxidante seletivo, uma vez que possui um mecanismo único de transferência de elétrons, reduzindo-se a clorito (ClO_2^-). As reações de oxirredução mais comuns do dióxido de cloro são:



Outras reações importantes são:



Segundo a literatura especializada, na desinfecção da água, o íon clorito predominará de 50% a 70%, sendo que cloratos e cloritos são os íons restantes. Por ser um oxidante muito forte, têm sido realizados estudos de demanda antes de decidir qual a dosagem correta (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 Resultados da pesquisa de demanda do dióxido de cloro a 23°C e pH 8,5.

| Dose (mg/L) | Tempo (min.) | ClO ₂ (mg/L) | ClO ₂ ⁻ (mg/L) | ClO ₃ ⁻ (mg/L) |
|-------------|--------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1,4 | 3 | 0,47 | 0,76 | 0,05 |
| | 10 | 0,30 | 0,98 | 0,06 |
| | 20 | 0,23 | 1,08 | 0,07 |
| | 40 | 0,16 | 1,11 | 0,07 |
| | 60 | 0,11 | 1,11 | 0,07 |

Fonte: USEPA (1999).

Dependendo do sistema de tratamento, da qualidade da água e da dosagem desse desinfetante, pode-se listar uma série de vantagens e desvantagens em seu uso. Algumas vantagens são:

- o dióxido de cloro é mais eficiente que o cloro e as cloraminas para vírus, *Cryptosporidium* e *Giardia*;
- o dióxido de cloro oxida o ferro, o manganês, a amônia e os sulfetos;
- o dióxido de cloro pode melhorar os processos de clarificação;
- gosto e odor resultantes das algas e da vegetação em decomposição, bem como compostos fenólicos podem ser controlados pelo dióxido de cloro;
- se não houver excesso de cloro, o potencial de formação de trihalometanos (PFTHM) poderá ser minimizado;
- o dióxido de cloro é fácil de ser gerado;
- as propriedades biocidas não são influenciadas pelo pH;
- o dióxido de cloro produz residual na rede.

As principais desvantagens são:

- a desinfecção com dióxido de cloro produz subprodutos, como cloritos e cloratos, cujos padrões de potabilidade brasileiros são 0,2 mg/L;
- a dificuldade de otimização do gerador e sua ineficiência podem provocar excesso de cloro no ponto de aplicação com possibilidade de produzir PFTHM. Entretanto, se o processo utilizar clorito de sódio e ácido clorídrico esta desvantagem deixa de existir;
- altos custos são associados ao monitoramento de cloritos e cloratos;
- o custo do aluguel do gerador e do clorito de sódio podem ser altos;
- o agente químico é explosivo, devendo ser gerado no local;
- a luz solar decompõe o dióxido de cloro;
- pode produzir odores repulsivos em alguns sistemas.

Ozônio e Peróxido de Hidrogênio

O ozônio não tem sido muito utilizado no Brasil, mas é bastante empregado na Europa e em muitos pequenos sistemas de tratamento de água nos Estados Unidos, para desinfecção e oxidação. Em conjunto com a água oxigenada, é chamado de processo peroxônio.

O ozônio é um potente oxidante, capaz de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos na água, os quais exercerão uma demanda do oxidante antes de ocorrer a desinfecção. O ozônio decompõe-se na água, espontaneamente, por meio de mecanismos complexos que envolvem a geração de radicais livres hidroxilas e $\cdot\text{OH}$. Esses são muito reativos, com taxas de reação na faixa de 10^{10} a 10^{13} Ms^{-1} . A meia vida dos radicais livres hidroxilas é de microssegundos, portanto as concentrações dos mesmos serão sempre menores que 10^{-12} mol/L .

A Figura 2.2 mostra que dois mecanismos de reação do ozônio podem ocorrer na água:

- oxidação direta dos compostos pelo ozônio molecular ($\text{O}_{3(\text{aq})}$);
- oxidação dos compostos pelos radicais livres hidroxilas produzidos durante a decomposição do ozônio.

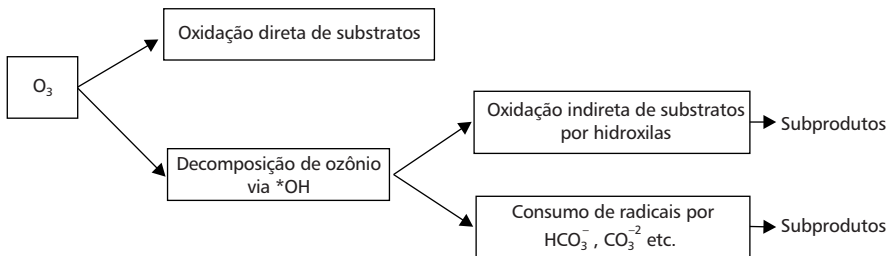
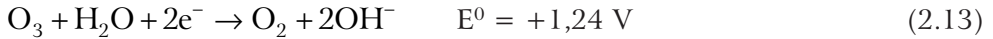
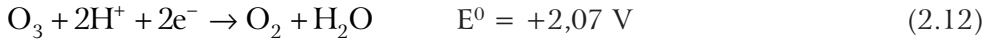
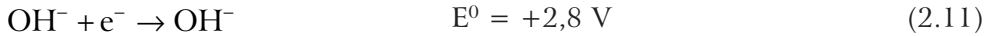


Figura 2.2 Reações de oxidação de compostos (substratos) na ozonização da água.



Geosmin, MIB, compostos fenólicos, tricloroetileno e percloroetileno são facilmente oxidados pelo processo. São gerados subprodutos como aldeídos, cetonas, peróxidos, íon bromato e compostos orgânicos biodegradáveis.

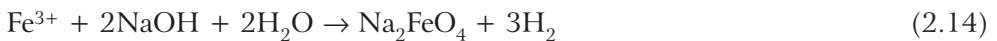
A alcalinidade e o pH interferem na eficiência do processo. Bicarbonatos e carbonatos competem pelo radical hidroxila em altas alcalinidades e, com pH alto, a competição pelo radical hidroxila é provocada apenas pelo carbonato.

O valor de CT para o processo peroxônio não pode ser medido, apesar do alto poder desinfetante, pois não se tem certeza da geração de resíduo na rede (USEPA, 1999).

Ferratos

O íon ferrato (VI) tem sido testado para a desinfecção de águas, efluentes e lodos. O ferrato (VI) de potássio pode ser produzido a partir de uma solução de ferrato de sódio. Em uma célula eletrolítica, com solução de NaOH a 45% e temperatura ambiente, é possível obter até 20 g/L em peso de Na_2FeO_4 . A célula consiste em uma câmara catódica e outra anódica separadas por uma membrana semipermeável. Nas soluções de hidróxido, o ferrato pode ser produzido em concentrações de 1% a 2% por peso de anólito. Em concentrações mais elevadas poderia ocorrer precipitação de ferrato de sódio ou sua cristalização no anólito ou na câmara anódica. O mesmo processo é aplicável à produção de ferrato de potássio a partir de compostos de sódio e potássio.

A equação química entre o cátodo e o ânodo é:



O oxidante é obtido em uma célula eletrolítica com suas câmaras separadas por uma membrana. A câmara anódica é carregada com uma solução alcalina e um reagente que fornece ferro. A câmara catódica é preenchida com a mesma solução alcalina. A operação ocorre em períodos de 20 a 200 minutos e à temperatura de 30 a 50°C. A membrana deve ser impermeável a gases e líquidos, ionicamente condutora e quimicamente estável.

O ferrato (VI) tem sido utilizado para o controle de odores em meio líquido e gasoso, para precipitação de ferro e manganês em substituição à cloração e para desinfecção de efluentes industriais mistos (De Luca *et al.*, 1989). O potencial-padrão de oxidação do íon ferrato é de +2,20 V em meio básico. Sua ação

desinfetante ocorre pela oxidação da molécula da água, gerando radicais peróxidos, elétrons hidratados e oxidrilas, compostos altamente oxidantes.

O processo de desinfecção com esse íon, para águas brutas de Porto Alegre, RS, pode ser descrito por uma cinética de segunda ordem, sendo $K_{\text{coliformes totais}} = 2 \times 10^{-4} \text{ min.NMP/100 ml}$, para coliformes totais, e $K_{\text{coliformes fecais}} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ min.NMP/100 ml}$, para coliformes fecais.

Os efeitos bactericidas do íon ferrato (VI) são, geralmente, atribuídos a mecanismos oxidativos de degradação direta das células ou de destruição de enzimas específicas desconhecidas. A severidade do ataque depende da concentração, do tempo de contato, da temperatura, do pH, da presença de matéria orgânica competidora e da suscetibilidade específica de um microrganismo ao desinfetante.

A eficiência de desinfecção de águas pelo íon ferrato (VI) pode ser representada pela Equação 2.15, a qual aponta, com alto nível de correlação, a dependência do poder desinfetante $\text{Log}(N/\text{No})$ dos níveis de turbidez (Turb) e da dosagem do oxidante $[\text{FeO}_4^{2-}]$:

$$\text{Log}(N/\text{No}) = -0,430 + 0,005 \text{ Turb} - 2,07 [\text{FeO}_4^{2-}] \quad (2.15)$$

A análise de variância de 45 águas testadas mostrou que a desinfecção com ferrato tem alta correlação com a dosagem do desinfetante e, em muito menor escala, com a turbidez da água bruta.

A Tabela 2.4 apresenta uma comparação entre a eficiência desinfetante do hipoclorito e do ferrato (VI) no pré-tratamento de águas brutas de ETAs que abastecem Porto Alegre. O hipoclorito se mostrou um pouco mais eficiente que o ferrato para o tempo de detenção ensaiado. Para tempos maiores, 30 minutos, a eficiência será equivalente, pois o ferrato necessita de maiores tempos de contato. A grande vantagem do ferrato (VI) é que ele não forma subprodutos clorados e, simultaneamente, se reduz para ferro férrico, um coagulante por excelência. Avaliações mostraram que o composto não forma subprodutos positivos ao teste de Ames de mutagenicidade (De Luca *et al.*, 1982) no tratamento de água.

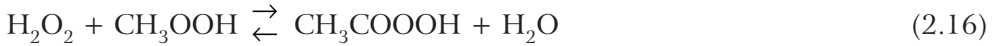
Tabela 2.4 Hipoclorito *versus* ferrato. Eficiências médias de pré-desinfecção de águas brutas. Dosagem: 1,6 mg/L; tempo de contato: 10 min.

| ETA | Ferrato (VI) | | Hipoclorito | |
|------------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| | C. totais (Log N/No) | <i>E. coli</i> (Log N/No) | C. totais (Log N/No) | <i>E. coli</i> (Log N/No) |
| São João | -1,5 | -1,9 | -1,5 | -1,4 |
| Menino Deus | -1,8 | -2,0 | -2,6 | -2,9 |
| Belém Novo | -2,7 | -2,3 | -3,8 | -3,3 |
| Lomba do Sabão (barragem) | -2,6 | -2,1 | -3,7 | -2,3 |

Fonte: De Luca (2000).

Ácido Peracético

O ácido peracético, líquido incolor com odor acre e irritante, o qual explode quando aquecido acima de 110°C, é formado pela reação de ácido acético e peróxido de hidrogênio, de acordo com a reação:



Portanto, todas as espécies estão em equilíbrio de acordo com a equação:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (2.17)$$

A toxicidade aguda do ácido peracético é baixa. Pode ser extremamente irritante à pele, aos olhos e ao trato respiratório se a concentração for elevada. O contato da pele ou dos olhos com a solução de ácido peracético a 40% pode causar queimadura. A inalação de concentração elevada de seus vapores pode causar sensação de queimadura, tosse, ofego e falta de ar.

Não há registros na literatura de que o ácido peracético seja cancerígeno ou apresente toxicidade na reprodução e no desenvolvimento humanos. Há evidências de que esse composto seja cancerígeno fraco a animais (ratos). Os ensaios de toxicidade indicam limites LD₅₀ de 1.540 mg/kg (aplicação oral em ratos) e LD₅₀ de 1.410 mg/kg (aplicação cutânea em coelhos – o LD₅₀ é a dose letal para 50% da população de ratos usados como cobaia).

É um produto que irrita severamente os olhos, a pele e as membranas mucosas, podendo formar misturas explosivas com substâncias facilmente oxidáveis. É utilizado na desinfecção de equipamentos de indústrias alimentícias pelo fato de atuar amplamente em diferentes microrganismos, o residual decompõe-se na água em oxigênio e ácido acético (vinagre), ser eficiente em ampla faixa de pH e temperatura e não introduzir ou alterar o sabor, o odor e a cor do produto final.

As informações disponíveis na literatura são, em sua maioria, sobre a desinfecção de esgotos sanitários. Gasi *et al.* (1995) desinfetaram efluentes de lodos ativados empregando ácido peracético em dosagem de 5 mg/L e tempo de contato de 27 minutos, obtendo remoção de 99,98%, 99,40% e 96% de coliformes totais, coliformes fecais e colifagos, respectivamente. Constataram também que a concentração de oxigênio dissolvido no efluente da câmara de contato manteve-se acima da concentração de saturação, evidenciando a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água. Além disso, verificaram que a aplicação de ácido peracético oxida a matéria orgânica, removendo em média 22,5% de DBO do efluente de lodos ativados estudado.

Os ensaios de toxicidade do efluente desinfetado indicaram elevada toxicidade para os microrganismos aquáticos testados (*Daphnia similis*, *Brachydatario rerio* e *Photobacterium phosphorium*).

A utilização em água de abastecimento poderá ter maior aplicação como pré-desinfecção para melhoria da qualidade da água bruta. Com isso, será reduzida a quantidade de patógenos e, por ser oxidante, a concentração de matéria orgânica, reduzindo o potencial de formação de subprodutos clorados quando se emprega a cloração na desinfecção ou na manutenção de residual desinfetante.

Permanganato de Potássio

O permanganato de potássio é altamente reativo sob as condições encontradas nas estações de tratamento de água. Oxida uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. O permanganato (Mn^{+7}) reduz-se a dióxido de manganês (MnO_2) (Mn^{+4}) que é precipitado na solução. Todas as reações são exotérmicas. Sob condições ácidas tem-se:



Sob condições alcalinas, a meia reação terá a forma:



A temperatura, o pH e a dosagem influenciam as rápidas taxas de oxidação dos constituintes encontrados na água bruta. Não se pode manter um residual de $KMnO_4$, pois a água ficaria rosada.

A Tabela 2.5 apresenta valores de CT para a inativação de bacteriófagos MS-2 pelo permanganato. Os dados indicam o uso potencial desse composto.

Tabela 2.5 Valores de CT para a inativação de 2 Log de bacteriófagos MS-2 pelo permanganato de potássio.

| Residual (mg/L) | pH 6 (mg min/L) | pH 8 (mg min/L) |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0,5 | 27,4 | 26,1 |
| 1,5 | 32 | 50,9 |
| 2 | – | 53,5 |
| 5 | 63,8 | 35,5 |

Fonte: USEPA (1990), *apud* USEPA (1999).

Mesmo sabendo que o permanganato de potássio pode inativar várias bactérias e vírus, ele não é empregado como desinfetante primário ou secundário quando aplicado em doses comumente utilizadas em tratamento de água. Altas doses têm custos elevados; mas, mesmo assim, esse agente químico tem sido empregado para oxidação do ferro e do manganês, controle de algas em decan-

tadores e diminuição do PFTHM. A Tabela 2.6 apresenta os usos potenciais para o permanganato de potássio.

Tabela 2.6 Sumário dos usos potenciais do permanganato de potássio na produção de água potável.

| Consideração | Descrição |
|--------------------------|---|
| Usos primários | Controle de gosto e odor, remoção de cor, controle de crescimento biológico e oxidação de ferro e manganês. |
| Eficiência de inativação | Não é um bom desinfetante. Se necessária a oxidação química, é uma alternativa válida ao cloro e seus derivados. |
| Formação de subprodutos | Não há dados na literatura a este respeito, mas tem-se observado uma redução do PFTHM em águas a serem cloradas. |
| Limitações | Por não ser um bom desinfetante de águas é sugerido o uso para minimizar o emprego de cloro e a produção de trihalometanos. |
| Considerações especiais | Sobredosagem deve ser evitada. São necessárias pesquisas sobre doses e potenciais subprodutos gerados. |

Fonte: USEPA (1999).

Desinfecção Interativa

Este conceito implica aproveitar o efeito sinérgico de dois ou mais desinfetantes, pois sabe-se que apenas um pode falhar, por exemplo, contra protozoários e organismos resistentes. Como mencionado anteriormente, certos desinfetantes (por exemplo, ozônio, peroxônio e até dióxido de cloro em certas situações), apesar de serem eficientes, não deixam um residual de longo tempo de duração ou possuem baixo CT. Portanto, a desinfecção secundária, para estabilizar a população microbiana no sistema de distribuição, só pode ser atingida por alguns desinfetantes. Em ordem de estabilidade decrescente dos desinfetantes dos manuais, têm-se cloraminas, cloro, hipocloritos e dióxido de cloro. A produção de subprodutos na rede, principalmente o potencial de formação de trihalometanos, tem levado aos estudos resumidos na Tabela 2.7.

Verifica-se que são poucos os desinfetantes alternativos ao cloro e seus subprodutos que, dentro do conhecimento atual, oferecem segurança quanto à desinfecção, mesmo quando combinados. Têm sido desenvolvidas pesquisas para unir agentes químicos a agentes físicos, pois estes não deixam residual. Mesmo os processos de filtração por membranas necessitarão de agentes químicos pela razão exposta.

Conclui-se que hipocloritos de sódio ou cálcio, dióxido de cloro, cloraminas, ozônio, permanganato de potássio, ferrato de potássio e ácido peracético, indivi-

dualmente ou combinados, continuarão a ser os agentes químicos avaliados como desinfetantes alternativos na produção de água potável, até que outros agentes ou processos de substituição da desinfecção sejam testados e sua eficiência sanitária e ambiental, comprovada.

Tabela 2.7 Combinações da desinfecção interativa e da qualidade da água bruta.

| Combinação primário/secundário | Aplicação típica | Comentários |
|-----------------------------------|--|--|
| Cloro/cloro | Águas brutas de BPTHM, baixo COT, tratamento convencional. | Sistema mais empregado. Sistema eficiente. |
| Cloro/cloraminas | Águas brutas de MPTHM, tratamento convencional. | Cloro para desinfecção. Cloraminas para controlar a formação de subprodutos. |
| Dióxido de cloro/dióxido de cloro | Alta produção de subprodutos, filtração para remover <i>Cryptosporidium</i> , baixa demanda de ClO ₂ na água produzida. | Usos requerem baixa dosagem de ClO ₂ para limitar cloritos e cloratos. |
| Dióxido de cloro/cloraminas | Águas brutas de APTHM, filtração para remover <i>Cryptosporidium</i> . | ClO ₂ primário na dose mínima para cloritos e cloratos. Cloraminas para residual. |
| Ozônio/cloro | Moderada formação de subprodutos, águas brutas de BPTHM. | Desinfecção eficiente com grande Log N/No. Baixo PFTHM e cloro residual. |
| Ozônio/cloramina | Moderada formação de subprodutos, águas brutas de APTHM. | Desinfecção eficiente com Log N/No grande. Baixo PFTHM e cloro combinado. |
| UV/cloro | Tratamento por membranas para remover <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i> . Inativação apenas de vírus por UV. Aplicável a águas subterrâneas de baixo PFTHM. | Pouco aplicado. Não há inativação de <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i> . |
| UV/cloramina | Tratamento por membranas para remover <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i> . Inativação apenas de vírus por UV. Aplicável a águas subterrâneas de moderado PFTHM. | Pouco aplicado. Não há inativação de <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i> . |

APTHM, MPTHM, BPTHM: alto, médio e baixo potencial formador de THMs e HAAs, respectivamente.

COT: carbono orgânico total.

Fonte: USEPA (1999).

Referências Bibliográficas

- AWWA (1997). *Safe drinking water advisor*. Library on Internet.
- BRANDÃO, C. (2000). *Prosab II, tema 1*. Rio de Janeiro, MCT/FINEP/CNPQ/CEF. (Relatório final de pesquisa).
- CANTELLI, M.; DE LUCA, S.J.; BENATTI, A.D.; DE LUCA, M.A. (1989). Tratamento de efluentes industriais: ferrato (VI) de potássio *versus* coagulantes tradicionais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 15, Belém, tomo III, v.II, p.426-635.
- DE LUCA, S.J. (2000). *Prosab II, tema 1*. Rio de Janeiro, MCT/FINEP/CNPQ/CEF. (Relatório final de pesquisa).
- DE LUCA, S.J.; SMALLWOOD, C.; CHAO, A.C. (1982). Ames test of ferrate treated water. *Journ. Env. Eng. Div.*, ASCE, v.109, 5, p.159-1167.
- GASI, T.M.T.; SAMPAIO, A.O.; PACHECO, C.E.M.; CAMACHO, P.R.R.; ANDRADE, E.M. (1995). Aplicação de ácido peracético para desinfecção de efluentes de lodos ativados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Salvador.
- LIBÂNIO, M. (2000). *Prosab II, tema 1*. Rio de Janeiro, MCT/FINEP/CNPQ/CEF. (Relatório final de pesquisa).
- MINISTÉRIO DA SAÚDE (2000). Portaria 1469 – *Norma de qualidade de água para consumo humano*. 29 de dezembro.
- USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999). *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. Washington.
- WHITE, G.C. (1992). *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Nova York, Van Nostrand Reinhold, v.3.

Capítulo 3

Desinfecção com Agentes Físicos

Introdução

Neste capítulo serão apresentados os principais pontos referentes à utilização da irradiação com luz de baixo comprimento de onda, ou seja, ultravioleta (UV); da fotocatalise heterogênea, uma das inúmeras opções relacionadas aos Processos Oxidativos Avançados (POA) na desinfecção de águas – principalmente as destinadas ao consumo humano –; e da radiação solar, aplicadas à desinfecção de águas.

Radiação Ultravioleta (UV)

Começaram a ser desenvolvidas pesquisas de métodos de desinfecção alternativos à cloração, com o intuito tanto de substituir os antigos métodos químicos como minimizar a formação de precursores de THM e outros subprodutos que apresentam potencial cancerígeno.

Ao contrário de outros desinfetantes, que têm ação química, a radiação ultravioleta atua por meio físico, atingindo principalmente os ácidos nucléicos dos microrganismos, promovendo reações fotoquímicas que inativam os vírus e as bactérias.

A radiação ultravioleta é uma forma estabelecida, bastante estudada e utilizada e de crescente aplicação como alternativa aos agentes químicos tradicionais no processo de desinfecção de águas de abastecimento e, também, de águas residuárias.

O efeito germicida desse tipo de energia foi reportado pela primeira vez por Downs & Blunt, em 1878 (Koller, 1952). Entretanto, a radiação ultravioleta utilizada como alternativa para desinfecção é conhecida desde o início do século passado, mas, por problemas de confiabilidade de equipamento, tecnologia, entre outros, foi abandonada. Posteriormente, superada a maioria desses problemas, o método de desinfecção por radiação ultravioleta começou a ganhar popularidade, principalmente nos países europeus, e a pesquisa e o desenvolvimento desse método têm aumentado bastante. Um dos fatores importantes para sua popularização, é o custo, que o torna competitivo economicamente se comparado à cloração.

As primeiras instalações de desinfecção com radiação ultravioleta ocorreram na Suíça e na Áustria, em 1955, sendo que, em 1985, ambos os países contavam com aproximadamente 500 e 600 instalações, respectivamente.

Segundo a USEPA (United States Environmental Protection Agency), citada por Wright & Cairns (1998), em 1988 havia cerca de 3.000 instalações de desinfecção com UV para águas de abastecimento, sendo 2.000 na Europa e 1.000 nos Estados Unidos.

No Brasil, particularmente na Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, as pesquisas foram iniciadas em 1977 (Campos & Pizzirani, 1977; Daniel, 1993), tendo por objetivo a desinfecção de esgotos.

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético (Figura 3.1) e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios X e a luz visível (Koller, 1952). A subdivisão da faixa de radiação ultravioleta 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



Figura 3.1 Espectro eletromagnético.

De acordo com Bolton (1999), o comprimento de onda de maior efeito bactericida é o de 254 nm, estando, portanto, inserido na faixa do UV C. No entanto, Harm (1980) afirma que a absorção máxima de radiação ultravioleta ocorre em 260 nm, e o comprimento de onda de 254 nm é relativo à emissão máxima de lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio. O intervalo de comprimento de onda compreendido entre 245 e 285 nm é considerado a faixa germicida ótima para a inativação de microrganismos.

A radiação ultravioleta utilizada para a inativação de microrganismos, usualmente, é obtida por meio de lâmpadas especiais. A grande maioria é composta por lâmpadas de vapor de mercúrio ionizado, de baixa e média pressão (por exemplo, tubular, tipo lâmpadas fluorescentes) e com diversos valores de potência. Isso significa que o método de desinfecção com radiação ultravioleta utiliza a energia elétrica a fim de gerar radiação para a eliminação, a inativação ou a inviabilização de microrganismos.

O termo fotólise refere-se à interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando uma ruptura das ligações químicas, fragmentando-as. A luz é composta por pequenos “pacotes” de energia, denominados fótons, cuja energia, E , é inversamente proporcional ao comprimento de onda, λ , da luz (Equação 3.1).

$$E = \frac{hC}{\lambda} \quad (3.1)$$

h : constante de Planck ($6,026 \times 10^{-34}$ Js);

C : velocidade da luz (m/s);

λ : comprimento de onda (m).

Se a absorção de um fóton por uma molécula promover a fotólise (fragmentação), o fóton deve ter energia suficiente e superior para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos que compõem a molécula. Esse fenômeno, na maioria das vezes, está relacionado a comprimentos de onda na região do espectro correspondente à radiação ultravioleta. Compostos que absorvem radiação ultravioleta e apresentam alto rendimento quântico de fotólise são bons candidatos à fotodegradação.

Quando se irradia moléculas de água com luz ultravioleta de comprimento de onda menor que 190 nm ocorre o rompimento de ligações acarretando a formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e hidrogênio ($\text{H}\cdot$), poderosos agentes oxidantes e redutores, respectivamente. Portanto, processos de descontaminação, tanto em meio aquoso como em ar úmido, podem ser realizados com base nesse fenômeno.

A Dose de Radiação UV

Alguns microrganismos patogênicos, particularmente vírus e protozoários, são mais resistentes ao tradicional desinfetante cloro do que as bactérias do grupo dos coliformes, por exemplo, *Escherichia coli* (National Research Council, 1980). Entretanto, Yip & Konasewich (1972) sugeriram que a dose de UV necessária para inativar organismos patogênicos é semelhante àquela necessária para promover o mesmo efeito nas bactérias usualmente utilizadas como indicadores de qualidade da água. Desse modo, para a inativação de patogênicos, as doses de radiação ultravioleta necessárias, usadas como parâmetro para o grupo coliforme, podem ser mais efetivas do que a cloração no processo de desinfecção (Shaban *et al.*, 1997).

Um problema que pode ocorrer com a utilização de radiação UV é a indesejada recuperação de parcela dos microrganismos inativados. Isso significa que, sob irradiação de luz na faixa do visível, pode ocorrer reversão das reações fotoquímicas e os microrganismos podem recuperar a atividade. Esse mecanismo permite que microrganismos irradiados recuperem-se caso tenham recebido dose

subletal de radiação ultravioleta. Portanto, a dose correta de UV é uma variável importante para o dimensionamento de instalações de desinfecção.

O termo dose de radiação ultravioleta é freqüentemente utilizado na literatura para representar a exposição de um dado organismo à irradiação na faixa germicida. Esse parâmetro é similar à concentração em mg/L quando o desinfetante é uma substância química.

A dose de radiação ultravioleta é o produto da intensidade de radiação pelo tempo de exposição, apresentada na Equação 3.2. Vale ressaltar que a inativação de um número fixo de microrganismos pode ser alcançada em curto intervalo de tempo e alta intensidade ou em tempo longo e baixa intensidade, ou seja, a dose é mantida constante.

$$D = It \quad (3.2)$$

D: dose de radiação ultravioleta (mW.s/cm²);

I: intensidade de radiação (mW/cm²);

t: tempo de exposição (s).

A unidade mais adequada para expressar a dose de radiação UV é mJ/cm², o mesmo que mWs/cm², ou, ainda, pode-se usar J/m².

A fração de sobrevivência é dada pela Equação 3.3:

$$\frac{N}{N_0} = f(D) \quad (3.3)$$

N₀, N: respectivamente, concentração de microrganismos antes e depois da irradiação ultravioleta (organismos/100 ml);

f(D): função da dose.

As duas equações sugerem que a intensidade e o tempo de exposição podem ser variados reciprocamente para obtenção de uma mesma fração de sobrevivência (Qualls & Johnson, 1985).

Em reatores de desinfecção, nos quais é utilizado o sistema de escoamento contínuo, uma partícula pode ser submetida a várias intensidades de radiação durante o período de exposição.

A dose que uma partícula recebe durante um pequeno intervalo de tempo é I.dt e para o período total considerado é:

$$\text{Dose}_w = \int_0^t I \cdot dt \quad (3.4)$$

Os limites dessa integral são t, como limite de tempo máximo de exposição, e 0 (zero), como limite mínimo, que corresponde ao início da desinfecção. O índice w refere-se à fração de distribuição de intensidades médias no tempo de exposição. A

intensidade média a qual uma partícula é submetida em relação ao período de exposição é definida por:

$$I_w = \frac{1}{t} \int_0^t I \cdot dt \quad (3.5)$$

Então, pelas Equações 3.2, 3.4 e 3.5, a dose recebida por uma partícula é:

$$\text{Dose}_w = I_w \cdot t \quad (3.6)$$

Assim, a dose a qual uma partícula é submetida pode ser expressa pela média da variação da intensidade durante o tempo de exposição, multiplicada pelo tempo que a partícula permanece dentro do reator, ou seja, a Equação 3.6 é uma simples consequência de efeitos recíprocos bem-estabelecidos da intensidade e do tempo de exposição (Jagger, 1967, *apud* Qualls & Johnson, 1985). É importante ressaltar que as equações desenvolvidas (Equações 3.3 a 3.6) partem de um sistema de fluxo contínuo. No caso de um sistema tipo batelada, a dose, produto da intensidade de radiação pelo tempo de exposição, é facilmente determinada.

Parte da energia emitida pela fonte de radiação é absorvida por substâncias presentes na água, como matérias dissolvidas e partículas em suspensão, e pela própria água. Essa absorção segue a lei de Beer-Lambert (Morowitz, 1950):

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.7)$$

I: intensidade de radiação que passa através da camada de água (mW/cm²);

I₀: intensidade da radiação emitida pela fonte (mW/cm²);

x: espessura da camada de água exposta à radiação (cm);

α: coeficiente de absorção (cm⁻¹).

Considerando que na superfície da lâmina d'água (x = 0) a intensidade de radiação é máxima (I = I₀), desprezando a absorção pelo ar entre a fonte de radiação e a superfície da lâmina d'água, e que na profundidade x a intensidade é mínima, pode-se calcular a intensidade média (I_m) integrando a Equação 3.7 (Morowitz, 1950), resultando em:

$$I_m = \frac{I_0}{L} \int_0^L \exp(-\alpha x) dx \quad (3.8)$$

I_m: intensidade média (mW/cm²);

L: espessura da lâmina líquida (cm).

Dessa forma, a intensidade média resultante é:

$$I_m = \frac{I_0}{\alpha L} [1 - \exp(-\alpha L)] \quad (3.9)$$

O coeficiente de absorção α depende da qualidade da água e é determinado mensurando a absorvância ou a transmitância em comprimento de onda de 254 nm.

É muito importante salientar que após o processo de desinfecção por UV não há residual, fator que deve ser considerado em relação às águas de consumo humano. Nesse caso, uma possível alternativa seria a adição de cloro após a exposição da água à radiação ultravioleta, com o objetivo de conferir o residual na rede de distribuição.

Sabendo que a radiação ultravioleta é energia na forma de onda eletromagnética, sua eficiência não é limitada pela maioria das variáveis que definem a qualidade da água. Isso implica que parâmetros como pH, temperatura e alcalinidade não interferem na eficiência de desinfecção com radiação ultravioleta. Entretanto, quando essa operação é realizada em água dura pode ocorrer um problema relacionado à deposição de sais pouco solúveis (por exemplo, CaCO_3) no tubo que reveste a lâmpada, reduzindo a transmissão de radiação ultravioleta. A presença de sais e matéria orgânica em suspensão também pode afetar a eficiência da desinfecção. Alguns compostos, como ferro, sulfeto, nitrito e fenol, absorvem radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm; enquanto os microrganismos podem usar partículas em suspensão como uma forma de proteção à radiação incidente.

Lâmpadas Germicidas

As fontes artificiais mais comuns de radiação ultravioleta são as lâmpadas de arco de mercúrio, as quais consistem em um bulbo hermético de sílica ou quartzo (ambos transmissores de radiação ultravioleta), com as extremidades dotadas de eletrodos de tungstênio com uma mistura de terra alcalina que facilita a formação de arco dentro da lâmpada. No interior do tubo é introduzida uma pequena quantidade de mercúrio e gás inerte – geralmente o argônio. A diferença de potencial entre os eletrodos produz a excitação dos átomos de mercúrio que, ao retornarem ao estado de menor energia, emitem radiação ultravioleta.

O argônio tem duas funções básicas: auxiliar a partida da lâmpada e reduzir as perdas térmicas, contribuindo para o espectro de rendimento da lâmpada. Na Figura 3.2 são ilustrados os componentes da lâmpada de arco de mercúrio.

Outras fontes artificiais de radiação UV menos significativas são os bulbos de lâmpadas incandescentes, os bulbos de lâmpadas de halogêneo e, também, as telas de computador (Parrotta & Bekdash, 1998).

As lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio e as lâmpadas fluorescentes apresentam o mesmo princípio de operação. A radiação é gerada na lâmpada como resultado da descarga de elétrons entre os dois eletrodos, a qual excita os átomos do vapor de mercúrio em baixa pressão (aproximadamente 0,001 atm). A

diferença básica entre as duas lâmpadas é que o bulbo da lâmpada fluorescente é recoberto por um composto de fósforo, o qual converte a radiação ultravioleta em luz visível. Além disso, esse bulbo é feito de vidro comum, que absorve a radiação ultravioleta.

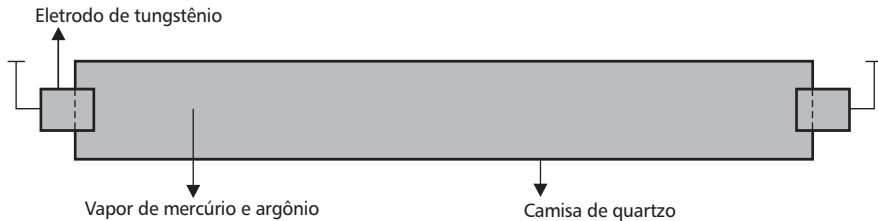


Figura 3.2 Esquema de uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio. *Fonte:* Wright & Cairns, 1998.

Estão disponíveis no mercado lâmpadas de baixa e média pressão de vapor de mercúrio para aplicação em desinfecção de água. As lâmpadas de baixa pressão emitem a maior parte da radiação no comprimento de onda 253,7 nm – mais de 95% do total de emissão de raios ultravioleta está no comprimento de onda de 253,7 nm –, enquanto as lâmpadas de média pressão emitem energia em comprimento de onda na faixa de 180 a 1.370 nm. A potência das lâmpadas de média pressão é muito maior que a das de baixa pressão, cuja potência de vapor está entre 15 e 65 W. Nessas lâmpadas, aproximadamente 70% de toda a potência emitida é de raios ultravioleta.

Usualmente, as lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio são encerradas em uma camisa de quartzo, com o objetivo de isolar a lâmpada do meio aquoso. Essa montagem é necessária para manter a temperatura da superfície da lâmpada próxima ao ideal, ou seja, 40°C. Uma alternativa para o quartzo é o Teflon®, no entanto, esse material absorve cerca de 35% da radiação UV, enquanto o quartzo absorve apenas 5% (Combs & McGuire, 1989).

Na Tabela 3.1 é apresentada a distribuição de energia emitida por uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio. A energia em um comprimento de onda específico é expressa pela porcentagem da emissão total dentro de uma faixa (ou região) de radiação ultravioleta.

O sol é a fonte natural de radiação ultravioleta. Contudo, a absorção das ondas curtas pela camada de ozônio reduz a intensidade das radiações UV-B e UV-C que chegam à superfície da Terra. Assim, a aplicação da radiação na desinfecção depende de fontes artificiais de UV.

Tabela 3.1 Distribuição de energia de uma lâmpada germicida.

| Comprimento de onda (nm) | Porcentagem relativa de emissão dentro da região | |
|--------------------------|--|------------|
| | 248-365 nm | 248-313 nm |
| 248 | 0,1 | 0,1 |
| 254 | 95,2 | 97,4 |
| 265 | 0,1 | 0,1 |
| 280/289 | 0,1 | 0,1 |
| 297 | 0,3 | 0,3 |
| 302 | 0,2 | 0,2 |
| 313 | 1,8 | 1,9 |
| 334 | 0,1 | – |
| 365 | 2 | – |

Fonte: Harm (1980).

Mecanismos de Inativação

Ao contrário da maioria dos agentes desinfetantes normalmente utilizada em águas, a radiação ultravioleta não inativa os microrganismos por meio de interação (reação) química. A inativação dos microrganismos é causada pela absorção dessa luz de alta energia, que promove reações fotoquímicas com os componentes fundamentais das células, prejudicando seu funcionamento normal, por exemplo, interrompendo o mecanismo de duplicação ou provocando a morte da mesma (USEPA, 1999).

O mecanismo de desinfecção por UV ocorre devido à absorção da radiação pelas proteínas e pelos ácidos nucleicos RNA e DNA. A absorção de altas doses de UV pelas proteínas presentes nas membranas celulares leva ao rompimento dessas membranas e, conseqüentemente, à morte da célula. Porém, a absorção de pequenas doses de radiação ultravioleta pelo DNA pode apenas interromper a habilidade do microrganismo de se reproduzir, impedindo-o de contaminar o meio.

O DNA é um polímero de ácido nucleico, constituído por uma seqüência de quatro bases nitrogenadas (adenina, citosina, guanina e timina) que constituem o código genético. Essas bases formam as chamadas bases emparelhadas (por exemplo, adenina com timina e citosina com guanina), ligadas por pontes de hidrogênio. São essas ligações que fazem com que as duas fitas do DNA permaneçam ligadas. Essa estrutura do DNA é conhecida como dupla hélice.

Os raios ultravioleta são rapidamente absorvidos por algumas moléculas presentes no DNA, como as purinas e as pirimidinas, que se tornam mais reativas. A absorção máxima de UV pelo DNA ocorre em 260 nm, sugerindo que a inativação pela radiação é mediada pela absorção direta de purinas e pirimidinas pelas moléculas, levando à formação de dímeros e hidratos.

A absorção de radiação ultravioleta por bases nitrogenadas adjacentes pode resultar na formação de dímeros, como citosina-citosina, adenina-adenina e 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. Esse é o mecanismo fundamental da desinfecção UV, representado na Figura 3.3.

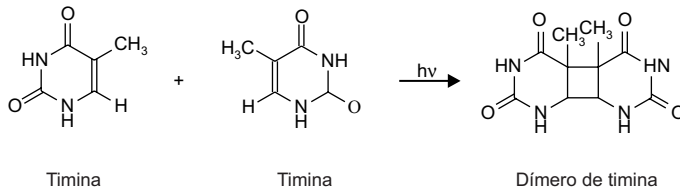


Figura 3.3 Dimerização fotoquímica de duas bases timina.

Vantagens e Desvantagens da Radiação Ultravioleta

De acordo com Souza (2000), tomando por base Cairns (1995), são várias as razões para a escolha da radiação ultravioleta como agente desinfetante em tratamento de água, dentre elas:

- a radiação ultravioleta é efetiva para grande variedade de bactérias e vírus, usando doses relativamente pequenas;
- mínimos riscos à saúde (a formação de subprodutos é mínima);
- não confere residual, o qual poderia reagir com substâncias orgânicas na produção comercial ou industrial (por exemplo, não é produzida descoloração ou mudança de sabor, quando se utiliza radiação ultravioleta em indústria alimentícia);
- segurança e aceitação dos operadores e do público (nenhum produto químico tóxico é transportado, armazenado ou manuseado);
- simplicidade e baixos custos de operação e manutenção (o equipamento de radiação ultravioleta é mais simples do que os equipamentos de geração de ozônio e dióxido de cloro);
- pequeno tempo de contato, conseqüentemente, não necessita de grandes tanques de contato (são alcançadas doses efetivas de desinfecção em poucos segundos, comparado ao período de 10 a 60 minutos de outras tecnologias de desinfecção).

Dentre as desvantagens da desinfecção com radiação UV, destacam-se:

- os mecanismos de reparo do dano provocado ao DNA dos microrganismos, se uma dose subletal for empregada;

- a matéria dissolvida ou em suspensão reduz a intensidade de radiação quando esta atravessa a lâmina líquida;
- não confere residual à água distribuída.

No entanto, o fato de a radiação UV não deixar residual desinfetante na água tem sido erroneamente apontado como argumento para o uso do cloro, pois, na realidade, há um potencial para formação de biofilme nas redes de distribuição de água. Se a água contiver nutrientes (particularmente carbono orgânico assimilável), eles podem se acumular em torno das canalizações, dando suporte ao crescimento microbiano, e, além disso, a presença de 1 mg/L de cloro residual livre não garante que o biofilme não seja formado nas superfícies das canalizações e os coliformes fecais não sejam encontrados nas águas de consumo (Souza, 2000).

A desinfecção com UV é mais efetiva para águas com cor e turbidez de pequeno valor, devido à necessidade de penetração da luz no meio, portanto, a qualidade da água a ser tratada é um importante fator na utilização deste processo.

Essa técnica pode ser viável para pequenas comunidades, devido à operação prática das instalações comerciais já desenvolvidas para baixas vazões, considerando a dependência total de diversas comunidades em relação à estação de tratamento, a qual, por vezes, opera com sobrecarga e não apresenta desinfecção segura.

***Importante:** a radiação ultravioleta causa lesões nos olhos e câncer de pele. Por isso, nunca se exponha à radiação, mesmo que durante poucos segundos. Todas as operações de manutenção das instalações e dos equipamentos devem, obrigatoriamente, ser realizadas com as lâmpadas desligadas.*

Processos Oxidativos Avançados

Nas últimas duas décadas, as exigências em relação às leis ambientais em todo o mundo têm se tornado cada vez mais restritivas, principalmente devido ao aumento da conscientização em relação à saúde humana e aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental. Por esse motivo, nos últimos 10 a 15 anos, várias foram as pesquisas visando ao desenvolvimento e ao aprimoramento de tecnologias de tratamento de resíduos e redução de poluentes em geral, sempre com base no requisito custo-benefício.

Um dos vários grupos de tecnologias, que foi e continua sendo bastante explorado, é o POA (Processos Oxidativos Avançados), definido como processos de oxidação em que radicais hidroxila são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido à alta reatividade desses radicais, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos (USEPA, 1998).

Nesses processos, geralmente, há o envolvimento da geração de espécies transientes, que são oxidantes poderosos, porém de baixa seletividade,

principalmente o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e, em alguns casos, o oxigênio singlete, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. O $\text{OH}\cdot$ pode ser gerado por meio fotoquímico e não-fotoquímico.

Atualmente, os POA têm recebido grande atenção, devido à capacidade de converter poluentes em espécies químicas inócuas, como gás carbônico e água, ou seja, causar a mineralização total do poluente.

A classificação desses processos, considerando a presença de catalisadores na forma sólida e a iluminação, é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

| | |
|------------------------------|---|
| Sistemas homogêneos | <p>Com irradiação:</p> <p>O_3/UV</p> <p>$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$</p> <p>Feixe de elétrons</p> <p>Ultra-som (US)</p> <p>$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$</p> <p>$\text{UV}/\text{US}$</p> <p>Sem irradiação:</p> <p>$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$</p> <p>$\text{O}_3/\text{OH}^-$</p> <p>$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)</p> |
| Sistemas heterogêneos | <p>Com irradiação:</p> <p>$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$</p> <p>$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$</p> <p>Sem irradiação:</p> <p>Eletro-Fenton</p> |

Fonte: Huang *et al.* (1993).

O radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) é um dos radicais livres mais reativos e um dos mais fortes oxidantes. A título de comparação são apresentados, na Tabela 3.3, alguns oxidantes e seus potenciais de oxirredução.

Portanto, em meio ácido o potencial de oxidação do radical hidroxila será bastante alto, sendo superado apenas pelo flúor. Em solução básica, pH 11, o $\text{OH}\cdot$ reage com H_2O_2 resultando em um óxido e um íon peróxido. A irradiação de peróxido de hidrogênio gera radicais hidroxila independentemente do pH do meio, ao menos até pH 10 (Huang *et al.*, 1993).

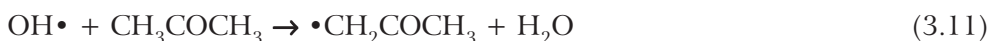
A reação do radical hidroxila com compostos orgânicos pode ser classificada por meio de três mecanismos de reação: adição de hidroxila, retirada de hidrogênio e transferência de elétrons.

Tabela 3.3 Potenciais de oxirredução de alguns agentes oxidantes.

| Reação redox | E ⁰ (NHE), Volt (25°C) |
|--|-----------------------------------|
| $F_2 + 2e^- = 2F^-$ | 2,87 |
| $OH\cdot + H^+ + e^- = H_2O$ | 2,33 |
| $O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$ | 2,07 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_3O_2^+$ | 1,76 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ | 1,68 |
| $HClO_2 + 3H^+ + 4e^- = Cl^- + 2H_2O$ | 1,57 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,49 |
| $HOCl + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$ | 1,49 |
| $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$ | 1,36 |
| $HBrO + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$ | 1,33 |
| $O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-$ | 1,24 |
| $ClO_{2(g)} + 1e^- = ClO_2^-$ | 1,15 |
| $Br_2 + 2e^- = 2Br^-$ | 1,07 |
| $HIO + H^+ + 2e^- = I^- + H_2O$ | 0,99 |
| $ClO_{2(aq)} + 1e^- = ClO_2^-$ | 0,95 |
| $ClO^- + 2H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$ | 0,90 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ | 0,87 |
| $ClO^{2-} + 2H_2O + 4e^- = Cl^- + 4OH^-$ | 0,78 |
| $BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 4OH^-$ | 0,70 |
| $I_2 + 2e^- = 2I^-$ | 0,54 |
| $I_3 + 3e^- = 3I^-$ | 0,53 |
| $IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$ | 0,49 |

Fonte: Huang *et al.* (1993).

Compostos orgânicos aromáticos, que possuem ligações múltiplas carbono-carbono, reagem com o radical hidroxila devido à nuvem eletrônica do anel aromático, conforme exemplificado na Equação 3.10. No caso da abstração de hidrogênio, essa reação geralmente ocorre com compostos orgânicos insaturados (Equação 3.11). Nas reações entre radicais hidroxila e íons inorgânicos, o mecanismo geralmente ocorre por meio da transferência de elétrons (Equação 3.12).



Fotocatálise Heterogênea

Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor é excitado pela absorção de fótons com energia superior à energia do *bandgap*, resultando na promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Essas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando seqüência às reações redox. A eficiência dos processos de oxirredução está relacionada ao processo de recombinação e^-/h^+ : 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.

Os radicais hidroxila são formados devido ao alto poder oxidante das lacunas (h^+) existentes na superfície das partículas do semicondutor e podem reagir com a maioria das moléculas biológicas (Dorfman & Adams, 1973) e com uma gama de compostos orgânicos antrópicos (Al-Ekabi & Serpone, 1988; Buxton *et al.*, 1988; Faust & Hoigné, 1990; Glaze & Peyton, 1988; Nogueira & Jardim, 1998; Ziolli & Jardim, 1998; Nogueira & Guimarães, 2000). Assim, acredita-se que esse alto poder oxidante resulte em uma eficiente atividade bactericida.

As lacunas localizadas na BV mostram potenciais bastante positivos (+2 a +3,5 V), o que significa que, do ponto de vista termodinâmico, praticamente qualquer composto orgânico pode ser oxidado quando exposto a esse potencial. Elétrons deslocados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas, que podem migrar para a superfície da partícula, onde mostram potenciais entre 0 e -1 V, sendo, portanto, bons redutores. Um esquema simplificado de uma partícula de catalisador sendo excitada pode ser visto na Figura 3.4.

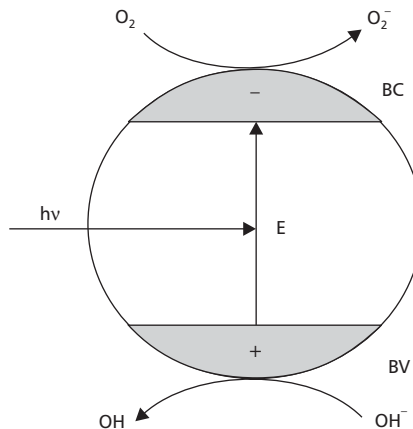


Figura 3.4 Esquema representativo da partícula do semicondutor.

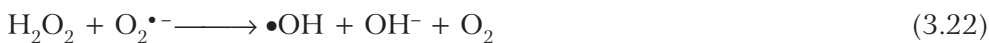
A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais:

- 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.

O processo de fotooxidação de poluentes orgânicos catalisado por semicondutores tem sido largamente estudado. Muitos semicondutores podem ser utilizados como catalisadores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , caulim, SiO_2 e Al_2O_3 (Tanaka & Hisanaga, 1994) ou ZnS , CdS e V_2O_5 (Mihaylov *et al.*, 1993).

De todos os semicondutores já utilizados, o TiO_2 tem sido o mais empregado, pois apresenta vantagens como o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação por luz solar.

O TiO_2 geralmente utilizado é a mistura das formas alotrópicas anatase e rutilo na proporção 70:30, sendo a forma anatase a mais reativa. Sua irradiação com UV/VIS ($< 400 \text{ nm}$) gera excesso de elétrons na banda de condução e lacunas positivas na banda de valência. É importante salientar que nesse processo são formadas, além dos radicais hidroxila, várias outras espécies transientes de alta reatividade, incluindo outros radicais. As Equações 3.13 a 3.23 resumem as principais reações que ocorrem quando o semicondutor é irradiado.



Formas de Uso do Fotocatalisador

O TiO_2 pode ser utilizado na forma de suspensão (lama) ou imobilizado, cada qual com suas vantagens e desvantagens. Em suspensão, a resistência à transferência de massa entre o substrato e a superfície do catalisador quase sempre inexistente, pois o catalisador encontra-se suspenso na solução (Vohra & Davis, 1993); no entanto, se a concentração do TiO_2 for alta, a solução poderá ficar turva, impedindo a passagem da luz (Tseng & Huang, 1990; Wei & Wan, 1991). Ainda, após o tratamento, as partículas do catalisador devem ser separadas da fase líquida, o que aumenta a complexidade operacional e diminui a viabilidade econômica desses reatores (Hoffmann *et al.*, 1995).

Muitos trabalhos têm sido realizados com o intuito de melhor viabilizar o uso dos catalisadores, imobilizando-os em diversas matrizes inertes, o que simplifica seu manuseio e possibilita sua modificação catalítica, em particular pela deposição de pequenas quantidades de metal em sua superfície, diminuindo a recombinação dos elétrons e das lacunas, um dos problemas da fotocatalise heterogênea. No entanto, estando o catalisador imobilizado, os volumes tratados não podem ser grandes, pois a distância entre ele e a fonte luminosa impede que os fótons emitidos consigam atingir a superfície catalítica.

Estando o catalisador impregnado de pérolas de sílica, na forma de leito fluidizado, o mesmo permanecerá suspenso na água e não terá de ser recuperado após o tratamento, sendo esta uma alternativa de uso possivelmente mais viável. Haarstrick *et al.* (1996) utilizaram um reator na forma de leito fluidizado, com TiO_2 imobilizado em partículas de quartzo, e verificaram que esta configuração, além de produzir maiores valores da razão área superficial/volume em relação aos reatores de leito fixo, permite um melhor aproveitamento da luz e uma melhora das condições para a transferência de massa, verificando também que não houve arraste do catalisador em decorrência do aumento da vazão e que a limitação por transferência de massa pode ser desprezada.

Muitas pesquisas foram feitas no Brasil e em outros países, buscando consolidar tecnologias e parâmetros que viabilizem o uso do processo de fotocatalise, visando a uma maior adequação e otimização do processo para a utilização eficaz deste no atendimento à população, tanto no âmbito industrial como no de saúde pública.

O Poder Bactericida do Semicondutor Iluminado

A cloração de águas com elevados teores de carbono orgânico total pode produzir subprodutos como trihalometanos e outros compostos cancerígenos. Assim, as novas regulamentações a serem promulgadas pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) buscam novas tecnologias para desinfecção e tratamento de água. Algumas tecnologias alternativas à cloração incluem o uso de ozônio, processos de filtração avançados, radiação UV e, mais recentemente, fotocatalise heterogênea $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$.

Watts *et al.* (1995) propuseram que um dos prováveis mecanismos de desinfecção ocorra pela oxidação da parede da célula, alterando a permeabilidade e acarretando a lise da célula. Montgomery (1985) descreveu duas propriedades desinfetantes primárias que controlam a eficácia do oxidante químico: 1. a oxidação e o rompimento da parede da célula e da membrana, resultando na desintegração da célula; e 2. difusão do oxidante na célula, causando a inativação de enzimas, danificando componentes intracelulares e interferindo na síntese protéica. A habilidade de um desinfetante químico oxidar o material orgânico, como lipoproteínas ou ácidos nucleicos, é devida a seu potencial de oxidação padrão. O radical hidroxila formado na fotocatalise heterogênea do TiO_2 tem um dos potenciais de oxidação mais altos, 25% superior ao do O_3 . O autor enfatizou, além do potencial de oxidação do radical, que a difusão de espécies desinfetantes nas células também é importante. O poder de difusão é dependente da carga, da massa molecular e das próprias características do microrganismo.

Aplicações e Limitações

A fotocatalise heterogênea é um processo que tem sido bastante estudado para descontaminação de soluções aquosas (Ollis, 1991; Ollis *et al.*, 1989; Ollis *et al.*, 1991; Hermann *et al.*, 1993; Mills *et al.*, 1993), mas pouco foi feito para sua aplicação em fase gasosa e em trabalhos de desinfecção de águas (Alberici & Jardim, 1994; Alberici, 1992). Muitos estudos em fase aquosa têm demonstrado que este processo é capaz de promover a total mineralização de uma grande variedade de contaminantes orgânicos.

Matsunaga *et al.* (1985) reportaram a esterilização completa de *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli* quando irradiados com lâmpada de halogênio em platina carregada com dióxido de titânio com tempo de exposição de 60 a 120 minutos. O mesmo grupo (Matsunaga *et al.*, 1988) desenvolveu um sistema de esterilização fotocatalítica contínuo à base de TiO_2 imobilizado em membranas de acetilcelulose e verificou 99% de eliminação de *E. coli* em água desionizada em 16 minutos de tempo de exposição, em uma concentração celular inicial de 10^2 org/ml.

Os mesmos pesquisadores verificaram que, ao aumentar a concentração celular, a eficiência reduz para 16%. Já em 1995, construíram um sistema para desinfecção fotoquímica de bactérias com TiO_2 e luz difusa emitida por fibras ópticas e compararam a eficiência desse sistema com outro iluminado por luz emitida de fibras ópticas convencionais. Para este último sistema, determinaram as condições ótimas de desinfecção de *E. coli*: a) irradiação por duas horas; b) intensidade da luz de $60 \mu \text{ einstein}^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$; e c) concentração de TiO_2 de 0,4 mg/ml. O sistema de luz difusa pode ser usado para desinfecção de altas concentrações de bactérias e dióxido de titânio. A grande vantagem da luz difusa é a extensa área

1. 1 einstein é igual a 1 mol de fótons.

superficial em razão ao volume, tornando mais eficiente a fotoexcitação do dióxido de titânio e, assim, mais eficiente a desinfecção (Matsunaga & Okochi, 1995).

Watts *et al.* (1995) estudaram a eliminação de bactérias e polivírus 1 em efluentes secundários por intermédio da fotocatalise heterogênea, com o sistema TiO_2 irradiado com luz fluorescente F40BL e luz solar. Mostraram também que o sistema é mais rápido para a eliminação de vírus (30 minutos) do que de bactérias (150 minutos). Não foram encontradas diferenças nas eficiências de desinfecção na faixa de pH de 5 a 8. Para tratamento de efluentes utilizando TiO_2 /luz solar, as eficiências de desinfecção obtidas foram muito inferiores às obtidas pelos métodos tradicionais.

Rajeshwar *et al.* (1994) estudaram a atividade bactericida do TiO_2 em suspensões de *E. coli*. Verificaram que a cinética da reação era de primeira ordem e que o oxigênio era necessário como pré-requisito para as propriedades bactericidas. Também foi comprovado que a constante de velocidade de inativação dos microrganismos é proporcional à raiz quadrada da concentração de TiO_2 e diretamente proporcional à intensidade da luz. Foi verificada a inativação total das bactérias em 30 minutos.

Li *et al.* (1996) estudaram a eliminação de coliformes em efluentes secundários por fotooxidação catalisada por TiO_2 e luz negra T10 (20 W). Obtiveram redução de 35×10^3 org/100 ml para 59 org/100 ml após 60 minutos de tratamento com TiO_2 , radiação UV e aeração. Observaram também que a quantidade de bactérias inativadas durante a desinfecção depende principalmente da intensidade da luz incidente (I_0) e do tempo de irradiação, e que esta redução segue uma relação exponencial.

Maness *et al.* (1999) estudaram a ação do TiO_2 na inativação de *E. coli* irradiada durante 30 minutos com radiação ultravioleta de maior comprimento de onda (UVA), com concentração de *E. coli* variando entre $9,1 \times 10^2$ e 5×10^8 UFC/ml e concentração do fotocatalisador de 0,1 a 1 mg/ml. Encontraram a melhor eficiência na faixa de concentração de *E. coli* de 10^3 a 10^8 UFC/ml, com concentração ótima de TiO_2 de 1 mg/ml. Utilizando a produção de malondialdeído (MDA) como modelo para avaliar o dano causado na membrana celular pela peroxidação lipídica, observaram um aumento exponencial na produção de MDA, cuja concentração atingiu de 1,1 a 2,4 nmol/mg de células depois de 30 minutos de irradiação. Os resultados obtidos demonstraram, pela primeira vez, que a peroxidação lipídica de fosfolipídios insaturados em *E. coli* ocorre como resultado da ação oxidativa exercida pelo processo UV/ TiO_2 .

Radiação Solar

A literatura mostra que os microrganismos patogênicos geralmente presentes na água são vulneráveis ao calor e à radiação ultravioleta (Bryant *et al.*, 1992). Uma vez que o sol é fonte natural, universalmente disponível e gratuita, tanto de calor como de radiação ultravioleta, imagina-se que essa fonte seja a base de um método

de desinfecção efetivo e de baixo custo para uso em regiões afastadas e menos favorecidas.

Os estudos relativos à desinfecção solar, conhecida como Sodis (do inglês *Solar Disinfection*), tiveram seu início no final da década de 70, passando a ter maior reconhecimento a partir de 1985.

A radiação solar, aplicada para desinfecção de água, utilizando recipientes de plástico e de vidro, mostrou-se efetiva, pois foi obtida inativação de 99,9% de coliformes em 95 minutos de exposição, ao passo que foram necessários 630 minutos para se obter a mesma eficiência com luz artificial. O componente da radiação solar mais efetivo na destruição de microrganismos parece ser a radiação ultravioleta com comprimento de onda na faixa de 320 a 400 nm e, em menor grau, a luz visível (violeta e azul) com comprimento de onda de 400 a 490 nm (Acra *et al.*, 1984).

A completa eliminação dos organismos patogênicos requer um mínimo de duas horas de exposição à radiação solar direta de 600 W/m². É recomendado como fator de segurança, principalmente para as regiões tropicais úmidas, um período de cinco horas de exposição. A presença de nuvens, ou de potenciais interferências climáticas (fumaça, fog), diminui a eficiência do processo de desinfecção (Zapp *et al.*, 1987).

As águas com elevadas contaminações não são desinfetadas facilmente pela radiação solar, nem tampouco as águas com elevada turbidez, como é o caso de alguns rios. É esperado que a turbidez atenua o efeito da radiação solar e que elementos nutritivos da água residuária facultem a proliferação de alguns microrganismos (Odeyemi, 1986).

O formato e o tamanho do recipiente utilizado para expor as amostras ao sol mostraram-se pouco influentes na taxa de inativação dos microrganismos indicadores. No Egito, mostrou-se uma tendência de rápida redução na taxa de morte ou inativação bacteriana em amostras contidas em recipientes de 500 ml e 100 ml. Ambos os recipientes possuíam tamanho pequeno, tipicamente utilizados para coleta de água e armazenamento, como garrafas, comumente utilizadas em países em desenvolvimento. A posição vertical ou horizontal de exposição ao sol também produziu pouco efeito na eficiência do processo (Arafa, 1985).

A cor do recipiente é uma variável a ser considerada. No caso da utilização de recipientes de vidro ou plástico, deve-se dar preferência aos incolores. Recipientes transparentes de cor marrom, verde, amarela ou vermelha não são aconselhados (Arafa, 1985).

A eficiência da desinfecção será maior em recipientes que possuem transmitância próxima à região ultravioleta do espectro de luz. O grau de maior letalidade observado está relacionado aos comprimentos de onda próximos à radiação ultravioleta. Os recipientes metálicos com superfície aberta e reflexão interior podem ser utilizados com eficiência no processo de desinfecção solar. No entanto, o tempo de exposição deve ser maior que uma ou duas horas (Baldi, 1987).

A radiação ultravioleta UV A (320 a 400 nm) é a principal responsável pela inativação de microrganismos, e 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 na radiação solar) aumenta significativamente a taxa de inativação dos microrganismos.

Do ponto de vista do desenvolvimento de unidades de desinfecção solar, o resultado mais relevante do trabalho de Wegelin *et al.* (1994) é a observação do efeito sinérgico da radiação solar e da temperatura. De acordo com Feachem *et al.* (1983), *apud* Sommer *et al.* (1997), para destruição de enterovírus pelo calor, é necessário expô-lo à temperatura de 63°C por 30 minutos. Wegelin *et al.* (1994), em seus experimentos, observaram redução de 99,9% de enterovírus após 42 minutos de exposição ao sol, com temperatura da água a 40°C. Para a mesma água, sob similar condição de radiação, mas em temperatura de 20°C, foram necessários 150 minutos para atingir o mesmo grau de inativação. Conclui-se que a temperatura como único agente desinfetante não é capaz de inativar o vírus, porém amplifica significativamente o efeito da radiação. Parece óbvio, também, que, sob condições de temperatura mais elevada, o efeito da temperatura por si só passe a ser significativo.

A turbidez e a espessura da lâmina d'água interferem significativamente na eficiência de inativação de microrganismos. O aumento da turbidez e da profundidade da água leva a uma menor eficiência do processo, se considerado um tempo fixo de exposição. Águas mais turvas necessitarão de maior tempo de exposição para efetiva desinfecção, ou, dependendo da intensidade da turbidez, não serão passíveis de desinfecção eficaz.

Apesar do efeito negativo da turbidez em testes realizados sob condição controlada, observa-se que, mesmo com elevada turbidez (≈ 110 UTN) e elevado grau de contaminação (10^9 UFC/100 ml), a eliminação total de coliformes pode ser conseguida com um tempo de exposição de duas horas e temperatura da água a 50°C. Testes preliminares realizados em Brasília mostraram que, em dia ensolarado, a temperatura da água atingiu 50°C após duas horas de exposição e permaneceu acima dessa temperatura por mais de três horas. Isso sugere o potencial de utilização dessa tecnologia em grande parte do Brasil (Brandão, 2000).

Em relação aos recipientes, os sacos de polietileno transparentes mostraram-se mais eficientes do que os vasilhames de refrigerante em vidro e PET. Tal eficiência é atribuída à baixa perda de radiação do material e ao aumento mais rápido da temperatura observado nos mesmos (Brandão, 2000).

O uso dos sacos descartáveis não parece ser interessante na realidade brasileira, devido ao poder aquisitivo e ao grau de instrução dos cidadãos-alvo dessa tecnologia, pois a reutilização dos recipientes, ou a utilização do mesmo saco para vários fins poderia levar a contaminações cruzadas e à ineficiência do método de desinfecção. A utilização de sacos plásticos novos, a serem descartados após uso, pode significar custo excessivamente elevado para os usuários rurais, além de não fazer parte de sua cultura. Deve-se desenvolver recipientes específicos, com dimensões apropriadas para otimizar a captura da radiação, menor suscetibilidade

à contaminação externa e maior durabilidade. A perda de radiação pelo material empregado, se ocorrer, poderá ser compensada com maior tempo de exposição.

Conclui-se que a desinfecção solar pode ser concebida tanto em instalações em batelada, para servir a uma unidade domiciliar (pequenos volumes), como em sistema contínuo (algo semelhante a um aquecedor solar, porém transparente), a fim de produzir maior volume de água e servir a escolas, postos de saúde e outras instituições na zona rural. Um sistema contínuo de desinfecção solar também poderá fornecer água bacteriologicamente segura para pequenas empresas agrícolas familiares e, com isso, ser usada na melhoria e/ou beneficiamento do produto agrícola, agregando renda ao pequeno produtor.

Referências Bibliográficas

- ACRA, A.; RAFFOUL, Z.; KARAHAGOPIAN, Y. (1984). *Solar disinfection of drinking water and oral rehydration solutions*. Paris, França, Unicef.
- ALBERICI, R.M. (1992). *Fotodegradação de fenol e fenóis clorados catalisada por dióxido de titânio*. Campinas. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- ALBERICI, R.M.; JARDIM, W. (1994). Photocatalytic degradation of phenols using TiO_2 in slurry reaction. *Water Research*, v.28, p.1845-1849.
- AL-EKABI, H.; SERPONE, N. (1988). Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.*, v.92, p.5726.
- ARAFA, S. (1985). *Utilization of solar energy and the development of a Egyptian Village*. Cairo, American University of Cairo. 49p. (Final Project Report to United Nation University).
- BALDI, G. (1987). *Desinfección de agua potable com radiación solar en el Peru*. Tokyo, United Nations University, Japan.
- BOLTON, J.R. (1999). Light compendium: ultraviolet principles and applications. *EPA-Newsletter*, n.66, p.9-37.
- BRANDÃO, C.C.S. (2000). *Prosab 2, tema 1*. Rio de Janeiro, MCT/FINEP/CNPQ/CEF (Relatório final de pesquisa).
- BRYANT, E.A.; FULTON, G.P.; BUDD, G.C. (1992). *Disinfection alternatives for safe drinking water*. Nova York, Van Nostrand Reinhold Ed. 518p.
- BUXTON, G.; GREENSTOCK, W.P.; HELMAN, W.P.; ROSS, A.B. (1988). Critical review of the rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, v.17, p.513-886.
- CAIRNS, W.L. (1995). UV technology for water supply treatment. *Water Supply*, v.13, n.3/4, p.211-214.
- CAMPOS, J.R.; PIZZIRANI, J.A. (1977). Desinfecção com radiação ultravioleta. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 9., Belo Horizonte. 17p.

- COMBS, R.; MCGUIRE, P. (1989). Back to basics: the use of ultraviolet light for microbial control. *Ultrapure Water Journal*, v.6, n.4, p.62-68.
- DANIEL, L.A. (1993). *Desinfecção de esgoto com radiação ultravioleta: fotorreativação e obtenção de parâmetros cinéticos*. São Carlos, 164p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DORFMAN, L.M.; ADAMS, G.E. (1973). Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions. *NSRDS-NBS*, v.46, p.1-72.
- FAUST, B.C.; HOIGNÉ, J. (1990). Photolysis of Fe (III): hydroxi complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ.*, v.24A, p.79-89.
- GLAZE, W.H.; PEYTON, G.R. (1988). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultra-violet radiation. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, p.761-767.
- HAARSTRICK, A.; KUT, O.M.; HEINZLE, E. (1996). TiO₂ assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environ. Sci. Technol.*, v.30, p.817-824.
- HARM, W. (1980). *Biological effects of ultraviolet radiation*. New York, Cambridge University Press. 216p.
- HERMANN, J.-M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. (1993). Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, v.17, p.7-20.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Ver.*, v.95, p.69-96.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, v.13, p.361-377.
- KOLLER, L.R. (1952). *Ultraviolet radiation*. Londres, John Wiley & Sons. 220p.
- LI, X.Z.; ZHANG, M.; CHUA, H. (1996). Disinfection of municipal wastewater by sensitized photooxidation. *Wat. Sci. Tech.*, v.33, p.111-118.
- MANESS, P.C.; SMOLENSKI, S.; BLAKE, Z.S.; HUANG, Z.; WOLFEUM, J.; JOCOB, W. (1999). Bacterial activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward understanding of its killing mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, n.9, p.4090-4094.
- MATSUNAGA, T.; OKOCHI, M. (1995). TiO₂-mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers. *Environ. Sci. Technol.*, v.29, p.501-505.
- MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; NAKAMURA, N.; KOMINE, T. (1988). Continuous sterilization system that uses photoconductor powders. *Appl. Environ. Microbiol.*, v.54, p.1330-1333.
- MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; WAKE, H. (1985). Photoelectrical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol Lett.*, v.29, p.211-214.
- MIHAYLOV, B.V.; HENDRIX, J.L.; NELSON, J.H. (1993). Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photooxidation of cyanide. *Photochem. Photobiol. A. Chem.*, v.72, p.173-177.

- MILLS, A.; DAVIES, R.H.; WORSLEY, D. (1993). Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, v.22, p.417-425.
- MONTGOMERY, J.M. (1985). Disinfection. In: J.M.M. CONSULTING ENGINEERS, INC. *Water treatment principles and design*. New York, Wiley-Interscience Publication, v.2, cap.12, p.262-283.
- MOROWITZ, H.J. (1950). Absorption effects in volume irradiation of microorganisms. *Science*, v.111, n.3, p.229-230.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980). *Drinking water and health*. Washington, National Academy Press, v.2.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova*, v.21, p.69-72.
- NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. (2000). Photodegradation of dichloroacetic and 2,4 dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂. *Water Research*, v.34, n.3, p.895-901.
- ODEYEMI, O. (1986). *Guidelines for the study of solar disinfection of drinking water in developing areas of the world*. Ste. Anne Bellevue, Canada, Inresa Secretariat, Brace Institute.
- OLLIS, D.F. (1991). Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, In: PELIZZETTI, E.; SCHIAVELLO, eds. *Photochemistry conversion and storage of solar energy*. p.593-622.
- OLLIS, D.F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. (1989). Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification. In: SERPONE, N.; PELIZZETTI, E., eds. *Photocatalysis: fundamentals and applications*. New York, John Wiley & Sons, Inc. p.603-637.
- OLLIS, D.F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. (1991). Photocatalytic destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, v.25, p.1522-1529.
- PARROTTA, M.J.; BEKDASH, F. (1998). UV disinfection of small groundwater supplies. *Journal AWWA*, v.90, n.2, p.71-81, Feb.
- QUALLS, R.G.; JOHNSON, J.D. (1985). Modeling and efficiency of ultraviolet disinfection systems. Great Britain, *Wat. Res.*, v.19, n.8, p.1039-1046.
- RAJESHWAR, K.; WEY, C.; LIN, W.; ZAINAI, A.; ESMITH, R. (1994). Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system. *Environmental Science & Technology*, v.28, p.934.
- SHABAN, A.M.; Taweel, G.E.E.; ALI, G.H. (1997). UV Ability to inactive microorganisms combined with factors affecting radiation. *Wat. Sci. Tech.*, v.35, p.107-112.
- SOMMER, B.; MARIÑO, A.; SOLARTE, Y.; SALAS, M.L.; DIEROLF, C.; VALIENTE, C.; MORA, D.; RECHSTEINER, R.; SETTERS, P.; WIROJANAGUD, W.; AJARMEH, H.; AL-HASSAN, A.; WEGELIN, M. (1997). SODIS – an emerging water treatment process. *Aqua*, v.46, n.3, p.127-137.
- SOUZA, J.B. (2000). Desinfecção de águas com cor e turbidez elevadas: comparação técnica de processos alternativos ao cloro empregando radiação ultravioleta e ácido peracético. São Carlos, 147p. Dissertação (Mestrado: Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- TANAKA, K.; HISANAGA, T. (1994). Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. *Sol. Energy*, v.52, p.447-450.
- TSENG, J.; HUANG, C.P. (1990). Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions. In: *Emerging technologies in hazardous waste management*. cap.2, p.422 (ACS symposium series).
- USEPA (1998). *Advanced photochemical oxidation processes*. Handbook, EPA-625/R-98/004. Dec.
- USEPA (1999). *Alternative disinfectants and oxidants*. Guidance Manual, EPA 815-R-99-014. cap.8, p.8.1- 8.25, abr.
- VOHRA, M.S.; DAVIS, A.P. (1993). Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications. In: DAVIS, A.P., ed. MID-ATLANTIC INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 25. *Proceedings*. University of Maryland.
- WATTS, R.J.; KONG, S.; ORR, M.; MILLER, G.; HENRY, B. (1995). Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary waterwater effluent. *Water Research*, v.29, p.95.
- WEGELIN, M.; CANONICA, S.; MECHSNER, K.; FLEISCHMANN, T.; PESARO, F.; METZLER, A. (1994). Solar water disinfection: scope on the process and analysis of radiation experiments. *Aqua*, v.43, n.3, p.154-169.
- WEI, T.-Y.; WAN, C.C. (1991). Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, p.1293-1300.
- WRIGHT, H.B.; CAIRNS, W.L. (1998). Desinfección de agua por medio de luz ultravioleta. In: SIMPOSIO REGIONAL SOBRE CALIDAD DEL AGUA: DESINFECCIÓN EFECTIVA, Lima, Peru, p.1-28.
- YIP, R.W.; KONASEWICH, D.E. (1972). Ultraviolet sterilisation of water its potential and limitations. *Wat. Poll. Cont. Canada*, p.14-18.
- ZAPP, J.; SANTACRUZ, J.; MONCAYO, J.I.; MONTES, M.L.; HERNANDEZ, N. (1987). *Solar water purification in coffee growers climate*. Tokyo, United Nations University.
- ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. (1998). Mecanismo de reação do TiO_2 na destruição fotocatalítica de compostos orgânicos potencialmente tóxicos. *Quim. Nova*, v.21, p.319-325.

Cinética de Desinfecção

Introdução

A redução de organismos viáveis ou, por outro lado, o aumento do número de organismos inativados, depende da concentração ou da intensidade do desinfetante utilizado (residual ou aplicado) e do tempo de exposição ou contato do organismo com o desinfetante. Em condições controladas de laboratório é possível manter constantes, ou com pequena variação, a temperatura e o pH e aplicar doses conhecidas, acompanhando a redução do desinfetante por consumo ou decomposição ao longo do tempo. Além disso, as condições de mistura e escoamento da água no tanque de contato são controladas ou conhecidas (quando os ensaios são feitos em batelada não há escoamento).

Quando se passa das condições de laboratório para sistemas em escala real, ocorrem mudanças que invariavelmente resultam em perdas de eficiência. Por isso, é importante que se conheça (ou se preveja) as características do escoamento da água nas unidades reais para que não ocorram erros. É importante esclarecer que a desinfecção de água exige a inativação completa dos patogênicos (ou dos microrganismos indicadores), ao contrário da desinfecção de esgoto, que exige padrão menos restritivo e diferenciado de acordo com o uso pretendido para o efluente tratado, seja irrigação de hortaliças, culturas permanentes, reflorestamento, entre outros.

Por questões didáticas consideram-se, neste capítulo, inicialmente, o estudo simplificado da hidrodinâmica de reatores, em seguida, o estudo de cinética de desinfecção em condições de laboratório e, finalmente, como transpor os dados de laboratório para o projeto ou para a operação de unidades reais.

Por se tratar da desinfecção de águas, toma-se como objeto de estudo a água. Todavia, os conceitos relacionados ao regime de escoamento em reatores são válidos para quaisquer processos que envolvam fluidos newtonianos.

Fundamentos de Reatores¹

Entende-se por reator todo e qualquer recipiente no qual estejam ocorrendo reações de consumo ou decaimento de reagentes e formação de produtos. Insere-se, portanto, nesta definição a desinfecção de água.

A eficiência de conversão de uma reação química ou bioquímica não depende apenas das variáveis envolvidas, como temperatura, pH, concentração de reagentes e produtos e velocidade de reação, mas também das características do escoamento da água ou do esgoto na unidade em que é realizado o tratamento. A mudança do regime de escoamento altera o rendimento das reações, podendo comprometer o resultado esperado. Normalmente, essas mudanças são desfavoráveis, com redução ou perda de eficiência.

Consideram-se dois limites extremos e ideais em reatores: o escoamento de pistão e a mistura completa. Em condições não-ideais, ou reais, o regime de escoamento situa-se entre esses dois extremos.

A distinção entre os dois extremos ideais é que, no escoamento de pistão, cada partícula do líquido permanece no reator pelo mesmo tempo, podendo haver mistura localizada ou transversal, mas nunca longitudinal ou axial. Na condição de mistura completa, cada elemento de fluido afluente ao reator é imediatamente misturado com toda a massa presente, obtendo, assim, condição de homogeneidade, ou seja, a concentração de microrganismos na água que está no reator é uniforme e igual à concentração de microrganismos na água que deixa o reator.

O escoamento não-ideal resulta de combinações complexas das características de escoamento de pistão e de mistura completa, modificadas por correntes de densidade, recirculação, zonas mortas e curtos-circuitos. As zonas mortas, ou espaços mortos, são caracterizados por parcelas do volume do reator que não se misturam com o restante do reator ou nas quais a troca de massa é desprezível. Já os curtos-circuitos são caracterizados pela passagem rápida de parcela da vazão de água pelo reator sem se misturar com o restante da água que está no reator. Ambos resultam em perda de eficiência e devem ser evitados ou corrigidos quando detectados.

As reações que ocorrem nos reatores são extremamente dependentes do tempo de contato. Esse tempo pode ser entendido como o tempo de detenção hidráulica, ou seja, o tempo que a partícula de fluido permanece no reator. Considerando o reator de pistão ideal, todas as partículas permanecem no reator por tempo igual – entende-se por partícula de fluido um volume infinitesimal. Quando o escoamento deixa de ser de pistão ideal, essa condição deixa de existir, e o tempo de detenção hidráulica passa a ser um conceito abstrato, podendo-se entender que o tempo de detenção teórico t_0 passa a ser o tempo médio em que o fluido de vazão Q permanece no reator de volume V .

1. Texto elaborado com base em Soares & Daniel (1987).

A aproximação de t_0 como tempo médio de detenção hidráulica não é suficiente para identificar o comportamento do reator, pois t_0 não considera os períodos em que as diferentes frações de vazão Q permanecem na unidade, tornando-se necessário estudar a distribuição do tempo de detenção no reator, a fim de conhecer a forma na qual a massa líquida em conjunto tenha sido submetida a um determinado tratamento.

A distribuição dos tempos de detenção de cada partícula de fluido pode ser avaliada marcando e detectando esses elementos à medida que eles saem do reator, por meio de traçadores que, idealmente, devem ser substâncias inertes, ou seja, que não reajam com o líquido, sejam facilmente detectáveis e quantificáveis, não sedimentem e não flutuem (densidade próxima à do líquido).

A aplicação do traçador pode ser feita de forma contínua ou instantânea. Na dosagem instantânea, o traçador é adicionado de uma só vez, em intervalo de tempo extremamente reduzido. Na dosagem contínua, a aplicação inicia-se de forma abrupta, mantendo a vazão de dosagem constante por período suficiente para atingir o equilíbrio, ou seja, a concentração na saída do reator mantém-se constante, quando, então, é interrompida abruptamente. Em princípio, ambos os processos possibilitam obter as mesmas informações e a escolha de qual procedimento empregar dependerá, dentre outros fatores, da disponibilidade de implementos para dosagem, do tempo previsto para execução do ensaio e da precisão requerida.

O tempo de permanência de cada partícula de fluido dentro do reator não é igual, pois o percurso feito por partícula é diferente. Sendo assim, diz-se que o tempo de permanência de cada partícula é o tempo de residência, ou a “idade” de saída. Assim, tem-se a distribuição de tempo de residência (DTR).

Reatores de Escoamento Ideal

Escoamento de Pistão

Se na entrada de um reator de pistão for injetada vazão constante de solução de traçador, com concentração constante, de forma a produzir concentração C_0 após a mistura com a vazão afluyente ao reator, o aparecimento do traçador no efluente do reator ocorrerá após o tempo t , conforme mostrado na Figura 4.1. Considerando que o reator é de pistão ideal, t é igual a t_0 , sendo t_0 o tempo de detenção hidráulica teórico ($t_0 = V/Q$).

Para a dose instantânea, considera-se que a massa m de traçador será diluída no volume infinitesimal ΔV . Por isso a concentração de saída no reator tende a infinito ($\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{m}{\Delta V} \rightarrow \infty$) e o tempo de aparecimento do traçador é igual a t_0 .

Considerando que a vazão e a concentração da substância traçadora são mantidas constantes, não há variação da concentração de traçador ao longo do reator, o que significa que a concentração no efluente é igual à concentração no afluyente. Na Figura 4.1 são apresentadas as respostas típicas de traçador em reatores ideais e não-ideais.

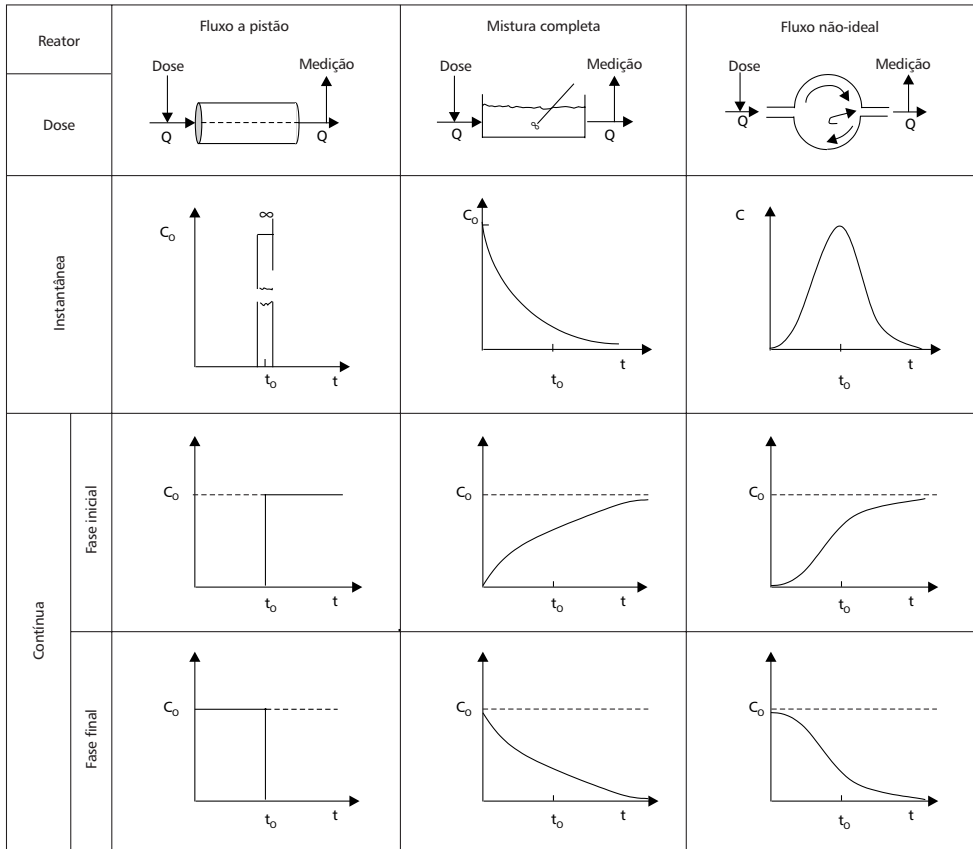


Figura 4.1 Curvas típicas de concentração de traçador no efluente de reatores com diferentes características hidráulicas (Galvis & Perez, 1987).

Mistura Completa

Como abordado para o reator de pistão, nos reatores de mistura completa também pode ser utilizada dosagem de traçador contínua ou instantânea.

Na dosagem contínua, normalmente divide-se, para efeito de estudo, a aplicação do traçador em duas fases: a fase inicial, em que a concentração no reator parte de zero até atingir o valor de equilíbrio C_0 , que coincide com a concentração de traçador no efluente, e a fase final, que começa com a interrupção abrupta de alimentação do traçador, ocorrendo, então, a purga do reator.

Considerando a dosagem contínua, por intermédio do balanço de massas, pode-se modelar a concentração do traçador no efluente em função do tempo por meio da Equação 4.1.

$$C = C_o \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_o}\right) \right] \quad (4.1)$$

C_o : concentração inicial de traçador (ML^{-3});

C : concentração de traçador no tempo t (ML^{-3});

t_o : tempo de detenção teórico (T);

t : tempo (T).

A Equação 4.1 corresponde à fase inicial da Figura 4.1. Para a fase final de uma dosagem contínua, a situação equivale àquela que se apresenta para a dosagem instantânea:

$$C = C_o \exp\left(-\frac{t}{t_o}\right) \quad (4.2)$$

Escoamento Não-ideal com Dispersão

O escoamento com dispersão axial situa-se entre os limites de escoamento de pistão e de mistura completa ideais. Neste regime, cada elemento de fluido afluente permanece no reator por diferentes intervalos de tempo. Dessa forma, o escoamento com dispersão axial corresponde à situação não-ideal, podendo ser usado para descrever as condições de escoamento da maioria dos reatores reais.

A mistura longitudinal é devida, principalmente, aos gradientes de velocidade, enquanto a mistura lateral é resultante da difusão molecular, sendo desprezível quando comparada à dispersão longitudinal.

A concentração de traçador no efluente do reator é calculada pela Equação 4.3:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta \frac{D}{uL}}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta \frac{D}{uL}}\right] \quad \theta = \frac{t}{t_o} \quad (4.3)$$

D : coeficiente de dispersão (L^2T^{-1});

u : velocidade de escoamento da água no reator (LT^{-1});

L : comprimento do reator ou distância percorrida pela água (L).

A Equação 4.3, quando representada graficamente com C/C_o como ordenada e θ como abscissa, resulta em uma família de curvas com D/uL como parâmetro.

Essas curvas representam, de forma adimensional, a concentração do traçador quando este passa pelo ponto de medição na saída do reator.

Quando D/uL é muito pequeno, os valores de θ devem ser tomados próximos a 1 (do contrário os valores de C/C_0 são praticamente nulos), e para θ próximo a 1, a Equação 4.3 tende à Equação 4.4:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi \frac{D}{uL}}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4 \frac{D}{uL}} \right] \quad (4.4)$$

Entende-se por dispersão de pequena intensidade aquela em que $D/uL < 0,01$ e a curva de resposta do traçador, para uma dosagem instantânea, não muda a forma significativamente, sendo simétrica.

O tempo no qual a concentração máxima ocorre é obtido diferenciando a Equação 4.3 e igualando a zero. Desta forma, obtém-se a Equação 4.5:

$$\theta_{\text{máx}} = \sqrt{\left(\frac{D}{uL}\right)^2 + 1} - \frac{D}{uL} \quad (4.5)$$

A partir da técnica da variância, considerando que a resposta do traçador segue a distribuição normal, pode-se calcular o número de dispersão – $d = \frac{D}{uL}$ – conforme as equações desenvolvidas por Levenspiel & Smith (1957).

$$d = \frac{D}{uL} = \frac{1}{8} \sqrt{8\sigma^2 + 1} - 1 \quad (4.6)$$

Se D/uL é pequeno o bastante, tal que $(D/uL)^2$ pode ser desprezado, a solução da Equação 4.6 passa a ser a Equação 4.7:

$$\frac{D}{uL} = \frac{\sigma^2}{2} \quad (4.7)$$

σ : variância.

Modelo de Reatores de Mistura Completa em Série

O regime de escoamento real de um reator pode ser simulado considerando que o reator seja constituído hipoteticamente por reatores ideais de mistura completa em série, com volume total igual ao volume do reator real. Quando o número de reatores de mistura completa em série tende a infinito, a resposta obtida tende a reator de pistão.

A abordagem do estudo com traçadores pode ser feita considerando dosagem instantânea ou dosagem contínua. Neste livro será considerada somente a dosagem instantânea.

Considere que um reator real de volume V seja constituído por n reatores fictícios de mistura completa, cada qual com volume V/n (Figura 4.2). Lança-se no primeiro reator a massa m de traçador que resulta em concentração inicial C_{o1} (Equação 4.8) e concentração C_1 (Equação 4.9), efluente do primeiro reator.

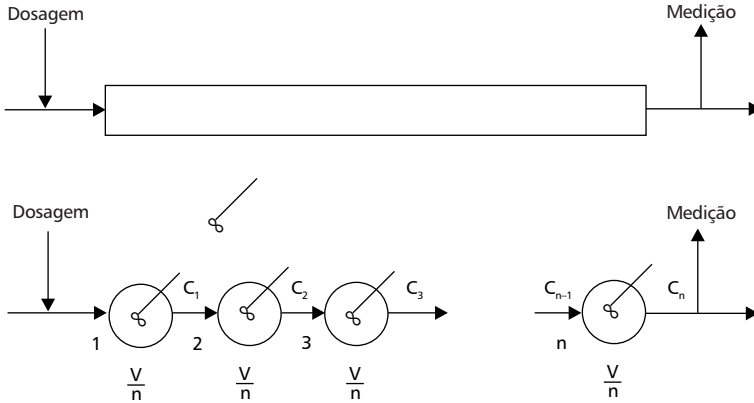


Figura 4.2 Representação de reatores fictícios de mistura completa em série utilizados para modelar a hidrodinâmica de reator real.

$$C_{o1} = \frac{m}{V/n} \tag{4.8}$$

m : massa de traçador;

n : número de reatores hipotéticos de mistura completa em série, todos com volume igual;

V : volume do reator real, igual à soma dos volumes dos reatores hipotéticos.

A concentração de traçador no efluente do reator 1 será:

$$C_1 = C_{o1} \exp\left(-n \frac{Q}{V} t\right) \tag{4.9}$$

Como $V/Q = t_o$, em que t_o é o tempo teórico de detenção para os n reatores, tem-se a Equação 4.10:

$$C_1 = C_{o1} \exp\left(-n \frac{t}{t_o}\right) \tag{4.10}$$

t: tempo de detenção hidráulica de cada reator hipotético.

O efluente do primeiro reator é o afluente do segundo reator. Nesse caso, mesmo que o traçador tenha sido aplicado instantaneamente, não se pode considerar que a entrada seja nula após a adição do traçador. Assim, a concentração do traçador na saída do reator 2 será:

$$C_2 = C_{oi} n\theta \exp(-n\theta) \quad (4.11)$$

$$\theta = \frac{t}{t_o}$$

De maneira análoga:

$$C_3 = \frac{C_{oi}(n\theta)^2 \exp(-n\theta)}{1 \times 2} \quad (4.12)$$

$$C_4 = \frac{C_{oi}(n\theta)^3 \exp(-n\theta)}{1 \times 2 \times 3} \quad (4.13)$$

Para o *i*-ésimo reator:

$$C_i = \frac{C_{oi}(n\theta)^{i-1} \exp(-n\theta)}{(i-1)!} \quad (4.14)$$

A concentração efluente de *n* reatores em série é calculada pela Equação 4.14, substituindo *i* por *n*, em que *n* é o número total de reatores.

$$C_n = \frac{C_{oi}(n\theta)^{n-1} \exp(-n\theta)}{(n-1)!} = \frac{C_o n(n\theta)^{n-1} \exp(-n\theta)}{(n-1)!} \quad (4.15)$$

Para sistemas de reatores de mistura completa em série, *n* deve ser inteiro, a fim de possibilitar a aplicação da Equação 4.15. Quando se procura quantos reatores de mistura completa em série equivale a um reator real, nem sempre se encontra *n* inteiro. Nesse caso, a concentração efluente pode ser estimada aplicando-se a função gama (Γ) para calcular o fatorial não-inteiro (Murphy, 1967). A aproximação para *n* não-inteiro pode ser feita sem que ocorra grande diferença na concentração final calculada para *n* não-inteiro, como determinado pela análise de variância da resposta do traçador.

O valor de *n* pode ser estimado a partir da variância obtida dos dados experimentais de dosagem instantânea do traçador. Segundo Levenspiel (1983), a variância se relaciona com o número de reatores conforme a Equação 4.16:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \quad (4.16)$$

Até agora tratou-se de componentes inertes. Ao considerar que a matéria no afluyente ao reator reage com velocidade conhecida, pode-se calcular a eficiência do processo.

A velocidade de reação é expressa pela Equação genérica 4.17:

$$r_N = \frac{dC}{dt} = \pm kC^n \quad (4.17)$$

r_N : velocidade de reação;

k : constante de velocidade de reação: positiva para formação de produtos e negativa para consumo de reagentes;

n : ordem da reação.

Reator de Pistão com Conversão

Considerando a cinética de primeira ordem, a conversão em reator de pistão será exponencial, ou seja:

$$\frac{C}{C_o} = \exp(-kt_o) \quad (4.18)$$

t_o : tempo de detenção hidráulica teórico (T);

V : volume do reator (L^3);

Q : vazão (L^3T^{-1}).

A Equação 4.18 também é válida para reatores de batelada com mistura completa.

Mistura Completa Ideal com Conversão

A transformação que ocorre em um reator de mistura completa ideal, considerada cinética de primeira ordem, é representada pela Equação 4.19:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + kt_o} \quad (4.19)$$

Para reatores de mistura completa em série:

$$\frac{C_n}{C_o} = \frac{1}{\left(1 + k \frac{V}{nQ}\right)^n} \quad (4.20)$$

V: volume total dos reatores em série (L^3);

n: número de reatores em série.

Reatores com Dispersão Longitudinal

Wehner & Wilhem (1956) resolveram a equação para conversão em reatores com o escoamento de pistão para reação de primeira ordem e, assim, obtiveram a Equação 4.21:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \frac{uL}{D}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right)} \quad (4.21)$$

$$a = \sqrt{1 + 4kt_0 \frac{D}{uL}} \quad (4.22)$$

u: velocidade média de escoamento do líquido no reator (LT^{-1});

D: coeficiente de dispersão (L^2T^{-1});

C, C_0 : concentração no afluente e no efluente, respectivamente (ML^{-3}).

Quando D/uL aproxima-se de zero (reator de pistão), a Equação 4.21 tende à Equação 4.23.

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-kt_0) \quad (4.23)$$

Da mesma forma, quando D/uL tende a infinito (mistura completa), a Equação 4.23 tende à Equação 4.24.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + kt_0} \quad (4.24)$$

Modelação Matemática da Desinfecção

A associação da matemática a fenômenos naturais muitas vezes torna-se inevitável. Essa curiosidade e a tentativa de descrever os fenômenos resultam no desenvolvimento de modelos matemáticos que procuram representá-los por meio de equações. Dada a complexidade dos fatores intervenientes, alguns de maior influência, torna-se praticamente impossível transformar os mecanismos e as ações em equações matemáticas.

Todavia, respeitando os limites e os erros admissíveis, é possível equacionar os fenômenos e usar esse equacionamento para previsões ou predições, o que favorece a otimização dos processos.

A desinfecção de água e esgoto não foge dessa modelação. É de se esperar que a complexidade seja imperiosa, pois estão envolvidas reações químicas, fotoquímicas e organismos vivos. A combinação desses fatores resulta em grandes desvios porque a eficiência da desinfecção varia muito, dependendo da demanda de desinfetante e dos microrganismos envolvidos, seja decorrente da variabilidade dos gêneros ou da população de uma mesma espécie, relacionada ao estágio de crescimento e à forma vegetativa, esporulada ou encistada.

Todavia, a disponibilidade de informações relativas à resistência aos desinfetantes, à velocidade de decaimento e à dependência da concentração e do tempo de exposição ao desinfetante é de grande importância no dimensionamento, na operação e no monitoramento das unidades de desinfecção.

Para água de abastecimento, deve-se garantir inativação total dos microrganismos patogênicos. Os riscos de falha devem ser mínimos. Em relação à água de abastecimento, a desinfecção de esgoto sanitário é de menor risco, pois admite-se presença de microrganismos não inativados, em concentração compatível ao uso. Lembre-se de que o esgoto sanitário desinfetado nunca será utilizado como fonte de água potável, tanto pelo risco de conter patogênicos quanto pela presença de compostos orgânicos e inorgânicos prejudiciais à saúde humana.

Em 1908, Chick observou, ao utilizar culturas puras de *Bacillus anthrax*, que a redução do número de unidades viáveis seguia a reação de primeira ordem bimolecular, conforme a Equação 4.25:

$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad (4.25)$$

k: constante de decaimento (T^{-1});

N: concentração de microrganismos (NMP/100 ml);

NMP: número mais provável.

A integração da Equação 4.25 nas condições $t = 0, N = N_0$ e t, N resulta na Equação 4.26:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-kt} \quad (4.26)$$

A Equação 4.26 é válida para as seguintes condições:

- população homogênea de microrganismos, ou seja, cultura pura;
- escoamento de pistão ou batelada de mistura completa;
- distribuição homogênea de desinfetante e microrganismos;

- concentração constante de desinfetante ao longo do tempo;
- a constante k é válida para cada concentração de desinfetante, não sendo aplicada para outras concentrações.

Na mesma época, em 1908, Watson apresentou uma lei de decaimento bacteriano semelhante, porém considerando em seu equacionamento a influência da concentração de desinfetante, ou seja:

$$\frac{dN}{dt} = -k \cdot C^n N \quad (4.27)$$

$$k = k' \cdot C^n \quad (4.28)$$

- k' : constante de decaimento bacteriano;
 C : concentração de desinfetante (mg/L);
 n : coeficiente.

Integrando a Equação 4.28 nas condições $t = 0, N = N_0$ e t, N e considerando que a concentração de desinfetante não varia durante o tempo de contato, obtém-se a Equação 4.29:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k' C^n t} \quad (4.29)$$

Hom (1972) apresentou o modelo empírico de decaimento de bactérias considerando a concentração de desinfetantes e o tempo de contato, com a taxa de decaimento dada pela Equação 4.30.

$$\frac{dN}{dT} = -k'' C^n t^{m-1} N \quad (4.30)$$

Integrando os limites $t = 0, N = N_0$ e t, N , considerando que a concentração de desinfetante é constante no tempo, obtém-se a Equação 4.31:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{k'' C^n t^m}{m} \quad (4.31)$$

em que m e k'' são constantes, o que permite a substituição de k''/m por K , obtendo-se a Equação 4.32.

$$\ln \frac{N}{N_0} = -K C^n t^m \quad (4.32)$$

As constantes e os coeficientes de todos os modelos de decaimento bacteriano são obtidos por regressão múltipla a partir de resultados experimentais, obtidos em laboratório, em condições controladas e conhecidas, como pH, temperatura, alcalinidade, cor, turbidez, sólidos suspensos, espécie e idade dos microrganismos.

Alteradas uma ou mais dessas características físico-químico-biológicas, o valor das constantes e dos coeficientes não são válidos, podendo resultar em erros que comprometerão a segurança caso sejam desfavoráveis à inativação dos organismos patogênicos.

Portanto, verifica-se que, mesmo que os ensaios sejam feitos para a água de interesse, não se tem total garantia de reprodutibilidade, dada a variabilidade da qualidade da água e da resistência dos microrganismos.

Os dados obtidos são válidos para estimativas e projetos, considerando, sempre, o fator de segurança.

A concentração de desinfetante é variável no tempo, o que é real, pois a partir do instante em que se adiciona o desinfetante, inicia-se sua reação com matérias orgânica e inorgânica, o que representa a demanda, resultando em redução gradual da concentração e interferindo na velocidade de inativação. Por esse motivo, a concentração final é menor que a concentração inicial.

Essa variação de concentração interfere na inativação dos microrganismos, resultando em desvios dos modelos, como, por exemplo, o aparecimento de curvas que indicam a existência de parcelas de microrganismos resistentes ao desinfetante, mantendo uma fração sobrevivente mesmo em longos tempos de contato. Esse comportamento pode ser explicado pela existência de organismos mais resistentes. Entretanto, como ocorre redução da concentração de desinfetante, a taxa de inativação é reduzida, dando a falsa idéia de organismos mais resistentes (Figura 4.3). Esse comportamento foi comentado por Souza (2000), com base no texto de Hom (1972):

“Na avaliação do efeito dos compostos de cloro para a desinfecção, é um tanto convencional correlacionar inativação bacteriana com concentração de cloro remanescente depois de um tempo de contato especificado. O termo demanda de cloro é usado para descrever a diferença entre a quantidade de cloro aplicado e a concentração remanescente no final do período de contato. Na prática, o critério assumido é que a efetividade da ação bactericida é função do cloro remanescente, conseqüentemente a existência de cloro residual em concentração alta é evidência primordial de efetiva desinfecção. Entretanto, é importante reconhecer que não é sempre necessário ter um residual de cloro elevado para alcançar um alto nível de desinfecção. Durante a satisfação da demanda de cloro, muitas moléculas de cloro ou de hipoclorito poderiam já ter realizado o objetivo denominado morte ou inativação de patogênicos ou coliformes. Assim, não é surpreendente que dosagens de cloro insuficientes para produzir cloro residual poderiam ser extremamente efetivas na redução de organismos indicadores.”

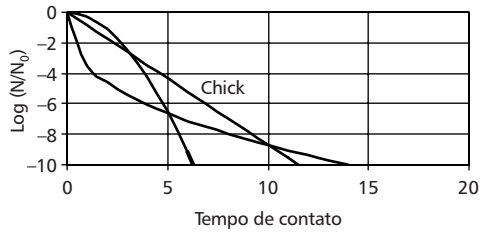


Figura 4.3 Representação esquemática dos desvios da lei de Chick.

Por esse motivo, é necessário conhecer como o decaimento do desinfetante ocorre no tempo e incluir essa variação na equação de cinética. Essa variação torna mais complexa a equação final de previsão de fração sobrevivente.

Ao transpor as equações do regime de batelada para a situação real de escoamento, em que se utiliza o conceito de balanço de massas para descrever a cinética de desinfecção em regime permanente, elas podem tornar-se complexas a ponto de não haver solução analítica, sendo necessário o uso de métodos numéricos. Tal abordagem foge ao escopo deste livro.

A lei de Chick, quando traçada em gráfico tendo como ordenada $\ln(N/N_0)$ e como abscissa o tempo t , produz reta com declividade $-k$. Como a transformada da equação exponencial é a equação de uma reta, é possível obter o valor de k por regressão linear, utilizando o método dos mínimos quadrados. A forma linearizada da Equação 4.26 é apresentada na Equação 4.33.

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt \quad (4.33)$$

Considerando $y = \ln \frac{N}{N_0}$, $k = A$ e $B = 0$, tem-se a equação da reta genérica $Y = AX$. A reta passa obrigatoriamente pela origem $(0,0)$, pois não há sentido em obter $N \neq N_0$ quando $t = 0$.

Para a lei de Watson, tem-se:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -k \cdot C^n t \quad (4.34)$$

Fazendo as transformações necessárias:

$$\ln \left(-\ln \frac{N}{N_0} \right) = \ln k' + n \ln C + \ln t \quad (4.35)$$

Como o coeficiente do termo $\ln t$ na Equação 4.35 é igual a 1, reagrupam-se os termos e obtém-se a Equação 4.36, com a qual se faz a regressão pelo método dos mínimos quadrados e calculam-se os coeficientes k' e n , pois são conhecidos N , N_0 , C e t .

$$\ln \left[-\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) \right] - \ln t = \ln k' + n \ln C \quad (4.36)$$

É comum empregar a Equação 4.37:

$$C^n t = K \quad (4.37)$$

Se $n > 1$, a concentração do desinfetante exerce maior influência na desinfecção; se $n < 1$, o tempo de contato exerce maior influência; e se $n = 1$, os efeitos de concentração e o tempo de contato são iguais.

Para a lei de Hom, a constante K e os coeficientes n e m são obtidos por análise de regressão múltipla a partir da transformação da Equação 4.32:

$$\ln \left(-\ln \frac{N}{N_0} \right) = \ln K + n \ln C + m \ln t \quad (4.38)$$

Como a concentração de desinfetante varia no tempo, seja por reação química com a matéria orgânica ou inorgânica ou por decomposição natural, as Equações deverão considerar essa variação. Normalmente, considera-se que a decomposição, ou o decaimento, do desinfetante segue cinética de primeira ordem, ou seja:

$$\frac{dC}{dt} = k^* t \quad (4.39)$$

Integrando os limites $t = 0$, $C = C_0$ e t ; C :

$$C = C_0 \exp(-k^* t) \quad (4.40)$$

Essa variação de concentração deve ser introduzida na equação de decaimento de microrganismos. Como a lei de Chick não considera a concentração de desinfetante, não há como introduzir essa correção.

Considerando a lei de Watson, tem-se:

$$\frac{dN}{dt} = -k' \left[C_0 \exp(-k^* t) \right]^n N \quad (4.41)$$

Integrando, obtém-se:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{kC_0^n}{nk^*} [1 - \exp(-nk^*t)] \quad (4.42)$$

Para o modelo de Hom, usando o mesmo procedimento, obtém-se:

$$\ln \frac{N}{N_0} = \left(\frac{m}{nk^*}\right) kC_0^n \left[1 - \exp\left(-\frac{nk^*t}{m}\right)\right]^m \quad (4.43)$$

Processos de Engenharia: Aspectos Práticos

As equações deduzidas até agora são válidas para reatores de mistura completa em batelada e reatores de pistão. Em sistemas reais, nos quais o escoamento da água foge da condição ideal, é necessário que se faça ajuste, pois há perda de eficiência.

Os desvios que ocorrem ao aplicar os resultados obtidos em unidades de bancada em laboratório no dimensionamento de unidades em escala real podem comprometer a qualidade da água ao não atingir a desinfecção que atenda o padrão de potabilidade. Esses desvios são causados pela alteração das características físico-químicas da água, como pH, alcalinidade, cor, turbidez, dentre outras, e a introdução de escoamento, inexistentes nas unidades de bancada em batelada.

A eficiência obtida em laboratório, mantendo a mesma dosagem e tempo de contato, dificilmente é reproduzida em escala real. Para atingir a eficiência desejada é necessário aumentar a dose de desinfetante ou prolongar o tempo de contato.

Partindo da lei de Chick, tem-se:

$$N = N_0 \exp(-kt) \quad (4.44)$$

Derivando em relação ao tempo, obtém-se a velocidade de reação de inativação, ou seja:

$$r_N = \frac{dN}{dt} = N_0[-k \exp(-kt)]$$

$$r_N = -k \frac{N}{N_0} N_0 = -kN \quad (4.45)$$

Para a lei de Watson:

$$N = N_0 \exp(-k \cdot C^n t) \quad (4.46)$$

$$r_N = \frac{dN}{dt} = N_0 (-k \cdot C^n) \exp(-k \cdot C^n t)$$

$$r_N = N_0 (-k \cdot C^n) \frac{N}{N_0} = -k \cdot C^n N \quad (4.47)$$

Considerando a lei de Chick e o reator de mistura completa, a equação que fornece a fração sobrevivente de microrganismos pode ser obtida considerando o balanço de massas definido na Figura 4.4:

ENTRA – SAI + REAGE = ACÚMULO

$$QN_0 - QN + r_n V = V \frac{dN}{dt} \quad (4.48)$$

Para a condição de equilíbrio dinâmico, obtém-se:

$$QN_0 - QN - kNV = 0 \quad (4.49)$$

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{1 + kt_0} \quad (4.50)$$

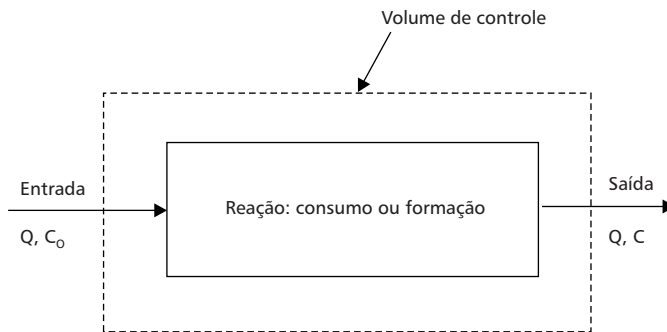


Figura 4.4 Balanço de massas em reator de mistura completa ideal.

O procedimento é o mesmo para outras equações de cinética de desinfecção e não será repetido neste livro. Fica como exercício para o leitor.

Outro desvio ocorre ao considerar a cinética de desinfecção que não representa corretamente o fenômeno. Por exemplo, supõe-se que a cinética siga a lei de Chick, embora haja desvios desta lei, sendo os dados melhor representados pela lei de Hom.

Esta discussão é melhor ilustrada por meio de exemplos.

Exemplo 1

Considere que os dados apresentados na Tabela 4.1 foram obtidos em ensaio com traçador em uma câmara de contato para pré-desinfecção de água (os dados são fictícios, porém, podem representar condição real). O traçador foi aplicado em intervalo de tempo suficiente para ser considerado aplicação instantânea. A vazão de água afluyente ao reator foi mantida constante durante todo o ensaio. Não se conhece o tempo teórico de detenção hidráulica da câmara de contato nem a concentração inicial de traçador. O exemplo foi desenvolvido tomando por base WEF (1996).

Considere que a concentração inicial de coliformes fecais seja de 10.000/100 ml e que a constante de decaimento, de primeira ordem, seja de $0,6 \text{ min}^{-1}$.

A partir dessas informações, obtenha o tempo de detenção hidráulica real do reator e compare as eficiências, considerando o reator único de mistura completa, os reatores de mistura completa em série, o reator de pistão e o reator com dispersão.

Tabela 4.1 Resultados de ensaio com traçador.

| Tempo (min.) | Concentração efluente (mg/L) |
|---------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 |
| 5 | 6,5 |
| 10 | 21 |
| 15 | 26 |
| 20 | 20 |
| 25 | 15 |
| 30 | 10 |
| 35 | 6 |
| 40 | 4 |
| 45 | 1,8 |
| 50 | 1 |
| 55 | 0,5 |
| 60 | 0 |

Na Figura 4.5 é representada a resposta da dose instantânea de traçador, construída com as informações da Tabela 4.1.

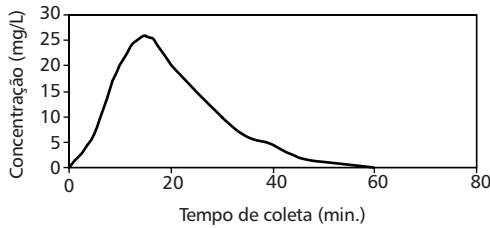


Figura 4.5 Concentração de efluente no reator resultante de dosagem em pulso.

- a) Como a vazão de água foi mantida constante, a concentração inicial pode ser calculada pela integral da curva de resposta de traçador
 Ou seja,

$$C = \frac{\int_0^t QC(t)dt}{Qt} \tag{4.51}$$

Por essa razão pode-se considerar:

$$C_o = \int_0^\infty C(t)dt \tag{4.52}$$

em que C_o tem como unidade massa por volume por tempo, por exemplo, mg/L · min.

Os intervalos de tempo entre cada coleta de amostra são uniformes e iguais a 5 minutos. Como os dados estão discretizados, pode-se obter a integral da Equação 4.52 pela regra de Simpson, ou seja:

$$\int_0^\infty C(t)dt = \frac{\Delta t}{3}(C_o + 4C_1 + 2C_2 + 4C_3 + \dots + 4C_{n-1} + C_n) \tag{4.53}$$

Procedendo-se o cálculo obtém-se:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty C(t)dt &= \frac{5}{3}(0 + 4 \times 6,5 + 2 \times 21 + 4 \times 26 + 2 \times 20 + 4 \times 15 + \\ &+ 2 \times 10 + 4 \times 6 + 2 \times 4,4 + 4 \times 1,8 + 2 \times 1 + 4 \times 0,5 + 0) \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty C(t)dt = C_o = 555 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$$

b) Tempo médio de detenção hidráulica

O tempo médio de detenção hidráulica é calculado por:

$$\bar{t}_d = \frac{\int_0^\infty tE(t)dt}{\int_0^\infty E(t)dt} = \int_0^\infty tE(t)dt \tag{4.54}$$

A curva de distribuição de tempos de residência (DTR) ou curva $E(t)$ é construída empregando-se os dados da Tabela 4.1 na Equação 4.55:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{C(t)}{555} \quad (4.55)$$

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores calculados de $E(t)$.

Tabela 4.2 Valores de $E(t)$.

| Tempo (min.) | $E(t)$ |
|---------------------|--------------------------|
| 0 | 0,0000 |
| 5 | 0,0117 |
| 10 | 0,0360 |
| 15 | 0,0468 |
| 20 | 0,0360 |
| 25 | 0,0270 |
| 30 | 0,0180 |
| 35 | 0,0108 |
| 40 | 0,0079 |
| 45 | 0,0032 |
| 50 | 0,0018 |
| 55 | 0,0009 |
| 60 | 0,0000 |

A integral da Equação 4.54, calculada pela regra de Simpson, fornece $\bar{t}_d = 20$ min.

c) Variância a partir da curva de resposta do traçador

A variância pode ser calculada a partir da curva C , sabendo-se que:

$$\sigma^2 = \frac{\sum \theta^2 C^*}{\sum C^*} - \left(\frac{\sum \theta C^*}{\sum C^*} \right)^2 \quad (4.56)$$

$$\theta = \frac{t}{t_d} = \frac{t}{20}$$

$$C^* = \frac{C(t)}{C(0)} = \frac{C(t)}{555} = E(t)$$

$$\sigma^2 = \frac{0,2542122}{0,20036} - \left(\frac{0,201982}{0,20036} \right)^2 = 0,25252$$

d) Número de reatores de mistura completa em série

O número de reatores de mistura completa em série, calculado a partir da variância, é:

$$n = \frac{1}{\sigma^2} \tag{4.57}$$

$$n = \frac{1}{0,25252} = 3,96 \text{ reatores}$$

Pode-se considerar que a resposta do traçador equivale à associação de quatro reatores de mistura completa de igual volume em série, tal que o tempo de detenção total é igual à soma dos tempos de detenção de cada reator imaginário.

e) Número de dispersão

O número de dispersão pode ser calculado pela técnica da variância, ou seja:

$$d = \frac{D}{uL} \tag{4.58}$$

em que d = número de dispersão.

$$\frac{D}{uL} = \frac{1}{8} \left(\sqrt{8\sigma^2 + 1} - 1 \right) \tag{4.59}$$

$$\frac{D}{uL} = \frac{1}{8} \left(\sqrt{8 \times 0,25252 + 1} - 1 \right) = 0,092$$

Ao comparar as eficiências de inativação, considerando os diferentes regimes de escoamento, a mesma constante de decaimento e o mesmo tempo de contato de 20 minutos, verifica-se que as diferenças são grandes, como demonstrado a seguir:

e.1) Tanque de contato de mistura completa com uma câmara

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{1 + kt}$$

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{1 + 0,6 \times 20} = 0,0769$$

$$N = 769 \text{ NMP/100 ml}$$

e.2) Tanques de contato de mistura completa em série

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{kt}{n}\right)^n}$$

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{0,6 \times 20}{4}\right)^4} = 0,0039$$

$$N = 39 \text{ NMP/100 ml}$$

e.3) Tanque de contato de escoamento de pistão

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-kt)$$

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-0,6 \times 20) = 6,1 \times 10^{-6}$$

$$N = 0$$

e.4) Câmara de contato de escoamento com dispersão

$$d = 0,092$$

$$\frac{N}{N_0} = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2d}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2d}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2d}\right)}$$

$$a = \sqrt{1 + 4kt_0 d}$$

$$a = \sqrt{1 + 4 \times 0,6 \times 20 \times 0,092} = 2,3272$$

$$\frac{N}{N_0} = \frac{4 \times 2,3272 \exp\left(\frac{1}{2 \times 0,092}\right)}{(1 + 2,3272)^2 \exp\left(\frac{2,3272}{2 \times 0,092}\right) - (1 - 2,3272)^2 \exp\left(-\frac{2,3272}{2 \times 0,092}\right)} = 1,54 \times 10^{-4}$$

N = 1,5 NMP/100 ml

Para facilitar a comparação dos diferentes rendimentos, os resultados foram colocados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Variação da eficiência de desinfecção decorrente da configuração do tanque de contato.

| Tanque de contato | Eficiência (%) | Concentração sobrevivente (NMP/100 ml) |
|---------------------------|----------------|--|
| Mistura completa | 92,310 | 769 |
| Mistura completa em série | 99,61 | 39 |
| Pistão | 100 | 0 |
| Dispersão | 99,985 | 1,5 |

Conclui-se que, para a mesma dose de desinfetante utilizado e para o mesmo tempo de contato, a eficiência varia.

Isso significa que, se o tanque de contato tender para mistura completa, é preciso aumentar a dose de desinfetante, uma vez que não se pode variar o tempo de contato, pois a vazão é a mesma e o volume é constante.

Outra análise a ser feita é que se o tanque de contato for dimensionado para pistão e, em operação, tender para mistura completa, a eficiência será menor, colocando em risco a saúde da população, pois pode não atingir o padrão de potabilidade. O comportamento real está entre os extremos ideais de mistura completa e pistão.

É conveniente que o tanque de contato seja dimensionado para aproximar-se de pistão, ou seja, com número de dispersão pequeno, tendendo a zero.

Exemplo 2

O conhecimento da velocidade de decaimento ou de inativação de microrganismos indicadores é de grande importância para o dimensionamento da desinfecção de água ou esgoto, seja para a definição da dosagem de desinfetante ou do tempo de contato.

Com esse objetivo, foi montada uma série de experimentos que possibilitou obter informações da inativação de microrganismos indicadores, com aplicação de diferentes dosagens de desinfetante e tempos de contato.

Os dados relacionados na Tabela 4.4 referem-se à desinfecção de água contendo cistos de *Naegleria gruberi*, em pH 5 (Rubin *et al.*, 1983). Obtenha os coeficientes das equações de inativação tomando por base as leis de Chick e de Watson e o modelo proposto por Hom; considere a concentração de cloro residual constante.

Tabela 4.4 Desinfecção de água com *Naegleria gruberi*, pH 5.

| Tempo de contato (min.) | Cloro residual livre (mg/L) | | | | |
|-------------------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | 0,45 | 0,57 | 0,9 | 2,12 | 2,64 |
| | Logaritmo de sobrevivência (Log N/N ₀) | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | -0,05 | -0,1 |
| 1 | 0 | 0 | -0,05 | -0,1 | -0,25 |
| 1,5 | 0 | 0 | -0,1 | -0,15 | -0,7 |
| 2 | 0 | 0 | -0,12 | -0,35 | -1,2 |
| 2,5 | 0 | 0 | -0,15 | -0,7 | -1,5 |
| 3 | -0,05 | -0,05 | -0,25 | -1,25 | -2,4 |
| 4 | -0,1 | -0,15 | -0,5 | -2 | |
| 5 | -0,15 | -0,25 | -0,8 | | |
| 6 | -0,25 | -0,4 | -1,1 | | |
| 7 | -0,3 | -0,55 | -1,5 | | |
| 8 | -0,4 | -0,6 | -2 | | |
| 9 | -0,55 | -1 | -2,9 | | |
| 10 | -0,7 | -1,3 | | | |
| 11 | -0,9 | -1,5 | | | |
| 12 | -1,1 | -1,7 | | | |
| 13 | -1,3 | -2 | | | |
| 14 | -1,55 | -2,3 | | | |
| 15 | -1,7 | -2,5 | | | |
| 16 | -2,05 | -2,85 | | | |

Lei de Chick

Considerando que pela lei de Chick a desinfecção siga a cinética de primeira, ordem e empregando a Equação 4.26 na forma linearizada, tem-se:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt \quad (4.60)$$

Portanto, para cada dose de cloro obtém-se um valor para k. A Equação 4.60 representa uma reta que passa pela origem e tem declividade $-k$, ou seja:

$$y = \ln \frac{N}{N_0}; A = k \text{ e } x = t, \text{ portanto, } y = Ax$$

A constante k pode ser obtida por regressão linear usando o método dos mínimos quadrados (veja o Apêndice no final deste capítulo).

Há vários programas estatísticos para microcomputadores disponíveis no mercado, os quais fazem análise de regressão. Esses programas permitem que o usuário introduza a equação que deseja ajustar aos dados observados ou faça o ajuste automático de acordo com a melhor opção. É importante ressaltar que nem sempre o ajuste automático fornecerá a equação final que o usuário pretende obter. Por exemplo, para a lei de Chick, a interseção é zero, mas se o usuário não indicar essa restrição o programa ajustará a equação de tendência com interseção diferente de zero, o que não está de acordo com a realidade, pois considera que no tempo zero (início da desinfecção) as concentrações de organismos não inativados e inativados são iguais, ou seja, $N/N_0 = 1$.

Ao fazer a regressão utilizando os dados da Tabela 4.4, considerando individualmente cada concentração de cloro, obtém-se as constantes apresentadas na Tabela 4.5. Observa-se que a unidade de k é min^{-1} , pois a reação é considerada de primeira ordem em relação à concentração de microrganismos.

Como era esperado, a constante k, em módulo, aumentou com o aumento da concentração de cloro. Por se tratar de condições reais, é razoável que ocorram desvios devido a variações da qualidade da água, da temperatura, do pH, dentre outros fatores.

Para avaliar se a equação obtida pelo método dos mínimos quadrados representa o fenômeno avaliado, é necessário comparar os resultados obtidos em laboratório com os resultados estimados pela equação. Um parâmetro que possibilita essa comparação é o coeficiente de correlação calculado pela Equação 4.61:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_1^n (y - Y_e)^2}{\sum_1^n (y - \bar{y})^2} \quad (4.61)$$

R: coeficiente de correlação;

y: variável dependente observada – valor obtido em laboratório;

\bar{y} : média aritmética dos valores da variável dependente observada;

Y_e : variável dependente estimada;

n: número de dados observados.

Os valores de R^2 para cada concentração de cloro são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Constante de inativação, k, e R^2 para a desinfecção de *Naegleria gruberi* com cloro.

| Cloro residual livre (mg Cl ₂ /L) | k (min ⁻¹) | R ² |
|--|------------------------|----------------|
| 0,45 | 0,214 | 0,8399 |
| 0,57 | 0,327 | 0,8767 |
| 0,90 | 0,523 | 0,8298 |
| 2,12 | 0,864 | 0,7657 |
| 2,64 | 1,487 | 0,8614 |

As respectivas equações de inativação de microrganismos são apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Equações de inativação de microrganismos. Lei de Chick.

| Concentração (mg Cl ₂ /L) | Equação |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,45 | $\frac{N}{N_0} = e^{-0,214t}$ (4.62) |
| 0,57 | $\frac{N}{N_0} = e^{-0,327t}$ (4.63) |
| 0,90 | $\frac{N}{N_0} = e^{-0,523t}$ (4.64) |
| 2,12 | $\frac{N}{N_0} = e^{-0,864t}$ (4.65) |
| 2,64 | $\frac{N}{N_0} = e^{-1,487t}$ (4.66) |

Ao verificar que os resultados experimentais não seguem a lei de Chick (Tabela 4.5 e Figura 4.6), pois há desvios, como comprovado por R^2 , deve-se procurar o modelo que forneça melhor ajuste aos dados. É o que ocorre ao aplicar o modelo de Hom.

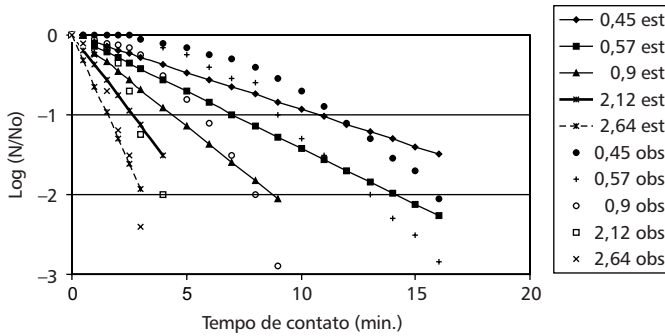


Figura 4.6 Inativação de *Naegleria gruberi* segundo a lei de Chick (est = valores estimados; obs = valores obtidos em laboratório).

Modelo de Hom

O modelo de Hom é descrito pela Equação 4.32.

A constante K e os coeficientes n e m são obtidos por regressão múltipla, transformando a Equação 4.32 em:

$$Y = A + BX_1 + CX_2 \tag{4.67}$$

$$Y = \ln\left(-\ln\frac{N}{N_0}\right)$$

A: ln K;

X₁: ln C;

X₂: ln T.

Fazendo a regressão múltipla pelo método dos mínimos quadrados, obtém-se:

$$\ln K = -2,535 \Rightarrow K = 0,079$$

$$n = 1,983$$

$$m = 1,996$$

$$R^2 = 0,9565$$

o que resulta na Equação 4.68:

$$\ln\frac{N}{N_0} = -0,0793C^{1,983}t^{1,996} \tag{4.68}$$

Para uso do modelo de Hom, agrupam-se todos os dados, independente de as concentrações de desinfetante ser diferentes, ao contrário do que é feito para a lei de Chick.

Plotando os valores da Tabela 4.4 (dados experimentais) e os valores obtidos a partir da Equação 4.68, obtém-se a Figura 4.7.

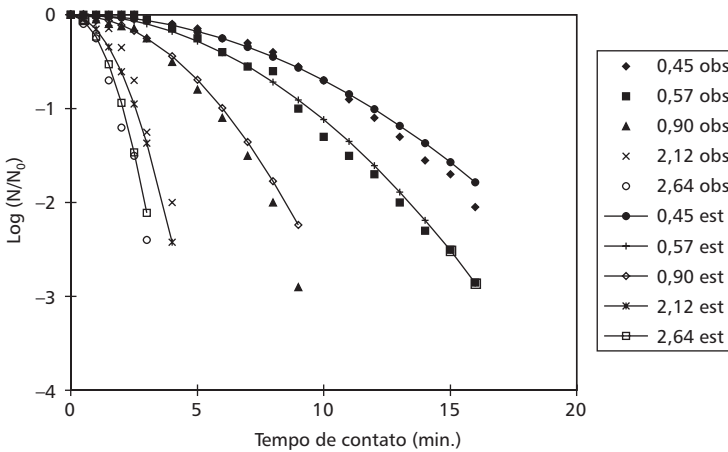


Figura 4.7 Inativação de *Naegleria gruberi* – Modelo de Hom (est = valores estimados; obs = valores obtidos em laboratório).

A lei de Watson considera a concentração de desinfetante e, em linhas gerais, é igual à lei de Chick quando se considera concentração constante. Esta lei é descrita pela Equação 4.34.

Fixando a fração sobrevivente ou, em outras palavras, a eficiência e considerando que k' seja constante:

$$-\frac{\ln \frac{N}{N_0}}{k'} = C^n t = K \tag{4.69}$$

A Equação 4.69 indica que a eficiência será a mesma, quaisquer que sejam os valores de C e t , desde que o produto $C^n t$ permaneça constante.

Como exemplo, fixando a eficiência em 90%, 99,9% e 99,99% e variando a concentração de cloro ativo, obtém-se o tempo de contato pela Equação 4.68 ou diretamente a partir dos resultados experimentais, Figura 4.7, conforme apresentado na Tabela 4.7. Para aplicar o método dos mínimos quadrados, a fim de determinar de n e k , é necessário linearizar a Equação 4.69.

$$\log(C^{nt}) = \log K \tag{4.70}$$

$$n \log C + \log t = \log K \tag{4.71}$$

$$-n \log C + \log K = \log t \tag{4.72}$$

$$\log C = -\frac{1}{n} \log t + \frac{1}{n} \log K \tag{4.73}$$

Tabela 4.7 Dados para construção das curvas $C^nT = K$. Ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

| Cloro (mg/L) | Tempo de contato (min.) | | | log (C) | Logaritmo do tempo | | |
|--------------|-------------------------|-------|--------|------------|--------------------|------------|------------|
| | Eficiência | | | | Eficiência | | |
| | 90% | 99,9% | 99,99% | | 90,0% | 99% | 99,99% |
| 0,45 | 11,97 | 16,93 | 20,75 | -0,3467875 | 1,07799987 | 1,22878069 | 1,31698181 |
| 0,57 | 9,464 | 13,39 | 16,41 | -0,2441251 | 0,97604068 | 1,12682149 | 1,21502262 |
| 0,90 | 6,01 | 8,51 | 10,42 | -0,0457575 | 0,77903167 | 0,92981249 | 1,01801361 |
| 2,12 | 2,57 | 3,63 | 4,45 | 0,32633586 | 0,40948683 | 0,56026765 | 0,64846877 |
| 2,64 | 2,06 | 2,92 | 3,58 | 0,42160393 | 0,31487127 | 0,46565208 | 0,55385321 |

Valores obtidos a partir das equações do modelo de Hom com coeficientes determinados experimentalmente.

Para cada eficiência e variando a concentração de cloro e o tempo de exposição, conforme valores da Tabela 4.7, obtêm-se os coeficientes n e K, indicados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Coeficientes da Equação $C^nT = K$ obtidos a partir de:

| Eficiência (%) | n | K | Equação |
|----------------|--------|-------|-----------------------|
| 90 | 0,9932 | 5,415 | $C^{0,9932}t = 5,415$ |
| 99 | 0,9932 | 7,662 | $C^{0,9932}t = 7,662$ |
| 99,9 | 0,9932 | 9,388 | $C^{0,9932}t = 9,388$ |

Substituindo os valores de tempo de contato nas equações obtidas, calcula-se a concentração de cloro residual para cada eficiência de desinfecção e constrói-se a Figura 4.8.

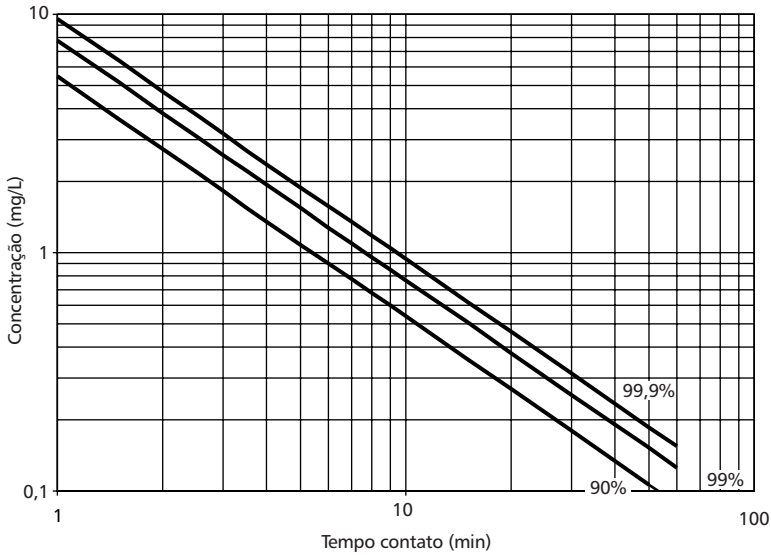


Figura 4.8 Relação concentração de cloro e tempo de contato para desinfecção de *Naegleria gruberi*.

Observando os resultados obtidos, verifica-se que a lei de Chick se afasta dos dados experimentais.

Para tempos de contato menores, a inativação de microrganismos estimada pela Lei de Chick é superior à inativação real, fornecendo resultado contrário à segurança.

Para tempos maiores, ocorre inversão de comportamento.

A aplicação da Lei de Chick exige que se obtenha equações de inativação para cada concentração de desinfetante.

O Modelo de Hom aproxima-se mais dos resultados reais, possibilitando obter uma equação geral que incorpore a concentração de desinfetante e o tempo de contato.

Apêndice

Método dos Mínimos Quadrados

O método dos mínimos quadrados é amplamente empregado em análise de regressão quando se pretende obter equações matemáticas que descrevam os fenômenos naturais com o menor desvio possível.

Seja a reta $Y = Ax + B$

Ao fazer a estimativa dos parâmetros A e B, obtém-se como resultado a estimativa de y (valor real), ou seja, Y. O valor de Y não é exatamente igual a y, o que resulta em erros. O método dos mínimos quadrados procura equação que represente os resultados com erro mínimo.

A soma dos erros quadráticos é:

$$\Sigma(y - Y)^2 = \Sigma[y - (Ax + B)]^2 \quad (4.74)$$

Para que os erros sejam mínimos, então,

$$\frac{\partial \Sigma(y - Y)^2}{\partial A} = 0 \text{ e } \frac{\partial \Sigma(y - Y)^2}{\partial B} = 0$$

$$\frac{\partial \Sigma(y - Y)^2}{\partial A} = 2\{\Sigma[y - (Ax + B)]\}(-x) = 0$$

$$-\Sigma yx + \Sigma Ax^2 + \Sigma Bx = 0$$

$$\Sigma yx = \Sigma Ax^2 + \Sigma Bx \quad (4.75)$$

$$\frac{\partial \Sigma(y - Y)^2}{\partial B} = 2\{\Sigma[y - (Ax + B)]\}(-1) = 0$$

$$-\sum y + \sum A + \sum B = 0$$

$$\sum y = \sum A + \sum B \quad (4.76)$$

Combinando as equações, obtém-se o sistema:

$$\begin{cases} \sum y = A \sum x + nB \\ \sum yx = \sum Ax^2 + \sum Bx \end{cases}$$

em que n = número de observações.

Seja a equação genérica:

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + a_nx_n + b \quad (4.77)$$

O sistema de equações para obtenção dos coeficientes pelo método dos mínimos quadrados será:

$$\begin{cases} \sum y = a_1 \sum x_1 + a_2 \sum x_2 + a_3 \sum x_3 + \dots + a_n \sum x_n + nb \\ \sum yx_1 = a_1 \sum x_1^2 + a_2 \sum x_1x_2 + a_3 \sum x_1x_3 + \dots + a_n \sum x_1x_n + b \sum x_1 \\ \sum yx_2 = a_1 \sum x_1x_2 + a_2 \sum x_2^2 + a_3 \sum x_2x_3 + \dots + a_n \sum x_2x_n + b \sum x_2 \\ \sum yx_3 = a_1 \sum x_1x_3 + a_2 \sum x_2x_3 + a_3 \sum x_3^2 + \dots + a_n \sum x_3x_n + b \sum x_3 \\ \dots \\ \sum yx_n = a_1 \sum x_1x_n + a_2 \sum x_2x_n + a_3 \sum x_3x_n + \dots + a_n \sum x_n^2 + b \sum x_n \end{cases}$$

Sendo conhecidos y e x (valores experimentais), estima-se A e B (ou a_i e b) que são os coeficientes da equação ajustada.

Referências Bibliográficas

- GALUIS, G.C.; PEREZ, J.M.C. (1985). *Hidráulica aplicada a plantas de tratamento de água*. Programa Regional OPS/EHP/Cepis de Mejoramiento de Calidad de Agua para Consumo Humano.
- HOM, L.W. (1972). Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, n.SA1, p.183-194.
- LEVENSPIEL, O. (1983). *Engenharia das reações químicas*. v.2, Edgard Blücher Ltda.
- LEVENSPIEL, O.; SMITH, W.K. (1957). Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow. *Chemical Engineering Science*, v.6, p.227-233.
- MURPHY, K.L. (1967). Design and analysis of mixing for an aeration tank. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, n.SA5, p.1-15.
- RUBIN, A.J.; ENGEL, J.P.; SPROUD, O.J. (1983). Disinfection of amoebic cysts in water with free chlorine. *J. Water Pollution Control Federation*, v.55, n.9, p.1174-1182.
- SOARES, L.A.V.; DANIEL, L.A. (1987). Uso de Traçadores. Seminário apresentado na disciplina Processos Anaeróbios de Tratamento de Esgoto. EESC, USP. 83p. (mimeografado).
- SOUZA, J.B. (2000). *Desinfecção de águas com cor e turbidez elevadas: comparação técnica de processos alternativos ao cloro empregando radiação ultravioleta e ácido peracético*. São Carlos, 147p. Dissertação (Mestrado: Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- WEF (1996). *Wastewater disinfection*. Manual of practice. 299p.
- WEHNER, J.F.; WILHEM, R.H. (1956). Boundary conditions of flow reactor. *Chemical Engineering Science*, n.6, p.89-93.

Capítulo 5

Recomendações para Uso em Escala Real

Introdução

O dimensionamento de unidades destinadas à desinfecção, seja de água de abastecimento ou de esgoto, pode ser feito por método empírico ou racional. Qualquer que seja o método de dimensionamento empregado, é preciso conhecer a dose aplicada, o residual desinfetante (quando pertinente) e o tempo de exposição.

O uso incorreto dessas informações ou o uso de informações não adequadas resultará em unidades sub ou hiperdimensionadas. No primeiro caso, não será atendida a desinfecção pretendida, colocando em risco a saúde daqueles que utilizam a água. Quando as instalações para desinfecção são hiperdimensionadas, atende-se aos requisitos de desinfecção além do requerido, resultando em consumo excessivo de reagentes ou dimensões exageradas da instalação, que encarecem a obra. O ideal é atingir o estado mais próximo possível da condição ótima.

Os critérios empíricos podem ter base na experiência acumulada pela operação de estações de tratamento de água ou de esgoto reais ou nos ensaios montados especialmente para isso. Nesse caso, as informações podem ser utilizadas para reproduzir as condições reinantes no experimento.

Os modelos envolvem o equacionamento do fenômeno e para isso utilizam variáveis que, quanto maior o número, mais próximo da realidade será o modelo. Todavia, essas variáveis são obtidas experimentalmente, estando, portanto, sujeitas a erros.

Mesmo que o experimento em laboratório siga um protocolo rígido, respeitando todo o procedimento científico, com controle das condições físico-químicas e biológicas, quando aplicado na prática, não fornece os mesmos resultados, devido às variações nas condições ambientais.

Diante desses fatos, parece não ser possível utilizar modelos com segurança. A realidade é um pouco diferente. Os modelos são necessários para o dimensionamento. O cuidado que se deve ter é considerar a perda de eficiência e as limitações do modelo, aumentando a dose e o tempo de contato no momento do dimensionamento, de forma que o sistema tenha flexibilidade para ajustar-se

à condição real. É importante reforçar que em situação real a qualidade da água não é a mesma durante todo o tempo. Além disso, a vazão pode variar, o que representa variação no tempo de contato. A variação da qualidade pode representar aumento da demanda de desinfetante, o que significará redução da eficiência com maior fração sobrevivente de organismos patogênicos.

Ao elaborar modelos, é necessário fazer simplificações, pois se fossem consideradas todas as variáveis, o modelo ficaria muito complexo. O projetista ou operador deverá ter a percepção de utilizar o modelo com suas limitações e fazer os ajustes necessários, seja durante o dimensionamento ou durante a operação. Desse modo, os estudos desenvolvidos em laboratório são importantes para fornecer parâmetros básicos para o dimensionamento.

Os resultados apresentados neste livro foram obtidos em diferentes instituições de pesquisa envolvidas no PROSAB. Inicialmente, espera-se que não haja convergência de resultados. Todavia, os ensaios foram padronizados de forma que os resultados pudessem ser comparados e analisados em conjunto.

Além disso, os desinfetantes são diferentes e a padronização possibilitou comparações entre os desinfetantes, indicando os mais eficientes na inativação dos microrganismos indicadores, respeitando o aspecto econômico, pois pode-se obter a mesma eficiência de desinfecção se forem utilizadas doses e tempos de contato convenientes.

Outra questão que pode surgir refere-se à qualidade da água utilizada para obter parâmetros, pois a aplicabilidade dos resultados depende também da qualidade da água empregada nos ensaios. Quanto mais próxima do real, ou que simule condições reais, mais confiáveis serão os resultados e melhor a reprodutibilidade das previsões.

Como se trata de desinfetantes que são consumidos (demanda) pelas matérias inorgânica e orgânica presentes na água, vale salientar que, se satisfeita a demanda, a eficiência será próxima daquela de água que não exerce demanda, desde que o residual desinfetante seja próximo.

Outro aspecto a ser abordado refere-se ao escoamento da água na unidade de desinfecção. Os experimentos realizados a fim de obter parâmetros cinéticos normalmente são feitos em unidade de batelada. Portanto, teoricamente, esses resultados são válidos para reatores de batelada ou pistão. Entretanto, em uma câmara de contato ou desinfecção, o escoamento foge da condição ideal, o que representa perda de eficiência. Então, há uma soma de perdas, ou seja, perda pela mudança de características físico-químicas e biológicas e perda pela mudança do regime de escoamento.

Algumas tecnologias de desinfecção utilizadas nas pesquisas do PROSAB, edital 2, Tema 1, que compõem este livro, já estão consolidadas, sendo que algumas já são de uso geral. As tecnologias ainda não consolidadas não estão impedidas de ser utilizadas, devendo ser aplicadas em estações de tratamento de água com a devida precaução, pois trata-se de desinfecção de água para fins potáveis.

Os valores apresentados devem ser considerados valores médios e são válidos para as condições específicas nas quais os experimentos foram realizados. Devem ser empregados como balizadores, com o cuidado de dimensionar os sistemas com folga para suprir demandas não esperadas.

Parâmetros de Projeto

A desinfecção de água de diferentes características, no que se refere a cor, turbidez, pH e concentração de microrganismos indicadores – em todas as alternativas de desinfecção foi usada a bactéria *Escherichia coli* –, foi realizada com o emprego de diferentes desinfetantes: hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, ácido peracético, ferrato de sódio, radiação ultravioleta, fotocatalise heterogênea e radiação solar.

Procurou-se reunir neste livro os resultados obtidos nas pesquisas realizadas no âmbito do PROSAB. Os valores apresentados são médios e poderão ser usados para dimensionamento de instalações para desinfecção de água destinada ao consumo humano, atendendo ao padrão de potabilidade no que se refere à ausência de microrganismos indicadores de contaminação fecal. O uso destas informações deverá ser feito com critério, respeitando as limitações de cada método de desinfecção e considerando **sempre** as características da água a ser desinfetada.

Portanto, é recomendável que, sempre que possível, sejam feitos ensaios para definir a dose de desinfetante e o tempo de contato a serem utilizados para dimensionamento.

Alguns dos métodos apresentados neste livro necessitam de estudos mais aprofundados. De uso consagrado, pode ser citada a desinfecção com cloro na forma de cloro gasoso, hipoclorito de sódio e de cálcio, radiação ultravioleta e radiação solar. Embora tenha demonstrado eficiência em inativar os microrganismos indicadores e, de acordo com as informações disponibilizadas na literatura especializada, não causar danos à saúde humana, a desinfecção com ferrato, ácido peracético e fotocatalise heterogênea necessita de aprimoramento dos processos de geração ou otimização em relação à ampliação de escala.

Parâmetros de Projeto para Desinfecção com Hipoclorito de Sódio

A dose de cloro ativo a ser aplicada depende da demanda de cloro exercida pela água, do tempo de contato e do pH. Essa variabilidade de características físico-químicas dificulta obter informações de aplicação geral. Por isso, as informações apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2 poderão ser empregadas no dimensionamento de instalações para desinfecção de água desde que as características físico-químicas e bacteriológicas da água sejam iguais ou apresentem valores inferiores aos das tabelas.

Tabela 5.1 Desinfecção de água com cor = $10 \pm 6,3$ uC e turbidez = $5,2 \pm 1,1$ uT.
Microorganismo indicador: *E. coli*.

| Concentração de <i>E. coli</i> na água bruta | | 2×10^6 org/100 ml | | | | | | |
|--|---|----------------------------|---|------------|---|------------|---|------------|
| Temperatura | | 25°C | | | | | | |
| pH | | 6,1 | | | | | | |
| COT (mg/L) | | $15,7 \pm 2,2$ | | | | | | |
| Cor verdadeira (uC) | | $10 \pm 6,3$ | | | | | | |
| Turbidez (uT) | | $5,2 \pm 1,1$ | | | | | | |
| Tempo de contato (min.) | Cloro aplicado: 1,0 mg Cl ₂ /L | | Cloro aplicado: 1,3 mg Cl ₂ /L | | Cloro aplicado: 1,6 mg Cl ₂ /L | | Cloro aplicado: 2,0 mg Cl ₂ /L | |
| | Cloro residual (mg Cl ₂ /L) | NMP/100 ml | Cloro residual (mg Cl ₂ /L) | NMP/100 ml | Cloro residual (mg Cl ₂ /L) | NMP/100 ml | Cloro residual (mg Cl ₂ /L) | NMP/100 ml |
| 5 | 0,06 | > 2.419,2 | 0,01 | < 1 | 0,26 | 228 | 0,39 | 6 |
| 8 | 0,06 | < 1 | 0,05 | < 1 | 0,19 | < 1 | 0,16 | < 1 |
| 10 | 0,04 | < 1 | 0,05 | < 1 | 0,17 | 10 | 0,15 | < 1 |
| 15 | 0,05 | < 1 | 0,05 | 58,5 | 0,13 | < 1 | 0,38 | 272 |

Fonte: Souza (2000).

Tabela 5.2 Desinfecção de água com cor = $22,9 \pm 3,8$ uC e turbidez = $4,3 \pm 0,2$ uT.
Microorganismo indicador: *E. coli*.

| Concentração de <i>E. coli</i> na água bruta | | 1×10^6 org/100 ml | | | | | | |
|--|---|----------------------------|---|------------|---|------------|---|------------|
| Temperatura | | 24°C | | | | | | |
| pH | | 6,3 | | | | | | |
| COT (mg/L) | | $18,9 \pm 1,5$ | | | | | | |
| Cor verdadeira (uC) | | $22,9 \pm 3,8$ | | | | | | |
| Turbidez (uT) | | $4,3 \pm 0,2$ | | | | | | |
| Tempo de contato (min.) | Cloro aplicado: 1,0 mg Cl ₂ /L | | Cloro aplicado: 1,3 mg Cl ₂ /L | | Cloro aplicado: 1,6 mg Cl ₂ /L | | Cloro aplicado: 2,0 mg Cl ₂ /L | |
| | Cloro residual (mg Cl ₂ /L) | NMP/100 ml | Cloro residual (mg Cl ₂ /L) | NMP/100 ml | Cloro residual (mg Cl ₂ /L) | NMP/100 ml | Cloro residual (mg Cl ₂ /L) | NMP/100 ml |
| 5 | 0,04 | 23,5 | 0,07 | 1.553 | 0,22 | 6 | 0,46 | 1 |
| 8 | 0,04 | 488 | 0,04 | 25 | 0,08 | 6 | 0,23 | 35 |
| 10 | 0,04 | 547 | 0,07 | 2 | 0,06 | 6 | 0,13 | 82 |
| 15 | 0,03 | 687 | 0,06 | 19 | 0,08 | 5 | 0,10 | 4 |

Fonte: Souza (2000).

Observa-se que a concentração inicial de *Escherichia coli* é da ordem de 10^6 organismos/100 ml, valor muito superior ao de água destinada ao consumo humano. Para obter uma grandeza de comparação, a concentração de *E. coli* no esgoto bruto é da ordem de 10^7 organismos/100 ml. Espera-se que a água destinada ao tratamento para potabilização contenha concentração de *E. coli* muito inferior. Por exemplo, as águas classe 2, destinadas ao abastecimento público com tratamento convencional, deverão conter, no máximo, 1.000 coliformes fecais por 100 ml (resolução Conama nº 20).

Ao observar os dados das Tabelas 5.1 e 5.2 verifica-se que há variação na concentração de microrganismos após a desinfecção. Era de se esperar que a concentração de *E. coli* fosse sempre decrescente com o aumento de concentração de cloro e do tempo de contato. Entretanto, por se tratar de condições reais, há possibilidade de ocorrer menor eficiência para concentração e tempo de contato maiores em decorrência da não homogeneidade da água, da formação de flocos que protegem os microrganismos ou da aglutinação dos microrganismos. Essas variações são valiosas para alertar os projetistas e os operadores acerca da necessidade de considerar condições que fogem dos modelos cinéticos que utilizam velocidades de decaimento para cálculo de eficiência sem considerar tais variações.

A cor, dentro dos limites apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, exerceu influência na desinfecção, reduzindo a eficiência, possivelmente pela demanda de cloro proveniente da oxidação da matéria orgânica.

Ressalta-se que as águas naturais apresentam matéria orgânica em concentração inferior às apresentadas neste livro. Além disso, em muitos casos a turbidez e a cor são inferiores, o que é favorável à desinfecção, pois a demanda de cloro será menor e, assim, haverá maior quantidade de cloro livre disponível para a desinfecção.

A partir dos resultados obtidos no PROSAB (Souza, 2000), resumidos nas Tabelas 5.1 e 5.2, pode-se concluir que a dose de cloro aplicada para a desinfecção da água deve ser da ordem de 2 mg/L, com tempo de contato não inferior a 15 minutos. De acordo com a Portaria 1.469, de 29 de dezembro de 2000 (Ministério da Saúde, 2000), o residual de cloro livre deve ser superior a 0,5 mg Cl_2 /L na saída da ETA e superior a 0,2 mg Cl_2 /L no ponto mais afastado da rede. Observa-se, portanto, que, para atender a essa Portaria, a dose de cloro poderá ser superior ao exigido a fim de promover a desinfecção, pois deve ser considerada a demanda de cloro exercida pelas substâncias dissolvidas na água.

Parâmetros de Projeto para os Cloradores por Difusão

O número de cloradores a ser instalado nos poços freáticos ou artesianos – mais suscetíveis às contaminações – deve ser definido em função da vazão aduzida ao reservatório de abastecimento, da extensão da rede de distribuição e da concentração de cloro ativo disponível no hipoclorito de cálcio. Aliados às características da água bruta, tais condicionantes fundamentam-se na própria

eficiência da desinfecção, cujo tempo de contato nos sistemas de pequeno porte usualmente materializa-se no reservatório de abastecimento e na perspectiva de conferir a concentração mínima de cloro residual na rede de distribuição.

O dispositivo de desinfecção consiste em uma garrafa plástica de 1 L, com dois orifícios diametralmente opostos de raio 0,3 cm, preenchida com 850 g de areia lavada, com granulometria média de 0,295 mm e 340 g de hipoclorito de cálcio. A relação de 2,5 para areia/hipoclorito pode ser alterada para 2 ou 3 a partir da concentração de cloro necessária após a desinfecção e do grau de contaminação da água bruta.

Os resultados auferidos nas pesquisas realizadas no contexto do PROSAB recomendam, com maior segurança, o emprego do dispositivo para águas com concentração de coliformes fecais de até 1.000 NMP/100 ml. Mesmo para águas com cor verdadeira de 20 a 30 uC e turbidez inferior a 5 uT, o clorador por difusão apresentou inativação completa dos microrganismos indicadores sempre que o teor de cloro residual foi superior a 0,20 mg/L, atingindo, em diversos ensaios, até 7 Log de inativação para a razão areia/desinfetante, citada anteriormente (Libânio, 2000).

Parâmetros de Projeto para a Desinfecção com Radiação Ultravioleta

A matéria em suspensão e dissolvida, seja orgânica ou inorgânica, interfere na desinfecção com radiação ultravioleta. Os sólidos suspensos impedem que a radiação ultravioleta atinja os microrganismos e a matéria dissolvida absorve a radiação, reduzindo a dose. Assim, para manter a eficiência de desinfecção desejada é necessário aumentar a dose aplicada, o que pode ser feito instalando-se mais lâmpadas ou aumentando-se o tempo de contato.

No dimensionamento de instalações de desinfecção com radiação ultravioleta, é imprescindível que se conheça a absorvância ou a transmitância em comprimento de onda de 254 nm. Para obter essa informação, a amostra de água deverá ser colocada na cubeta e levada ao espectrofotômetro. Não é correto filtrar a amostra, pois os sólidos ficarão retidos na membrana filtrante e a absorvância será menor que a real.

As informações apresentadas neste livro podem ser utilizadas para o dimensionamento de instalações de desinfecção com radiação ultravioleta desde que sejam consideradas as características da água. Se possível, devem ser feitos ensaios a fim de obter parâmetros de projeto. Os valores médios de doses aplicada e recebida, obtidos nas pesquisas do PROSAB, são apresentados no Exemplo 3. Vale ressaltar que, para efeito de dimensionamento, podem ser empregadas as informações que constam no Exemplo 3.

Parâmetros de Projeto para a Desinfecção com Fotocatálise Heterogênea

As informações apresentadas na Tabela 5.3 foram obtidas em experimentos realizados em laboratório utilizando reator fotocatalítico impregnado com dióxido de titânio e provido de fonte de radiação ultravioleta constituída de lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio. Novamente, alerta-se que as informações poderão ser usadas para o dimensionamento respeitando as características da água a ser desinfetada.

Tabela 5.3 Inativação de *E. coli* em reator fotocatalítico impregnado com dióxido de titânio.

| Tempo de detenção (s) | N_0 (NMP/100 ml) | N (NMP/100 ml) | Dose a 254 nm (mWs/cm ²) | Log N/ N_0 |
|-----------------------|--------------------|----------------|--------------------------------------|--------------|
| 29,8 | 6×10^7 | 25,3 | 328,1 | 6,38 |
| 49,6 | 6×10^7 | 4,1 | 545,9 | -7,17 |
| 76,6 | 6×10^7 | 1 | 842,2 | -7,78 |
| 86,5 | 6×10^7 | 1 | 951 | -7,78 |
| 107,5 | 6×10^7 | 1 | 1.181,8 | -7,78 |
| 141,5 | 6×10^7 | 1 | 1.555,9 | -7,78 |

Fonte: Guimarães (2000).

Comparação da Resistência de Microrganismos Indicadores

A *E. coli* usualmente é empregada como microrganismo indicador de contaminação fecal. Todavia, a resistência de alguns patogênicos, notadamente os protozoários, aos desinfetantes, é maior que a da *E. coli*. Por esse motivo, é conveniente que sejam feitos exames para detectar outros microrganismos indicadores que possam representar o comportamento de vírus, bactérias esporuladas e cistos de protozoários diante dos desinfetantes, conforme exemplificado nas Tabelas 5.4 a 5.9.

Os colifagos são vírus que hospedam a bactéria *E. coli* e são usados como indicadores de vírus. Já as bactérias *Clostridium perfringens*, por terem a capacidade de formar esporos, portanto, com maior resistência às adversidades do meio, podem ser usadas como indicadores de protozoários. Os colifagos, em geral, apresentam resistência semelhante à da *E. coli*, enquanto a *C. perfringens* é mais resistente, demonstrando ser um indicador em potencial para águas que apresentem suspeita de conter protozoários patogênicos, dados os usos do manancial e do solo que compõem a bacia hidrográfica drenada pelo manancial.

Os dados apresentados neste capítulo devem ser tomados como valores médios e não se deve deixar de considerar as características da água para as

quais os resultados foram obtidos. As águas com turbidez e cor elevadas não são eficientemente desinfetadas, conforme observado ao comparar as eficiências e a concentração de microrganismos não inativados. Portanto, não é recomendável o consumo de águas com turbidez e cor elevadas, mesmo que tenham sido desinfetadas.

A inativação de colifagos por solução oxidante gerada no processo Moggod mostrou-se eficiente. Para água preparada em laboratório, a partir de água de abastecimento desclorada e à qual foi adicionado somente o meio de cultura contendo colifagos, a inativação dos colifagos foi total para dose de cloro total aplicado de $0,44 \pm 0,03$ mg/L, cloro livre de $0,34 \pm 0,06$ mg/L, concentração média inicial de colifagos de até $3,7 \times 10^5$ UFP/100 ml e tempo de contato de apenas 3 s. Ao reduzir a dose de cloro para valores de $0,27 \pm 0,01$ mg/L, a inativação dos colifagos não foi total para tempos de contato inferiores a 40 min. Acima desse tempo de contato não foram detectados colifagos para concentração inicial de $2,1 \times 10^6$ UFP/100 ml (Brandão, 2000).

Tabela 5.4 Comparação da eficiência do cloro na inativação de *E. coli*, colifagos e *Clostridium perfringens*. Cor: 5 uC; turbidez: 2 uT; e tempo de contato de 10 minutos.

| | N ₀ (NMP/100 ml) | N (NMP/100 ml) | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|----------------|--------|--------|
| | | 1 | 1,6 | 2 |
| Cloro aplicado (mgCl ₂ /L) | | 1 | 1,6 | 2 |
| <i>Escherichia coli</i> | 1×10^6 | < 1 | 10 | < 1 |
| Log (N/N ₀) | | | -5 | |
| Eficiência (%) | | 100 | 99,999 | 100 |
| <i>Colifagos</i> | $2,5 \times 10^4$ | 0 | 0 | 0 |
| | $1,6 \times 10^4$ | | | |
| | $1,1 \times 10^4$ | | | |
| Log N/N ₀ | | | | |
| Eficiência | | 100 | 100 | 100 |
| <i>Clostridium perfringens</i> | 1×10^7 | 1.700 | 1.400 | 1.100 |
| Log (N/N ₀) | | -3,77 | -3,85 | -3,96 |
| Eficiência (%) | | 99,983 | 99,986 | 99,989 |

Fonte: Souza (2000).

Tabela 5.5 Comparação da eficiência do cloro na inativação de *E. coli*, colifagos e *Clostridium perfringens*. Cor: 20 uC; turbidez: 50 uT; e tempo de contato de 10 minutos.

| | N₀ (NMP/100 ml) | N (NMP/100 ml) | | |
|--|-----------------------------------|-----------------------|--------|--------|
| Cloro aplicado (mg Cl ₂ /L) | | 1 | 1,6 | 2 |
| <i>Escherichia coli</i> | 1×10^7 | 2.419,2 | 13 | 1 |
| Log (N/N ₀) | | -3,62 | -5,89 | -7 |
| Eficiência (%) | | 99,976 | 99,999 | 100 |
| <i>Colifagos</i> | $9,4 \times 10^4$ | 0 | 0 | 0 |
| | $1,1 \times 10^4$ | | | |
| | $3,5 \times 10^4$ | | | |
| Log N/N ₀ | | | | |
| Eficiência | | 100 | 100 | 100 |
| <i>Clostridium perfringens</i> | 1×10^7 | 30.000 | 9.000 | 7.000 |
| Log (N/N ₀) | | -2,52 | -3,04 | -3,15 |
| Eficiência (%) | | 99,700 | 99,910 | 99,930 |

Fonte: Souza (2000).

Tabela 5.6 Comparação da eficiência do ácido peracético na inativação de *E. coli* e *Clostridium perfringens*. Cor: 5 uC; turbidez: 2 uT; e tempo de contato de 10 minutos.

| | N₀ (NMP/100 ml) | N (NMP/100 ml) | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------|----------|
| Ácido peracético aplicado (mg/L) | | 2 | 3 | 3,5 |
| <i>Escherichia coli</i> | $1,35 \times 10^5$ | 1 | 22,6 | < 1 |
| Log (N/N ₀) | | -5,13 | -3,78 | |
| Eficiência (%) | | 99,999 | 99,983 | > 99,999 |
| <i>Clostridium perfringens</i> | 1×10^7 | 1.700 | 900 | 1.400 |
| Log (N/N ₀) | | -3,77 | -4,05 | -3,85 |
| Eficiência (%) | | 99,983 | 99,991 | 99,986 |

Fonte: Souza (2000).

Tabela 5.7 Comparação da eficiência do ácido peracético na inativação de *E. coli* e *Clostridium perfringens*. Cor: 20 uC; turbidez: 50 uT; e tempo de contato de 10 minutos.

| | N₀ (NMP/100 ml) | N (NMP/100 ml) | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------|----------|
| Ácido peracético aplicado (mg/L) | | 2 | 3 | 3,5 |
| <i>Escherichia coli</i> | $7,4 \times 10^5$ | 1,0 | 2 | < 1 |
| Log (N/N ₀) | | -5,87 | -5,57 | |
| Eficiência (%) | | 99,999 | 99,999 | > 99,999 |
| <i>Clostridium perfringens</i> | 1×10^7 | 1.100 | 5.000 | 800 |
| Log (N/N ₀) | | -3,96 | -3,30 | -4,10 |
| Eficiência (%) | | 99,989 | 99,950 | 99,992 |

Fonte: Souza (2000).

Tabela 5.8 Comparação da eficiência da radiação ultravioleta na inativação de *E. coli*, colifagos e *Clostridium perfringens*. Cor: 5 uC; turbidez: 2 uT; e 1 lâmpada ligada.

| | N₀ (NMP/100 ml) | N (NMP/100 ml) | | |
|--------------------------------|---|-----------------------|------------------|---------|
| Dose (mJ/cm ²) | | 2,46 | 9,84 | 19,68 |
| <i>Escherichia coli</i> | $4,1 \times 10^5$ | 2.419 | 2 | < 1 |
| Log (N/N ₀) | | -3,62 | -6,69 | |
| Eficiência (%) | | 99,976 | 99,999 | > 9,999 |
| <i>Colifagos</i> | 7×10^4 7×10^4 7×10^4 | 17×10^3 | 19×10^2 | 25 |
| Log N/N ₀ | | -0,61 | -1,57 | -3,45 |
| Eficiência (%) | | 75,714 | 97,286 | 99,964 |
| <i>Clostridium perfringens</i> | 1×10^7 | 1.700 | 1.200 | 2.600 |
| Log (N/N ₀) | | -3,77 | -3,92 | -3,59 |
| Eficiência (%) | | 99,983 | 99,988 | 99,999 |

Fonte: Souza (2000).

Tabela 5.9 Comparação da eficiência da radiação ultravioleta na inativação de *E. coli*, colifagos e *Clostridium perfringens*. Cor: 20 uC; turbidez: 50 uT; e 3 lâmpadas ligadas.

| | N₀ (NMP/100 ml) | N (NMP/100 ml) | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------|--------|
| Dose (mJ/cm ²) | | 3,48 | 6,96 | 10,44 |
| <i>Escherichia coli</i> | $2,14 \times 10^5$ | 1×10^5 | 145,5 | 48,7 |
| Log (N/N ₀) | | -0,33 | -3,17 | -3,64 |
| Eficiência (%) | | 53,271 | 99,932 | 99,977 |
| <i>Colifagos</i> | 2×10^4 | 15×10^2 | 130 | 10 |
| | 2×10^4 | | | |
| | 2×10^4 | | | |
| Log N/N ₀ | | -1,12 | -2,19 | -3,30 |
| Eficiência (%) | | 92,5 | 99,35 | 99,95 |
| <i>Clostridium perfringens</i> | 1×10^7 | 30.000 | 17.000 | 3.000 |
| Log (N/N ₀) | | -2,52 | -2,76 | -3,53 |
| Eficiência (%) | | 99,7 | 98,3 | 99,97 |

Fonte: Souza (2000).

As bactérias *Clostridium perfringens* foram mais resistentes, mesmo em concentrações de cloro maiores. Para concentração de cloro total de $0,37 \pm 0,05$ mg/L, a inativação foi desprezível para tempo de contato de até 80 min. A solução oxidante passou a ter efeito somente quando a concentração de cloro livre aplicado foi maior que 2,5 mg/L, obtendo eficiência superior a 99% para tempos de contato maiores que 20 min. (Brandão, 2000).

As Tabelas 5.10 a 5.12 exemplificam a inativação de *Clostridium perfringens* por solução oxidante.

Tabela 5.10 Inativação de *C. perfringens* com solução oxidante gerada pelo processo Moggod. Água destilada, equilibrada com sais e sem adição de cor e turbidez. Dose de cloro total: 2,4 mg/L; e de cloro livre: 2,4 mg/L.

| Tempo de contato (min.) | Cloro total (mg/L) | Cloro Livre (mg/L) | Concentração de <i>C. perfringens</i> após desinfecção (NMP/100 ml) |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| 0 | | | $2,8 \times 10^2$ |
| 0,05 | 2,50 | 0,89 | $1,7 \times 10^2$ |
| 1 | | | 30 |
| 20 | 1,45 | 0,50 | 2 |
| 40 | 1,04 | 0,30 | < 2 |
| 60 | 0,85 | 0,23 | < 2 |
| 80 | 0,64 | 0,10 | < 2 |

Fonte: Brandão (2000).

Tabela 5.11 Inativação de *C. perfringens* com solução oxidante gerada pelo processo Moggod. Água destilada, equilibrada com sais e sem adição de cor e turbidez. Dose de cloro total: 3,66 mg/L; e de cloro livre: 3,59 mg/L.

| Tempo de contato (min.) | Cloro total (mg/L) | Cloro livre (mg/L) | Concentração de <i>C. perfringens</i> após desinfecção (NMP/100 ml) |
|-------------------------|--------------------|--------------------|---|
| 0 | | | 3×10^2 |
| 0,05 | 3,40 | 0,87 | 230 |
| 1 | | | 230 |
| 20 | 1,52 | 0,58 | < 2 |
| 40 | 1,17 | 0,54 | < 2 |
| 60 | 1,08 | 0,45 | < 2 |
| 80 | 0,73 | 0,26 | < 2 |

Fonte: Brandão (2000).

Tabela 5.12 Inativação de *C. perfringens* com solução oxidante gerada pelo processo Moggod. Água destilada, equilibrada com sais e sem adição de cor e turbidez. Dose de cloro total: 5,81 mg/L; e de cloro livre: 3,7 mg/L.

| Tempo de contato (min.) | Cloro total (mg/L) | Cloro livre (mg/L) | Concentração de <i>C. perfringens</i> após desinfecção (NMP/100 ml) |
|-------------------------|--------------------|--------------------|---|
| 0 | | | $2,4 \times 10^2$ |
| 0,05 | 1,90 | 1,23 | 230 |
| 1 | | | 300 |
| 20 | 1,32 | 0,49 | < 2 |
| 40 | 1,10 | 0,43 | < 2 |
| 60 | 0,73 | 0,24 | < 2 |
| 80 | 0,43 | 0,04 | < 2 |

Fonte: Brandão (2000).

As pesquisas desenvolvidas na UnB demonstraram que os colifagos foram mais resistentes à radiação solar quando comparados à *E. coli*. A inativação máxima obtida para tempo de exposição de até 5 horas e lâmina líquida de 5 cm foi de 1 log (Brandão, 2000).

A inativação é decorrente de efeito combinado de luz e calor, pois ocorre inativação em ambiente protegido de radiação solar, porém que recebe a radiação e a transforma em calor.

A eficiência de desinfecção obtida com ferrato de potássio encontra-se na faixa de 70% da eficiência do hipoclorito em condições similares de teste, dependendo das características da água estudada e da dosagem do desinfetante (De Luca, 2000). Esse resultado, obtido nas pesquisas desenvolvidas, está de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura. Como exemplo, são apresentados na Tabela 5.13 os resultados de inativação de *E. coli*.

Tabela 5.13 Comparação da eficiência de desinfecção em água sintética por meio de ferrato e hipoclorito (p < 5%).

| Cor uC | Turbidez uT | N ₀ NMP/ 100 ml | Dosagem do desinfetante (mg/L)* | Log N/N ₀ ferrato | Log N/N ₀ hipoclorito |
|--------|-------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 2,5 | 2,5 | 1 × 10 ³ | 1,6 | -3,73 | -4,49 |
| 2,5 | 2,5 | 1 × 10 ³ | 1 | -2,49 | -2,97 |
| 2,5 | 2,5 | 1 × 10 ³ | 0,5 | -1,45 | -1,70 |
| 12,5 | 2,5 | 1 × 10 ³ | 1,6 | -3,73 | -4,49 |
| 12,5 | 2,5 | 1 × 10 ³ | 1 | -2,49 | -2,97 |
| 12,5 | 2,5 | 1 × 10 ³ | 0,5 | -1,45 | -1,70 |
| 12,5 | 65 | 1 × 10 ⁷ | 1,6 | -3,42 | -4,92 |
| 12,5 | 65 | 1 × 10 ⁷ | 1 | -2,18 | -3,40 |
| 12,5 | 65 | 1 × 10 ⁷ | 0,5 | -1,14 | -2,14 |
| 2,5 | 20 | 1 × 10 ⁵ | 1,6 | -3,64 | -4,70 |
| 2,5 | 20 | 1 × 10 ⁵ | 1 | -2,40 | -3,18 |
| 2,5 | 20 | 1 × 10 ⁵ | 0,5 | -1,37 | -1,92 |
| 7,5 | 20 | 1 × 10 ⁷ | 1,6 | -3,64 | -4,92 |
| 7,5 | 20 | 1 × 10 ⁷ | 1 | -2,40 | -3,40 |
| 7,5 | 20 | 1 × 10 ⁷ | 0,5 | -1,37 | -2,14 |
| 7,5 | 20 | 1 × 10 ⁵ | 1,6 | -3,64 | -4,70 |
| 7,5 | 20 | 1 × 10 ⁵ | 1 | -2,40 | -3,18 |
| 7,5 | 20 | 1 × 10 ⁵ | 0,5 | -1,37 | -1,92 |

Fonte: De Luca (2000).

* A dosagem do desinfetante é expressa em mg Cl₂/L para hipoclorito e em mg K₂FeO₄/L para ferrato.

Exemplo 1

É necessário produzir 180 litros de água clorada contendo 300 mg/L de cloro, utilizando hipoclorito de sódio, produzido *in loco* a partir da salmoura, por via eletrolítica, em bateladas de 0,9%. Qual volume de solução concentrada de hipoclorito deve ser adicionado?

Solução:

$$P = \frac{C \cdot L}{B \cdot 10} \quad (5.1)$$

P: massa de hipoclorito de sódio necessária (g);

C: concentração de cloro livre desejada (mg/L);

B: porcentagem (%) ou conteúdo de cloro disponível;

L: volume de água clorada necessário (L);

10: fator de conversão de mg/L para g/L e de porcentagem para decimal.

Colocando os dados, tem-se:

$$P = \frac{300 \times 180}{0,9 \times 10} = 6000 \text{ g} = 6 \text{ kg}$$

Portanto, para se obter aquela concentração na água clorada, necessitamos adicionar 6 kg ou 6 L da solução concentrada de hipoclorito de sódio.

Exemplo 2

Uma estação de tratamento de água necessita substituir a pré-cloração por outro processo de oxidação, pois o processo atual gera subprodutos prejudiciais à saúde humana e animal. Foi sugerido o emprego do íon ferrato (VI), pois, além de oxidante e coagulante, provou ser, em laboratório, um desinfetante alternativo, não sendo identificado nenhum subproduto mutagênico. A vazão da estação é de 2 L/s, empregando coagulação, floculação, sedimentação e filtração. As águas bruta e produzida têm pH 7 e temperatura mínima de 10°C, pior situação de inverno no Sul do Brasil. A água filtrada tem turbidez de 0,4 uT, restando 0,5 log de coliformes fecais para a desinfecção final.

Testes realizados com o íon ferrato (VI) revelaram que, para a água bruta, a demanda inicial era de 1,5 mg/L de $V \text{ FeO}_4^{2-}$, sendo encontrado um Ct de 56 mg/L.min a fim de reduzir 2 log de coliformes fecais, para vazão de projeto e t_{10} (coagulação/floculação) de 37,3 minutos.

Testes com hipoclorito de sódio revelaram que, para a desinfecção final, com vazão e temperatura de projeto, na qualidade de água produzida, o Ct, para reduzir 1 log de coliformes fecais foi de 12,7 mg/L.min, para um t_{10} (reservatório e rede) de 76 minutos.

a) Qual a dosagem final do íon ferrato (VI) para a substituição da pré-cloração?

b) Qual o residual de cloro livre segundo os testes?

Solução:

a) A concentração de ferrato (VI) será:

$$C_{\text{FeO}_4^{2-}} = Ct = \frac{56 \text{ mg/L} \cdot \text{min}}{37 \text{ min}} \quad C_{\text{FeO}_4^{2-}} = 1,50 \text{ mg/L}$$

A concentração total será a concentração de demanda mais a de desinfecção, ou seja: $3 \text{ mgFeO}_4^{2-} / \text{L}$.

b) **Desinfecção final com hipoclorito**

O Ct para inativação de 0,5 log será igual a:

$$0,5 \times 12,5 \text{ mg/L} \cdot \text{min} = 6,35 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$$

Portanto, a concentração residual de cloro livre será:

$$C_{\text{res}} = \frac{6,35 \text{ mg/L} \cdot \text{min}}{76 \text{ min}}$$

Deve-se lembrar que será necessário aumentar a concentração residual de cloro livre para atender às normas do Ministério da Saúde do Brasil.

Exemplo 3

Dimensionar a unidade para desinfecção de efluente de água para consumo humano (água potável) empregando radiação ultravioleta com base nas informações apresentadas a seguir. Usar modelo com lâmpadas em refletor e modelo com lâmpadas imersas.

População atendida: 5.000 habitantes.

Consumo *per capita* de água: 200 L/hab/dia.

Perdas na rede de distribuição: 25%.

Coefficiente do dia de maior consumo: 1,2.

Coefficiente da hora de maior consumo: 1,5.

Cor: 5 uC (máximo).

Turbidez: 2 uT (máximo).

Concentração máxima de coliformes fecais na água não desinfetada: 500 NMP/100 ml.

Concentração de coliformes fecais na água desinfetada: ausentes.

Absorvância da água a 254 nm, trajetória de 1 cm: 0,06 (valor máximo).

Lâmpadas: 30 W potência nominal, 7,5 W a 254 nm no início de funcionamento e perda de 30% na emissão de energia após 100 horas de uso.

Eficiência do refletor de alumínio: 70%.

Transmitância do quartzo: 98%.

Os dados da Tabela 5.14 foram obtidos em pesquisa realizada na Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

Tabela 5.14 Inativação de coliformes fecais com radiação ultravioleta.

| Tempo de exposição (s) | Intensidade na superfície (mW/cm ²) | Cor (uC) | Turbidez (uT) | Absorvância (254 nm, 1 cm) | N ₀ (NMP/100 ml) | N (NMP/100 ml) |
|------------------------|---|----------|---------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|
| 5 | 1,12 | 5 | 2 | 0,053 | 187.000 | 2.419 |
| 10 | 1,12 | 5 | 2 | 0,053 | 187.000 | 75,2 |
| 20 | 1,12 | 5 | 2 | 0,053 | 187.000 | 2 |
| 5 | 3,16 | 20 | 2 | 0,063 | 7.630.000 | 100.000 |
| 10 | 3,16 | 20 | 2 | 0,063 | 7.630.000 | 10.000 |
| 20 | 3,16 | 20 | 2 | 0,063 | 7.630.000 | 45,7 |
| 30 | 3,16 | 20 | 2 | 0,063 | 7.630.000 | 10,9 |
| 40 | 3,16 | 20 | 2 | 0,063 | 7.630.000 | 4,1 |

Fonte: Souza (2000).

Solução:

a) Definição de parâmetros de projeto a partir de dados de laboratório

A partir dos dados obtidos na instalação de batelada, calculam-se a dose aplicada, a dose recebida e a dose média na lâmina líquida, conforme apresentado na Tabela 5.15. A intensidade de radiação ultravioleta na lâmina líquida varia com a lei de Beer-Lambert, de acordo com a Equação 5.2.

$$I = I_0 \exp(-aL) \quad (5.2)$$

Para estimar a fração sobrevivente, utiliza-se a dose média, obtida pela integração da lei de Beer-Lambert (Equação 5.3).

$$I_m = \frac{I_0}{aL} [1 - \exp(-aL)] \quad (5.3)$$

I_0 : intensidade de radiação ultravioleta na superfície da água (mW/cm²);

I : intensidade de radiação ultravioleta na profundidade L (mW/cm²);

I_m : intensidade média de radiação ultravioleta na lâmina líquida de espessura L (mW/cm²);

L : espessura da lâmina líquida (cm);

a: coeficiente de extinção (cm^{-1}).

O coeficiente de extinção é calculado a partir da absorvância ou da transmitância pela Equação 5.4:

$$A = -\log T \quad (5.4)$$

A: absorvância (adimensional);

T: transmitância (adimensional).

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-ax) \quad (5.5)$$

Portanto:

$$A = -\log [\exp(-ax)] \quad (5.6)$$

Normalmente, a absorvância é medida em espectrofotômetro UV/visível em cubeta de 1 cm de trajetória, ou seja, $x = 1$. Substituindo os valores e extraindo o logaritmo, obtém-se:

$$a = 2,303 A \quad (5.7)$$

Deve-se diferenciar a dose aplicada e a dose recebida. O que interessa para a desinfecção é a dose recebida. A dose aplicada é usada como estimativa de consumo de energia e relaciona-se à potência nominal da lâmpada, enquanto a dose recebida relaciona-se à dose em comprimento de onda específico, por exemplo, 254 nm.

A dose aplicada é a energia total que atinge a superfície da lâmina líquida (modelo com refletores) ou o volume total do líquido.

$$D_a = I_0 t \quad (5.8)$$

t: tempo de exposição (s);

D_a : dose aplicada (mWs/cm^2).

A dose aplicada por volume é calculada por:

$$D_{av} = \frac{I_0 t}{L} 0,2778 \quad (5.9)$$

D_{av} : dose aplicada por volume (Wh/m^3);

I_0 : intensidade de radiação ultravioleta na superfície do líquido (mW/cm^2);

t: tempo de exposição (s);

L: espessura da lâmina líquida ou trajetória percorrida pela radiação ultravioleta (cm);

0,2778: fator de conversão de mW para W, s para h e cm para m.

A dose recebida é a energia total que efetivamente está disponível para a inativação dos microrganismos.

$$D_R = \frac{I_m t}{L} 0,2778 \quad (5.10)$$

D_R : dose recebida por volume (Wh/m³);

I_m : intensidade média de radiação ultravioleta (mW/cm²).

Os dados da Tabela 5.15 podem ser ajustados à equação que descreve a relação entre a fração sobrevivente e a dose recebida. É necessário obter a equação que forneça o menor erro ou o maior coeficiente de correlação. Foram testadas duas opções com equações gerais:

$$\log \frac{N}{N_0} = -AD_R \quad (5.11)$$

$$\log \frac{N}{N_0} = -A(D_R)^B \quad (5.12)$$

A, D: constantes empíricas;

D_R : dose recebida (Wh/m³).

Comparando os erros e o coeficiente de correlação das equações obtidas por regressão (Tabela 5.16), verifica-se que a Equação 5.14 aproxima-se mais dos dados experimentais, o que pode ser comprovado observando a Figura 5.1.

$$\log \frac{N}{N_0} = -8,64 D_R \quad (5.13)$$

$$\log \frac{N}{N_0} = -7,45 D_R^{0,63} \quad (5.14)$$

Tabela 5.15 Intensidade média, doses aplicada e recebida e fração de microrganismos sobreviventes.

| Tempo de exposição (s) | Absorvância (254 nm, 1 cm) | I_m (mW/cm ²) | Dose aplicada (Wh/m ³) | Dose recebida (Wh/m ³) | Log N/N ₀ |
|------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| 5 | 0,053 | 3,57 | 0,19 | 0,12 | -1,888 |
| 10 | 0,053 | 7,15 | 0,39 | 0,25 | -3,396 |
| 20 | 0,053 | 14,30 | 0,78 | 0,50 | -4,971 |
| 5 | 0,063 | 3,31 | 0,19 | 0,12 | -1,883 |
| 10 | 0,063 | 6,63 | 0,39 | 0,23 | -2,883 |
| 20 | 0,063 | 13,25 | 0,78 | 0,46 | -5,223 |
| 30 | 0,063 | 19,88 | 1,17 | 0,69 | -5,845 |
| 40 | 0,063 | 26,51 | 1,56 | 0,92 | -6,270 |

Tabela 5.16 Coeficientes de correlação e erros dos ajustes das Equações 5.13 e 5.14.

| Equação | R múltiplo | R quadrado | R quadrado ajustado | Erro-padrão |
|---|------------|------------|---------------------|-------------|
| $\log \frac{N}{N_0} = -8,64 D_R$ | 0,8714 | 0,7594 | 0,6344 | 1,0417 |
| $\log \frac{N}{N_0} = -7,45 D_R^{0,63}$ | 0,9861 | 0,9742 | 0,9678 | 0,0381 |

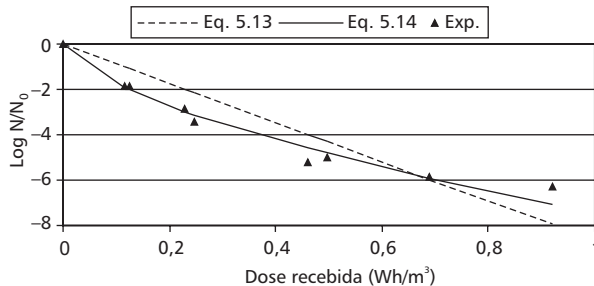


Figura 5.1 Fração sobrevivente de coliformes fecais.

É necessário atender às exigências de ausência de coliformes fecais. Como os métodos de exame fornecem como limite mínimo de detecção NMP menor que 1, considera-se que o padrão de potabilidade será atendido quando N for menor que 0,01 ao ser estimado pela equação empírica. Assim, considera-se a perda de eficiência causada pela transferência das condições de laboratório para

as condições reais, nas quais o regime de escoamento não fornece a mesma eficiência da unidade de batelada.

$$\frac{N}{N_0} \leq \frac{0,01}{500} \Rightarrow \frac{N}{N_0} \leq 0,00002 \Rightarrow \log \frac{N}{N_0} \leq -4,70$$

Para essa fração sobrevivente, a dose recebida será:

$$\log \frac{N}{N_0} = -7,45 D_R^{0,63}$$

$$D_R = \left(\frac{-4,7}{-7,45} \right)^{\frac{1}{0,63}} \Rightarrow D_R = 0,48 \text{ Wh/m}^3 \text{ (a } 254 \text{ nm)}$$

b) Dimensionamento do sistema com lâmpadas emersas

Para cálculo do número de lâmpadas, utiliza-se a dose recebida para calcular a dose aplicada:

$$\frac{D_{av}}{D_R} = \frac{\frac{I_0 t}{L} 0,2778}{\frac{I_m t}{L} 0,2778}$$

$$D_{av} = \frac{D_R a L}{1 - \exp(-aL)} \quad (5.15)$$

Para a água a ser desinfetada:

$$a = 2,303 \times 0,06 = 0,1382 \text{ cm}^{-1} = 13,82 \text{ m}^{-1}$$

$$L = 8 \text{ cm}$$

$$D_{av} = \frac{0,48 \times 0,1382 \times 8}{1 - \exp(-0,1382 \times 8)} = 0,79 \text{ Wh/m}^3$$

Considerando o tempo de exposição de 15 s, a intensidade de radiação ultravioleta na superfície da água será:

$$I_0 = \frac{0,79 \times 8}{15 \times 0,2778} = 1,52 \text{ mW/cm}^2$$

A intensidade média será:

$$I_m = \frac{1,52}{0,1382 \times 8} [1 - \exp(-0,1382 \times 8)] \Rightarrow I_m = 0,92 \text{ mW/cm}^2$$

Cálculo do número de lâmpadas

A perda de energia no refletor de alumínio é de aproximadamente 30%. Considerando essa perda, o número de lâmpadas pode ser calculado por:

$$n = \frac{QD_{av}}{P_{254}0,70} \quad (5.16)$$

Q: vazão (m³/h);

D_{av}: dose aplicada (Wh/m³);

P₂₅₄: potência da lâmpada a 254 nm (W);

0,70: fração de energia que efetivamente chega à água (eficiência do refletor).

Estimativa de vazões

Vazão média

Considerando que há 25% de perdas no sistema de distribuição, o consumo *per capita* total será de 267 L/hab/dia.

$$Q_m = \frac{5.000 \times 200}{86.400} + \frac{5.000 \times 67}{86.400} = 11,6 + 3,9 = 15,5 \text{ L/s}$$

Vazão máxima diária

$$Q_{md} = 1,2 \times 11,6 + 3,9 = 17,8 \text{ L/s}$$

Vazão máxima horária

$$Q_{mh} = 1,2 \times 1,5 \times 11,6 + 3,9 = 24,8 \cong 25 \text{ L/s}$$

A câmara de desinfecção é dimensionada para a vazão máxima e devem ser verificadas as condições para as vazões inferiores.

$$Q_{m\acute{a}x} = 25 \text{ L/s} = 90 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$D_{av} = 0,79 \text{ Wh/m}^3$$

$$P_{254} = 5,25 \text{ W (lâmpada com mais de 100 horas de uso)}$$

$$n = \frac{90 \times 0,79}{5,25 \times 0,70} \Rightarrow n = 20 \text{ lâmpadas}$$

Dimensões da câmara de desinfecção

Volume

$$\nabla = Qt = 90 \frac{15}{3.600} = 0,375 \text{ m}^3$$

Área

$$A = \frac{\nabla}{L} = \frac{0,375}{0,08} = 4,69 \text{ m}^2$$

Considerando o módulo de 1 m × 2 m, tem-se:

- número de módulos: $4,69/2 = 2$ módulos;
- número de lâmpadas por módulo: $20/2 = 10$ lâmpadas.

As lâmpadas de 30 W têm 90 cm de comprimento, sendo dispostas, em cada módulo, no espaço de 2 m, o que resulta em um espaçamento entre lâmpadas (eixo a eixo) de 20 cm.

c) Dimensionamento da unidade com lâmpadas imersas

A distribuição de intensidade de radiação ultravioleta no interior da câmara de desinfecção não é uniforme e, além disso, há influência da hidrodinâmica. A combinação desses fatores dificulta o equacionamento para fins de dimensionamento. Por este motivo, é comum utilizar relações empíricas para dimensionamento, obtidas a partir de dados experimentais de laboratório ou de dados de operação de unidades em escala real.

Considerando a dose média recebida de 0,48 Wh/m³ (em comprimento de onda de 254 nm), para obter a eficiência desejada (como no modelo com lâmpadas emersas), calcula-se a dose aplicada:

$$D_{av} = \frac{P_{254}t}{\nabla} \text{ (Wh/m}^3\text{)} \quad (5.17)$$

P_{254} : potência da lâmpada a 254 nm (W);

t: tempo de exposição (h);

∇ : volume desinfetado (m³).

O volume de influência de cada lâmpada pode ser considerado o produto da área de influência de cada lâmpada (Figura 5.2) pelo comprimento da lâmpada.

Conhecendo esse volume, calcula-se o espaço entre as lâmpadas. Para cálculo do volume, considerou-se que a lâmpada tem 0,90 m de comprimento e desconsiderou-se o volume ocupado pelo tubo que reveste a lâmpada (tubo externo para proteção da lâmpada).

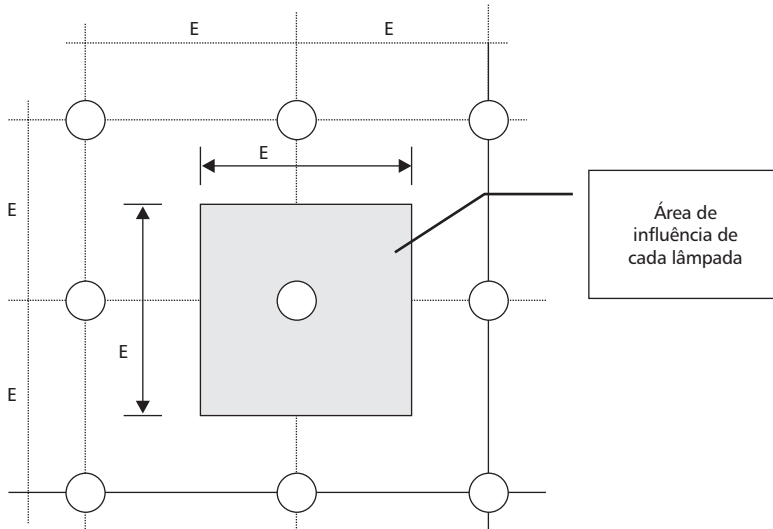


Figura 5.2 Corte transversal do canal com lâmpadas.

$$D_{av} = \frac{D_R a L}{1 - \exp(-aL)} = \frac{P_{254} t}{V} = \frac{P_{254} t}{E^2 C} \quad (5.18)$$

C : comprimento da lâmpada (m);

L = E/2: trajetória percorrida pela radiação ultravioleta (m);

E : espaçamento entre lâmpadas (m);

a : coeficiente de extinção (m).

Adotando tempo de exposição de 15 s e considerando que a perda de energia no invólucro de quartzo é de 2%, a potência efetiva da lâmpada é de 5,15 W:

$$\frac{5,15 \times \frac{15}{3600}}{E^2 0,90} = \frac{0,48 \times 13,82 \times \frac{E}{2}}{1 - \exp\left(-13,82 \frac{E}{2}\right)} \Rightarrow E = 18 \text{ cm}$$

Volume relativo a cada lâmpada

$$V_1 = 0,18^2 \times 0,90 = 0,02916 \text{ m}^3$$

Para manter o tempo de exposição de 15 s para vazão máxima de 90 m³/h, o volume total é:

$$\forall = tQ = \frac{15}{3600} 90 = 0,375 \text{ m}^3$$

Número de lâmpadas

$$n = \frac{\forall}{V_1} = \frac{0,375}{0,02916} = 13 \text{ lâmpadas}$$

Ressalta-se que há disponível no mercado nacional equipamentos de desinfecção que utilizam lâmpadas imersas. As lâmpadas são protegidas com tubos de quartzo e a câmara de desinfecção consiste, basicamente, em um tubo no centro do qual está instalada a lâmpada. A limpeza do tubo de quartzo pode ser manual ou automática, variando conforme o fabricante e a vazão desinfetada.

A radiação ultravioleta não mantém residual desinfetante na água. A ação desinfetante cessa quando a água pára de receber a radiação. Por esse motivo, deve-se clorar a água, tanto para garantir a qualidade como para atender a Portaria 1.469 que recomenda residual mínimo de 0,5 mg Cl₂/L na saída da estação de tratamento de água e de 0,2 mg Cl₂/L no ponto mais afastado da rede de distribuição de água.

Referências Bibliográficas

- BRANDÃO, C. (2000). *Prosab II, tema 1*. Rio de Janeiro, MCT/FINEP/CNPQ/CEF (Relatório final de pesquisa).
- DE LUCA, S.J. (2000). *Prosab II, tema 1*. Rio de Janeiro, MCT/FINEP/CNPQ/CEF (Relatório final de pesquisa).
- GUIMARÃES, J.R.S. (2000). *Prosab II, tema 1*. Rio de Janeiro, MCT/FINEP/CNPQ/CEF (Relatório final de pesquisa).
- LIBÂNIO, M. (2000). *Prosab II, tema 1*. Rio de Janeiro, MCT/FINEP/CNPQ/CEF (Relatório final de pesquisa).
- MINISTÉRIO DA SAÚDE (2000). *Norma de qualidade de água para consumo humano*. Portaria 1.469, 29 de dezembro.
- SOUZA, J.B. (2000). *Desinfecção de águas com cor e turbidez elevadas: comparação técnica de processos alternativos ao cloro empregando radiação ultravioleta e ácido peracético*. São Carlos. 147p. Dissertação (Mestrado: Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Capítulo 6

Métodos Analíticos e Procedimentos para Exames Bacteriológicos

Não é objetivo deste capítulo descrever detalhadamente os métodos analíticos e os procedimentos para exames bacteriológicos. Serão apresentados comentários gerais que facilitarão o entendimento do leitor ao recorrer a métodos e procedimentos padronizados.

Métodos Bacteriológicos

Nesta seção serão descritos os métodos para a quantificação de *Escherichia coli*, colifagos e *Clostridium perfringens* utilizados nas pesquisas desenvolvidas no âmbito do PROSAB, edital 2, Tema 1: *Métodos Alternativos para Desinfecção de Água*.

Escherichia coli

A quantificação de *Escherichia coli* pode ser feita por vários métodos. Nesta seção será abordado o método do substrato definido por meio do procedimento patenteado pela Idexx, o método Colilert.

O reagente Colilert é usado para detecção, confirmação e quantificação de coliformes totais e *Escherichia coli* em água, com base no procedimento do substrato definido. O reagente, quando metabolizado pelos coliformes totais, desenvolve cor amarela e, quando metabolizado pela *Escherichia coli*, fluoresce ao ser irradiado por ultravioleta. O resultado é obtido em 24 horas, com limite inferior de detecção de 1 organismo/100 ml. A temperatura de incubação é de $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Colifagos

Os colifagos são bacteriófagos que infectam e replicam em cepas hospedeiras de *E. coli*, sendo seu crescimento indicado pelo aparecimento de placas transparentes no crescimento opaco da bactéria hospedeira.

Preparação do Meio de Cultura para os Colifagos

O meio de cultura utilizado, TSA modificado, apresenta a composição indicada na Tabela 6.1.

Os componentes da Tabela 6.1 são adicionados em 1 L de água destilada e levados ao aquecimento até completa dissolução, sem, no entanto, atingir a temperatura de ebulição. Distribuem-se volumes de 5,5 ml do meio em tubos de ensaio, autoclavando em seguida a 121°C, por 15 minutos. O pH final do meio deve ficar em torno de 7,3.

Tabela 6.1 Composição do meio TSA modificado.

| | |
|---|--------|
| TSA (Difco) | 40 g |
| Nitrato de amônia – NH_4NO_3 p.a. | 1,6 g |
| Nitrato de estrôncio – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 0,21 g |

Procedimento

A detecção e a quantificação de colifagos são realizadas pela técnica da contagem de unidades formadoras de colônias em placas de Petri, a qual segue as etapas:

- fundir quatro tubos de ensaio com TSA modificado em banho-maria a 44,5°C;
- para cada um dos tubos com TSA modificado, transferir 5 ml da amostra ou de sua diluição contendo a bactéria hospedeira que deverá ser adicionada a partir de cultura preparada para tal. A adição da bactéria hospedeira é feita nas amostras bruta e desinfetada;
- os tubos de ensaio são homogeneizados e seus conteúdos vertidos em placas de Petri;
- as placas são homogeneizadas em movimentos circulares em forma de oito e incubadas em estufa a 36°C durante 4 a 6 horas.

Vale ressaltar que todo o trabalho deve ser feito perto da chama do bico de Bunsen.

Leitura e Expressão dos Resultados

Após quatro a seis horas em estufa, as placas de Petri são retiradas para contagem, nas quais são visíveis zonas claras na superfície do ágar (lise), denotando a presença de fagos. A contagem pode ser auxiliada por um contador de placas.

O número de colifagos é obtido pela somatória da contagem das placas de lise nas quatro placas de Petri utilizadas por amostra. O resultado é expresso pelo número de unidades formadoras de placa (UFP/100 ml).

Na Figura 6.1 é apresentado o procedimento adotado para a utilização dos colifagos nos ensaios de desinfecção.

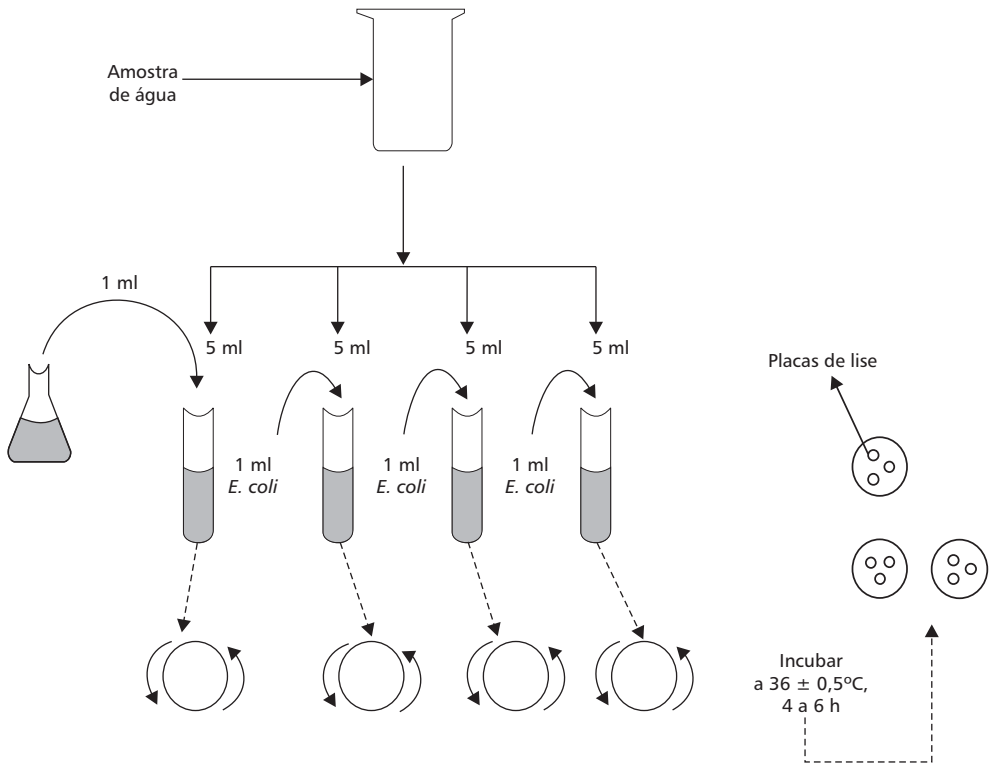


Figura 6.1 Esquema do procedimento de preparação e detecção de colifagos.

Clostridium perfringens

A metodologia utilizada para detecção e quantificação de *Clostridium perfringens*, com várias especificações importantes, é apresentada na Norma Cetesb/L5.213 (Cetesb, 1993), sendo transcritas, a seguir, para esse relatório, algumas etapas dessa metodologia, a fim de que se compreenda como foram realizados os ensaios.

Princípio do Método

A detecção e a quantificação de *Clostridium perfringens* é realizada pela técnica de tubos múltiplos para a determinação do número mais provável (NMP) de microrganismos presentes em uma amostra.

Etapas do Método

O método apresenta duas etapas denominadas, respectivamente, presuntiva e confirmativa. Na etapa presuntiva, as bactérias pesquisadas reduzem o sulfito contido no meio de cultura DRCM, formando sulfeto e provocando o enegrecimento ou a turvação do meio. Os tubos de ensaio com resposta positiva

na etapa presuntiva são inoculados em porções de 0,1 ml em meio de cultura que contenha, em sua composição, leite (no caso foi utilizado o Crossley milk) e indicador púrpura de bromocresol.

Na etapa confirmativa os clostrídios sulfito-redutores fermentam o leite, provocando a coagulação do caseinogênio. Durante o processo, a lactose é fermentada produzindo gás e ácido, o que é evidenciado pelo rompimento de coágulos e pela mudança de coloração do meio que, para o indicador de pH empregado, muda de azul para verde.

Composição e Preparo do Meio de Cultura DRCM

Para o preparo do meio de cultura DRCM em laboratório, são empregados os componentes relacionados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Composição do meio DRCM.

| Componente | Quantidade |
|-------------------------------------|------------|
| Peptona | 10 g |
| Extrato de carne purificado (em pó) | 10 g |
| Acetato de sódio hidratado | 5 g |
| Extrato de levedura | 1,5 g |
| Amido solúvel | 1 g |
| Glicose | 1 g |
| L-cisteína | 0,5 g |
| Água destilada | 1.000 ml |

O preparo do meio DRCM consiste em dissolver a peptona, o extrato de carne, o acetato de sódio e o extrato de levedura em 800 ml de água destilada. Com os 200 ml restantes, faz-se uma pasta com um pouco de água fria e, posteriormente, acrescenta-se o restante de água aquecida, sob agitação, juntando as duas soluções, finalmente, acrescenta-se a L-cisteína e a glicose. Aquece-se, agitando freqüentemente, tomando cuidado para não atingir a temperatura de ebulição. O pH é ajustado entre 7,1 e 7,2, com solução de 1 M de hidróxido de sódio. Distribui-se volumes de 10 ml em tubos de ensaio, que são tampados e esterilizados em autoclave a 121°C durante 15 minutos.

O meio de cultura DRCM é utilizado para repicagem da cepa e inoculação das amostras de água contendo o microrganismo *Clostridium perfringens*, sendo que, no momento da inoculação das amostras, adiciona-se assepticamente em cada tubo (recentemente aquecido em água fervente por 10 minutos e resfriado imediatamente em banho de gelo – para a retirada de oxigênio) 0,2 ml de solução composta, em partes iguais, de citrato férrico a 7% e sulfito de sódio a 4%.

Preparo do Meio de Cultura Contendo Leite

Pesa-se 100 g do meio de cultura desidratado Crossley milk e acrescenta-se 1.000 ml de água destilada fria. Aquece-se, agitando freqüentemente, tomando cuidado para não atingir a temperatura de ebulição, mantendo o pH final próximo a 6,8. Distribui-se volumes de 6 ml em tubos de ensaio, que são tampados e esterilizados em autoclave a 121°C durante 15 minutos.

Preparo das Amostras e Inoculação

As amostras são aquecidas em banho-maria a 75°C durante 10 minutos a fim de eliminar organismos não-esporulados e formas vegetativas. São feitas as diluições necessárias.

Os tubos contendo o meio DRCM, previamente identificados e preparados, conforme descrito anteriormente, são inoculados em porções de 1 ml em série de cinco tubos para cada diluição efetuada. Os tubos de ensaio inoculados são incubados em anaerobiose por 48 horas à temperatura de $35 \pm 1^\circ\text{C}$.

Após a realização do ensaio confirmativo, faz-se a contagem dos tubos com resultado positivo, sendo a concentração de *Clostridium perfringens* expressa pelo número mais provável (NMP) por 100 ml.

A Norma Cetesb/L5.213 (Cetesb, 1993) fornece várias tabelas para as diferentes diluições e as respectivas inoculações que podem ser efetuadas. De acordo com o número de tubos com resultado positivo, em cada série de cinco tubos inoculados, obtém-se um código por meio do qual calcula-se o NMP/100 ml de *Clostridium perfringens*.

Métodos Analíticos

Nesta seção serão abordados os procedimentos analíticos necessários ao monitoramento da desinfecção. Serão descritos apenas os mais específicos.

Concentração de Cloro Residual

A quantificação de cloro residual pode ser feita por vários métodos, dentre os quais podem ser citados o iodométrico, o amperométrico e o DPD. Os resultados de cloro residual apresentados neste livro foram quantificados pelo método DPD colorimétrico.

O composto *N,N*-dietil-*p*-felinenodiamina (DPD) é usado como indicador. A cor vermelha característica desenvolve-se em águas que não contêm iodeto e indica a presença de cloro residual livre. Caso se deseje quantificar cloro combinado, por exemplo, monocloramina, adiciona-se uma pequena quantidade de iodeto. A presença de iodeto em excesso possibilita a quantificação de dicloraminas. Parte do tricloreto de nitrogênio, em presença de iodeto, é quantificada como dicloramina e cloro residual livre.

O procedimento está descrito em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*, 1991).

Concentração de Ferrato

O método utilizado para análise de ferrato é o de titulação potenciométrica com arsenito, o qual, por ser mais rápido e prático do que o tradicional método do cromito, é, portanto, mais adequado para o monitoramento da concentração de ferrato obtida no gerador eletrolítico.

Fundamentos Teóricos do Método de Análise

O método desenvolvido por Schreyer *et al.* (1950) baseia-se na redução do ferrato empregando o íon arsenito (AsO_3^{2-}) como agente redutor. Neste livro esse método sofreu uma adaptação, substituindo-se a titulação com indicador visual pela titulação potenciométrica. Nesta última, o monitoramento do potencial redox da amostra durante a titulação permite verificar o momento em que a reação de oxirredução se completa, independentemente da cor da solução.

O método de titulação potenciométrica empregado consiste em titular uma alíquota da solução de ferrato com uma solução-padrão de trióxido arsênio (As_2O_3) em meio alcalino, acompanhando o potencial redox da solução titulada com o auxílio de um eletrodo redox.

O trióxido de arsênio em meio alcalino dá origem ao íon arsenito, segundo a Equação 6.1.



Acompanha-se a evolução do potencial redox (E/Volts) da amostra em função do volume adicionado do titulante (V/ml) e, com esses dados, constrói-se um gráfico E \times V. O ponto de inflexão dessa curva corresponde ao volume de titulante necessário para que ocorra a completa redução do ferrato (ferro VI) a hidróxido de ferro (ferro III), com a conseqüente oxidação do arsenito (arsênio III) a arsenato (arsênio V), conforme a Equação 6.2:



Dois moles de ferrato são reduzidos por três moles de arsenito. Conseqüentemente, um mol de trióxido de arsênio (As_2O_3) na solução titulante (equivalente a dois moles de arsenito) reduz 4/3 de moles de ferrato.

A solução de trióxido de arsênio necessita ser padronizada com uma solução-padrão de bromato de potássio imediatamente antes do uso.

Padronização da Solução de Arsenito Alcalino com Bromato de Potássio 0,01 N

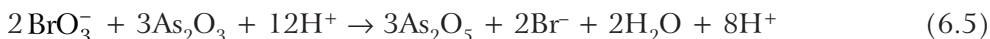
O bromato de potássio é um oxidante forte, que é convertido em brometo pela ação de agentes redutores em meio ácido, conforme a Equação 6.3.



Segundo essa reação, o equivalente-grama de BrO_3^- corresponde a 1/6 de sua massa molar. No final do processo de oxidação aparece bromo livre Br_2 como resultado da Equação 6.4.



Na padronização de As_2O_3 com KBrO_3 ocorre a Equação 6.5.



A estequiometria da Equação 6.5 indica que três moles de As_2O_3 reagem com dois moles de BrO_3^- , ou seja, um mol de BrO_3^- (ou seis equivalentes-grama de BrO_3^-) corresponde a 3/2 mol de As_2O_3 ou, ainda, que um equivalente-grama de BrO_3^- corresponde a 1/4 de mol de As_2O_3 .

O cálculo da concentração de As_2O_3 na alíquota titulada com bromato de potássio é feito conforme a Equação 6.6.

$$C(\text{As}_2\text{O}_3) = 0,25 \text{ N}(\text{KBrO}_3^-) \times V(\text{KBrO}_3^-) / (V_{\text{aliquota}}) \quad (6.6)$$

$C(\text{As}_2\text{O}_3)$: concentração molar de trióxido de arsênio;

$N(\text{KBrO}_3^-)$: normalidade da solução de bromato de potássio titulante;

$V(\text{KBrO}_3^-)$: volume de titulante gasto;

V_{aliquota} : volume da alíquota da solução de trióxido de arsênio analisada.

Soluções Necessárias

Solução de Hidróxido de Sódio 10 M:

Dissolvem-se 400 g de hidróxido de sódio em 1 litro de água destilada.

Solução de Bromato de Potássio (Padrão Primário) 0,01 N:

Prepara-se inicialmente uma solução de 0,1 N de KBrO_3 dissolvendo-se 2,784 g de sal previamente seco em estufa a 130°C por 1 hora. Toma-se 100 ml da solução de 0,1 N com uma pipeta volumétrica e leva-se a 1 L de água destilada em um balão volumétrico.

Solução-padrão de Arsenito Alcalino 0,001 M:

Dissolve-se aproximadamente 0,2 g de trióxido de arsênio (As_2O_3) em 1 L de hidróxido de sódio 10 M. Padroniza-se com bromato de potássio (KBrO_3) 0,01 N, conforme o procedimento descrito a seguir.

Padronização da Solução de Trióxido de Arsênio com Bromato de Potássio

Para a padronização da solução alcalina de trióxido de arsênio, aproximadamente, 10^{-3} M com bromato de potássio 0,01 N, procede-se da seguinte maneira:

Adiciona-se 60 ml de HCl 5 N e 3 gotas de indicador alaranjado de metila em 10 ml da amostra de solução de trióxido de arsênio.

Titula-se com a solução-padrão 0,01 N de bromato de potássio até que a cor púrpura inicial desapareça definitivamente, sendo substituída por um tom amarelo pálido.

Com os dados referentes ao volume de titulante gasto, a normalidade da solução de bromato e o volume utilizado na alíquota analisada de solução de arsenito, calcula-se a concentração de As_2O_3 na solução por meio da Equação 6.7 apresentada anteriormente.

Procedimento Experimental

Titula-se uma alíquota de 10 ml da solução contendo ferrato com a solução de As_2O_3 0,001 M e, com o auxílio de um eletrodo redox, acompanha-se o potencial redox da solução titulada em função do volume de titulante adicionado. A solução de trióxido de arsênio deve ser padronizada no mesmo dia em que é feita a análise, pois sua concentração tende a cair lentamente a partir do momento em que é preparada.

O ponto final é determinado por intermédio dos dados obtidos do potencial em função do volume adicionado de titulante, conforme o exemplo apresentado na Figura 6.2.

Com os dados da tabela, constrói-se o gráfico de potencial (E) em função do volume de titulante adicionado e obtém-se a Figura 6.2.

O ponto de inflexão da curva da Figura 6.2 correspondente a 9,3 ml de titulante, que é o valor de titulante necessário para que ocorra a completa redução do ferrato. Calcula-se a concentração de ferrato na amostra analisada conforme a Equação 6.7.

$$C(Na_2FeO_4) = \frac{\frac{4}{3} \times 9,3 \text{ ml} \times 1,038 \times 10^{-3} \text{ M}}{10 \text{ ml}} = 1,29 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (6.7)$$

$C(As_2O_3)$: $1,038 \times 10^{-3} \text{ M}$ (obtida pela padronização com $KBrO_3$);

V (titulante gasto): 9,3 ml;

V (alíquota de ferrato): 10 ml.

Para converter a concentração molar (mol/L) de ferrato em g/L é necessário multiplicá-la pela massa molar do ferrato analisado (de sódio ou potássio).

Massa molar do ferrato de sódio (Na_2FeO_4) = 165,823 g/mol

Massa molar do ferrato de potássio (K_2FeO_4) = 198,039 g/mol

No exemplo anterior, a amostra titulada era de ferrato de sódio, de modo que a concentração em g/L pode ser obtida por:

$$C(\text{Na}_2\text{FeO}_4) = 1,29 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 165,823 \text{ g/mol} = 0,21 \text{ g/L}$$

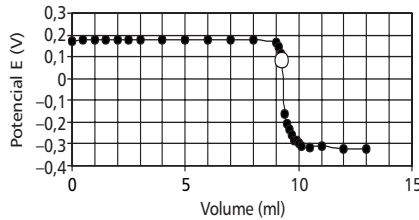


Figura 6.2 Titulação potenciométrica de ferrato com As_2O_3 $1,038 \times 10^{-3}$ M; alíquota de 10 ml.

Intensidade de Radiação Ultravioleta

A intensidade de radiação ultravioleta no comprimento de onda de interesse para a desinfecção, ou seja, 254 nm, pode ser feita empregando radiômetros ou substâncias químicas que se transformam pela absorção de radiação. Tais substâncias são conhecidas como actinômetros.

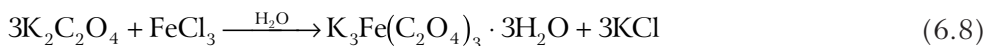
Os radiômetros são equipados com sensor específico para o comprimento de onda de 254 nm. Como a quantificação da radiação é pontual, é necessário determinar a intensidade de radiação em diferentes pontos a fim de que seja obtido o valor médio, o que pode ser um complicador em alguns modelos de reatores.

Por outro lado, o uso de actinômetros possibilita quantificar a radiação média diretamente pela transformação fotoquímica do actinômetro. É vantajoso em sistemas pequenos e deve ser feito com o sistema parado, ou seja, sem o escoamento da água.

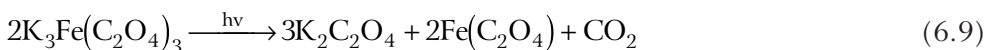
O actinômetro de uso mais difundido é o ferrioxalato de potássio, que deve ser preparado misturando-se 3 volumes de oxalato de potássio 1,5 M com 1 volume de cloreto férrico 1,5 M com intensa agitação (Hatchard & Parker, 1956). Deixa-se a mistura em repouso por 24 horas. Evapora-se o sobrenadante até 1/4 do volume original. Hatchard & Parker (1956) recomendam que o sobrenadante seja descartado e que os cristais formados sejam dissolvidos em água destilada, repetindo a cristalização por, pelo menos, três vezes. Experimentos feitos na Escola de Engenharia de São Carlos, USP (Daniel, 1993) comprovaram que, para efeitos práticos, não há necessidade de repetir a dissolução e a cristalização.

Os cristais devem ser secos em estufa a 45°C. Tanto a síntese quanto os ensaios de actinometria devem, preferencialmente, ser feitos no escuro. Caso não seja possível, a luz do ambiente deverá ser reduzida.

O oxalato de potássio reage com o cloreto férrico formando o ferrioxalato de potássio, conforme a Equação 6.8:



O ferrioxalato de potássio em solução, sob a ação de radiação ultravioleta, decompõe-se em oxalato de potássio e oxalato ferroso, com redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , de acordo com a Equação 6.9.



Preparação da Solução de Ferrioxalato de Potássio

A solução do actinômetro ferrioxalato de potássio 0,006 M é preparada dissolvendo-se 2,947 g de cristais de ferrioxalato de potássio em 800 ml de água. Em seguida, adiciona-se 20 ml de H_2SO_4 5 N e dilui-se a 1 L com água. Essa solução absorve 99% da radiação ultravioleta em 1 cm de trajetória.

Procedimento para o Ensaio de Actinometria

A solução de actinômetro deve ser irradiada por um período suficiente para produzir concentração de Fe^{2+} entre 5×10^{-6} a 3×10^{-3} mol/L. Conforme Braun *et al.* (1986), os tempos de irradiação não deverão ser longos, a fim de evitar consumo de ferrioxalato de potássio superior a 10%.

Em todos os ensaios, deve-se coletar uma amostra antes e outra após a irradiação, a fim de determinar a concentração de Fe^{2+} e proceder a determinação imediatamente após o ensaio por método espectrofotométrico. A quantidade de Fe^{2+} antes e após a irradiação é calculada utilizando a Equação 6.10.

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C_{\text{medida}} \times V_{\text{frasco}}}{V_{\text{aliquota}}} \quad (6.10)$$

A dose de radiação ultravioleta a 254 nm é calculada pela Equação 6.11:

$$D = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_D - [\text{Fe}^{2+}]_A}{\phi_{\text{Fe}}} \times 4,719 \times 10^5 \quad (6.11)$$

D: dose de radiação ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm (mWs/cm^2);

$[\text{Fe}^{2+}]_D$: concentração molar de Fe^{2+} depois da irradiação (mol.L^{-1});

$[Fe^{2+}]_A$: concentração molar de Fe^{2+} antes da irradiação ($mol.L^{-1}$);

ϕ_{Fe} : rendimento quântico de produção de Fe^{2+} no comprimento de onda de 254 nm ($íon\ grama.einstein^{-1}$);

$4,719 \times 10^5$: fator de conversão de einstein de fótons de comprimento de onda de 254 nm para mJ e de íon grama/L para íon grama/cm³.

A experiência adquirida em pesquisas realizadas na Escola de Engenharia de São Carlos indica que a leitura da absorvância da amostra não irradiada deve ser feita imediatamente após a adição dos reagentes. Caso o tempo de leitura seja o mesmo usado para as amostras irradiadas, a cor desenvolvida será semelhante a das amostras irradiadas, o que resultará em erro, indicando dose menor. Esse comportamento foi observado e comparado com leituras de intensidade com radiômetro e posteriormente convertidas em dose.

Quando se usa modelo de câmara de desinfecção com lâmpadas externas à água, fixadas em refletores, a intensidade média da radiação ultravioleta incidente na superfície irradiada é calculada pela Equação 6.12.

$$I_m = \frac{DL}{t} \quad (6.12)$$

D: dose de radiação ultravioleta de comprimento de onda de 254 nm (mJ/cm^2);

I_m : intensidade média de radiação ultravioleta na lâmina líquida de espessura L ($mWcm^{-2}$);

L: espessura da lâmina líquida (cm);

t: tempo de exposição (s).

Para quantificar a concentração Fe^{2+} formada pela reação fotoquímica, conforme Equação 6.11, utiliza-se o procedimento descrito a seguir.

Reagentes

a) solução de $0,4 \times 10^{-3}$ M de Fe^{2+} recentemente preparada por diluição da solução padronizada de $FeSO_4$ 0,1 M. Diluir 1 parte com 250 partes de H_2SO_4 0,1 N (1 ml = 22 μg Fe^{2+});

b) 1,10-fenantrolina monoidrato 0,1% em água ($C_{12}H_8N_2.H_2O$): dissolver 1 g de fenantrolina em 1 L de água destilada;

c) solução-tampão: 600 ml de acetato de sódio 1 N e 360 ml de H_2SO_4 1 N, diluída a 1 L.

Construção da Curva de Calibração para Determinação de Fe²⁺

Adicionar em uma série de balões volumétricos de 20 ml os seguintes volumes (ou proporcionais se o volume do balão for diferente de 20 ml) de solução de $0,4 \times 10^{-3}$ M de Fe²⁺: 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 4,5 e 5 ml. Em seguida, adicionar em cada um dos balões, obedecendo à seqüência, as seguintes soluções:

- H₂SO₄ 0,1 N até completar volume de 10 ml;
- 2 ml de solução de fenantrolina monoidrato 0,1% em água;
- solução-tampão até completar volume de 20 ml.

Deve-se misturar entre cada adição de reagente. Após a adição da solução-tampão, misturar e deixar em repouso por meia hora para desenvolvimento de cor.

Medir a absorvância em espectrofotômetro em comprimento de onda de 510 nm em cubetas de 1 cm. Corrigir a absorvância com o branco (água destilada com as soluções de ácido sulfúrico, fenantrolina monoidrato 0,1% e solução-tampão). A correção com o branco sempre deve ser feita. Construir gráfico lançando na abscissa a absorvância e na ordenada, a concentração de Fe²⁺. Por meio de regressão linear, obter a equação da reta que melhor se ajusta aos resultados experimentais.

Turbidez e Cor Verdadeira

A turbidez é determinada empregando-se equipamentos específicos para este fim. É importante que a amostra seja homogeneizada e a leitura, realizada ou efetuada o mais breve possível, a fim de evitar a interferência da sedimentação das partículas.

Para determinar a cor verdadeira deve-se, inicialmente, preparar a amostra, filtrando-a em membrana de nitrato de celulose com poros de 0,45 µm de diâmetro. A leitura da cor é feita em espectrofotômetro com comprimento de onda de 455 nm. A centrifugação não é suficiente para remover a matéria em suspensão que causa a cor aparente.

Cuidados com os Procedimentos e os Métodos Analíticos

As informações obtidas em ensaios de desinfecção, sejam para propósitos de pesquisa científica ou para obter dados de dimensionamento de instalações de desinfecção, terão validade somente se forem seguidos os procedimentos padronizados.

Os erros cometidos por preparo inadequado de reagentes e meios de cultura usados nas análises físico-químicas e nos exames, pelo uso de equipamentos

descalibrados, pelo descuido ou pela negligência resultarão em dados que não representarão a realidade.

Por esse motivo é necessário respeitar os procedimentos indicados para cada tipo de ensaio, análise e exame.

Todos os equipamentos envolvidos na pesquisa ou na execução de ensaios devem ser previamente lavados e, se necessário, esterilizados. As amostras devem ser coletadas respeitando os procedimentos padronizados e armazenadas, quando necessário, em local e temperatura de acordo com o recomendado.

Referências Bibliográficas

APHA; AWWA; WEF (1991). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20.ed. Washington.

BRAUN, A.M.; MAURETE, M.T.; OLIVEROS, E. (1986). *Technologie photochimique*. Lausanne, Suíça, Presses Polytechniques Romandes. 542p.

CETESB (1993). *Clostridium perfringens: determinação em amostras de água pela técnica dos tubos múltiplos*. 27p. (Método de ensaio L5/213).

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

HATCHARD, C.G.; PARKER, C.A. (1956). A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, v.235, p.518-536.

SCHREYER, J.M.; THOMPSON, G.W.; OCKERMAN, L.T. (1950). Ferrate oximetry: oxidation of arsenite with potassium ferrate (VI). *Anal. Chem.*, v.22, n.5, p.691-692.