Inativação de Escherichia Coli Por Fotólise e Fotocatálise Heterogênea

Inactivation of Escherichia Coli by Photolysis and Heterogeneous Photocatalysis

José Roberto Guimarães*

Químico. Professor do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP/SP)

Luciana Urbano dos Santos

Bióloga. Pesquisadora do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP/SP)

Márcia Regina Assalin

Química. Laboratório de Resíduos e Contaminantes, Embrapa Meio Ambiente

Roberto Feijó de Figueiredo

Engenheiro Civil. Professor do Departamento de Saneamento e Ambiente, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (UNICAMP/SP)

Endereço Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Caixa Postal 6021, CEP 13083-852 – Campinas, SP, Brasil.*

RESUMO

Foi avaliado o potencial de inativação da bactéria *Escherichia coli* utilizando um processo físico, a fotólise (UV) e, um processo oxidativo avançado, a fotocatálise heterogênea (TiO₂/UV). Os microrganismos foram inoculados em águas preparadas em laboratório (com características físico-químicas similares às de águas naturais) e, em amostras de água provenientes de uma Estação de Tratamento de Água. Pelos resultados obtidos foi possível observar que ambos os processos apresentaram alta eficiência de desinfecção (99,99 %) em amostras com alto teor de coliformes termotolerantes (107 NMP/100 mL) e com valores de cor e turbidez semelhantes àqueles geralmente encontrados em águas de abastecimento.

Palavras chave: *Escherichia coli*; água de abastecimento; fotocatálise heterogênea; fotólise; POA.

ABSTRACT

The inactivation potential of bacteria *Escherichia coli* was evaluated using photolysis (UV), a physical process, and photocatalysis heterogeneous (TiO₂/UV), an advanced oxidation process. The microorganisms were inoculated in waters prepared in laboratory (with the same characteristics of the natural waters) and, in samples of water from a Water Treatment Plant. The results showed that both the process presented high efficiency of disinfection (99.99%) in samples with high rate of coliformes termotolerants (107 NMP/100 mL) and values of color and turbidity similar to found in waters of supplying.

Keyword: *Escherichia coli*; água de abastecimento; heterogeneous photocatalysis; photolysis; AOP.

INTRODUÇÃO

As águas destinadas ao consumo humano devem atender aos padrões de potabilidade para evitar a disseminação de doenças, causadas pela presença de patógenos (OTTOSON et al., 2006). No Brasil, a Portaria no 518 de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde é a legislação vigente que “...Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.” (BRASIL, MS, 2004).

No século XX ocorreu na Inglaterra uma reforma sanitária, idealizada por Chadwick, que introduziu o uso da descarga hidráulica nos vasos sanitários, ligando-os à rede pública de esgoto. Isso teve como objetivo diluir os dejetos nas águas dos rios, porém, tal atitude levou às grandes epidemias de cólera e disenteria, que dizimaram um grande número de pessoas em toda a Europa (BRANCO, 2002).

O primeiro relato de uma doença causada por um microrganismo e veiculada pela água foi feito em 1879, em função da epidemia de Tifo (GAJADHAR e ALLEN, 2004). Durante a segunda metade do século XIX, ocorreu um grande avanço no entendimento da importância da veiculação hídrica de doenças, em função dos trabalhos realizados por Robert Koch e Louis Pasteur. No entanto, somente na primeira década do século XX, foram desenvolvidas nos Estados Unidos da América, técnicas de desinfecção da água e realizadas as primeiras aplicações de cloro, na forma de hipoclorito (MACEDO, 2004). O cloro continua sendo o desinfetante mais usado no mundo, pois é um produto de baixo custo, eficiente contra uma grande variedade de organismos patogênicos e, como principal vantagem possui ação residual no sistema de distribuição da água.

No entanto, é ineficiente na inativação de protozoários e há a possibilidade da formação de trihalometanos (THM), quando esse oxidante é aplicado na água, principalmente, pela combinação com algumas espécies orgânicas presentes no meio, como por exemplo, ácidos húmicos e fúlvicos, sendo que tais subprodutos apresentam um potencial carcinogênico (WOLYNIK et al., 2010; CASTRO-HERMIDA et al., 2009; KOMULAINEN, 2004).

Em função deste cenário, o potencial de outros agentes desinfetantes vem sendo estudado, com destaque para os Processos de Oxidativos Avançados (POA), que possuem como característica principal, a geração de radicais hidroxila (OH), que atuam como agentes oxidantes químicos, apresentando alta reatividade e baixa seletividade em relação a uma grande variedade de compostos orgânicos (KE e CRITTENDEN, 2009).

Dentre as várias opções de POA, a fotocatálise heterogênea (FH) é uma das mais divulgadas e eficientes na destruição de compostos potencialmente tóxicos e na inativação de microrganismos (GUIL-

LARD et al., 2008). Nesse processo um semiconductor é irradiado com luz ultravioleta (UV), elétrons passam da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando sítios oxidantes e redutores, onde são formadas as espécies oxidantes. Vários fotocatalisadores (semicondutores) podem ser utilizados na FH, tais como ZnS, CdS, ZnO, WO₃, SrTiO₃ e Fe₂O₃ porém, o dióxido de titânio (TiO₂) é o mais aplicado.

O semiconductor TiO₂ apresenta algumas vantagens que o torna atraente no processo de fotocatalise: a) baixo custo, b) baixa toxicidade, c) insolúvel em água, d) pode ser imobilizado em sólidos, e) estável quimicamente em ampla faixa de pH e principalmente, f) pode ser ativado por luz solar ou por uma lâmpada germicida comercial de mercúrio de baixa potência ou ainda a lâmpada de luz negra. Além do hidroxila, outros radicais também são formados na fotocatalise heterogênea e auxiliam na degradação de moléculas e nos danos às células, tais como o superóxido, O₂[•] e o hidrop-eróxido HO₂[•], formados pela captura de elétrons fotogerados (DOMÈNECH et al., 2001).

A combinação do dióxido de titânio com luz ultravioleta (TiO₂/UV), tem sido usada, apresentando-se como uma eficiente técnica de inativação de microrganismos como *Escherichia coli*, *Lactobacillus acidophilus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas stutzeri*, *Bacillus pumilus*, phage Qβ e o protozoário *Cryptosporidium* spp. (RINCÓN e PULGARIN, 2004; YAO et al., 2007; RYU et al., 2008).

Segundo Kondo et al. (2003), a associação TiO₂/UV destruiu cerca de 98,0 % dos microrganismos dispersos no ar em um ambiente confinado, sendo que quando avaliado os fatores isoladamente (somente TiO₂ ou UV), a inativação reduziu para 30,0 %. Ao analisar a comportamento de *E. coli* em água, Rincón e Pulgarín (2004) somente obtiveram inativação total da bactéria quando utilizaram a combinação de TiO₂ e luz UV solar. Este POA, TiO₂/UV, também foi mais eficiente em inativar os oocistos de *Cryptosporidium* spp do que os processos utilizados de forma isolada (RYU et al., 2008).

Estudos avaliando diferentes processos fotocatalíticos têm sido realizados com água reagente, porém, águas naturais com componentes químicos orgânicos e inorgânicos podem interferir na eficiência dos processos de desinfecção (GUIMARÃES e BARRETO, 2003, RINCÓN e PULGARÍN, 2004, RODRIGUES et al., 2007).

O objetivo do presente trabalho foi o de comparar dois processos de desinfecção: a fotólise-UV (sistema homogêneo) e a fotocatalise-TiO₂/UV (sistema heterogêneo), na inativação de *E. coli* presente em água preparada em laboratório e água natural.

MATERIAL E MÉTODOS

Para os ensaios de desinfecção com UV foram construídos dois reatores cilíndricos de vidro borossilicato, com comprimento de 42,5 cm e diâmetro interno de 3,8 cm. Como fonte de UV foram utilizadas lâmpadas germicidas (254 nm, 15 W) com diâmetro de 2,5 cm, posicionadas concêntricamente no interior dos cilindros, resultando em um volume útil do reator de 273 mL. O regime de operação foi o de fluxo contínuo, ascendente e vazão

variável, de acordo com o tempo de detenção hidráulica avaliado. O reator usado nos ensaios de fotocatalise heterogênea foi adaptado de Takiyama (1995) e Guimarães e Barreto (2003): as superfícies internas foram jateadas com areia para facilitar a aderência do Dióxido de Titânio. Em seguida foi aplicada uma solução de tetra-isopropóxido de titânio e isopropanol (A) na proporção de 1:3; depois o reator foi aquecido a 450 oC durante 30 minutos; em seguida foi aplicada uma suspensão (B), composta por 12 g de TiO₂ (Degussa P-25), 34 mL de água destilada, 0,4 mL de acetilcetona e 0,2 mL de Triton-X. A solução A foi novamente aplicada, sendo a sequência repetida por 3 vezes (Figura 1).

Figura 1. Sistema Experimental: 1 – Agitador magnético, 2 – Reservatório para a suspensão aquosa, 3 – Bomba peristáltica, 4 – Reator fotoquímico.

Nos ensaios foi utilizado um litro de cada tipo das matrizes aquosas: a) água preparada em laboratório (APL) segundo protocolo APHA (2005) (Tabela 1), b) APL com a adição de 0,1 % de ácido húmico e uma solução de 1 % montmorilonita sódica para gerar as características de cor e turbidez, respectivamente, c) água bruta (AB) coletada de um poço artesiano e, d) água superficial coletada após a etapa de gradeamento de uma Estação de Tratamento de Água, ambos situados no município de Indaiatuba/SP.

Tabela 1. Características físico-químicas da água preparada.

Parâmetro	Unidade	Valor
Condutividade	µmho.cm ⁻¹	1
Dureza	mg L ⁻¹ CaCO ₃	10 a 13
pH	-	6,4 a 6,8
Alcalinidade	mg L ⁻¹ CaCO ₃	10 a 14
Cor	uC	11
Turbidez	uT	9,14

A taxa de sobrevivência dos microrganismos foi obtida em função da dose da irradiação e, com relação entre concentração inicial dos microrganismos e a concentração após irradiação, expressa pelo número mais que provável em relação do volume de 100 mL (NMP/100 mL).

Para os estudos de desinfecção utilizando-se APL foram utilizadas suspensões bacterianas na faixa de concentração

entre 103 e 108 NMP/100 mL. A cultura pura de *E. coli*, cepa ATCC 13706, foi fornecida pelo Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de São Paulo - ICB/USP. As bactérias foram cultivadas em meio líquido e a contagem feita pelo método Colilert (Idexx's – DSTTM – Defined Substrate Technology). Outros parâmetros monitorados foram: absorvância (254 nm); cor aparente (uC); cor verdadeira (uC); turbidez (uT); coliformes totais (NMP/100 mL) e pH.

Nos ensaios com AB a eficiência de desinfecção foi avaliada utilizando-se dos organismos que naturalmente estavam presentes naquela matriz, uma vez que as bactérias *E. coli* constituíam 90,0 % dos coliformes totais presentes, não havendo, portanto, contaminação artificial.

A limpeza no sistema foi realizada com a circulação de

uma solução de álcool etílico a 70 % por cerca de 5 minutos, seguido da passagem contínua de água reagentes por 10 minutos.

As intensidades da radiação UV foram determinadas com radiômetro marca Cole Parmer, modelo VLX 3W, para o comprimento de onda de 254 nm; os tempos de detenção hidráulicos (TDH) foram calculados relacionando-se o tempo à vazão hídrica e ao volume útil do reator e, a dose de radiação UV, para cada experimento, foi calculada em função da intensidade média de irradiação e o tempo de exposição.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação fotolítica

Para o estudo potencial de desinfecção pelo processo físico, ou seja, irradiação com luz ultravioleta, foram realizados ensaios com diferentes faixas de concentrações iniciais de *E. coli*. (Tabela 2).

Tabela 2: Dados dos ensaios de fotólise utilizando-se APL.

N_0 (NMP/100mL)	N (NMP/100mL)	(N/ N_0)	Eficiência -log (N/ N_0)
$5,2 \times 10^5$	488	$9,38 \times 10^{-4}$	3,0
$9,6 \times 10^6$	146,2	$1,53 \times 10^{-5}$	4,8
$7,4 \times 10^7$	88,2	$1,19 \times 10^{-6}$	5,9

Em todos os ensaios foi aplicada uma dose de irradiação UV de 995 mWs cm⁻², apresentando uma eficiência de inativação variando de 3,0 a 5,9 (-log(N/ N_0)). Não foi observada uma relação proporcional entre o número de microrganismos inicial e a fração de microrganismos sobreviventes após o processo de fotólise.

Avaliação Fotocatalítica

Na avaliação da desinfecção utilizando-se do processo fotocatalítica foi utilizada uma concentração inicial de $1,66 \times 10^8$ NMP/100 mL de *E. coli*, aplicando-se diversas doses de irradiação, calculadas a partir de dados de variação dos tempos de detenção hidráulica entre 12 e 100 segundos. Observou-se que para a menor dose de irradiação houve uma redução de *E. coli* de 7 log (Tabela 3).

Tabela 3: Eficiência da fotocatalise na inativação da *E. coli* em APL.

Dose (mWs cm ⁻²)	N (NMP/100mL)	N/ N_0 (NMP/100mL)	Eficiência (%)	Eficiência -log (N/ N_0)
1.077,00	1,0	$6,0 \times 10^9$	100,00000	8,2
646,78	ND ^b	ND	100,00000	> 8,2
537,51	1,0	$6,0 \times 10^9$	100,00000	8,2
336,70	3,1	$1,86 \times 10^8$	100,00000	7,7
136,75	12,2	$7,3 \times 10^8$	99,999993	7,1

^aTD: Tempo de Detenção, ^bND: Não Detectado

Resultados da literatura indicam que com menores doses como 21 Ws cm⁻² obtêm-se 2 – 3 log de redução desta bactéria (AWWA, 1991). Este valor de redução é pouco significativo levando em consideração a concentração inicial de microrganismos e o objetivo desejado neste estudo (desinfetar águas possibilitando o consumo), uma vez que o número de microrganismos sobreviventes é superior ao permitido pela lei vigente, que é de ausência para coliformes totais e *E. coli* em 100 mL de água (BRASIL, MS, 2004).

Observa-se que os valores de doses descritas e as taxas de remoção obtidas neste estudo estão relacionados com as condições experimentais, como a geometria do reator, a quantidade de catalisador adsorvida no reator e a quantidade e tipo de microrganismos presente na água.

Quando foi avaliada a eficiência do processo em função do tempo de detenção, observamos que a taxa de inativação para E.coli é elevada, mesmo com pequenos tempos de detenção (Figura 2).

Figura 2: Eficiência de desinfecção por fotocatálise heterogênea.

Para tempo de detenção de aproximadamente 10 segundos a taxa de inativação dos microrganismos foi por volta de 7 unidades de log e, com um tempo de 50 segundos ou seja, 5 vezes maior, a taxa de inativação fica estabilizada em 8 unidades de log, indicando a elevada eficiência de desinfecção do processo fotocatalítico, em um curto período.

Já, quando a eficiência de inativação é comparada com a dose de irradiação de UV, podemos observar que a eficiência do processo estabiliza em 8,2 log de redução de E. coli, quando a dose aplicada é de pouco mais de 500 mWs cm⁻² não aumentando a inativação com o aumento da dose para 1.000 ou 1.500 mWs cm⁻² (Figura 3).

Figura 3: Eficiência de desinfecção por fotocatálise heterogênea.

Fotólise x Fotocatálise

Os resultados dos experimentos realizados para comparar a eficiência dos dois processos na desinfecção de água indicam um melhor desempenho do fotocatalise em inativar E. coli (Tabelas 4 e 5).

Tabela 4: Eficiência da fotólise na inativação da E.coli (5,8 x 10⁷ NMP/100 mL) em APL.

TD (s)	Dose (mWs cm ⁻²)	N (NMP/100 mL)	Eficiência (%)	Eficiência -log (N/N ₀)
141,5	1.607,4	5,2	99,999991	7,05
107,5	1.225,5	4,1	99,999993	7,15
86,5	986,1	12,2	99,999979	6,68
76,6	873,3	179,3	99,999691	5,51
49,6	565,4	241,2	99,999684	5,38
29,8	339,7	1.732,9	99,997012	4,52

Tabela 5: Eficiência da fotocatalise na inativação da E.coli (5,8 x 10⁷ NMP/100 mL) em APL.

TD (s)	Dose (mWs cm ⁻²)	N (NMP/100 mL)	Eficiência (%)	Eficiência -log (N/N ₀)
141,5	1.543,8	1	99,999998	7,78
107,5	1.172,8	1	99,999998	7,78
86,5	943,7	1	99,999998	7,78
76,6	835,7	1	99,999998	7,78
49,6	541,2	4,1	99,999993	7,17
29,8	325,1	25,3	99,999958	6,38

Para todas as doses de irradiação aplicadas, o número de microrganismos sobreviventes após a desinfecção por fotólise é superior à desinfecção por fotocatalise heterogênea. Observa-se que para a menor dose aplicada (cerca de 300 mWs cm⁻²), 1.732 NMP/100 mL de organismos sobreviveram após a desinfecção fotolítica. Com a mesma dose de irradiação, apenas 25 NMP/100 mL de microrganismos sobreviveram ao processo fotocatalítico, o que significa uma redução superior a 98,0 %, quando comparado os dois processos.

Embora a fotólise e a fotocatalise sejam processos de desinfecção bastante eficientes, conseguindo desinfetar águas com E. coli na ordem de 10⁷ NMP/100 mL, observa-se um aumento significativo na eficiência do processo de desinfecção em menores tempos de detenção, quando se utiliza a fotocatalise heterogênea, pois um aumento de cerca de 75 % na taxa de desinfecção ocorreu após 50 segundos no reator, quando comparada com a fotólise.

Para uma dose de irradiação de aproximadamente 500 mWs cm⁻² a fração de sobrevivência encontrada para o processo fotolítico foi de 3 unidades de log inferior ao encontrado com a fotocatalise heterogênea, para a mesma dose aplicada.

Quando comparado os dois processos de desinfecção em relação ao tempo de detenção, observa-se uma diferença na cinética de inativação (Figura 4).

Figura 4: Eficiência de desinfecção do processo fotolítico e fotocatalise heterogênea em função do tempo de detenção.

Durante o processo de fotocatalise heterogenea uma estabilização de desinfecção no valor de 7,8 log é alcançado em aproximadamente 75 segundos, já durante o processo fotolítico, uma inativação de 7 unidades de log é alcançado somente após 100 segundos, indicando que a associação da irradiação com um catalisador, aumenta a eficiência da ação biocida do UV.

Um problema com o uso do processo de desinfecção por luz UV (artificial ou natural) é a possibilidade do microrganismo recuperar o dano causado ao DNA, comprometendo seu uso. Após a desinfecção por fotólise a reativação das bactérias patogêni-

cas *E. coli* e *Salmionella enteritidis* foi observada, fato que não ocorreu quanto à irradiação foi associado TiO_2 (ROBERTSON et al., 2005, SICHEL et al., 2007).

Processo fotocatalítico em APL com e sem cor e turbidez

Para avaliação da influencia das características comuns à água bruta, tais como cor e turbidez, duas águas denominadas de A e B foram preparadas, sendo diferenciadas apenas pela existência e quantidade ou não destes parâmetros (Tabela 6).

Tabela 6: Característica da água desinfetada por fotocatalise heterogenea.

Características	Água	
	A	B
N_0 (NMP/100 mL)	$6,12 \times 10^7$	$2,8 \times 10^7$
Cor (uC)	4	39
Turbidez (uT)	0	2,5

Após o processo, independente do tempo de detenção estudado (1,28; 1,79 e 2,5 minutos) a concentração de *E.coli* que permaneceu na amostra da água A para tempos de detenção acima de 1 minuto, foi muito baixa. Já a água B com cor e turbidez, apresentou uma concentração de microrganismos de 3 NMP/100 mL alcançando um valor de até 10 NMP/100 mL, o que confirma que as características da água a ser desinfetada influencia diretamente na eficiência do processo de desinfecção.

Figura 5: Redução dos microrganismos durante o processo de fotocatalise heterogenea.

O mesmo ocorre para as diferentes doses de UV, onde a eficiência do processo é sempre menor, quando a água apresenta altos valores de cor e turbidez, pois, as partículas suspensas ou dissolvidas absorvem a irradiação de UV resultando em uma dose menor e conseqüentemente menor eficiência (AMOA et al., 2005; CARON et al., 2007).

Para uma melhor análise da eficiência do processo de desinfecção de fotocatalise heterogenea, 3 matrizes foram preparadas com valores diferentes de cor e turbidez e designadas como 1, 2 e 3. Os tempos de detenção aplicados nos experimentos foram de 16,2 e 21,3 segundos e, o número de *E. coli* inoculado, mantido na ordem de 107 NMP/100 mL (Tabela 7).

Tabela 7: Amostras de APL acrescida de cor e turbidez submetidos ao processo de fotocatalise heterogenea.

Matriz	Cor (uC)	Turbidez (uT)	Coefficiente de extinção (cm^{-1})	Intensidade média (mW/cm^2)
1	11	3,37	0,149	10,76
2	15	4,95	0,169	10,40
3	21	8,59	0,249	10,12

artigos técnicos

Observa-se que a dose de irradiação foi alterada de duas formas, pela variação do tempo de detenção e pela variação na intensidade média, que ocorreu em função do aumento dos valores de cor e turbidez que, conseqüentemente levou ao aumento da absorbância à 254 nm, diminuindo assim a intensidade média e a dose de irradiação.

Os resultados obtidos nos processos de desinfecção destas matrizes com fotocatalise heterogênea mostram que independente do tempo de detenção aplicado, a redução do organismo diminui a medida que os valores de cor e turbidez presentes na água aumentam (Figura 6).

Figura 6: Eficiência de desinfecção comparada com o tempo de detenção para águas com crescentes valores de cor e turbidez.

A eficiência de desinfecção é inversamente proporcional à quantidade de substâncias solúveis e suspensas no líquido desinfetado, porque estas substâncias absorvem parte da irradiação emitida pela lâmpada, diminuindo assim, a irradiação disponível para a desinfecção e conseqüentemente reduzindo a dose (ALROUSAN, et al., 2009; CARON et al., 2007).

Processo fotocatalítico em água natural

Amostras de águas naturais foram avaliadas para verificar a eficiência do processo fotocatalítico heterogêneo. Estas amostras naturalmente apresentaram número de coliformes totais superior ao número observado para E. coli (Tabela 8).

Tabela 8: Características das águas naturais desinfetadas por fotocatalise heterogênea.

Características	Estações de Tratamento de Água					
	Água Poço	1	2	3	4	5
pH	6,9	7,3	6,9	6,7	6,2	6,7
Cor verdadeira (uC)	0	9,0	44,0	34,0	49,0	50,0
Cor aparente (uC)	1,0	108,0	123,0	123,0	125,0	125,0
Turbidez (uT)	1,27	13,2	9,9	9,8	10,3	10,0
Absorbância 254 nm	0,010	0,045	0,048	0,053	0,040	0,042
Nº E. coli (NMP/100 mL)	ND	24,0	13,4	13,2	6,3	4,0
Nº CT ¹ (NMP/100 mL)	6,3	146,4	176,8	184,7	829,7	107,0

¹ Coliformes Totais

Para todas as águas desinfetadas aplicou-se uma mesma vazão com um tempo de detenção de 14,1 segundos que resultou em uma dose de 152,9 mWs cm⁻².

A desinfecção pela fotocatalise heterogênea apresentou elevada eficiência, nas condições aplicadas, para desinfecção de águas de abastecimento, com base nos dois parâmetros aqui monitorados. *E. coli* não foi detectado em nenhuma das amostras avaliadas e, coliformes totais, em apenas uma, da ETA 1, com um valor de 3,1 NMP/100 mL remanescente. As características da amostra colhida nesta ETA sugerem que a turbidez tem uma maior influência na eficiência da desinfecção quanto comparada com a cor verdadeira, uma vez que a amostra da ETA 1 apresentou uma turbidez de 13,2 uT e cor verdadeira de 9 uC. A amostra da ETA 4 apresentou um valor de turbidez próxima ao da ETA 1, porém, um valor de cor verdadeira cerca de 5 vezes maior que a da ETA 1 e, mesmo com doses de irradiação de UV aplicadas bastante próximas, observou-se uma maior eficiência de desinfecção na amostra da ETA 4.

Em amostras de água contendo turbidez, *E. coli* foi inativada em menor tempo, quando comparada com amostras contendo turbidez e cor verdadeira, sugerindo também uma interferência mais significativa do parâmetro da cor verdadeira, na eficiência de desinfecção por irradiação. A sedimentação do material em suspensão pode ser a causa da menor interferência da turbidez na eficiência do processo de desinfecção (BRANDÃO et al., 2000). Rodrigues et al. (2007) também observaram queda na eficiência da fotocatalise heterogênea, ao comparar a desinfecção de água preparada em laboratório de água natural contendo *E. coli*.

Os ensaios com APL, baseados apenas em *E. coli*, mostraram uma eficiência de desinfecção de aproximadamente 100 % dos organismos presentes (com uma ordem de 106 NMP/100 mL). Nas águas naturais avaliadas neste estudo, as concentrações de *E. coli* encontravam-se próximas a 25 NMP/100 mL, valor bem inferior ao trabalhado nos experimentos com APL. Levando-se em consideração as interferências de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em uma amostra ambiental, como cor e turbidez e a presença de substâncias húmicas, possivelmente doses de irradiação de UV inferiores às aplicadas neste estudo, podem ser utilizadas com eficiência, em águas naturais.

CONCLUSÕES

1. Ambos os processos estudados são eficientes na desinfecção de águas, permitindo a desinfecção de águas com teor de *E. coli* na ordem de 107 NNMP/100mL.
2. A fotocatalise heterogênea pode ser aplicada com eficiência na desinfecção de águas que apresentam valores de cor e turbidez semelhantes àqueles encontrados em águas destinadas ao abastecimento.
3. A fotocatalise heterogênea, nas condições estudadas neste trabalho, foi capaz de inativar totalmente em águas naturais *E. coli* e coliformes totais em teores próximos a 24 e 830 NMP/100 mL, respectivamente, aplicando-se doses de radiação da ordem de 150 mWs cm⁻².
4. A fotocatalise heterogênea mostrou-se mais eficiente do que a fotólise na inativação de *E. coli*, apresentando valores de eficiência compreendidos entre 7,17 a 7,80 unidades de log comparados com os valores encontrados pela fotólise, que foram de 4,38 a 7,15 unidades de log.

5. A eficiência de desinfecção do processo fotocatalítico está estritamente relacionada às características da água a ser desinfetada, águas com menores valores para cor e turbidez são desinfetadas mais eficientemente, mesmo contendo altos teores de *E. coli*.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Indaiatuba, SP; ao Prof. Dr. Wilson F. Jardim, do Laboratório de Química Ambiental do IQ-UNICAMP; à FAPESP, pelo apoio financeiro; e, à FEC-UNICAMP, pelo uso de suas instalações de pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

AMOAHA, K.; CRAIK, S.; SMITH, D. W.; BELOSEVIC, M. Inactivation of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts by ultraviolet light in the presence of natural particulate matter. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua* 53, n. 3, p. 165-178, may. 2005.

ALROUSAN, D. M.A.; DUNLOP P.S.M.; MCMURRAY, T.A.; BYRNE, J. A. Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO₂ films. *Water Research* v. 43, p. 47-54, oct. 2009.

APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th. ed., Washington DC: American Public Health Association, 2005.

AWWA (American Water Works Association) 1991. Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources.

BRANCO, S.M. Água e Meio Ambiente. In: Águas doces do Brasil – capital ecológico, uso e conservação. REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. 2a ed. Ed. Escrituras, SP, 2002.

BRANDÃO, C.C.S.; MONTEIRO, P.C.G.; FONSECA, B.M.; ARANTES, C. Avaliação da desinfecção solar na região centro - Oeste do Brasil usando diferentes organismos indicadores de contaminação. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, 2000, Anais, ABES. Ref. II-014.

BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA N.º 518, 2004.

CARON, E.; CHEVREFILS JR.G.; BARBEAU, B.; PAYMENT, P.; PRÉVOST, M. Impact of microparticles on UV disinfection of indigenous aerobic spores. *Water Research* v. 4, n. 19, p. 4546-4556, nov. 2007.

CASTRO-HERMIDA, J.A.; GÁCIA- PRESEDO, I.; ALMEIDA, A.; GONZALEZ-WARLETA, M.; COSTA, J.M.C.; MEZO, M. Contribution of treated wastewater on the contamination of recreation river areas with *Cryptosporidium* spp and *Giardia duodenalis*. *Water Research* v. 42, n. 13, p. 3528-3538, jul. 2008.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. Poroce- sos avançados de oxidação para la eliminaicon de contaminantes. In: Domènech, X., Jardim, W.F.; Litter, M.I. (Org.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heteronea. La Plata, p. 3-25, 2001.

GAJADHAR, A.A.; ALLEN, J.R. Factors contributing to the public health and economic importance of waterborne zoonotic parasites. *Veterinary Parasitology*, v. 126, n. 1-2, p. 3-14, dec. 2004.

GUILLARD, C.; BUI, T.H.; FELIX, C.; MOULES, V.; LINA, B.; LEJEUNE, P. Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. *Comptes Rendus Chimie*, v. 11, n. 11-12, p. 107-113, nov. - dec. 2008.

GUIMARÃES, J.R.; BARRETTO, A.S. photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and Coliphages in water. *Brazilian Journal of Chemical Engineerin* v. 20, n. 4, p. 403-411, oct-dec., 2003.

KE, L.; CRITTENDEN, J. Computerized Pathway Elucidation for Hydroxyl Radical-Induced Chain Reaction Mechanisms in Aqueous Phase Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science Technology* v. 43, n. 8, p. 2831-2837, mar. 2009.

KOMULAINEN, H. Experimental cancer studies of chlorinated by-products. *Toxicology*, v. 198, n. 1-3. p. 239-248, may. 2004.

KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FERREIRA M. G. A. B.; GRASSI, M.T. Proposição de um Reator Fotocatalítico para Destruição de Microrganismos em Ambientes Interiores. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 133-135, jul. 2003.

LI, K.; CRITTENDEN, J. Computerized Pathway Elucidation for Hydroxyl Radical-Induced Chain Reaction Mechanisms in Aqueous Phase Advanced Oxidation Processes. *Environment Science and Technology*. v. 43, n. 8, p. 2831-2837, jan. 2009.

MACEDO, J.A.B. O uso de derivados clorados orgânicos no processo de desinfecção de água para abastecimento público. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza, 2004, Anais, ABQ.

OTTSON, J.; NSEN, A.; JORLENIUS, B.; NORDER, H.; STENSTROM, T.A. Removal of viruses, parasitic protozoa and microbial indicators in conventional and membrane

processes in a wastewater pilot plant. *Water Research* v. 40, n. 7, p. 1449-1457, apr. 2006.

RINCÓN, A.G.; PULGARIN, C. Field solar E. coli inactivation in the absence and presence of TiO₂: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection? *Solar Energy* v. 77, n. 11, p. 635-648, nov. 2004.

ROBERTSON J. M.C.; ROBERTSON P.K. J.; LAWTON, L.A. A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v. 175, p. 51-56, jun. 2005.

RODRIGUES, C. P.; ZIOLLI, R. L.; GUIMARÃES, J.R. Inactivation of *Escherichia coli* in Water by TiO₂-assisted Disinfection using Solar Light. *Journal Brazilian Chemical Society* v. 18, n.1, p. 126-134, jan. 2007.

RYU, H., GERRITY, D.; CRITTENDEN, J.C.; AB-BASZADEGAN, M. Photocatalytic inactivation of *Cryptosporidium parvum* with TiO₂ and low-pressure ultraviolet irradiation. *Water Research* v. 42, n. 6-7, p. 1523-1530, mar. 2008.

SICHEL C.; BLANCO, J.; MALATO,S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZET,P. Effects of experimental conditions on E. coli survival during solar photocatalytic water disinfection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 189, p. 239-246, Feb. 2007.

TAKIYAMA, Marcia Matiko Kondo. Surface modification and immobilization of the photocatalyst TiO₂. Delaware, USA, 1995. Originalmente apresentada como tese de Doutorado, Faculty of the University of Delaware, 1995.

WOLYNIAC E. A.; HARGREAVES B. R.; JELLISON K. L. Seasonal Retention and Release of *Cryptosporidium parvum* Oocysts by Environmental Biofilms in the Laboratory. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 76, n. 4, p. 1021-1027, feb. 2010.

YAO, K.S.; WANG, D.Y.; HO, W.Y.; YAN, J.J.; TZENG, K.C. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin film on plant pathogens. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 6886-6888, oct. 2007.