



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
MESTRADO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL

DEOCLÉCIO FERREIRA DE BRITO

**AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA REMOÇÃO DE
MATERIAL ORGÂNICO DE ÁGUAS EUTROFIZADAS**

CAMPINA GRANDE

2009

DEOCLÉCIO FERREIRA DE BRITO

**AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA REMOÇÃO DE
MATERIAL ORGÂNICO DE ÁGUAS EUTROFIZADAS**

**Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do título de
mestre em Ciências e Tecnologia
Ambiental.**

ORIENTADOR: Dr. WILTON SILVA LOPES

CO-ORIENTADOR: Dr. VALDERI DUARTE LEITE

CAMPINA GRANDE

2009

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

B862a Brito, Deoclecio Ferreira de.
Avaliação da Fotocatálise Heterogênia na Remoção de Material Orgânico de Águas Eutrofizadas [manuscrito] / Deoclecio Ferreira de Brito. – 2009.
75 f. : color.

Digitado
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual da Paraíba, 2009.

“Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Química”.
“Co-orientação: Prof. Dr. Valderi Duarte Leite, Departamento de Química”.

1 Água – Tratamento. 2. Processo Fotocatalítico. 3. Eutrofização. I. Título.

22. ed. CDD 628.162

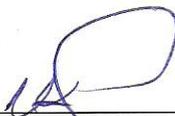
DEOCLECIO FERREIRA DE BRITO

**AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA REMOÇÃO DE
MATERIAL ORGÂNICO DE ÁGUAS EUTROFIZADAS**

BANCA EXAMINADORA



Prof^o. Wilton Silva Lopes – Orientador



Prof^o. Valderi Duarte Leite – Co-orientador



Prof^o. Carlos Antonio Pereira de Lima - Examinador



Prof^o. Aldre Jorge Morais de Barros - Examinador

CAMPINA GRANDE

2009

*Dedico este trabalho a minha avó Eleusina,
por todo amor e incentivo. A ela tudo devo.
A minha mãe Odalva e ao meu irmão Thiago,
pessoas que amo, e que sempre vibram com
minhas conquistas.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por está sempre do meu lado, me dando forças e me iluminando. Sem sua presença nada seria possível.

A minha avó **Eleusina**, minha mãe **Odalva** e meus irmãos **Thiago** e **Erik**, pessoas que amo muito e que fazem minha vida ter sentido.

Ao meu pai **Reginaldo** (in memória), que onde estiver deve está orgulhoso de mais esta conquista.

Ao meu orientador, **Wilton Silva Lopes**, com quem muito aprendi. Muito obrigado pela dedicação, incentivo, compreensão e acima de tudo paciência.

Ao meu co-orientador, Valderi Duarte Leite, pelas contribuições valiosas e apoio durante toda a realização da pesquisa.

A toda minha **família**, pelo apoio e carinho.

Aos queridos **amigos** de turma e da EXTRABES, pelo apoio, companheirismo, colaboração, força nos momentos difíceis e pelos grandes momentos de felicidade e comemoração. Tenham certeza que jamais os esquecerei, pois grande parte desta conquista devo a vocês. Essa turma não poderia ter outro nome, senão **AMIZADE**.

Aos **amigos**, que direta ou indiretamente, participaram de mais uma etapa da minha caminhada, pelo apoio, incentivo e amizade.

A todos os **professores**, minha eterna gratidão e a certeza que jamais os esquecerei.

A todos que fazem parte do **Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental** e da **EXTRABES** que direto ou indiretamente contribuíram para essa conquista.

“Senhor,

Fazei-me instrumento de vossa paz.

*Onde houver ódio, que eu leve o amor;
Onde houver ofensa, que eu leve o perdão;
Onde houver discórdia, que eu leve a união;
Onde houver dúvida, que eu leve a fé;
Onde houver erro, que eu leve a verdade;
Onde houver desespero, que eu leve a esperança;
Onde houver tristeza, que eu leve a alegria;
Onde houver trevas, que eu leve a luz.*

Ó Mestre,

*Fazei que eu procure mais
Consolar, que ser consolado;
compreender, que ser compreendido;
amar, que ser amado.*

*Pois, é dando que se recebe,
é perdoando que se é perdoado,
e é morrendo que se vive para a vida eterna”.*

(Oração de São Francisco)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea na remoção de material orgânico em águas eutrofizadas. Os resultados foram obtidos utilizando-se reatores tipo tanque operando em batelada (4 horas) e o sistema experimental foi constituído por uma câmara de madeira com lâmpadas ultravioletas de 15 watts e sistema de agitação eletromagnético. O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio e foi feito um planejamento fatorial do tipo 2^3 onde os fatores estudados foram intensidade de radiação (4.94 mW/cm^2 e 7.70 mW/cm^2), porcentagem de catalisador (0.10% e 0.50%) e cor verdadeira do afluente (30 uH e 70 uH), onde foi estudada a remoção da matéria orgânica presente na água (cor verdadeira, clorofila *a*, DQO e SDV), de forma a se avaliar a influência de tais fatores. Os resultados obtidos demonstraram que todos os tratamentos aplicados apresentaram elevada eficiência na remoção de cor verdadeira (69,04% - 88,09%), clorofila *a* (56.94% - 86.09%), SDV (44.82% - 66.50%), e DQO (26.89% - 68.25%). Dos fatores estudados apenas a porcentagem de catalisador apresentou influência significativa, influenciando estatisticamente na remoção de cor verdadeira e DQO. Os valores de pH, nitrato e nitrito atenderam as recomendações estabelecidas pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, e juntamente com os de alcalinidade total e fósforo total, praticamente, não sofreram variações durante o processo. O tratamento que se mostrou mais viável foi o T5 (30 uH, 0.5% e 4.94 mW/cm^2). De forma geral, pode-se concluir que a fotocatalise heterogênea se mostrou um processo eficiente na remoção de material orgânico de águas eutrofizadas.

Palavras Chaves: Tratamento de água, Processo Fotocatalítico, Eutrofização

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the influence of operational parameters on the treatment of eutrophic waters by heterogeneous photo-catalysis. The work was performed using reactors type tanks operating in batch, a bank of ultra-violet lamps and an electro-magnetic stirring system. It was used as catalyst dioxide of titanium and a factorial experimental plan (2^3) was used involving the intensity of radiation (4.94 and 7.70 mW/cm²), percentage of catalyst (0.10% e 0.5%) and the color of the affluent (30 and 70uH) to determine the impact of these parameters on the oxidation of the pollutants present in the water. The results obtained demonstrated that all the treatments showed elevated efficiencies of true color (69,04% - 88,09%), chlorophyll a (56,94% - 86,09%), DVS (44,82% - 66,50%) and COD (26,89% - 68,25% removal. The factor that showed statistically significant effect on color and COD removal was the percentage of catalyst used. The pH values, nitrate and nitrite were among the established limits by Ministry of Health of Brazil (518/2004), and together with total alkalinity and total phosphorus didn't vary during the process. The treatment that was shown viable it was T5 (30 uH, 0.5% and 4.94 mW/cm²). In general it could be concluded that the process of photocatalysis was efficient at removing organic material from eutrophic waters.

Keywords: Water treatment, Photocatalytic process, Eutrophication

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Floração de cianobactérias ocorrida na Flórida.....	23
Figura 2	Lagoa Eutrofizada.....	25
Figura 3	Estado hipereutrófico.....	25
Figura 4	Esquema representativo da partícula do semiconductor.....	31
Figura 5	Foto sistema experimental.....	36
Figura 6	Foto dos reatores Fotocatalíticos.....	36
Figura 7	Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de clorofila <i>a</i>	47
Figura 8	Gráfico de interação para remoção de clorofila <i>a</i>	48
Figura 9	Gráfico de cubo para remoção de clorofila <i>a</i>	49
Figura 10	Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de SDV.....	50
Figura 11	Gráfico de interação para remoção de SDV.....	51
Figura 12	Gráfico de cubo para remoção de SDV.....	52
Figura 13	Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor verdadeira.....	53
Figura 14	Gráfico de interação para remoção de cor verdadeira.....	54
Figura 15	Gráfico de cubo para remoção de cor verdadeira.....	55
Figura 16	Gráfico de contorno para remoção de cor verdadeira (30 uH), variando porcentagem de catalisador e intensidade de radiação.....	56
Figura 17	Gráfico de contorno para remoção de cor verdadeira (70 uH), variando porcentagem de catalisador e intensidade de radiação.....	56
Figura 18	Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de DQO.....	57
Figura 19	Gráfico de interação para remoção de DQO.....	58
Figura 20	Gráfico de cubo para remoção de DQO.....	59
Figura 21	Gráfico de contorno para remoção de DQO (30 uH), variando porcentagem de catalisador e intensidade de radiação.....	60
Figura 22	Gráfico de contorno para remoção de DQO (70 uH), variando porcentagem de catalisador e intensidade de radiação.....	60
Figura 23	Gráficos do comportamento cinético da remoção de cor verdadeira.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Distribuição de água de superfície no Brasil.....	18
Tabela 2	Cobertura por abastecimento de água no Brasil – ano 2000.....	19
Tabela 3	Evolução do número de consumidores que recebem água doce em suas residências.....	20
Tabela 4	Classificação do estado trófico de lagos de acordo com a intensidade do processo de eutrofização (valores médios expressos em $\mu\text{g/L}$).....	24
Tabela 5	Técnicas mais usuais de tratamento de água.....	26
Tabela 6	Potencias de redução de alguns oxidantes em meio ácido.	29
Tabela 7	Compostos orgânicos oxidáveis por radicais hidroxilas.....	30
Tabela 8	Equações gerais dos processos fotocatalíticos.....	32
Tabela 9	Parâmetros analisados nas amostras antes e após o tratamento.....	36
Tabela 10	Intensidade de radiação do sistema.....	37
Tabela 11	Planejamento experimental.....	38
Tabela 12	Geratriz do planejamento experimental.....	38
Tabela 13	Valores de pH e Alcalinidade Total.....	41
Tabela 14	Valores de nitrito, nitrato e fósforo.....	43
Tabela 15	Valores de DQO e Sólidos Dissolvidos Voláteis.....	44
Tabela 16	Valores de entrada e saída de cor verdadeira e clorofila <i>a</i> e eficiência de remoção.....	45
Tabela 17	Intensidade de fluxo de fótons e rendimento quântico do processo.....	61
Tabela 18	Parâmetros cinéticos para remoção de cor verdadeira.....	64
Tabela 19	Valores de energia elétrica requerida na degradação de cor, DQO, clorofila e SDV em kWh para 1m^3 de afluente num período de 4 horas.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CAGEPA	Companhia de Águas e Esgotos da Paraíba
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
e_{CB}^-	Elétron na BC
EE/O	Energia elétrica por ordem de magnitude por m^3
ETA	Estação de Tratamento de Água
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
H^+	Lacuna
h_{VB}^+	Lacuna positiva na BV
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I_0	Intensidade da luz incidente
mg/L	Miligrama por litro
mg/CaCO ₃ /L	Miligrama de carbonato de cálcio por litro
MIB	Metilisoborneol
mW/cm ²	Miliwatts/centímetro quadrado
OECD	Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
$T_{1/2}$	Tempo de meia vida
TiO ₂	Dióxido de Titânio
uH	Unidade Hazen
USGS	United states geological survey
UV	Radiação ultravioleta
W	Watts
Φ	Rendimento Quântico
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos Específicos.....	16
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1	Situação atual dos recursos hídricos.....	17
3.2	Eutrofização.....	21
3.3	Tratamento de águas para consumo humano.....	25
3.4	Processos oxidativos avançados (POA).....	28
3.4.1	Fotocatálise Heterogênea.....	30
3.4.1.1	Algumas aplicações do processo de fotocatalise com dióxido de titânio.....	33
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	35
4.1	Local da pesquisa.....	35
4.2	Descrição do sistema experimental.....	35
4.2.1	Reator Fotocatalítico.....	35
4.2.2	Amostras.....	36
4.2.3	Catalisador.....	37
4.2.4	Intensidade de radiação.....	37
4.3	Planejamento experimental e tratamento estatístico dos dados.....	37
4.4	Actinometria.....	38
4.5	Cinética de remoção de cor verdadeira.....	39
4.6	EE/O- Energia elétrica por ordem de magnitude por cm ³	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Valores de pH e alcalinidade total.....	41

5.2	Valores de nitrito, nitrato e fósforo.....	42
5.3	Valores de DQO e sólidos dissolvidos voláteis	44
5.4	Valores de cor verdadeira e clorofila <i>a</i>	42
5.5	Tratamento estatístico dos dados.....	45
5.5.1	Remoção de clorofila <i>a</i>	47
5.5.2	Remoção de SDV.....	49
5.5.3	Remoção de cor verdadeira.....	53
5.5.4	Remoção de DQO.....	57
5.6	Actinometria.....	61
5.7	Cinética de remoção de cor verdadeira.....	63
5.8	EE/O – Energia elétrica por ordem de magnitude por m ³	64
6	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um assunto que vem sendo muito debatido nos últimos anos em todo o mundo, visto que se tornou um tema totalmente globalizado e não apenas um problema de países mais desenvolvidos. Descartes tóxicos, lençóis freáticos contaminados, lançamento de efluentes em rios e mares, aporte de nutrientes, entre outros, têm feito com que os problemas advindos da contaminação dos corpos aquáticos se agravem cada vez mais, e, conseqüentemente as exigências em relação às leis ambientais em todo o mundo tenham se tornando cada vez mais severas, principalmente, devido ao aumento da conscientização em relação à saúde pública e aos riscos ecológicos associados à poluição dos corpos aquáticos. Os tratamentos primários e secundários de águas residuárias industriais e urbanas não eliminam completamente os riscos infecciosos e tóxicos já que, após estes tratamentos, substâncias tóxicas e recalcitrantes de difícil degradação e microrganismos patogênicos ainda estão presentes nos efluentes tratados. Os métodos físicos e químicos usados em tratamentos convencionais, geralmente, transferem os poluentes apenas de uma forma para outra, como por exemplo, a cloração, que pode formar clorofenóis e seus subprodutos, que são mais tóxicos e menos biodegradáveis que os originais (KUSIC e KIPRIVANAC, 2006).

Segundo Garrido (2000), a água contaminada e a falta de saneamento são responsáveis por cerca de 30% dos óbitos na América Latina, índice seis vezes maior do que o das nações mais desenvolvidas. No Brasil, mais de 60% das internações hospitalares decorrem da falta de instalações adequadas de saneamento nas comunidades (BRASIL, 2000).

Um dos principais impactos causados pelo homem são os lançamentos de resíduos contendo nitrogênio e fósforo que causa um grave problema aos mananciais que é o crescimento acelerado de plantas aquáticas, fenômeno este conhecido por eutrofização (FERNANDES e LAGOS, 2003). A eutrofização aumenta, principalmente, as concentrações indesejáveis de microalgas e cianobactérias. Entretanto, uma das maiores preocupações associada à presença de cianobactérias está na capacidade destas em produzirem toxinas (cianotoxinas) extremamente potentes capazes de atingirem organismos muito além daqueles presentes da comunidade aquática. As cianotoxinas podem ser acumuladas na rede

trófica, ocasionando uma série de sintomas de intoxicação e efeitos crônicos, alguns de difícil detecção (CARMICHEL, 1992). Segundo Westerhoff (2005), outra consequência é o aparecimento de gosto e odor na água devido à emissão dos metabólitos 2-metilisoborneol (MIB) e geosmina que são recalcitrantes aos métodos convencionais de tratamento indicando que novos processos de remediação de gosto e odor, principalmente, em águas utilizadas como mananciais de abastecimento e onde ocorrem florações de cianobactérias, se fazem necessários. Porém, a ausência de gosto e odor não significa que as cianobactérias não estejam presentes. Dessa forma não se pode relacionar esse fato à ausência de cianotoxinas (FALCONER et al., 1999)

Nas Estações de Tratamento de Água (ETA's) uma série de microrganismos patogênicos é eliminada através do tratamento convencional, já as microalgas e cianobactérias não são removidas facilmente, conseqüentemente estimuladas a produzir suas toxinas. Essas toxinas permanecem na rede de distribuição de água gerando risco à saúde pública. As algas e cianobactérias podem ter um importante papel como precursores de trihalometanos, especialmente, em eventos de florações (FUNASA, 2003). Para combater a presença de algas em estações de tratamento de água ou nos mananciais eram utilizados algicidas, mas de acordo com a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (FUNASA, 2004) é vedado o uso de algicidas para o controle de crescimento de cianobactérias ou qualquer intervenção no manancial que promove a lise das células desses microrganismos, quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células/mL, dificultando o tratamento de águas eutrofizadas através das técnicas convencionais.

Atualmente as técnicas mais utilizadas para tratamento de águas eutrofizadas são filtração direta e ozonização. Estas técnicas apresentam como principal desvantagem os altos custos de implantação e manutenção das estações de tratamento de águas eutrofizadas para fins potáveis. Por este motivo, nas últimas décadas, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas, visando o aprimoramento e desenvolvimento de tecnologias eficazes para o tratamento de resíduos e redução de poluentes. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias alternativas que, embora façam uso de diferentes sistemas de reação, envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente oxidantes com potencial de oxidação 2,8 V, menor apenas que o do flúor, que é 3,03 V (DOMÈNECH et al., 2001). Devido

à alta reatividade, esses radicais podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. O interesse pelos POA tem crescido enormemente, por serem consideradas tecnologias limpas, podendo, em muitas situações, atingir a completa mineralização dos poluentes orgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem se mostrado uma tecnologia promissora na oxidação/degradação de contaminantes orgânicos, visando o controle ambiental. Muitos catalisadores têm sido testados, sendo que o dióxido de titânio (TiO_2), na forma cristalina anatase, parece ter as características mais importantes, como alta estabilidade, bom desempenho e baixo custo.

Diante do exposto, este trabalho propõe o tratamento de águas eutrofizadas, através do processo fotocatalítico. A desintoxicação fotocatalítica tem muitas vantagens em relação aos processos convencionais de tratamento, porque evita o uso de outras substâncias químicas, como oxidantes e redutores e o catalisador não é tóxico ao ser humano, pode ser removido e reaproveitado. Portanto, esta proposta busca uma alternativa viável, para garantir o abastecimento de água de boa qualidade, aumentando assim, a qualidade de vida das pessoas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Estudar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea na remoção de material orgânico em águas eutrofizadas.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a influência dos parâmetros operacionais (intensidade de radiação, porcentagem de catalisador e cor verdadeira do afluente) no tratamento de águas eutrofizadas e na cinética de remoção de cor verdadeira por meio do processo fotocatalítico em escala de bancada;
- Avaliar o desempenho do processo fotocatalítico na remoção de cor verdadeira, clorofila *a*, demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos dissolvidos voláteis (SDV) em águas eutrofizadas;
- Avaliar rendimento quântico e consumo de energia do processo fotocatalítico nas condições estudadas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Situação atual dos recursos hídricos

De acordo com Tundisi (2003), a água é essencial à vida, portanto, todos os organismos vivos, inclusive o próprio ser humano, dependem dela para sua sobrevivência. A terra muitas vezes é chamada de planeta água devido à grande quantidade de água existente na mesma. Porém, os dados mostram que a grande maioria destas águas encontra-se nos oceanos e mares na forma de água salgada, onde o elevado custo da dessalinização torna o tratamento das mesmas inviável para o consumo humano, restando uma fração muito pequena disponível para esse fim, já que do total de água doce existente, a maior parte se encontra nas geleiras ou nos lençóis freáticos, e das águas doce superficiais do mundo, grande quantidade encontra-se impactadas por ações antrópicas comprometendo a qualidade das mesmas. A disponibilidade de água tornou-se limitada pelo comprometimento de sua qualidade. Estima-se que 63% dos resíduos sólidos gerados no Brasil são lançados em rios, lagos e restingas. Na região Nordeste, além da baixa disponibilidade de água, os poucos mananciais da região que apresentam maiores volumes também estão impactados por ações humanas (BRASIL, 2000).

Segundo USGS (2009) do total de água existente na terra, 97% são salgadas e apenas 3% doce, dessas 68,7% encontra-se na forma de geleiras, 30,1% são subterrâneas, 0,9% superficiais e 0,3% outros. Das águas superficiais, 87% se encontram nos lagos, 11% nos pântanos e apenas 2% nos rios.

A água doce disponível possui usos múltiplos, como irrigação (62,7%), consumo industrial (14%), humano (17,9%), animal (5,4%), ou ainda preservação da flora e fauna, recreação e lazer, harmonia paisagística, geração de energia, navegação, diluição de despejos, entre outros (ANA, 2002). Para Tundisi (2003), o aumento da complexidade desses usos múltiplos acarretou um enorme conjunto de degradação e poluição

Embora o Brasil possua uma grande quantidade de água doce (11,6% da água doce do mundo), a má distribuição dessas águas faz com que algumas regiões apresentem sérios problemas de escassez. A maior parte da água doce do país encontra-se na região amazônica, a qual é habitada por pouco mais de 5% da população, enquanto que a seca assola o sertão e o semi-árido nordestino onde

vivem 28,94% da população (SETTI et al., 2000). Na Tabela 1 é apresentada a distribuição de água de superfície no Brasil.

Tabela 1 Distribuição de água de superfície no Brasil

Região	% da água doce de superfície	% da população
Norte	68,5	6,83
Centro-Oeste	15,7	6,42
Nordeste	3,3	28,94
Sudeste	6,0	42,72
Sul	6,5	15,07

Fonte: Pessoa Neto (2006).

Um dos fatores que contribui para a escassez de água no Brasil é o crescente aumento da demanda de água para consumo humano ao longo do tempo, que segundo Heller e Pádua (2006), é devido aos seguintes fatores:

- Aumento acelerado da população nas últimas décadas, sobretudo nas áreas urbanas e em especial nas regiões metropolitanas;
- Incremento da industrialização, aumentando a demanda por água em núcleos urbanos;
- Aumento do volume de perdas de água em muitos sistemas de abastecimento, fruto da defasagem de redes e de baixos investimentos.

Com o crescimento populacional, crescem as demandas por água e também os níveis de poluição dos corpos hídricos, e, conseqüentemente as doenças de veiculação hídricas. No Brasil, conforme Di Bernado (2005) estima-se que 60% das internações hospitalares são provenientes da má qualidade da água devido à deficiência de saneamento básico, implicando negativamente na qualidade e expectativa de vida da população e em diversas localidades do País, tem sido usual a distribuição de água apesar de não atender o padrão de potabilidade.

Segundo a WHO (2004), apenas uma de cada cinco pessoas tem acesso à água segura, o qual se traduz em problemas de saúde, associados à diarreia e falta de higiene, principalmente, nas comunidades rurais mais carentes.

De acordo com Heller e Pádua (2006), a carência de instalações suficientes de abastecimento de água para as populações constitui uma das maiores dívidas sociais ainda persistentes no mundo. Grande parte da população mundial ainda não tem acesso a esse bem, que deveria ser assumido como um direito indiscutível das pessoas. No Brasil, os investimentos no setor de água potável, apesar de significativos, ainda não apresentam os resultados esperados na melhoria da qualidade de vida da população (SABOGAL e DI BERNADO, 2008). Na Tabela 2 são apresentados os resultados de cobertura por abastecimento de água no Brasil segundo censo demográfico de 2000.

Tabela 2 Cobertura por abastecimento de água no Brasil – ano 2000

Forma de Abastecimento	População (moradores em domicílios permanentes)		
	Total	Urbana	Rural
Rede geral	127.682.948 (75,8%)	122.102.799 (89,1%)	5.580.149 (17,8%)
-Canalizada em pelo menos um cômodo	118.432.944 (70,3%)	114.559.080 (83,6%)	3.873.864 (12,4%)
-Canalizada só na propriedade ou terreno	9.250.004 (5,5%)	7.543.719 (5,5%)	1.706.285 (5,4%)
Poço ou nascente (na propriedade)	28.074.483 (16,7%)	10.399.507 (7,6%)	17.674.976 (56,4%)
- Canalizada em pelo menos um cômodo	14.940.615(8,9%)	6.709.484 (4,9%)	8.231.131 (26,2%)
- Canalizada só na propriedade ou terreno	2.315.903 (1,4%)	848.717 (0,6%)	1.467.186 (4,7%)
- Não canalizada	10.817.965 (6,4%)	2.841.306 (2,1%)	7.976.659 (25,4%)
Outra	12.613.463(7,5%)	4.513.379 (3,3%)	8.100.084 (25,8%)
- Canalizada em pelo menos um cômodo	1.887.131 (1,1%)	1.085.154 (0,8%)	801.977 (2,6%)
- canalizada só na propriedade ou terreno	610.696 (0,4%)	277.605 (0,2%)	333.091 (1,1%)
- Não canalizada	10.115.635 (6,0%)	3.150.620 (2,3%)	6.965.015 (22,2%)

Fonte: BRASIL (2000)

Nota-se que o Brasil possuía na época um total de 40,6 milhões de pessoas sem acesso ao abastecimento de água fornecida por rede coletiva. Esse contingente está mais concentrado na área rural, na qual 47,6% da população sequer dispõem de água canalizada na propriedade ou no interior do domicílio, conseqüentemente facilitando a ocorrência de doenças de veiculação hídrica.

No Estado da Paraíba a companhia responsável pelo tratamento e distribuição de água é a CAGEPA (Companhia de Águas e Esgotos da Paraíba). Segundo a mesma 91,4% da população urbana total do estado é atendida com água tratada (CAGEPA, 2006). Na Tabela 3 é apresentada a evolução do número de consumidores que recebem água tratada em suas residências entre os anos de 2002 e 2006.

Tabela 3 Evolução do número de consumidores que recebem água doce em suas residências.

Itens	2002	2003	2004	2005	2006
População urbana do estado	2.598.815	2.627.713	2.683.058	2.712.837	2.768.466
População atendida com água	2.264.496	2.403.855	2.590.251	2.502.962	2.531.006
Localidades atendidas pela CAGEPA	187	191	192	192	198

Fonte: CAGEPA (2006).

Percebe-se na Tabela 3 que a grande maioria da população paraibana é atendida com água tratada e que houve o aumento das localidades atendidas pela CAGEPA entre 2002 e 2006. O consumo de água para as diversas atividades humanas também vem aumentando a cada ano em todo o mundo. Segundo Tundisi (1999), o uso total de água do mundo passou de aproximadamente 2×10^3 km³/ano em 1960 para $5,3 \times 10^3$ km³/ano em 1999. Um sério problema associado a este aumento é a degradação da qualidade da água, principalmente nos mananciais superficiais, e uma das conseqüências sofridas pelos mananciais de todo o mundo é o fenômeno da eutrofização, que segundo Tavares et al. (2003), aumenta os custos para a disponibilidade de água em qualidade satisfatória para abastecimento. Este fato surge como um sério problema à manutenção da boa qualidade das águas de represas em todo o Brasil. A situação se agrava no Nordeste brasileiro, onde os mananciais existentes assumem papel fundamental no desenvolvimento da região

(CEBALLOS, 1995), e no estado da Paraíba, encontram-se várias áreas completamente degradadas pelo mau uso dos recursos naturais, algumas delas de inexequível recuperação (FRANCO, et al., 2005).

3.2 Eutrofização

A eutrofização é o crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto plantônicas quanto aderidas, a níveis tais que sejam considerados como causadores de interferências com os usos desejáveis do corpo d'água (THOMANN e MULLER, 1987). O principal fator é o enriquecimento das águas com os nutrientes necessários ao crescimento da vida vegetal, principalmente nitrogênio e fósforo. O fósforo muitas vezes se torna limitante para o crescimento das algas, pois as mesmas são capazes de fixar o nitrogênio atmosférico caso seja necessário.

Segundo Figueiredo (2007) em função da eutrofização, muitos reservatórios e lagos no mundo já perderam sua capacidade de abastecimento de populações, de manutenção da vida aquática e de recreação. Dentre os vários efeitos indesejáveis da eutrofização que ocorrem em sistemas aquáticos, principalmente, em lagos e represas, destacam-se: problemas recreacionais e estéticos (florações algais, proliferação de insetos, geração de maus odores, entre outros); condições anaeróbias nas camadas mais profundas do corpo (predomínio de condições redutoras no meio); eventuais condições de anaerobiose para o corpo d'água como um todo; mortandades ocasionais de peixes; modificações quali-quantitativas de espécies de peixes de interesse comercial; maiores dificuldades e elevação de custos para o tratamento da água; alteração na cor, entre outros problemas (TUNDISI, 1999).

A eutrofização pode ser um processo natural ou artificial. A natural é um processo lento, associado ao tempo de evolução dos ecossistemas, que de acordo com Esteves (1998), ocorre a todo tempo nos corpos d'água, principalmente os tropicais. Águas provenientes do escoamento superficial e também dos rios das bacias de drenagem, arrastam a matéria orgânica para o interior desses ecossistemas, contribuindo para este enriquecimento.

A eutrofização artificial é decorrente das atividades antrópicas em lagos cujas bacias sofrem a ocupação de atividades industriais, agrícolas ou zonas urbanas.

Entre a eutrofização natural e a artificial a mais preocupante é a artificial e um dos efeitos freqüentes desse tipo de eutrofização é o rápido crescimento do fitoplâncton, conhecido por floração. Como numa reação em cadeia, o aumento da concentração de fosfato tem efeitos diretos sobre a densidade de organismos fitoplanctônicos e, conseqüentemente, sobre a produção primária. As florações de microalgas representam uma rápida resposta das comunidades fitoplanctônicas (Cianobactérias, Diatomáceas, Clorofíceas, Eglenofíceas, Criptofíceas e Dinoflagelados) ao advento da eutrofização. Estas se caracterizam por um crescimento excessivo de algas, o que pode ocasionar alterações na coloração da água, desde manchas de cor vermelha, marrom ou azul-esverdeada (AZEVEDO, 1998).

Nesse processo, geralmente, os ambientes aquáticos ficam com uma grande população de cianobactérias durante um considerável período de tempo, tornando-se freqüente suas florações. Segundo Calijuri et al. (2006), o aumento de espécies de cianobactérias em ambientes eutrofizados tem crescido muito, causando a formação de florações ou “blooms”. As florações de cianobactérias apresentam, geralmente, conseqüências visíveis e danosas ao meio ambiente, dos quais se destacam a alteração do equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, criam uma película superficial de cor verde, reduzindo a transparência da água e ocasionando uma desoxigenação de lagos e rios. Além destes efeitos, está a capacidade deste grupo em sintetizarem substâncias que geram gosto e odor desagradáveis (metabólitos 2-metilisoborneol (MIB) e geosmina), afetando a potabilidade destas águas quando destinadas ao consumo humano e até mesmo em áreas recreacionais, comprometendo expressivamente a qualidade da água. Na Figura 1 é apresentada uma floração de cianobactérias ocorrida na Flórida.



Figura 1 Floração de cianobactérias ocorrida na Flórida

Fonte: [HTTP://www-cyanosite.bio.purdue.edu](http://www-cyanosite.bio.purdue.edu)

Entretanto, um das maiores preocupações associada a presença de cianobactérias está na capacidade destas em produzirem toxinas (cianotoxinas), como por exemplo, a microcistina, estas toxinas são extremamente potentes capazes de atingirem organismos muito além daqueles presentes da comunidade aquática. As cianotoxinas podem ser acumuladas na rede trófica, ocasionando uma série de sintomas de intoxicação e efeitos crônicos, alguns de difícil detecção (CARMICHAEL, 1992).

As intoxicações de populações humanas pelo consumo oral de água contaminada por cepas tóxicas de cianobactérias já foram descritas em países como Austrália, Inglaterra, China e África do Sul (FALCONER, 1994).

No início de 1996, 123 pacientes renais crônicos, após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise em uma clínica da cidade de Caruaru (PE), passaram a apresentar um quadro clínico compatível com uma grave hepatotoxicose, que, no entanto, não era correlacionada com nenhum dos fatores usualmente tidos como causadores deste tipo de intoxicação. Destes, 54 vieram a falecer até cinco meses após o início dos sintomas e, de acordo com informações fornecidas pela Secretaria de Saúde de Estado de Pernambuco, a referida clínica recebia água sem um tratamento completo e, usualmente era feita uma cloração no próprio caminhão tanque utilizado para transportar a água, em períodos de falha no abastecimento pela rede pública (AZEVEDO, 1998). Este passou a ser o primeiro caso confirmado

no mundo de mortes humanas causadas por uma toxina (microcistina) produzida por cianobactérias (JOCHIMSEN et al., 1998).

O estado trófico de um determinado ambiente aquático (lago, rio ou reservatório) pode ser classificado de acordo com a extensão de sua eutrofização (ou enriquecimento de nutrientes), sendo este dividida em quatro classes principais: oligotróficos, mesotróficos, eutrófico e hipereutrófico. Esta classificação é o resultado direto de uma análise extensa da eutrofização em países realizada pela Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OECD) na década de 1970 e início da década de 1980 (UNEP-IETC/ILEC, 2002). Esta classificação esta baseada nas concentrações de fósforo, nitrogênio e clorofila a (o pigmento responsável pela fotossíntese das algas). A clorofila “a” é um requisito utilizado para estimar a concentração de biomassa de plantas aquáticas (em média 1% da biomassa de algas é clorofila “a”). Na Tabela 4 é apresentada a classificação do estado trófico de lagos de acordo com a intensidade do processo de eutrofização.

TABELA 4 Classificação do estado trófico de lagos de acordo com a intensidade do processo de eutrofização (valores médios expressos em µg/L).

Parâmetro	Oligotrófico	Mesotrófico	Eutrófico	Hipertrófico
Fósforo total	8,0	26,7	84,4	>200
Nitrogênio total	661	753	1875	<200-100>
Clorofila a	1,7	4,7	14,3	>100-200>
Clorofila a, com. Max.	4,2	16,1	42,6	>500

Fonte: Adaptado de UNEP-IETC/ILEC (2002)

A eutrofização é hoje uma problemática mundial, que atinge lagos, represas, rios e águas costeiras de todo o planeta. Uma vez instalada, a reversão da deterioração é difícil e extremamente dispendiosa. Os danos à saúde humana e o aumento exagerado dos custos do tratamento da água são algumas das conseqüências econômicas mais severas e problemáticas da eutrofização (UNEP-

IETC/ILEC 2002). Neste contexto, deve-se haver um esforço para implantar políticas públicas adequadas que promovam soluções efetivas e permanentes, com criatividade e baixos custos, de modo buscar estratégias que controlem e recuperem ambientes impactados pela eutrofização. Na Figura 2 é apresentada uma lagoa eutrofizada e na Figura 3 um corpo aquático em estado hipereutrófico.



Figura 2 Lagoa Eutrofizada

Fonte: http://www.serla.rj.gov.br/fotos/obra_jpa_02.JPG (2009)



Figura 3 Estado hipereutrófico

Fonte: www.gforum.tv (2006)

3.3 Tratamento de águas para consumo humano

Na região Nordeste do Brasil, irregularidade na distribuição de chuvas e a escassez de água tratada, levam ao uso de açudes, represas e poços como principais fontes de água para consumo humano na área rural e urbana. Na maioria dos casos, essas águas não passam por nenhum tipo de tratamento, incluindo desinfecção, sendo fontes de doenças infecto contagiosas de veiculação hídrica. De acordo com Rincón et al., (2005), na América Latina, 8% das mortes de menores de cinco anos são devidas a enfermidades diarreicas, das quais 4,4% são causadas por infecções relacionadas com a água. 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 que não recebem tratamento adequado.

De acordo com Di Bernado (2003), o tratamento de águas de abastecimento pode ser definido como o conjunto de processos e operações realizados com a finalidade de adequar as características físico-químicas e biológicas da água bruta, isto é, como é encontrada no curso d'água, com padrão organolepticamente agradável e que não ofereça riscos à saúde humana. Os padrões são determinados

por órgãos competentes por intermédio de legislação específica. No Brasil o padrão de potabilidade para qualidade da água tratada é estabelecido pela Portaria 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde.

Do ponto de vista tecnológico, toda água pode receber tratamento e ser transformada em água potável, porém, cada situação está associada com os custos em relação à tecnologia utilizada para seu tratamento.

Existem várias técnicas de tratamento de água para abastecimento público. Porém no Brasil as mais empregadas em meio às diversas existentes, são as denominadas de tratamento convencional (ou de ciclo completo) e a filtração direta, embora outras, como a filtração lenta, a flotação e a filtração em membrana também, sejam empregadas, mas em um número ainda relativamente pequeno de ETAs (HELLER e PADUÁ, 2006).

De maneira geral, podem-se distinguir as técnicas de tratamento de água em função dos processos e operações unitárias que elas possuem. Na Tabela 5, são apresentadas as técnicas de tratamento de água mais usuais.

Tabela 5 Técnicas mais usuais de tratamento de água

Tratamento	Operações unitárias
Filtração lenta	Filtração
Filtração em múltiplas etapas	Pré-filtração, filtração
Filtração direta descendente	Coagulação, filtração descendente
Filtração direta descendente com floculação	Coagulação, floculação, filtração descendente
Filtração direta ascendente	Coagulação, filtração ascendente
Dupla filtração	Coagulação, filtração ascendente, filtração descendente
Tratamento convencional	Coagulação, floculação, decantação, filtração
Tratamento com flotação	Coagulação, floculação, flotação, filtração

Fonte: Heller e Pádua (2006)

Na grande maioria dos tratamentos de água para o consumo humano, são utilizados os tratamentos simples ou convencionais (como já citado), no entanto, sabe-se que com o avanço das tecnologias e o crescimento populacional, surgem a cada dia, novos poluentes (como perturbadores endócrinos, hormônios, entre outros) e esses, são cada vez, mais difíceis de serem degradados por esses processos. Daí surge a necessidade de se utilizar métodos de tratamentos avançados ou métodos alternativos, entre eles pode-se citar os Processos Oxidativos Avançados (dos quais a fotocatalise heterogênea faz parte) e os Biofilmes seletivos.

Na Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada pelo IBGE (BRASIL, 2002), as tecnologias de tratamento de águas para abastecimento são classificadas como convencionais, que incluem todas as etapas tradicionais do processo (coagulação, floculação, decantação e filtração), e não-convencionais, incluindo a filtração direta ascendente e descendente, a dupla filtração e a filtração lenta. A simples desinfecção não é mais considerada tecnologia de tratamento para águas superficiais, sendo aplicada apenas em águas brutas subterrâneas que apresentarem condições naturais organolepticamente agradáveis e sanitariamente seguras.

O tratamento de água para consumo humano deve ter como objetivos: Garantir a produção de água segura; proporcionar água esteticamente agradável; assegurar que a tecnologia empregada não causará a presença de compostos indesejáveis após o tratamento. A meta específica de produção de água segura deve ater-se aos seguintes objetivos: qualidade microbiológica; subprodutos da desinfecção (SPD); toxinas de cianobactérias; pesticidas e outros micropoluentes orgânicos antropogênicos; chumbo, arsênico e outras substâncias tóxicas inorgânicas; desautores endócrinos químicos e farmacêuticos (BURSILL, 2001).

De acordo com a resolução 357 do CONAMA (2005), tratamento simplificado é o que ocorre clarificação por meio de filtração e desinfecção e correção de pH quando necessário; tratamento convencional ocorre a clarificação com utilização de coagulação e floculação, seguida de desinfecção e correção de pH; e o tratamento avançado são técnicas de remoção e/ou inativação de constituintes refratários (hormônios, perturbadores endócrinos, cianobactérias, entre outros) aos processos convencionais de tratamento, os quais podem conferir à água características, tais

como: cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica. As características físicas da água, do ponto de vista sanitário, têm importância relativamente baixa, contudo, são determinantes na escolha da tecnologia para o tratamento ou condições para a realização das operações necessárias. Já do ponto de vista sanitário, as características químicas da água são de altíssima importância, uma vez que pode tornar a água inviável para o tratamento, já que cada situação exige uma tecnologia diferenciada para a transformação em água potável, e dependendo da maneira que esses elementos ou compostos químicos se encontram na água é irrealizável a sua remoção. Para a identificação das características biológicas da água são necessários exames bacteriológicos, os quais são responsáveis pela detecção de organismos presentes na água.

Em diversas localidades do País, tem sido usual a distribuição de água apesar de não atender o padrão de potabilidade. Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizado pelo IBGE (BRASIL, 2002), 51% do volume de água utilizada no País são oriundos de rios, 30% de lagos, açudes, reservatórios e o restante provém de poços de superfície, do qual, apenas 58% do volume são tratadas.

3.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente, os radicais hidroxilas que são radicais que possuem um alto potencial de oxidação, na faixa de 2,8 V, menor apenas do que o flúor, que é de 3,03 V (DOMÈNECH et al., 2001).

Existe uma série de tecnologias de tratamento de água e efluentes disponíveis no mercado, entretanto, levando em consideração que as matrizes de interesse são muitas vezes compostas de substâncias com alta toxicidade e que destruir o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase, atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm recebido grande atenção, devido à capacidade de converter poluentes em espécies químicas inócuas, levando à mineralização total ou parcial do poluente sem transferi-lo

apenas de fase (TEXEIRA e JARDIM, 2004). Na Tabela 6 são apresentados os potenciais de redução de alguns oxidantes em meio ácido.

Tabela 6 Potencias de redução de alguns oxidantes em meio ácido

Oxidante	E ⁰ (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (OH·)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Íon permanganato (MnO ₄ ²⁻)	1,67
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: Beltrán et al. (1997)

Os radicais hidroxilas podem reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxilas é que, seqüestradores desses radicais, tais como HCO₃⁻ e CO₃²⁻ quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo, pois reagem com os mesmos impedindo que eles oxidem a matéria orgânica (SÁNCHEZ, 2004). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Esses radicais podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio, semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA et al., 1997). Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos. Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores sólidos, substâncias que aumentam a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alterações químicas, essas reações são chamadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam uma série de vantagens, entre elas: mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase; tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final; tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; em muitos casos, consomem menos energia,

acarretando menor custo; podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamentos) (TEXEIRA E JARDIM, 2004).

Segundo Bigda (1995), alguns compostos orgânicos não são atacados por radicais hidroxilas, ou são pouco atacados, como por exemplo, o clorofórmio, acetona, ácido acético, ácido oxálico, ácido malóico, parafinas, tricloroetano, cloreto de metileno, entre outros, porém uma grande quantidade de compostos são oxidáveis por esses radicais. Na Tabela 7 é apresentado alguns compostos orgânicos oxidáveis por radicais hidroxilas.

Tabela 7 Compostos orgânicos oxidáveis por radicais hidroxilas

Compostos	
Ácidos	Fórmico, glutônico, láctico, málico, propiônico, tártrico
Alcoóis	Benzílico, t-butírico, etanol, etileno glicólico, glicerol, isopropanol, metanol, propenodiol
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, glioxal, isobutiraldeído, tricloroacetaldeído
Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, clorofenil, creosato, diclorofenol, hidroquinona
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, dimetilformamina, EDTA, propanodiamina, n-propilamina, explosivos.
Corantes	Antraquinonas, diazo, monoazo
Ésteres	Tetrahidrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona

Fonte: Bigda (1995)

3.4.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea tem como princípio a fotoativação de um catalisador (semicondutor), por luz solar ou artificial. No processo é utilizada a radiação ultravioleta que está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios X e a luz visível do espectro eletromagnético. A divisão aceita da radiação ultravioleta, em geral, é dividida em 4 faixas:

- **UV vácuo**, 40 a 200 nm;
- **UV C**, 200 a 280 nm;
- **UV B**, 280 a 315 nm;
- **UV A**, 315 a 400 nm.

A fotocatálise heterogênea teve sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o

objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ et al., 2001).

Um semiconductor é caracterizado por bandas de valência (BV) (região de energia mais baixa) onde os elétrons não possuem movimentos livres e bandas de condução (BC) (região de energia mais alta), onde os elétrons são livres para se movimentarem através do cristal, sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor. Segundo Gálvez et al. (2001), esse processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar numa aplicação viável e competitiva.

Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado e aplicado. Entre as principais vantagens de seu uso se destacam: ser atóxico, muito resistente à fotocorrosão, abundante, baixo custo. De acordo com Daniel (2001) outras vantagens são: sua insolubilidade em água, sua estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de ser imobilizado sob suportes sólidos e sua fácil ativação por luz solar. Na Figura 4 é apresentado um esquema representativo da partícula de um semiconductor.

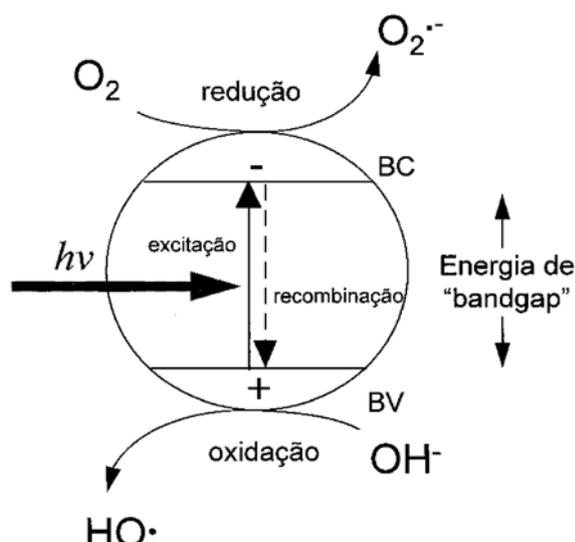


Figura 4 Esquema representativo da partícula do semicondutor
Fonte: Nogueira e Jardim (1997)

Segundo Alberici (1992), Goswami (1995), Daniel (2001), Cho et al. (2004) as equações gerais dos processos fotocatalíticos são as apresentadas na Tabela 8:

Tabela 8 Equações gerais dos processos fotocatalíticos

Equações	
TiO_2	$\xrightarrow{h\nu} \text{TiO}_2 (e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+)$
$\text{TiO}_2 (e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+)$	$\xrightarrow{\text{recomb}} \text{TiO}_2 + \text{calor}$
$\text{O}_2 + e_{\text{CB}}^-$	$\longrightarrow \text{O}_2^{\bullet -}$
$2\text{O}_2^{\bullet -} + 2\text{H}^+_{\text{aq}}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
$\text{O}_2^{\bullet -} + e_{\text{CB}}^- + 2\text{H}^+$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
$\text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\longrightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$
$\text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+$	$\longrightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$
$\text{HO}_2^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
$\text{O}_2^{\bullet -} + \text{HO}_2^{\bullet}$	$\longrightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$
$e_{\text{CB}}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	$\longrightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$
$h_{\text{VB}}^+ + \text{OH}^-$	$\longrightarrow \bullet\text{OH}$
$h_{\text{VB}}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+$
$2\bullet\text{OH}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
H_2O_2	$\xrightarrow{h\nu} 2\bullet\text{OH}$
$n\bullet\text{OH} + \text{compostos orgânicos}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

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

O dióxido de titânio pode se apresentar em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite. Geralmente é utilizado a mistura das formas anatase e rutilo, na proporção de 70:30. A forma anatase é a mais reativa, e de acordo com Liteer (1999), isso é devido à maior energia de “band-gap” da forma anatase (3,23eV, 384nm) em relação a rutilo (3,02eV, 411nm), o que dificulta o processo de recombinação entre o elétron e a lacuna gerada. A irradiação do dióxido de titânio com luz UV gera um excesso de elétrons na banda de condução e lacunas positivas na banda de valência. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida (MO e CHING, 1995).

3.4.1.1 Algumas aplicações do processo de fotocatalise com o dióxido de titânio

A fotocatalise com o TiO_2 tem sido extensivamente estudada por suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas e, com isso tem sido utilizado numa variedade enorme de aplicações tecnológicas, como por exemplo: na degradação do acetaldeído, utilizando nanopartículas de prata, juntamente com o dióxido de titânio (anatase), obtendo ótimas taxas de degradação (HAMAL e KLABUNDE, 2008); na degradação do metilorange usando como catalisador o dióxido de titânio dopado com o íon Bi^{3+} , demonstrando que a dopagem ótima é de 3% de Bi^{3+} (YU, 2008); na degradação do azul de metileno, mostrando que a dopagem do dióxido de titânio com o Sm^{3+} inibe significativamente a transformação da fase rutilo em anatase, aumentando assim a atividade fotocatalítica (XIAO et al., 2008a); na degradação do azul de metileno, utilizando o dióxido de titânio dopado com carbono (XIAO et. al, 2008b); na degradação de inúmeros corantes usando o dióxido de titânio impregnado com paládio, (VINU e MADRA, 2008). A dopagem de materiais de TiO_2 nanoestruturados com metais de transição tem sido objeto de estudo, com intuito de aumentar a atividade fotocatalítica do mesmo.

A dopagem tem o intuito de modificar sua energia de *band-gap* ou pelo estabelecimento de junções entre fases diferentes, metal-semicondutor ou semicondutor-semicondutor, com o objetivo de reduzir a recombinação de cargas. Segundo Rodriguez et al., (2005) o TiO_2 com predomínio na fase anatase é o

material mais comumente usado na fotocatalise. Também é precursor na preparação de catalisadores suportados.

O processo de fotocatalise heterogênea também foi aplicado na inativação de *Escherichia coli* (CHO et al., 2004; DUFFY et al., 2004; SEVEN et al., 2004; LONNEN et al., 2005); na desinfecção de água (IRELAND et al., 1993). Carpio et al., (2005), utilizou o TiO_2 (anatase) suportado em carvão ativado para degradar o fenol em solução aquosa e obteve bons resultados tanto utilizando radiação solar como artificial; Salah et al., (2004), comparou o TiO_2 (Degussa P-25, TiO_2 A-1, TiO_2) e o ZnO na degradação do fenol e observou que a taxa de remoção do mesmo foi maior utilizando o TiO_2 Degussa P-25 e o ZnO; Alam et al., (2001) verificaram a viabilidade do uso de radiação UV na remoção e/ou contenção do florescimento de algas em fontes de água potável, tais como lagos e reservatórios, utilizando como organismo teste *Microcystis Aeruginosa*; Senogles et al., (2001), estudaram a degradação fotocatalítica de uma cianotoxina, a cylindrospermopsin, que é uma hepatotoxina produzida pela cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* e examinaram também a efetividade de marcas de TiO_2 , sob radiação UV, para a degradação da mesma. Os resultados indicaram que o TiO_2 é um excelente fotocatalisador para a degradação desta hepatotoxina, sendo o Degussa P-25 mais eficiente do que o Hombikat UV-100.

Ainda é escasso o número de estações de tratamento de efluentes que utilizam a fotoxidação catalítica. Pode-se citar a Plataforma Solar de Almería na Espanha, em escala piloto, com área superficial do coletor solar de 384 m^2 e volume do fotorreator de $0,50 \text{ m}^3$, que é considerada o maior laboratório de energia solar da Europa (MALATO et al. 2002). Existe ainda estações experimentais na Alemanha e nos Estados Unidos com vazão de 1 a $6 \text{ m}^3/\text{h}$ (FREUDENHAMMER et al. 1997). Na Tunísia uma indústria têxtil adotou a tecnologia utilizando dois reatores de fino filme de catalisador, cada um com dimensões de $2,5 \text{ m} \times 10 \text{ m}$, com área total iluminada por radiação solar de 50 m^2 , e vazão de $3 \text{ m}^3/\text{h}$ (BAHNEMANN, 2004).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local da pesquisa

O presente trabalho foi realizado nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), na cidade de Campina Grande (latitude 7° 13' 11" Sul e longitude 35° 52' 31" Oeste, com uma altitude média de 550 m acima do nível do mar), cidade localizada na zona do Agreste do Estado da Paraíba, distando 120 km da cidade de João Pessoa capital do estado da Paraíba no Nordeste do Brasil.

4.2 Descrição do sistema experimental

4.2.1 Reator Fotocatalítico

Foi montado um sistema experimental o qual foi constituído por uma câmara de madeira de 0,46m de altura, 0,70m de comprimento e 0,40m de largura, onde foram acopladas três lâmpadas germicidas do tipo FL T8 de 15W cada, que emitem radiação UV no comprimento de onda de 254 nm, e um sistema de agitação eletromagnético composto por três agitadores da marca FANEM, modelo 257. Sobre estes foram colocados três béqueres (reatores) de 1L, nos quais estavam contidas as amostras, a superfície destas se encontrava a uma distância de 0,11m das lâmpadas. O sistema operou em bateladas durante 4h (três experimentos por vez). Foi estudada a oxidação da matéria orgânica presentes na água, de forma a se avaliar os diferentes parâmetros operacionais que influenciam no processo fotocatalítico, tais como: tempo de exposição à radiação, intensidade de radiação, carga do catalisador e cor verdadeira do afluente. Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas fotos do sistema experimental utilizado no processo.



Figura 5 Foto do sistema experimental



Figura 6 Foto dos reatores fotocatalíticos

4.2.2 Amostras

As amostras foram coletadas em um reservatório eutrofizado situado nas dependências da própria EXTRABES, as mesmas foram diluídas com água destilada até atingir a cor verdadeira (afluente) desejada. As variações de cor utilizadas (afluente) foram: 30 e 70 uH (unidades Hazen, que é equivalente a mg Pt-Co.L^{-1}). Após a diluição retirou-se 1L de cada amostra e adicionou-se a respectiva porcentagem de catalisador (0,10% ou 0,50% de TiO_2) e levou-se ao reator fotocatalítico. Ao fim da batelada (4h) as amostras foram centrifugadas e os parâmetros apresentados na Tabela 9 analisados.

Tabela 9 Parâmetros analisados nas amostras antes e após o tratamento

Parâmetros	Métodos
Cor	Visual
Clorofila a	Espectofométrico
pH	Potenciométrico
Alcalinidade total	Titulométrico
DQO	Titulométrico de Refluxação fechada
SSV	Gravimétrico
SDV	Gravimétrico
Nitrato	Espectofométrico
Nitrito	Espectofométrico
Fósforo	Espectofométrico

Os parâmetros foram determinados de acordo com as especificações descritas em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA – 1998), com exceção da clorofila *a*, que foi realizada pelo método espectrofométrico de extração a quente com metanol (JONES, 1979).

4.2.3 Catalisador

O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio fornecido pelo LABSYNTH, com 98,5% de pureza e com perda por secagem de 0,5%. Foram utilizadas duas variações na porcentagem de catalisador (0,10% e 0,50%), e o mesmo foi usado na forma de suspensão na solução (lama). Para se recuperar o catalisador, centrifugou-se as amostras após o tratamento em uma centrífuga da Damon, numa velocidade de 3500 RPM por 10 minutos.

4.2.4 Intensidade de radiação

A intensidade de radiação foi medida através de um radiômetro comprimento de onda de 254 nm, Coleparmer instrument Co. Chicago, Ill, 60648, séries 9811. A medição foi realizada em vários pontos da câmara e depois foi feito a média dos valores. Os valores de intensidade de radiação obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Intensidade de radiação do sistema.

Número de lâmpadas	Intensidade de radiação
1	4,94 mW/cm ²
3	7,70 mW/cm ²

4.3 Planejamento experimental e tratamento estatístico dos dados

Com o objetivo de otimizar o processo de fotocatalise no tratamento de águas eutrofizadas realizou-se um planejamento fatorial 2³, o qual apresenta três fatores (porcentagem de catalisador, intensidade de radiação e cor verdadeira do afluente) e cada fator varia em dois níveis (alto e baixo) obtendo-se assim 8 experimentos, que

foram realizados em triplicatas totalizando 24 experimentos. O planejamento e o tratamento estatístico dos dados foram realizados com o auxílio do software estatístico Minitab 15. Esse planejamento é apresentado na Tabela 11 e a geratriz do planejamento é apresentado na Tabela 12.

Tabela 11 Planejamento experimental

Fatores	+	Níveis	-
Porcentagem de TiO ₂ (%)	0,10		0,50
Intensidade de radiação (mW/cm ²)	4,94		7,70
Cor verdadeira do afluente (uH)	30		70

Tabela 12 Geratriz do planejamento experimental

Tratamento	Cor Inicial (uH)	Intensidade de Radiação (mW/cm ²)	Porcentagem de Catalisador (%)
T1	30	4,94	0,1
T2	70	4,94	0,1
T3	30	7,7	0,1
T4	70	7,7	0,1
T5	30	4,94	0,5
T6	70	4,94	0,5
T7	30	7,7	0,5
T8	70	7,7	0,5

4.4 Actinometria

Para a determinação do rendimento quântico do processo e a intensidade do fluxo de fótons, foi utilizado o método de actinometria de ferrioxalato de potássio (Goldstein e Rabani (2008); Hatchard e Parker (1956); Parker (1953)). O actinômetro foi irradiado sob condições iguais aos da utilizadas nas foto-reações. O rendimento quântico (Φ) do actinômetro irradiado foi calculado através da equação 4.1 (RODRIGUES e NEUMANN, 2003).

$$I_0 = \frac{n(Fe^{2+})}{\Phi.t.(1-10^{-\epsilon cl})} \quad (\text{equação 4.1})$$

Sendo $n(\text{Fe}^{2+})$, o número de íons formados durante o processo, que pode ser calculado pela equação

$$n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{v_1 \cdot v_3 \cdot \Delta I}{v_2 I \epsilon} \quad (\text{equação 4.2})$$

onde;

I_0 = intensidade da luz incidente (Einstein/s)

Φ = rendimento quântico do actinômetro irradiado

t = tempo de irradiação (s)

ϵ = absorvidade molar do complexo de Fe^{2+} ($1,11 \times 10^4$ L/mol.cm)

ΔA = variação da absorbância da solução a 510 nm

l = caminho óptico da cela de irradiação (cm)

v_1 = volume da solução de actinômetro irradiado (mL)

v_2 = volume da alíquota tomada para análise (mL)

v_3 = volume final após a diluição

c = concentração do actinômetro (mol/L)

$(1 - 10^{-\epsilon cl})$ = fração de luz incidente absorvida pela amostra

4.5 Cinética de remoção de cor verdadeira

Os ensaios cinéticos para remoção de cor verdadeira foram realizados nas mesmas condições dos tratamentos. Foram retiradas amostras a cada cinco minutos até o período de 30 minutos, após esse período as amostras foram retiradas a cada 15 minutos até o tempo de 120 minutos, as mesmas foram centrifugadas e após a centrifugação foi realizada a leitura da cor verdadeira. Foi feito um ajuste exponencial para se calcular o valor de k , e os dados cinéticos levantados foram interpretados segundo o modelo de primeira ordem. Vários estudos mostram que a degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos obedece à cinética de primeira ordem, embora, para altas concentrações já tenham sido observadas cinéticas de ordem zero (ALBERICI, 1994).

4.6 EE/O – Energia elétrica por ordem de magnitude por m³

É definida como a energia elétrica em kilowatt hora requerida na degradação de um contaminante C por uma ordem de grandeza em 1m³ de água ou ar contaminado. Este cálculo é importante, pois possibilita estimar os custos com energia elétrica envolvido no processo. Em geral EE/O aumenta conforme o aumento da concentração e a expressão para seu cálculo para reatores em batelada pode ser dada pela equação 5.1.

$$EE/O = \frac{P.t.1000}{V.60.\log\frac{C_i}{C_f}} \quad \text{equação (4.3)}$$

Onde:

P = potência da lâmpada (kW)

V = volume de água tratada (L)

t = tempo requerido no processo de degradação (min)

C_i e C_f = concentração inicial e final do poluente

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Valores de pH e alcalinidade total

Na Tabela 13 são apresentados os valores médios de pH e alcalinidade total para os tratamentos realizados.

Tabela 13 Valores de pH e Alcalinidade

Tratamento	pH		Alcalinidade total (mgCaCO ₃ /L)	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
T1	7,3	7,5	72,7	57,8
T2	6,8	7,0	108,8	107,6
T3	7,2	7,3	88,7	78,9
T4	7,6	7,6	83,1	106,3
T5	7,0	7,0	60,6	64,8
T6	6,9	7,6	76,0	132,1
T7	6,9	7,0	83,1	100,9
T8	7,3	7,4	88,5	90,9

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 13 observa-se que a variação de pH em todos os tratamentos foi pequena, indicando que nas condições que os mesmos foram realizados não há influência significativa nesse parâmetro. O pH mínimo observado após os tratamentos foi de 7,0 (T7) e o máximo de 7,6 (T6). Portanto situando-se dentro dos limites recomendados pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde que estabelece uma faixa de pH de 6,5 a 9,0 unidades para água de consumo humano. A maior variação ocorreu no tratamento T6, mesmo assim não ultrapassou uma unidade. O pH é um parâmetro importante e que tem grande influência nos processos fotocatalíticos. Variações no valor do pH acarreta alteração na interface semicondutor/líquido, levando a modificações dos potenciais redox do catalisador (HOFSTADLER et al., 1994). Bekbölet et al. (1996) estudando o tratamento do chorume através do processo fotocatalítico com o TiO₂ verificaram que a maior taxa de degradação ocorreu com pH igual a 5,0 e que em pH mais

elevado (9,0 e 11) a taxa de degradação foi muito menor. Kashif e Ouyang (2009), estudando a degradação do fenol através da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio, relatam que à medida que o pH aumenta a taxa de degradação do fenol diminui e a melhor taxa de degradação é alcançada com pH igual a 5,0. Sauer (2002) observou que a porcentagem de descoloração do corante safira e de um corante industrial foi maior em pH igual a 5,0, enquanto que para pH de 9,0 e 11 a porcentagem de descoloração foi menor, concluindo que em pH ácido ocorre uma maior porcentagem de descoloração através do processo fotocatalítico. O pH além de modificar as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a ser degradado, ainda está associado à tendência de floculação do catalisador (GÁLVEZ et al., 2001). Pode-se observar que os valores da alcalinidade total também não apresentaram grandes variações, o tratamento T6, foi mais uma vez o que apresentou maior variação (56,11 mgCaCO₃/L). A alcalinidade pode influenciar diretamente no processo, pois os íons CO₃²⁻ e HCO₃⁻ podem ser adsorvidos na superfície do TiO₂ e competir com a matéria orgânica pelos radicais hidroxilas e consumi-los, comprometendo a eficiência do processo uma vez que esses radicais são os oxidantes envolvidos no processo. De acordo com Bekbölet et al. (1996), os bicarbonatos são considerados inibidores da oxidação fotocatalítica e segundo Lee et al. (1999) a presença de íons carbonatos pode causar uma redução na velocidade de oxidação de contaminantes.

5.2 Valores de nitrito, nitrato e fósforo

Na tabela 14 são apresentadas as médias dos valores de nitrito, nitrato e fósforo.

Tabela 14 Valores de nitrito, nitrato e fósforo

Tratamento	Nitrito (mg/L)		Nitrato (mg/L)		Fósforo (mg/L)	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
T1	0,010	0,009	0,316	0,193	0,024	0,024
T2	0,016	0,012	0,283	0,333	0,024	0,024
T3	0,013	0,008	0,280	0,293	0,024	0,024
T4	0,022	0,006	0,245	0,250	0,025	0,025
T5	0,010	0,007	0,323	0,266	0,024	0,025
T6	0,014	0,006	0,240	0,210	0,024	0,250
T7	0,013	0,015	0,280	0,256	0,024	0,024
T8	0,022	0,008	0,245	0,240	0,025	0,024

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 14 observa-se que os valores de nitrito e nitrato se mantiveram dentro dos limites recomendados pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde que estabelece o valor de 1 mg/L para nitrito e 10 mg/L para o nitrato. Percebe-se que houve uma diminuição na concentração de nitrito em praticamente todos os tratamentos com exceção do T7, observa-se também uma pequena variação nos valores de nitrato. Segundo Herrmann et al. (1993), o nitrito é oxidado a nitrato quando o TiO_2 é usado como catalisador. Salgado et al. (2009), estudando a descoloração de alguns corantes e de um efluente têxtil observaram uma diminuição na concentração de nitrato na descoloração do corante sintético índigo carmim através de processo fotolítico, já para o corante vermelho congo observaram que praticamente não houve variação e para o efluente têxtil observaram um aumento nos valores, mostrando que dependendo do tipo ou composição do efluente os valores desses parâmetros podem variar de maneira irregular. Em relação ao fósforo os valores praticamente não variaram, demonstrando que o processo não é eficiente na remoção do mesmo, os valores obtidos se enquadram dentro dos limites estabelecidos pela resolução 357 do CONAMA que estabelece o limite de 0,02 mg/L para ambientes lânticos para o corpo aquático ser classificado como de classe 1.

5.3 Valores de DQO e sólidos dissolvidos voláteis

Na Tabela 15 são apresentadas as médias dos valores de DQO e sólidos dissolvidos voláteis e a eficiência de remoção dos mesmos.

Tabela 15 Valores de DQO e sólidos dissolvidos voláteis.

Tratamento	DQO (mg/L)			SDV (mg/L)		
	Entrada (mg/L)	Saída (mg/L)	Remoção (%)	Entrada (mg/L)	Saída (mg/L)	Remoção (%)
T1	113,48	55,48	51,12	221,37	114,07	48,47
T2	91,58	52,04	43,18	249,42	110,45	55,79
T3	107,10	80,73	24,63	216,01	111,26	48,49
T4	90,25	42,70	52,69	269,90	98,80	63,39
T5	92,82	23,33	74,87	243,29	113,83	53,22
T6	79,07	21,40	72,93	279,09	139,61	49,97
T7	54,81	20,73	62,17	216,01	82,04	62,02
T8	90,25	40,31	55,33	269,90	89,53	66,82

Observa-se que houve remoção de DQO e SDV em todos os tratamentos, indicando uma boa remoção de matéria orgânica. A remoção média de DQO e SDV, respectivamente, foram de 54,61%, 56,02%. O melhor resultado de remoção de DQO ocorreu no tratamento T5 (menor cor verdadeira inicial, menor intensidade de radiação e maior porcentagem de catalisador) o qual removeu 74,87%, o tratamento T3 (menor cor verdadeira inicial, maior intensidade de radiação e menor porcentagem de catalisador) foi o que apresentou menor eficiência 24,63%. Em relação à remoção de SDV o melhor resultado ocorreu no tratamento T8 (maior cor verdadeira inicial, maior intensidade de radiação e maior porcentagem de catalisador) removendo 66,82%, e a menor eficiência de remoção ocorreu no tratamento T1 (menor cor verdadeira inicial, menor intensidade de radiação e menor porcentagem de catalisador) removendo 48,47%. Ferreira (2005) conseguiu uma remoção média de DQO de 41% tratando esgoto doméstico proveniente de um reator anaeróbio compartimentado através do processo de fotocatalise heterogênea. Ele comparou a eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea e fotólise,

chegando a conclusão que a fotocatalise heterogênea teve maior eficiência na remoção de DQO. Salgado et al. (2009), aplicando o processo fotolítico, obteve uma remoção de 17% da DQO de um corante têxtil, 70% da DQO do corante vermelho congo e 80% do corante índigo carmin, este após 30 minutos. Segundo Ferreira (2005) em seu trabalho, a remoção de DQO foi inversamente proporcional a alcalinidade. Para Legrine et al. (1993) este comportamento pode ser atribuído à reação dos radicais hidroxilas com os íons CO_3^{2-} e HCO_3^- .

5.4 Valores de cor verdadeira e clorofila a

Na Tabela 16 são apresentadas as médias dos valores de entrada e saída de cor verdadeira e clorofila e a eficiência de remoção das mesmas.

Tabela 16 Valores de entrada e saída de cor verdadeira e clorofila a e eficiência de remoção.

Tratamento	Cor verdadeira (uH)			Clorofila a (mg/L)		
	Entrada (uH)	Saída (uH)	Remoção (%)	Entrada (mg/L)	Saída (mg/L)	Remoção (%)
T1	30,0	7,5	75,0	105,2	45,4	56,9
T2	70,0	23,3	66,7	83,7	20,7	75,2
T3	30,0	8,3	72,3	87,0	16,3	81,3
T4	70,0	15,0	78,6	86,2	28,1	67,4
T5	30,0	5,0	83,3	90,6	20,2	77,7
T6	70,0	8,3	88,1	146,3	28,0	80,9
T7	30,0	5,0	83,3	87,0	11,1	87,2
T8	70,0	10,0	85,7	86,2	26,3	69,5

Segundo Yogi et al. (2008), a cor pode ser causada pela presença de sólidos dissolvidos principalmente, por materiais coloidais orgânicos e inorgânicos. Na água, presença de cor pode ser de origem vegetal ou mineral associada à substâncias como: ferro, manganês, matérias húmicas, algas, protozoários e plantas aquáticas, ou ainda, por resíduos de indústrias, a cor, também, pode ser um indicador da presença de cianobactérias. Observa-se nos resultados que todos os tratamentos

apresentaram eficiência de remoção de cor superior a 65%, a maior eficiência foi observada nos tratamentos T6 com eficiência de 88,1%. Mostrando que a porcentagem de catalisador influencia na remoção de cor, à medida que a quantidade de catalisador aumenta, o número de fótons absorvidos e o número de moléculas adsorvidas aumentam devido a um aumento no número de partículas de TiO_2 , porém, um aumento exagerado na concentração de catalisador leva a um aumento na refletância da luz, e, conseqüentemente, um decréscimo na eficiência da fotodegradação (SAUER, 2002). O tratamento T2 foi o que apresentou menor eficiência de remoção de cor 66,7%, mostrando que o processo foi bastante eficiente na remoção de cor, esse comportamento do tratamento T2 pode ser atribuído à menor porcentagem de catalisador e a maior concentração de cor utilizado no mesmo. Salgado et al. (2009), estudando a descoloração de alguns efluentes contendo corantes, conseguiram através do processo fotolítico uma remoção 96,7% da cor do efluente com o corante índigo carmim, em um tempo de 12 minutos, removeu 94,5% do efluente com o corante vermelho congo em 40 minutos de reação e 64% da cor de um efluente têxtil. A literatura é vasta e relata elevada eficiência dos processos oxidativos avançados na descoloração degradando moléculas, como os corantes índigo carmim (VAUTIER et al., 2001), ácido Orange 7 (AZAN e HAMID, 2006), reativo orange 16 (BILGI e DEMIR, 2005) entre outros.

Os resultados mostram comportamento semelhante em relação à remoção de clorofila *a*, uma vez que todos os tratamentos apresentaram boa eficiência de remoção. A maior eficiência foi observada no tratamento T7 que removeu 87,2% da clorofila *a* e a menor eficiência foi observada no tratamento T1, 56,8 %. Mais uma vez a maior eficiência ocorre em um tratamento que contém a maior porcentagem de catalisador. Segundo Kramer & Kozlowski (1979) a clorofila é constantemente sintetizada e destruída (foto-oxidação) em presença de luz, mas sob intensidades luminosas muito altas a velocidade de decomposição é maior, sendo o equilíbrio estabelecido a uma concentração mais baixa. A clorofila é o pigmento mais largamente distribuído na natureza (NOLLET, 1996). Ela é também o principal pigmento absorvedor de luz da fotossíntese, a qual consiste num processo metabólico fundamental a todos os organismos vivos (LEHNINGER, 1976). Segundo Taniguchi et al. (2005) a clorofila *a*, representa a biomassa fotossintética, ela é utilizada como requisito para estimar a concentração de biomassa de plantas

aquáticas, onde em média 1% da biomassa de algas é clorofila. Como observado na Tabela 16, a fotocatalise heterogênea é um processo que apresenta grande eficiência na remoção de cor e clorofila “a”.

5.5 Tratamento estatístico dos dados

5.5.1 Remoção de clorofila a

Na Figura 7 é apresentado o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de clorofila *a*, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2^3 . A magnitude de cada efeito é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas corresponde ao valor de p igual a 2,120 indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico.

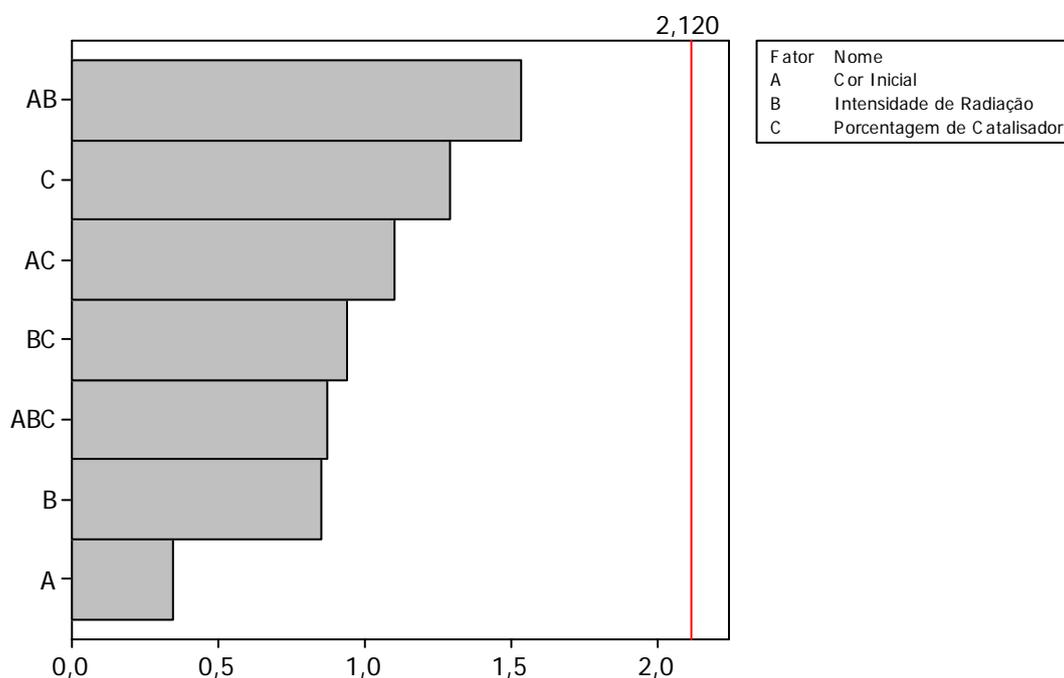


Figura 7 Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de clorofila *a*.

A análise do diagrama de pareto apresentado na Figura 7 indica que nas condições estudadas nenhum dos fatores apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção de clorofila *a*. O fator que mais influenciou isoladamente no

processo foi a porcentagem de catalisador, o que menos influenciou foi a cor verdadeira do afluente. Dentre as interações estudadas a que mais influenciou foi a da cor verdadeira do afluente com a intensidade de radiação (interação AB).

Nas Figuras 8 e 9 são apresentados os gráficos da interação e cubo respectivamente, para remoção de clorofila a.

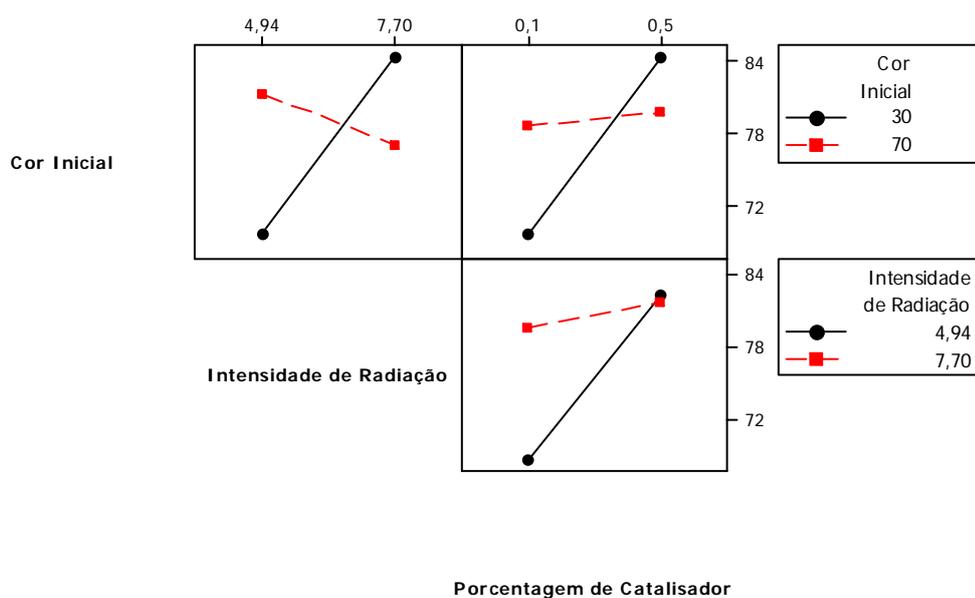


Figura 8: Gráfico de interação para remoção de clorofila a.

A Figura 8 demonstra que o fator que apresentou maior efeito significativo na remoção de clorofila a foi a porcentagem de catalisador, onde a maior porcentagem (0,5%) apresentou melhor resultado. Nas interações entre a cor verdadeira inicial do afluente e a intensidade de radiação o efeito mais significativo foi observado quando se utiliza a maior intensidade de radiação (7,70 mW\cm²) com a menor cor verdadeira inicial (30 uH). Na interação entre a cor verdadeira do afluente e a porcentagem de catalisador o efeito mais significativo é verificado quando se aplica a maior porcentagem de catalisador (0,5%) com a menor cor verdadeira (30 uH). Interagindo-se a intensidade de radiação e a porcentagem de catalisador observa-se que quando se utiliza a maior porcentagem de catalisador (0,5%) em qualquer uma das duas intensidades de radiação o efeito é praticamente o mesmo.

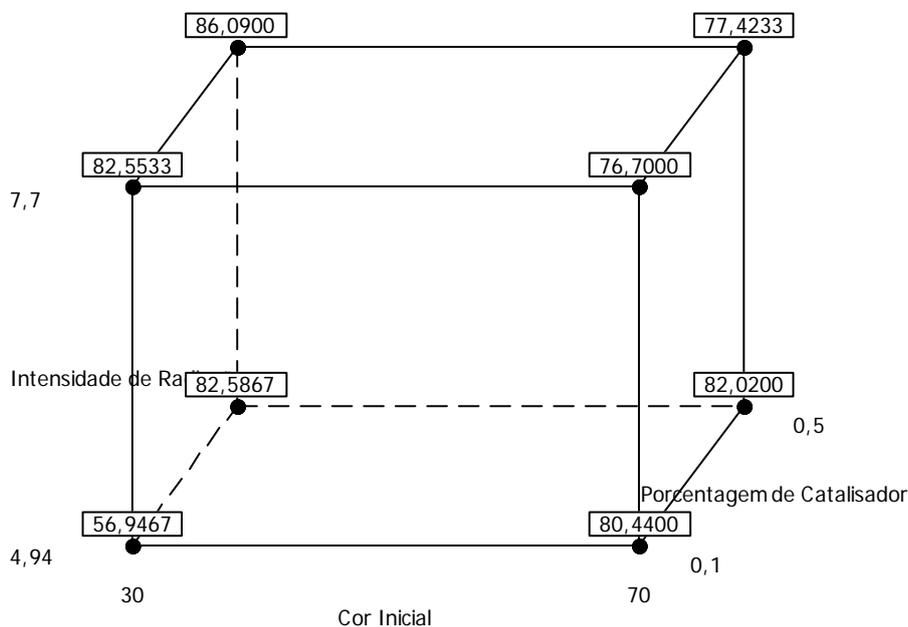


Figura 9 Gráfico de cubo para remoção de clorofila a.

A partir dos valores calculados para os efeitos (Figura 9), é possível observar que nenhuma variável influenciou estatisticamente na eficiência de remoção de clorofila a, a qual se apresenta elevada para todas as condições ensaiadas. A maior eficiência observada foi de 86,09% quando se aplica a maior carga de catalisador (0,5%), a maior intensidade de radiação (7,7 mW/cm²) e a menor cor inicial (30 uH), correspondendo ao tratamento T7. A menor eficiência foi de 56,94% quando se aplica a menor carga de catalisador (0,1%), a menor intensidade de radiação (4,94 mW/cm²) e a menor cor inicial (30 uH), correspondente ao tratamento T1. Vale salientar que todos os valores apresentados nos gráficos de cubo deste trabalho, foram calculados pelo software estatístico Minitab 15.

5.5.2 Remoção de SDV

Na Figura 10 é apresentado o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de SDV, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2³.

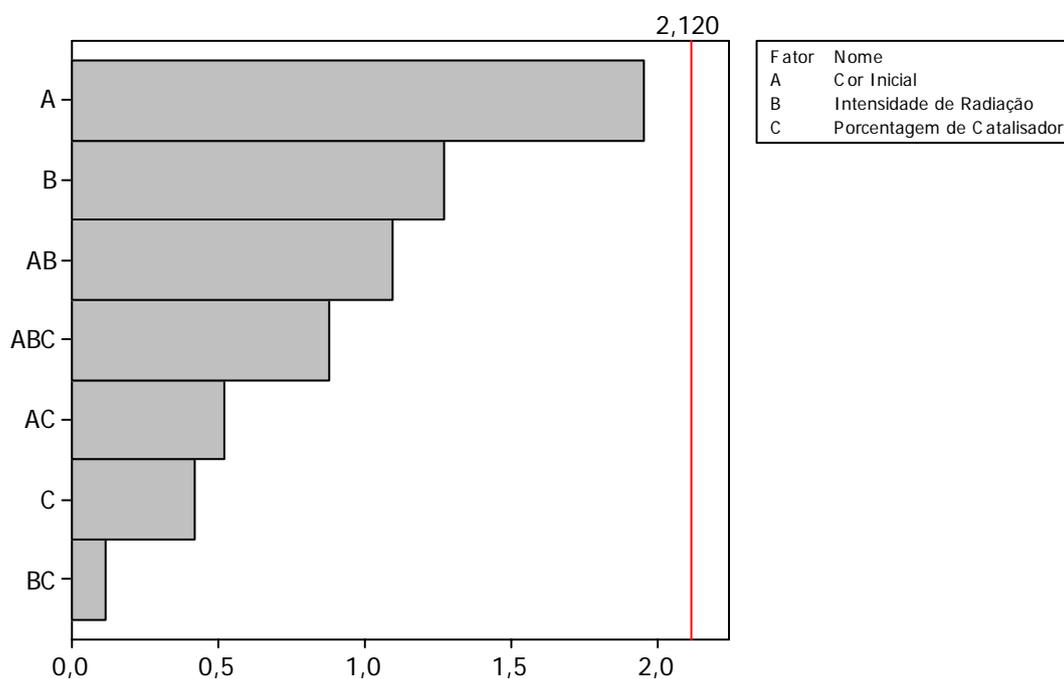


Figura 10 Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a remoção de SDV.

A análise do diagrama de Pareto (Figura 10) indica que nas condições estudadas, mais uma vez, como na remoção de clorofila, nenhum dos fatores apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção de SDV. O fator que mais influenciou isoladamente no processo foi a cor verdadeira do afluyente, o que menos influenciou foi a interação entre a intensidade de radiação e a porcentagem de catalisador (AB).

Nas Figuras 11 e 12 são apresentados os gráficos de interação e cubo respectivamente, para remoção de SDV.

Observa-se na Figura 11 que o principal efeito foi exercido pelo fator cor inicial, seguido pela intensidade de radiação e o menor efeito exercido foi pela porcentagem de catalisador que influenciou muito pouco, confirmando o resultado observado na Figura 10.

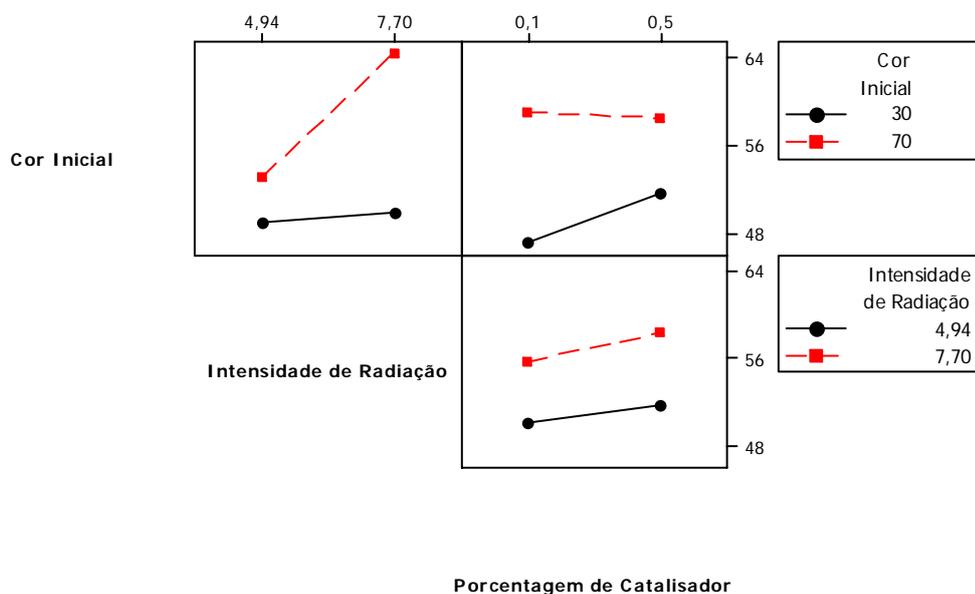


Figura 11 Gráfico de interação para remoção de SDV

Na Figura 11 é observado que o fator que mais influenciou na remoção de SDV foi a cor verdadeira inicial do afluente, onde a maior valor (70 uH) apresenta melhor resultado. Nas interações entre cor inicial e intensidade de radiação; porcentagem de catalisador e intensidade de radiação os efeitos mais significativos exercidos são obtidos quando se tem os maiores níveis dos fatores envolvidos. Porém interação entre porcentagem de catalisador e cor inicial observa-se melhor eficiência quando se utiliza menor porcentagem de catalisador (01%) e maior cor inicial (70 uH).

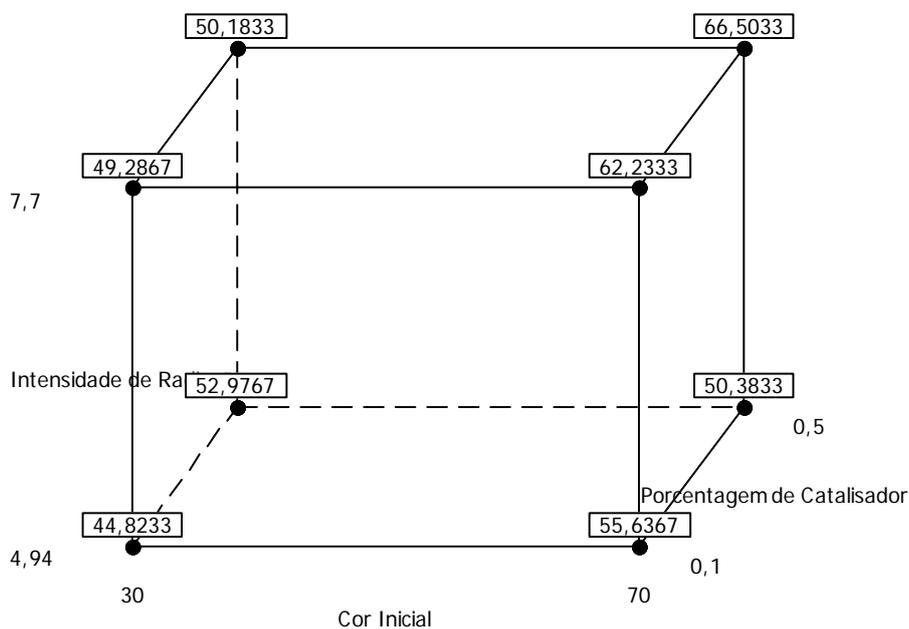


Figura 12 Gráfico de cubo para remoção de SDV.

De acordo com a Figura 12 a maior eficiência de remoção de SDV foi de 66,50%, obtida quando se utilizou a maior intensidade de radiação ($7,7 \text{ mW/cm}^2$), a maior porcentagem de catalisador (0,5%) e maior cor inicial (70 uH) correspondendo ao tratamento T8. A menor eficiência observada foi de 44,82%, quando foi aplicada menor porcentagem de catalisador (0,1%), menor intensidade de radiação ($4,94 \text{ mW/cm}^2$) e menor cor verdadeira do afluente (30 uH), correspondendo ao tratamento T1, sendo a remoção média de 54,00%.

5.5.3 Remoção de cor verdadeira

Na Figura 13 é apresentado o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de cor verdadeira, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2^3 .

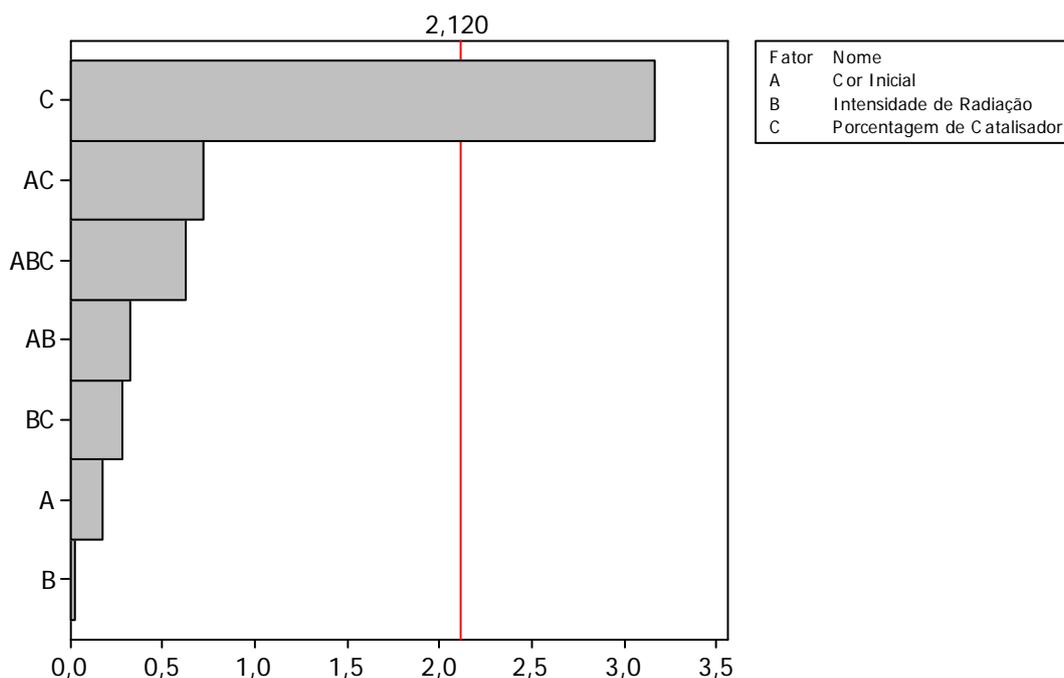


Figura 13 Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor verdadeira

A análise do diagrama de Pareto (Figura 13) indica que nas condições estudadas o único fator que apresentou efeito (positivo) estatisticamente significativo na remoção de cor verdadeira foi a porcentagem de catalisador. Os demais fatores e as interações realizadas não apresentaram efeitos estatisticamente significativos. A interação entre os três fatores e a interação entre a porcentagem de catalisador e a cor verdadeira do afluyente foram as que mais influenciaram no processo depois da porcentagem de catalisador, mesmo assim não tiveram efeitos estatísticos significativos. A literatura relata vários trabalhos onde a variação na porcentagem de catalisador influencia diretamente na eficiência dos processos fotocatalíticos. Kashif e Ouyang (2009), estudando a degradação do fenol através da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio relatam que se aumentando a porcentagem do

catalisador aumenta-se a taxa de degradação do fenol, porém apenas até um determinado limite, após esse limite a eficiência começa a diminuir.

Nas figuras 14, 15, 16 e 17 são apresentados os gráficos de interação, cubo e contorno, respectivamente, para remoção de cor verdadeira. Os gráficos de contornos também são apresentados, visto que para a remoção de cor verdadeira foi verificada influência significativa por um dos fatores estudados.

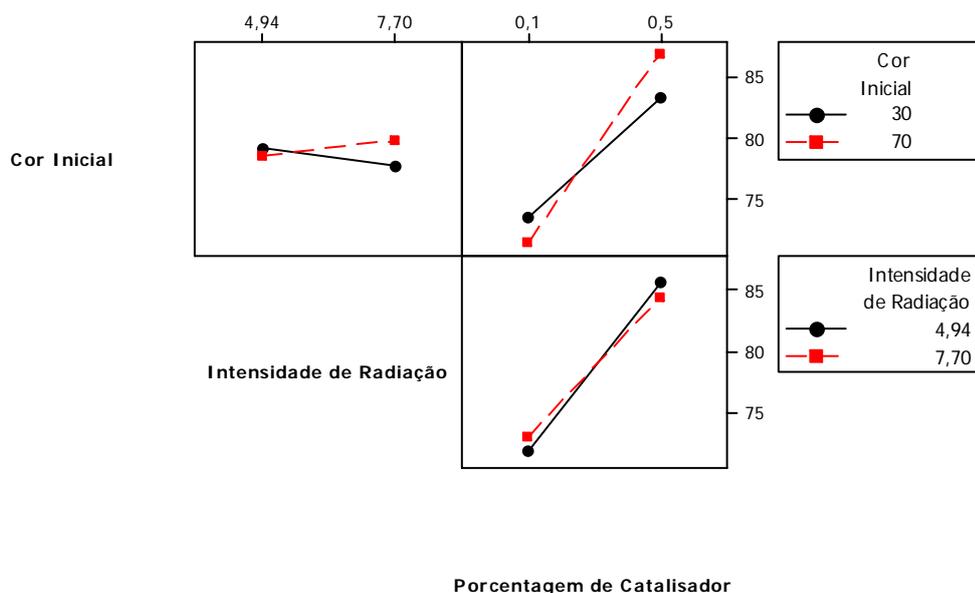


Figura 14 Gráfico de interação para remoção de cor verdadeira

A análise do gráfico demonstra que nas interações entre a cor inicial e porcentagem de catalisador o que mais influenciou foi a maior porcentagem de catalisador (0,5%) e a maior cor inicial (70 uH). Na interação entre a cor inicial e a intensidade de radiação o efeito mais significativo foi observado quando se utiliza a maior intensidade de radiação (7,70 mW/cm²) também com a maior cor verdadeira do afluente (70 uH). Interagindo-se a intensidade de radiação e a porcentagem de catalisador observa-se que quando se utiliza a maior porcentagem de catalisador (0,5%) em qualquer uma das duas intensidades de radiação o efeito é praticamente o mesmo.

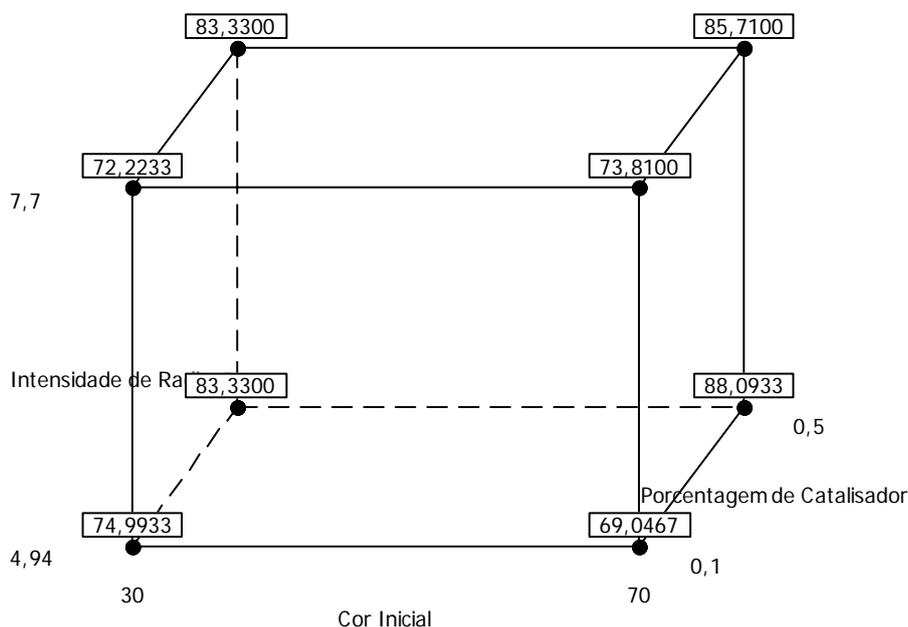


Figura 15 Gráfico de cubo para remoção de cor verdadeira

A partir dos valores calculados para os efeitos (Figura 15), é possível observar que a variável que influenciou significativamente a eficiência de remoção de cor verdadeira, foi a porcentagem de catalisador, uma vez que, em todos os tratamentos onde a maior porcentagem de catalisador foi utilizada a eficiência de remoção foi superior a 80%. A maior eficiência observada foi de 88,09% quando se aplicou a maior carga de catalisador (0,5%), a menor intensidade de radiação (4,49 mW/cm²) e a maior cor inicial (70 uH), correspondendo ao tratamento T6. A menor eficiência foi de 69,04%, observada quando se aplica a menor carga de catalisador (0,1%), a menor intensidade de radiação (4,94 mW/cm²) e a maior cor inicial (70 uH), correspondendo ao tratamento T2, sendo a remoção média de 78,82%.

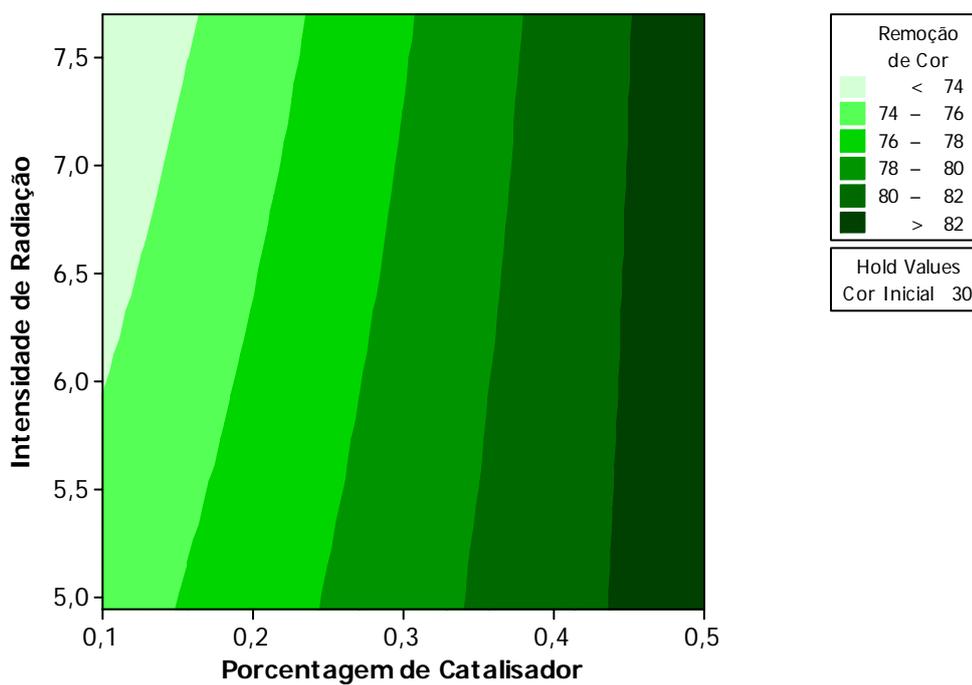


Figura 16: Gráfico de contorno para remoção de cor verdadeira (30 uH), variando porcentagem de catalisador e intensidade de radiação.

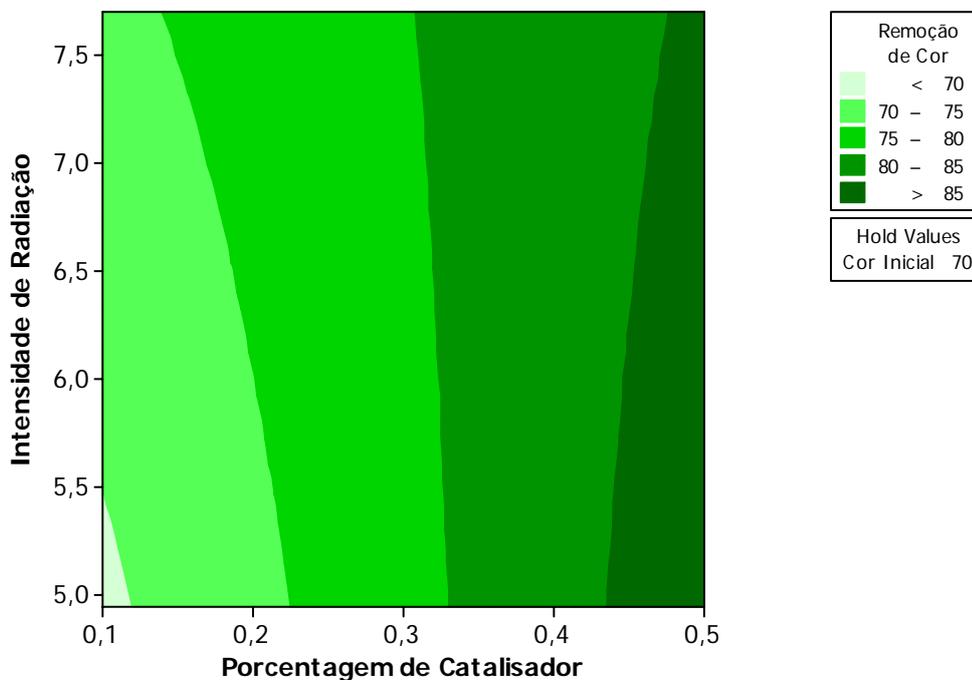


Figura 17: Gráfico de contorno para remoção de cor verdadeira (70 uH), variando porcentagem de catalisador e intensidade de radiação.

Observa-se nas Figuras 16 e 17 que à medida que ocorre o aumento na porcentagem do catalisador, ocorre também o aumento da eficiência de remoção de cor em ambas as figuras, portanto, em cor inicial de 70 ou 30 uH o comportamento é semelhante. Percebe-se também que a intensidade de radiação não teve influência significativa na remoção de cor verdadeira. Confirmando os resultados obtidos no diagrama de pareto e no gráfico de cubo.

O calculo da remoção de cor verdadeira em função da porcentagem de catalisador pode ser realizado através da equação 5.1, gerada pelo software estatístico Minitab 15.

$$\text{Remoção de cor} = 69,3690 + 31,4937 \times \% \text{Catalisador} \quad (\text{equação 5.1})$$

5.5.4 Remoção de DQO

Na Figura 18 é apresentado o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de DQO, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2^3 .

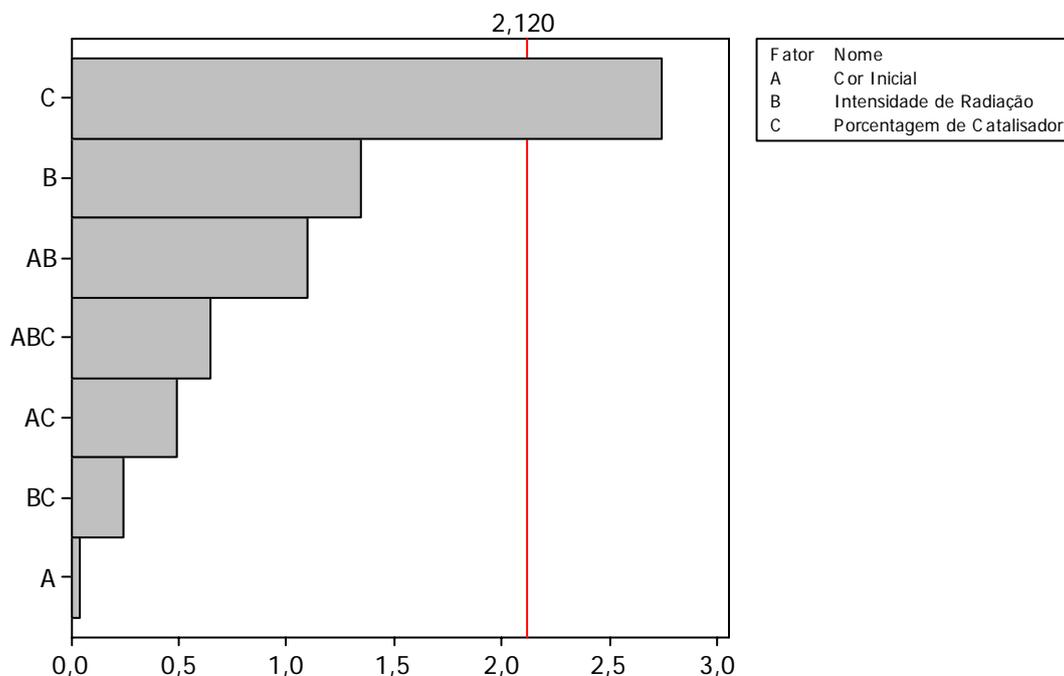


Figura 18 Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de DQO

A análise da Figura 18 indica que nas condições estudadas o único fator que apresentou efeito (positivo) estatisticamente significativo na remoção de DQO foi a porcentagem de catalisador, do mesmo modo ocorrido com a remoção de cor. Os demais fatores e as interações realizadas não apresentaram efeitos estatisticamente significativos. A intensidade de radiação foi o fator que mais influenciou na remoção de DQO depois da porcentagem de catalisador, mesmo assim não apresentou efeito significativo. O fator que menos influenciou foi a cor verdadeira do afluente.

Nas figuras 19, 20, 21 e 22 são apresentados os gráficos de interação, cubo e contorno respectivamente, para remoção de DQO.

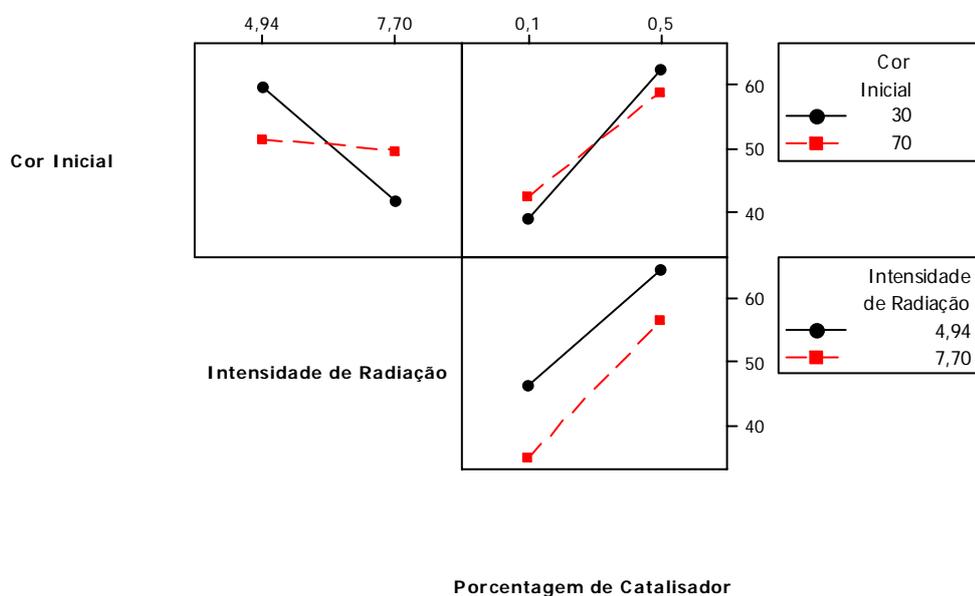


Figura 19 Gráfico de interação para remoção de DQO

A análise do gráfico demonstra que nas interações entre a cor inicial e porcentagem de catalisador o efeito mais significativo é observado quando se utiliza a maior porcentagem de catalisador (0,5%) e a menor cor verdadeira do afluente (30 uH). Na interação entre a cor verdadeira do afluente e a intensidade de radiação o efeito mais significativo é obtido quando se aplica a menor intensidade de radiação (4,94 mW/cm²) associada à menor cor verdadeira do afluente (30 uH). Interagindo-se a intensidade de radiação e a porcentagem de catalisador observa-se que o

maior efeito ocorre quando se utiliza a menor porcentagem de catalisador (0,1%) com a menor intensidade de radiação ($4,94 \text{ mW}\backslash\text{cm}^2$).

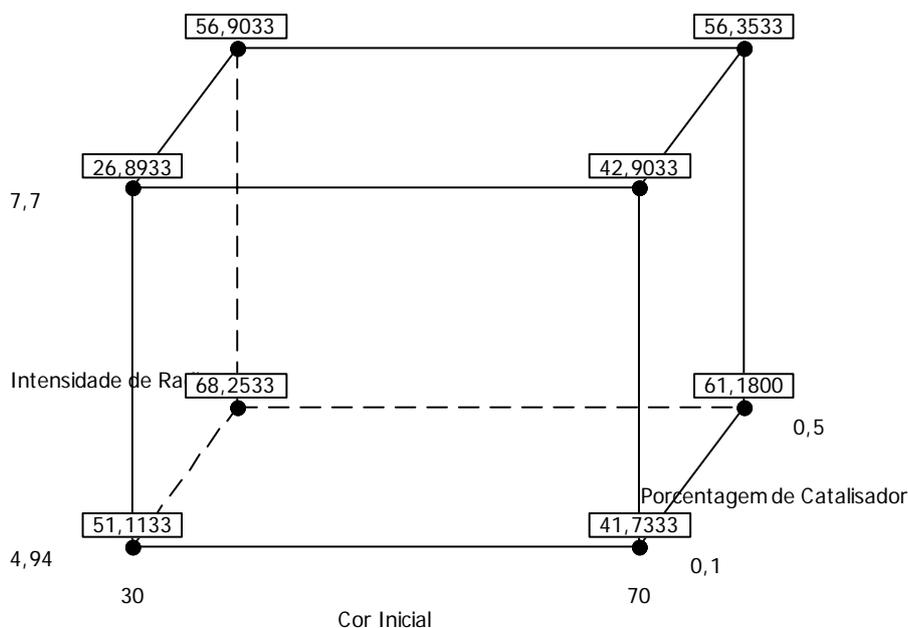


Figura 20 Gráfico de cubo para remoção de DQO

A partir dos valores calculados para os efeitos, na Figura 20 é possível observar que a variável que influenciou significativamente a eficiência de remoção de DQO, foi a porcentagem de catalisador, uma vez que, as melhores eficiências de remoção de DQO são observadas nos tratamentos onde a maior porcentagem de catalisador foi utilizada. A maior eficiência observada foi de 68,25% quando se aplicou a maior carga de catalisador (0,5%), a menor intensidade de radiação ($4,94 \text{ mW}\backslash\text{cm}^2$) e a menor cor verdadeira do afluente (30 uH). A menor eficiência foi de 26,89%, observada quando se aplica a menor carga de catalisador (0,1%), a maior intensidade de radiação ($7,70 \text{ mW}\backslash\text{cm}^2$) e a menor cor verdadeira do afluente (30 uH), sendo a remoção média de 50,66%.

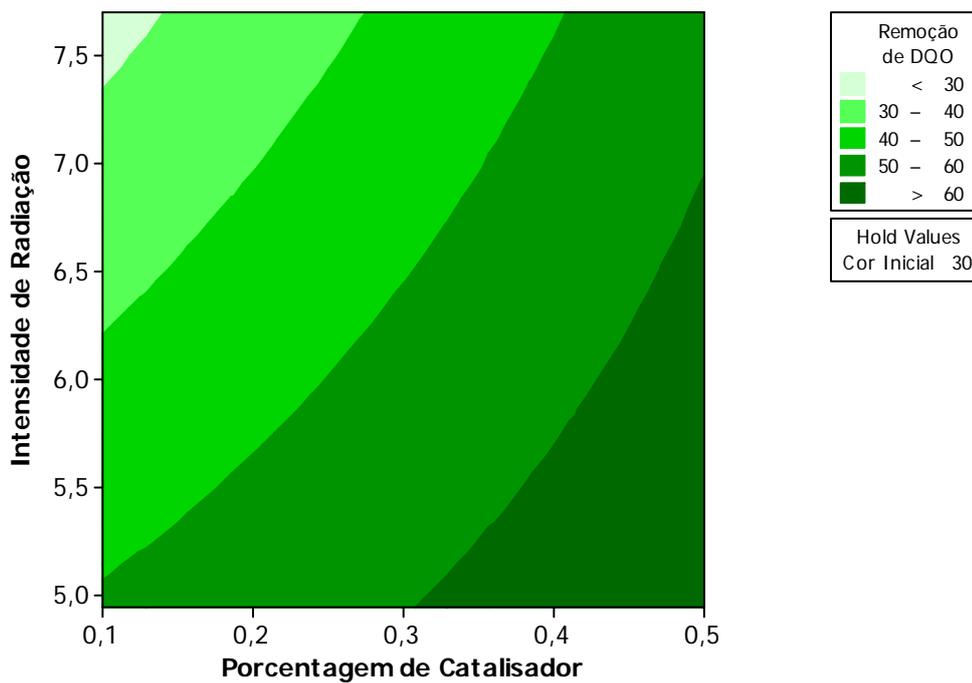


Figura 21: Gráfico de contorno para remoção de DQO (30 uH), variando porcentagem de catalisador e intensidade de radiação.

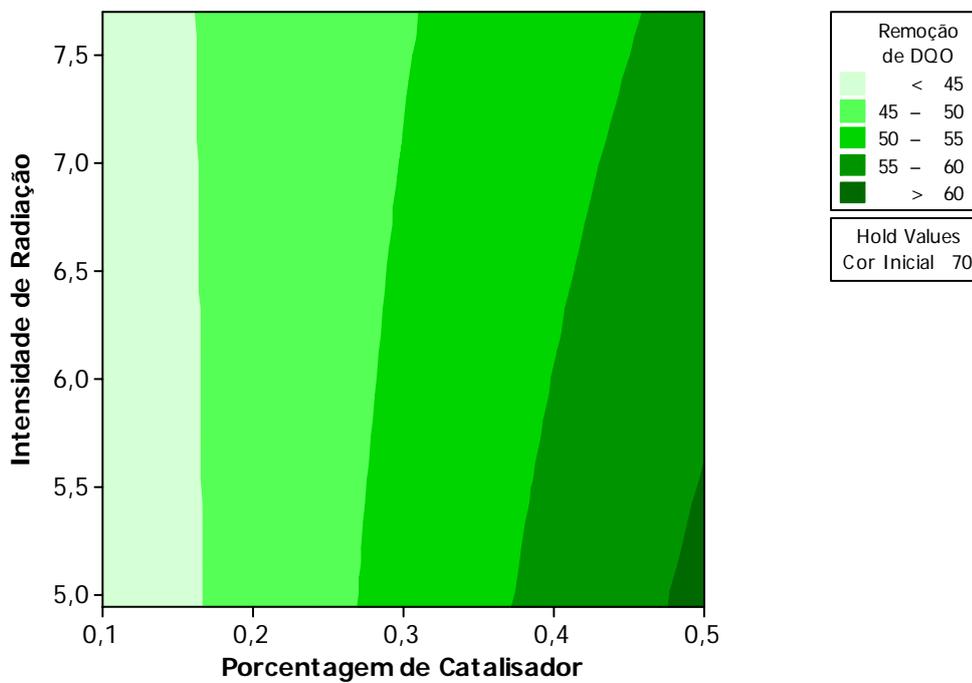


Figura 22: Gráfico de contorno para remoção de DQO (70 uH), variando porcentagem de catalisador e intensidade de radiação.

Observa-se nas Figuras 21 e 22 que à medida que ocorre o aumento na porcentagem do catalisador, ocorre também o aumento da eficiência de remoção de DQO em ambas as figuras, portanto, em cor inicial 70 ou 30 uH o comportamento é semelhante. Observa-se também que a medida que se aumenta a intensidade de radiação a influência na remoção de DQO (onde foi utilizada a menor cor verdadeira do afluente) diminui. Resultados que confirmam os observados no diagrama de Pareto e no gráfico de cubo.

O cálculo da remoção de DQO em função da porcentagem de catalisador pode ser realizado através da equação 5.2, gerada pelo software estatístico Minitab 15.

$$\text{Remoção de DQO} = 35,6579 + 50,0292 \times \% \text{Catalisador} \quad (\text{equação 5.2})$$

5.6 Actinometria

Através da actinometria foi calculado o rendimento quântico (Φ) do processo, que expressa a quantidade de composto orgânico oxidado por unidade de luz absorvida e a intensidade do fluxo de fótons. Os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 Intensidade de fluxo de fótons e rendimento quântico do processo

Número de lâmpadas	Potência (W)	Intensidade de radiação (mW/cm²)	Intensidade de fluxo de fótons (Einstein/s)	Rendimento quântico
1	15	4,94	$3,18 \times 10^{-5}$	4,75
3	45	7,70	$9,55 \times 10^{-5}$	1,75

Observa-se na Tabela 17 que quando se utilizou uma potência maior a intensidade de fluxo de fótons foi maior, porém o rendimento quântico do processo (quantidade de composto orgânico oxidado por unidade de luz absorvida) foi menor. A literatura relata que o rendimento quântico é maior em intensidade de luz menor. Em muitos estudos cinéticos de processos fotocatalíticos, observa-se que a taxa de oxidação aumenta com o aumento da intensidade de luz numa relação não linear (DAVIS e HUANG, 1989). Sauer (2002), observou que o valor da intensidade de fluxo de fótons obtido para um reator com 150W de potência foi maior ($4,040 \times 10^{-4}$ Einstein/s) do que a de um reator com 250W de potência ($2,310 \times 10^{-4}$ Einstein/s). Ele atribui esses resultados a diferença de espessura do filme de líquido ao redor da fonte de radiação que foi menor no reator de 150W (1,0 cm) do que no de 250W (3,0 cm). Relatou também que o fluxo fotônico obtido para lâmpadas de 80 e 125W foi praticamente o mesmo evidenciando que pequenas diferenças de potência não alteram significativamente a quantidade de fótons emitidos. Segundo ele, torna-se imprescindível relacionar a velocidade de degradação com a intensidade de radiação e não com a potência da lâmpada. A diferença no tipo de catalisador influencia o rendimento quântico do processo. Serpone et al. (1996) utilizaram duas marcas diferentes de TiO_2 e duas amostras da mesma marca de diferentes lotes, e obtiveram diferentes produtos intermediários, mostrando assim a importância das propriedades fotocatalíticas de cada catalisador.

5.7 Cinética de remoção de cor verdadeira

Na Figura 23 são apresentados os gráficos da cinética de remoção de cor verdadeira e na Tabela 18 são apresentadas as equações da cinética de remoção de cor, valores de k , R^2 e $t_{1/2}$.

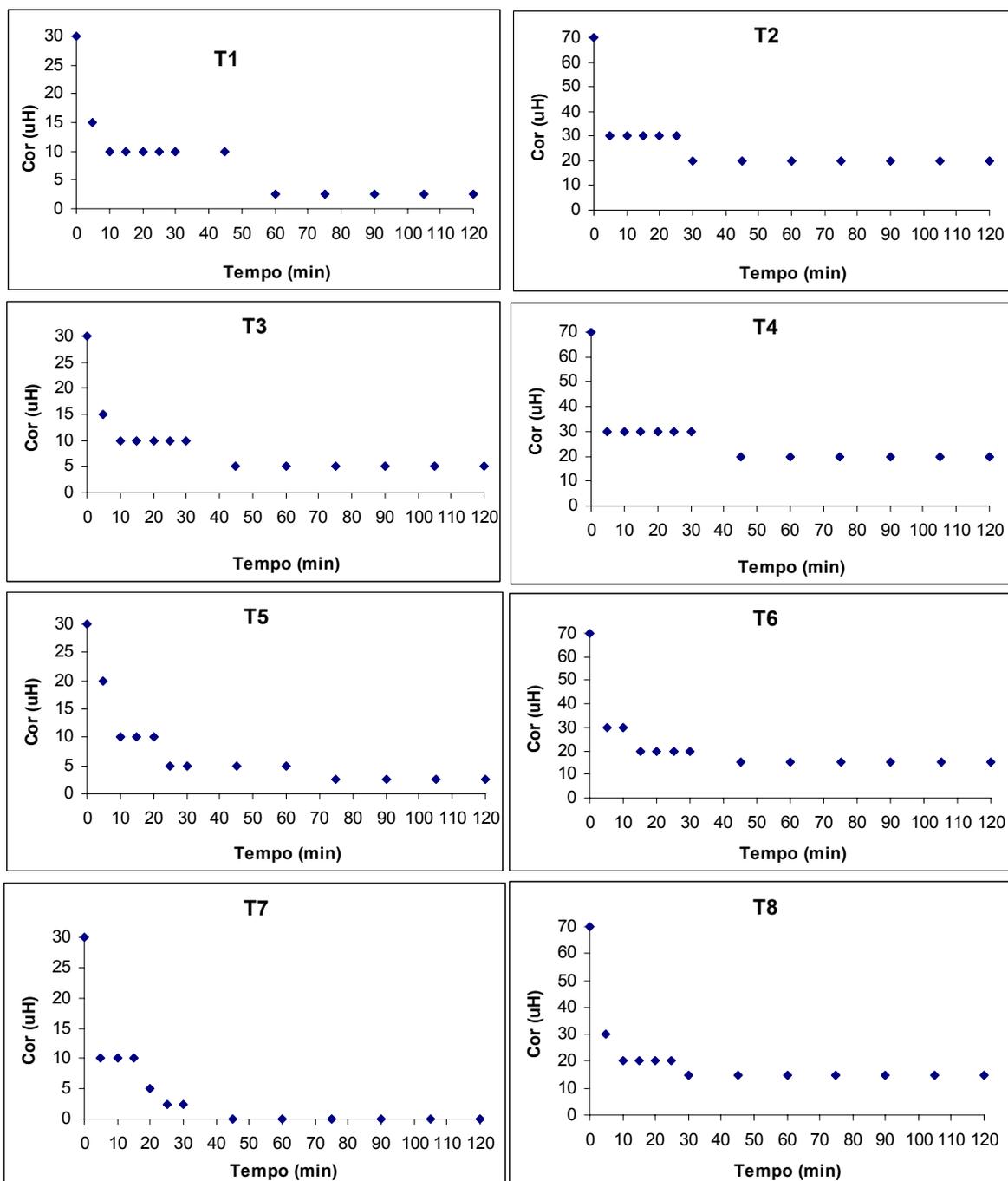


Figura 23 Gráfico do comportamento cinético da remoção de cor verdadeira

Tabela 18 Parâmetros cinéticos para remoção de cor verdadeira

Tratamento	Equação	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
T1	cor _t = 19,457e ^{-0,028t}	0,0280	24,75	0,7128
T2	cor _t = 47,798e ^{-0,0268t}	0,0268	25,85	0,7444
T3	cor _t = 19,36 e ^{-0,0298t}	0,0298	23,25	0,7479
T4	cor _t = 44,294e ^{-0,0178t}	0,0178	38,93	0,5515
T5	cor _t = 16,865e ^{-0,0266t}	0,0266	26,05	0,7716
T6	cor _t = 41,430e ^{-0,0270t}	0,0270	25,66	0,6835
T7	cor _t = 22,977e ^{-0,0780t}	0,0780	8,88	0,6851
T8	cor _t = 43,534e ^{-0,0388t}	0,0388	17,86	0,6807

Observa-se na Tabela 18 que os tratamentos em que foi utilizada a maior porcentagem de catalisador apresentaram maior velocidade de degradação da cor verdadeira. O menor valor de k foi observado no tratamento T4 (no qual foi utilizado 0,1% de catalisador) e o maior no tratamento T7 (no qual foi utilizado 0,5% de catalisador). Observa-se que o tempo requerido para degradar 50% da cor verdadeira (tempo de meia vida) para o tratamento T4 foi 38,93 minutos, enquanto para o tratamento T7 este valor foi bem menor chegando a atingir o patamar de 8,88 minutos. Conclui-se que a porcentagem de catalisador influenciou na cinética de remoção de cor, uma vez que, a média dos valores do t_{1/2} para os tratamentos onde foi utilizado 0,5% de catalisador (19,61 minutos) foi menor do que os que utilizaram 0,1% de catalisador (28,19 minutos). Sirtori (2006), obteve t_{1/2} da ordem de 6 minutos para a degradação da cânfora, através da fotocatalise heterogênea com radiação artificial e TiO₂, e de 55,85 e 46,65 minutos na degradação dos substratos 2-MIB e geosmina respectivamente, utilizando radiação solar e TiO₂.

5.8 EE/O – Energia elétrica por ordem de magnitude por m³

Na Tabela 19 são apresentados os valores de energia elétrica por ordem de magnitude por m³ em kilowatt hora requerida na degradação de cor verdadeira, até a mesma atingir valores que atendam as recomendações da portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

Tabela 19 Valores de energia elétrica requerida na degradação de cor verdadeira em kWh para 1m³ de afluente

Tratamento	kWh/m³
T1	4,15
T2	*
T3	12,46
T4	*
T5	8,30
T6	16,82
T7	12,46
T8	50,45

* tratamentos que não atenderam as recomendações estabelecidas pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde

Este parâmetro é geralmente utilizado quando a concentração do contaminante é baixa, ou seja, a reação obedece à cinética de primeira ordem. É um conceito importante, pois combina intensidade luminosa, tempo de residência e percentual de destruição em uma média única e simples. Já que os sistemas de oxidação avançados com radiação ultravioleta necessitam dados de energia elétrica e o valor de EE/O permite uma avaliação do processo. São poucos os trabalhos em que a eficiência é calculada através de EE/O, um exemplo é o de Bolton et al., (1998). Entretanto, é um conceito importante e tende a ser utilizado com maior frequência quando o interesse na aplicação desses processos aumentar. Observa-se na Tabela 19 que o tratamento T1 foi o que requereu menor energia (4,15 kWh) para remover a cor verdadeira de 1m³ de água, até que a mesma atendesse as recomendações estabelecidas pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, isso pode ser atribuído à utilização de apenas uma lâmpada e ao fato da concentração da cor verdadeira do afluente ser menor (30 uH), em seguida veio o tratamento T5 (8,30 kWh), também com uma lâmpada e menor concentração de cor verdadeira do afluente. O maior valor foi observado no tratamento T8 (50,45 kWh) devido à utilização de três lâmpadas e a maior concentração de cor verdadeira do afluente (70 uH). Os tratamentos T2 e T4 não atenderam as recomendações estabelecidas pela portaria 518/2004 do Ministério da saúde. O cálculo do custo requerido por cada tratamento não foi feito, visto que o preço da energia elétrica varia de região para região.

6 CONCLUSÕES

- A fotocatalise heterogênea com TiO_2 se mostrou um processo eficiente no tratamento de águas eutrofizadas, removendo cor verdadeira (eficiência mínima de 69,04% e máxima de 88,09%), DQO (eficiência mínima de 26,89% e máxima de 68,25%), clorofila *a* (eficiência mínima de 56,94% e máxima de 86,09%) e SDV (eficiência mínima de 44,82% e a máxima de 66,50%) em todos os tratamentos estudados;
- Dos fatores estudados apenas a porcentagem de catalisador exerceu influência estatisticamente significativa na remoção dos parâmetros cor verdadeira e DQO, não influenciando significativamente os demais parâmetros;
- Os valores de pH, alcalinidade total, nitrito, nitrato e fósforo total não sofreram grandes variações nos tratamentos estudados. Os de pH, nitrato e nitrito, em todos os tratamentos atenderam as recomendações estabelecidas pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde;
- Em 60 minutos praticamente todos os tratamentos atingiram a remoção máxima de cor (menos o tratamento T5, no qual ocorreu em 75 minutos). Com exceção dos tratamentos T2 e T4, todos atenderam as recomendações estabelecidas pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde;
- O menor tempo de meia vida foi observado para os tratamentos em que foi utilizada a maior porcentagem de catalisador (0,5%), mostrando que esse fator influenciou na cinética de remoção de cor verdadeira.
- A menor demanda de energia elétrica foi observada nos tratamentos T1 e T5 (4,15 kWh e 8,30 kWh), respectivamente, e a maior no tratamento T8 (50,45 kWh)
- O tratamento T5 se mostrou o mais viável, uma vez que utiliza a menor intensidade de radiação (economia) e a maior porcentagem de catalisador (a qual influenciou significativamente na remoção de cor verdadeira e DQO).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAM, M.Z.B.; OTAKI, M.; FURUMAI, H.; OHGAKI, S. **Direct and indirect inactivation of *Microcystis Aeruginosa* by UV-Radiation.** *Wat. Res.*, [S.l.], v.35, n.4, 2001.
- ALBERICI, R. M. **Fotodegradação de Fenol e Fenóis Clorados Catalisada por Dióxido de Titânio**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil, 1992.
- ALBERICI, R. M. **Cinética de destruição em processos fotocatalíticos. Aplicações**. Exame de qualificação geral de doutorado. Campinas: Instituto de Química-UNICAMP, 1994.
- ANA. **Agência Nacional de Águas**. Disponível em < www.ana.gov.br > Acesso em: 23 mar. 2008.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Wastewater**, 20 ed. Washington, 1998.
- AZAN, A.; HAMID, A. **Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C. I. acid orange 7 by UV/H₂O₂ process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 133, 2006.
- AZEVEDO, S.M.F.O. **Toxinas de cianobactérias: causas e conseqüências para a saúde pública.** *Medicine on line*, 1998.
- BAHNEMANN, D. **Photocatalytic water treatment: solar energy applications.** *Solar Energy*. v. 77, 2004.
- BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHHREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. **Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst.** *Solar energy*, v. 56, 1996.
- BELTRÁN, F. J.; GONZALEZ, M.; ALVAREZ, P. **Tratamiento de água mediante oxidación avanzada (I): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono/radiación ultravioleta.** *Ingeniería Química*, v. 331, 1997.
- BIGDA, R. **Consider fenton's chemistry for wastewater treatment.** *Chem. Eng. Prog.* 1995.
- BILGI, S.; DEMIR, C. **Identification of photooxidation degradation products of C. I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography-mass spectrometry.** *Dyes and Pigments*, v. 66, 2005.
- BOLTON, J. R.; VALLADARES, J. E.; ZANIN, J. P.; COOPER, W. J.; NICKELSEN, M. G.; KA JDI, D. C.; WAITE, T. D.; KURUEZ, C. N. **Figures-of-merit for Advanced oxidation technologies: a comparison of homogeneous UV/H₂O₂,**

heterogeneous UV/TiO₂ and electron beam processes. J. Adv. Oxid. Technol. v. 3, n. 2, 1998.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Censo, 2000.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000.** Departamento de População e Indicadores Sociais. Rio de Janeiro:IBGE, 2002.

BURSILL, D. **Drinking water treatment – Understanding the processes and meeting the challenges, water science and technology:** Water Supply, v. 1, n. 1, IWA Publishing and the authors, 2001.

CAGEPA. **Companhia de Águas e esgotos da Paraíba.** 2006. Disponível em: <http://www.cagepa.pb.gov.br/v4/relatorio_anual_2006.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2009.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais.** São Carlos, Rima, 2006.

CARMICHEL, W.W. **Cyanobacteria Secondary Metabolites – the Cyanotoxins.** Journal of Applied Bacteriology, v. 72, 1992.

CARPIO, E.; ZÚÑIGAE, P.; PONCE, S.; SOLIS, J. RODRIGUEZ, J.; ESTRADA, W. **Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical v. 228, 2005.

CEBALLOS, B. S. O. **Utilização de Indicadores Microbiológicos na Tipologia de Ecossistemas Aquáticos do Trópico Semi- Árido.** São Paulo, SP. Tese de Doutorado – Instituto de Ciências Biomédicas II – USP, São Paulo, 1995.

CHAPMAN, D. **Freshwater quality. World resources.** In: Oxford University Press, Nova Iorque, 1990.

CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J. **Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection.** Water Research, v. 38, 2004.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** 1.ed. [S.l.], Ed. Universidade de São Paulo, 1981.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução N^o 357/2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 20 set. 2008.

DANIEL, L. A. **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável.** São Carlos 1 Ed. Rima Artes e Textos, 2001.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. **Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process.** Water Sci. Technol. v. 21, 1989.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. **Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process.** Water Sci. Technol. V.21, 1989.

DI BERNADO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta .** Projeto PROSAB. São Carlos. RIMA, 2003.

DI BERNADO, L.; DANTAS, A. Di B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** 2. Ed. São Carlos: RiMa, 2005.

DOMÉNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos Avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes.** In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

DUFFY, E. F.; AL TOUATI, F.; KEHOE, S.C.; McLOUGHLIN, O. A.; GILL, L. W.; GERNJAK, W.; OLLER, I.; MALDONATO, M. I.; MALATO, S.; CASSIDY, J.; REED, R. H.; McGUIGAN, K. G. **A novel TiO₂-assited solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries,** Solar Energy, v. 77, 2004.

ESTEVES, F. **Fundamentos de limnologia.** 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência FINEP, 1998.

FALCONER, I.R.; BURCH, M.D.; STEFFENSEN, D.A.; CHOICE, M. & COVERDALE, O.R. **Toxicity of the blue-green algae (Cyanobacterium) *Microcystis aeruginosa* in drinking water to growing pigs, as an animal model for human injury and risk assessment.** *Environ. Toxicol. Water Qual. Inter.* 1994.

FALCONER, I. R.; BARTRAM, J.; CHORUS, I.; KUIPER-GOODMAN, T.; UTKILEN, H.; BURCH, M.; CODD, G. A.; Safe levels and safe practices. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.) **Toxic cianobacteria in water: a guide to their public health – consequences, monitoring and management.** Lodon: E&FN Spon, cap. 5, 1999.

FERREIRA, I. V. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2005.

FERNANDES, L. F.; LAGOS, P. E. **Florações de cianobactérias e eutrofização no reservatório do Iraí, Curitiba, PR. I: sucessão sazonal do fitoplâncton.** IV Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre Eutrofização de Águas de Abastecimento Público na Bacia do Altíssimo Iguaçu, Curitiba-PR, 18 e 19 de nov. de 2003.

FIGUEIRÊDO, M.C.B.; TEIXEIRA, A.S.; ARAÚJO, L.F.P.; ROSA, M.F.; PAULINO, W.D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J.C. **Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização.** Revista Engenharia Sanitária e ambiental. v.12 n.4, Rio de Janeiro out./dez. 2007.

FRANCO, E. S.; LIRA, V. M. de. PORDEUS R. V.; LIMA, V. L. A. de.; NETO, J. D.; AZEVEDO, C. A. V. de. **Diagnóstico socioeconômico e ambiental de uma microbacia no Município de Boqueirão – PB.** Revista de Engenharia ambiental. - Espírito Santo do Pinhal, v. 2, n. 1, p. 100-114, jan/dez 2005.

FREUDENHAMMER, H.; BAHNEMANN, D.; BOUSSELMI, L.; GEISSEN, S.U.; GHRABI, A.; SALEH, F.; SI-SALA, A.; SIMEÓN, U.; VOGELPOHL, A. **Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment**. Water Science and Technology. v. 35, n. 4, 1997.

FUNASA. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. Brasília: Ministério da saúde, Fundação Nacional de Saúde, 2003.

FUNASA. **Ministério da Saúde**. Portaria nº 518 de 2004.

GALVÉZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T.; **Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, 2001.

GARRIDO, C. **Água, o grande desafio do milênio**. R. Eng. n. 541, ano 58, 2000.

GOLDSTEIN, S.; RABANI, J. **The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.193, 2008.

GOSWAMI, D. Y. **Engineering of Solar Photocatalytic Detoxification and disinfection processes**. In: BÖER, Karl W. Advances in Solar Energy: an annual review of research and development. American solar energy society, inc. Boulder Colorado. New York. v. 10, 1995.

GUIMARÃES, J. R.; IBÁÑEZ, J.; LITTER, M. I.; PIZARRO, R. **Desinfección de água**. In: Eliminación de contaminantes por Fotocatalises Heterogénea. Colección Documentos CIEMAT. Madrid, 2004.

HAMAL, D. B.; KLABUNDE, K. J. **Synthesis, characterization, and visible Light activity of new nanoparticle photocatalysts base don silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 311, 2008.

HATCHARD, C.G.; PARKER, C.A. **A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer**. Proceedings of the Royal Society of London A, v. 235, 1956.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. **Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment**. Catalysis Today. v. 17, 1993.

HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HELSLER, G. **New reactor design photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenoe**. Environmental Science and Technology. v. 28, n. 4, 1994.

INTERNACIONAL ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CENTRE – IETC. **Planejamento e gerenciamento de lagos e reservatórios: uma abordagem integrada ao problema da eutrofização.** São Carlos: Rima, 2001.

IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E. W. **Inactivation of Escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation.** Applied and Environmental Microbiology, v. 59, n.5, May, 1993.

JOCHIMSEN, E.M.; CARMICHAEL, W.W.; AN, J.; CARDO, D.; COOKSON, S.T.; HOLMES, C.E.M.; ANTUNES, M.B.C.; MELO FILHO, D.A.; LYRA, T.M.; BARRETO, V.; AZEVEDO, S.M.F.O. & JARVIS, W.R. **Liver failure and death following exposure to microcystin toxins at a hemodialysis center in Brazil.** The New England Journal of Medicine. v.36, 1998.

JULIANO, V. B.; CYBIS, L. F. A.; SAND, S. T. V. D.; STEFENS, J. L. **Biodegradação dos compostos causadores de gosto e odor (2-metilisoborneol e geosmina) em manancial de abastecimento de água no Rio Grande do Sul, Brasil.** XXXI Congresso Internacional AIDIS, Chile, outubro, 2008.

JONES, J. G. **A Guide to methods for estimating microbial numbers and biomass in fresh water.** Lodon, freshwater Biological Association. n. 39, 1979.

KANDAVELU,V.; KASTIEN, H.; THAMPI, R.K. **Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental v.48, 2004.

KASHIF, N.; OUYANG, F. **Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂.** Journal of Environmental Sciences. v. 21, 2009.

KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. **Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst.** Water Res. v 25, n.7, 1991.

KRAMER, T.; KOZLOWSKI, T. **Physiology of woody plants.** New York, Academic Press, 1979.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. **Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenols.** Kinec Study. J. Hazard. Mater. V.136, n.3, 2006.

LEE B.; LIAW, W.; LOU J. **Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension.** Environmental Engineer Science. v.16, n.3, 1999.

LEHNINGER, A. L. **Bioquímica.** São Paulo: Edgard Blücher, v.2, 1976.

LITTER, M. **Heterogeneous photocatalysis (Review).** Applied Catalysis B: Environmental. v. 23, 1999.

LONNEN, J.; KILVINGTON, S.; KEHOE, S. C.; AL-TOUATI, F.; KGM_CGUIGAN. **Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water.** Water Research, v. 39, 2005.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. **Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview**. Applied catalysis. v. 37, n. 1, 2002.

MANSILLA, H. D.; YEBER, M. C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry**. Wat. Sci. Tech, v. 35, n. 4, 1997.

MO. S-D.; CHING. W. Y.; **Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite**. Phys. Rev. , [S.l.], [s.n.], v. 51, n. 19, 1995.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocátalise heterogênea e sua aplicação ambiental**, 1998.

NOLLET, L. M. L. **Handbook of food analysis**. New York: Marcel Dekker, v. 1, 1996.

O'NEILL, P. **Environmental chemistry**. 1.ed. Londres: George Allen & Unwin Ltd., 1985.

PARKER, C.A. **A new sensitive chemical actinometer I. Some trials with potassium ferrioxalate**. Proceedings of the Royal Society of London A, v.220, 1953.

PESSÔA NETO, A. R. **Avaliação crítica dos métodos espectrofotométricos para determinação de nitrato e nitrito em amostras de água**. Salvador: UFBA, 2006.

RINCÓN, A. G.; SONIA, A. G.; PULGARÍN, C. **Desinfección de água por fotocátalisis. Aspectos básicos**. In: Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación Del água. Proyecto FP6-510603 DEL Sexto Programa Marco de la Unión Europea. Buenos Aires, Argentina, 2005.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. **Fotopolimerização: Princípios e Métodos**. Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 4, 2003.

RODRÍGUEZ, J.; CANDALL, R. J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESÁ, M. A. **El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones**. In: Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación Del água. Proyecto FP6-510603 DEL Sexto Programa Marco de la Unión Europea. Buenos Aires, Argentina, 2005.

RUOUCCO, J. Jr.; AIBA, C. J.; HOKAMA, P. C.; PIRES, J. M.; MEDES, C. A., **Identificação de poluentes orgânicos**. Ambiente, v.3, n.1, 1987.

SABOGAL-PAZ, L. P.; DI BERNADO, L. **Modelo de conceitual para avaliação dos custos de investimentos e de funcionamento em ETAs de filtração em múltiplas etapas**. XXXI Congresso Interamericano AIDIS, Chile, out. 2008.

SALAH, N.H.;BOUHELASSA, M.; BEKKOUCHE, S.; BOULTIF,A. **Study of photocatalytic degradation of phenol**. Desalination v.166, 2004.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; ROGRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. **Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂)**. Engenharia sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, jan/mar, 2009.

SANCHÉZ, B.; CARDONA, A. I.; PERAL, J.; LITTER, M. I. **Eliminación de contaminantes por Fotocatálises Heterogênea**. Cap. 2, colección Documentos CIEMAT. Madrid, 2004.

SAUER, T. **Degradação Fotocatalítica de corante e efluente Têxtil**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, fev. 2002.

SENOGLES, P.J.; SCOTT, J. A.; SHAW, G.; STRATTON, H. **Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titaniumdioxide and UV irradiation**. Wat. Res. v.35, n.5, 2001.

SERPONE N.; SAUVÉ G; KOCH R.; TAHIRI H.; PICHAT P.; PICCININI P.; PELIZZETTI E.; HIDAKA H. **Standartization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ξ** . Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry. v. 94, 1996.

SETTI, A. A. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica; Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas. 2.ed. 2000.

SEVEN, O.; DINDAR, B.; AYDEMIR, S.; METIN, D.; OZINEL, M. A.; ICLI, S. **Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara desert dust**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.165, 2004.

SIRTORI, C. **Estudo da potencialidade do processo fotoeletroquímico para remediação de águas contaminadas por cianobactérias**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-Paraná, 2006.

TANIGUCHI, G. M.; BICUDO, D. C.; SENNA, P. C. **Gradiente litorâneo-limnético do fitoplâncton e ficoperifiton em uma lagoa da planície de inundação do Rio Mogi-Guaçu**. Revista Brasil. Bot., v. 28, 2005.

TAVARES, J. L.; CEBALLOS, B. S. O.; KÖNING, A. **Estudo do avanço da Eutrofização através de Análise de Agrupamento dos Compartimentos Horizontais em uma Represa Nordestina de Recente Formação**. In: 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville, 2003.

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. Caderno Temático v. 3. Laboratório de Química Ambiental. Instituto de Química, universidade Estadual de Campinas, 2004.

THOMANN Jr, R. V.; MUELLER, J. A. **Principles of surface water quality modeling and control**. Harper International Edition, 1987.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. São Carlos/SP: RIMA, 2003.

TUNDISI, J.G. **Limnologia no século XXI: perspectivas e desafios**. International Institute of Ecology. In: Congresso Brasileiro de Limnologia, 7. Florianópolis. *Resumos...* Florianópolis: UFSC. 1999b.

UNEP-IETC/ILEC. **Lagos e Reservatórios – Qualidade da Água: o impacto da eutrofização**. Instituto Internacional de Ecologia – São Carlos, SP, v. 3, 2002.

URGS. United States geological Survey. **Water distribution**. Disponível em: <<http://ga.water.usgs.gov/waterdistribution.html>> acesso em: 11 de junho de 2009.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. **Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and indigo carmine**. Journal of Catalysis, v. 201, n. 1, 2001.

VINU, R.; MADRAS, G. **Synthesis and photoactivity of Pd substituted nano-TiO₂**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 291, 2008.

VOHRA, M. S.; DAVIS, A. P. **Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications**. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Intrustrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis – University of Maryland, 1993.

WHO. World Health Organization, 2004.

WESTERHOFF, P.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, M.; SOMMERFELD, M. **Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs**. Water Research, v. 39, 2005.

www.cyanosite.bio.purdue.edu: acesso em 23 de novembro de 2008.

www.gforum.tv: acesso em 13 de junho de 2006.

www.serla.rj.gov.br/fotos/obra_jpa_02.JPG: acesso em 12 de junho de 2009.

XIAO, Q.; SI, Z.; YU, Z.; QIU, G. **Characterization and photocatalytic activity of Sm³⁺ doped TiO₂ nanocrystalline prepared by low temperature combustion method**. Journal of alloys and Compounds, v. 450, 2008a.

XIAO, Q.; JIANG, Z.; XIAO, C.; SI, Z.; TAN, X. **Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO₂ nanoparticles suspension**. Solar Energy, v. 82, 2008b.

YOGI, F.; TAVARES, M. B.; TANGERINO, E. P. **Avaliação da cor verdadeira na coluna de manta de lodo da filtração em múltiplas etapas (FIME) em ensaios**

com e sem aplicação de cianobactérias. XXXI Congresso Interamericano AIDIS, Chile, outubro, 2008.

YU, J.; LIU, S.; XIU, Z; YU, W.; FENG, G. **Combustion synthesis and photocatalytic activities of Bi³⁺-doped TiO₂ nanocrystals.** Journal of Alloys and Compounds, v. 461, 2008.