

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desinfecção de Águas Contaminadas com
Pseudomonas aeruginosa Empregando
Processo de Oxidação Avançada
(UVC/H₂O₂): Desenvolvimento e Modelagem**

Erik Cavalcanti e Silva

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química.
CEP. 50740-521 – Cidade
Universitária- Recife – PE.
Telefax: 0-xx-81- 21267289

Recife/PE

Abril de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Desinfecção de Águas Contaminadas com *Pseudomonas aeruginosa* Empregando Processo de Oxidação Avançada (UVC/H₂O₂): Desenvolvimento e Modelagem.

Erik Cavalcanti e Silva

Recife
Abril, 2010.

Erik Cavalcanti e Silva

Desinfecção de Águas Contaminadas com *Pseudomonas aeruginosa* Empregando Processo de Oxidação Avançada (UVC/H₂O₂): Desenvolvimento e Modelagem.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de pesquisa:

Reatores químicos e catálise

Orientadores:

Prof^a Dr^a Sandra Maria Sarmento

Prof^a Dr^a Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha

Recife
Abril, 2010.

S586d Silva, Erik Cavalcanti e.

Desinfecção de águas contaminadas com *Pseudomonas aeruginosa* empregando Processo de Oxidação Avançada (UVC/H₂O₂): desenvolvimento e modelagem / Erik Cavalcanti e Silva. – Recife: O Autor, 2010.

xviii, 138 f.; il., grafs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

Inclui Referências Bibliográficas e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. *Pseudomonas aeruginosa*. 3. Processo de Oxidação Avançada. 4. UVC. 5. H₂O₂. I. Título.

UFPE

660.2 CDD (22.ed.)

BCTG/2010-191

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 26 de abril de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



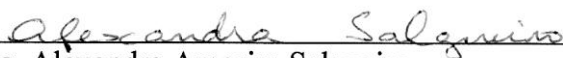
Profa.Dra. Sandra Maria Sarmento
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Gloria Maria Vinhas
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Alexandra Amorim Salgueiro
Departamento de Química da UNICAP

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha irmã, por todo o suporte dado desde sempre e por ter pavimentado o meu caminho.

À minha futura esposa Cristhiane Moraes pela parceria e por dividir comigo os medos, anseios e projetos. Pela ajuda psicológica e prática cedidas nesta pesquisa.

Aos amigos de curso, Rony Glauco, Paula Barone, Deivson Sales, Leonardo Xavier, Arnóbio Caneca, Rafael Melo, Valéria Amorim, e tantos outros que compartilham comigo as felicidades e os desafios da vida acadêmica.

À professora Sandra Maria Sarmiento por me aceitar em sua equipe de pesquisa.

À professora Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha pela compreensão, palavras de apoio e pelo grande ensinamento a mim concedido.

À Maria da Conceição Gomes de Andrade Silva e à Márcia Menezes pelo enorme suporte logístico no Laboratório de Microbiologia.

Ao colega Valmir Lima pelo apoio dado no Laboratório de Processos Catalíticos.

À professora Janete Magali de Araújo do Departamento de Antibióticos da UFPE por ceder gentilmente a cepa de *Pseudomonas aeruginosa* utilizada nesta pesquisa.

À Novozymes® Latin America Ltda por fornecer a enzima catalase utilizada nesta pesquisa.

Ao professor Maurício Motta Sobrinho por ceder equipamentos de aquisição de imagens e por ter cordialmente me recebido.

Ao Professor Cesar Abreu e Laísse Maranhão pela participação na banca de leitura, e pelo grande apoio.

Aos professores Cesar Abreu, Maria de Los Angeles, Mohand Benachour, Alexandre Schuler, Augusto Knoechelmann, Nelson Medeiros e tantos outros que admiro desde a primeira aula que presenciei com os mesmos.

Dedico este trabalho à minha família de origem, meu pai Erivaldo, minha mãe Lucia e minha irmã Luciana, e à minha família de destino, minha futura esposa Cristhiane e novos membros que virão...

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
Nomenclatura.....	xvi
Letras gregas.....	xviii
Introdução.....	21
1 Revisão bibliográfica.....	24
1.1 Água, desinfecção e saúde humana	24
1.2 <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	25
1.3 Processos Oxidativos Avançados	26
1.3.1 Processos de desinfecção por via química.....	27
1.3.2 Processos de desinfecção via irradiação com luz ultravioleta C (UVC)	35
1.3.3 Processo de desinfecção combinado UVC/H ₂ O ₂	45
2 Modelagem matemática	48
2.1 Modelo diferencial para a taxa de inativação microbiana no fotorreator	48
2.2 Modelo diferencial para as propriedades do campo de radiação	51
3 Materiais e métodos	58
3.1 Sistema Experimental	58
3.2 Manutenção da cultura bacteriana	60
3.3 Preparação da suspensão-mãe.....	61
3.4 Determinação da concentração de bactérias viáveis na suspensão-mãe.....	62
3.5 Determinação da absortividade da <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	64
3.6 Estudo cinético.....	64
3.6.1 Preparação do sistema fotorreator	64
3.6.2 Execução da corrida de desinfecção.....	65
3.7 Atividade da catalase	66
3.7.1 Estudos preliminares acerca da eficiência da catalase.....	66

3.7.2	Cinética enzimática da catalase frente ao peróxido de hidrogênio.....	68
4	Resultados e discussão	69
4.1	Determinação da concentração de bactérias viáveis na suspensão-mãe.....	69
4.2	Determinação da absorvidade neperiana da <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	70
4.3	Estudo sobre a influência da agitação e escoamento sobre a inativação microbiana	71
4.4	Estudos cinéticos de desinfecção por irradiação com luz UVC	72
4.4.1	Eficiência do fotoreator.....	72
4.4.2	Perfil de energia incidente	73
4.4.3	Perfil de energia absorvida	77
4.4.4	Dose de radiação.....	78
4.4.5	Cinética de inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via irradiação UVC	82
4.5	Atividade da catalase	89
4.5.1	Estudos preliminares acerca da eficiência da catalase.....	89
4.5.2	Cinética enzimática da catalase frente ao peróxido de hidrogênio.....	90
4.6	Estudos cinéticos de desinfecção via H ₂ O ₂	93
4.6.1	Cinética de inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via H ₂ O ₂	95
4.7	Estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂	103
4.7.1	Perfil de energia incidente	106
4.7.2	Perfil de energia absorvida	109
5	Conclusões	113
6	Sugestões.....	116
7	Referências bibliográficas	117
8	Apêndice A.....	122
8.1	Cálculo da eficiência do processo e porcentagem de inativação	122
8.2	Dados experimentais acerca do estudo da concentração de bactérias viáveis na suspensão mãe.....	122

8.3	Dados experimentais acerca do estudo da absorvibilidade da <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	123
8.4	Dados experimentais acerca do estudo da inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via irradiação com luz UVC.	124
8.5	Dados experimentais acerca do estudo sobre a atividade da catalase.....	128
8.6	Dados experimentais acerca do estudo da inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via H ₂ O ₂ . 131	
8.7	Dados experimentais acerca do estudo da inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via UVC/H ₂ O ₂	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Sequências de DNA alteradas pela radiação UVC.	37
Figura 2 - Esquema reacional para a formação do dímero da pirimidina pela fotólise a 254 nm a partir de dois monômeros da base timina.	37
Figura 3 - Esquema para obtenção de dados da cinética intrínseca de um processo fotoquímico.....	38
Figura 4 - Esquema do fotorreator anular lâmpada imersa e escoamento forçado em conduto.	39
Figura 5 - Representação de elementos de um campo de radiação..	52
Figura 6 - Representação esquemática do sistema fotorreator utilizado no processo de desinfecção de águas via radiação UVC.....	58
Figura 7 - Método das diluições sucessivas.....	63
Figura 8 - Colônias desenvolvidas após 24h da inoculação em placas de Petri.....	69
Figura 9 - Dependência da absorbância da suspensão com a concentração de bactérias (dados brutos).....	70
Figura 10 - Dependência da absorbância da suspensão com a concentração de bactérias (dados tratados).	71
Figura 11 – Evolução da concentração de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> durante o ensaio na ausência de agentes biocidas.	72
Figura 12 - Evolução da concentração de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> nos estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.	73
Figura 13 – Perfil de energia incidente no espaço reacional para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.	76
Figura 14 – Perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC em $t_{ir} = 0$	77
Figura 15 – Evolução do perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para a corrida de desinfecção via irradiação com luz UVC com $Ni0 = 5,15 \cdot 10^7$ UFC.cm ⁻³ .78	
Figura 16 - Dose de radiação em função da porcentagem de bactérias inativadas para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.	79
Figura 17 - Dose de radiação, calculada com base na energia incidente na entrada ótica do fotorreator, em função da porcentagem de bactérias inativadas para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.	80

Figura 18 - Dose Modificada de radiação em função da porcentagem de bactérias inativadas para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.....	81
Figura 19 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via radiação UVC, modelo de Hom.....	85
Figura 20 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via radiação UVC, Modelo dos Alvos Múltiplos.....	85
Figura 21 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via radiação UVC, Modelo dos Alvos Múltiplos modificado.	86
Figura 22 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via radiação UVC, Modelo da Absorção de Fótons.	86
Figura 23 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo de Hom e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via irradiação UVC).	87
Figura 24 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo dos Alvos Múltiplos e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via irradiação UVC).....	87
Figura 25 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo dos Alvos Múltiplos modificado e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via irradiação UVC).	88
Figura 26 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo da Absorção de Fótons e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via irradiação UVC).....	88
Figura 27 - Evolução da concentração de H ₂ O ₂ na cinética enzimática catalase-H ₂ O ₂ com concentração inicial de catalase de 12,5 UIC.cm ⁻³	90
Figura 28 - Cinética enzimática catalase-H ₂ O ₂ na faixa operacional (baixas concentrações)..	92
Figura 29 - Cinética enzimática catalase-H ₂ O ₂ na faixa de saturação do substrato (altas concentrações)..	92
Figura 30 - Evolução da concentração de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> nos estudos cinéticos de desinfecção via H ₂ O ₂	94
Figura 31 - Evolução da concentração de H ₂ O ₂ nos estudos cinéticos de desinfecção via H ₂ O ₂	94
Figura 32 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via H ₂ O ₂ , modelo de Hom.....	98
Figura 33 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via H ₂ O ₂ , modelo Exponencial.	98

Figura 34 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via H ₂ O ₂ , modelo de Hom Exponencial.	99
Figura 35 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via H ₂ O ₂ , Modelo dos Alvos Múltiplos.	99
Figura 36 - Inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via H ₂ O ₂ , Modelo dos Alvos Múltiplos modificado.	100
Figura 37 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo de Hom e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H ₂ O ₂).	100
Figura 38 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo Exponencial e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H ₂ O ₂).	101
Figura 39 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo de Hom Exponencial e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H ₂ O ₂).	101
Figura 40 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo dos Alvos Múltiplos e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H ₂ O ₂).	102
Figura 41 - Comparação entre a razão de sobrevivência da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> predita pelo modelo dos Alvos Múltiplos modificado e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H ₂ O ₂).	102
Figura 42 - Evolução da concentração de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ (grupo 1).	104
Figura 43 - Evolução da concentração de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ (grupo 2).	104
Figura 44 - Evolução da concentração de H ₂ O ₂ nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ (grupo 1).	105
Figura 45 - Evolução da concentração de H ₂ O ₂ nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ (grupo 2).	105
Figura 46 - Perfis de energia incidente no espaço reacional em diversos tempo de irradiação para a corrida de desinfecção via irradiação com luz UVC, $N_i^0 = 2,49 \cdot 10^6$ UFC.cm ⁻³ .	107
Figura 47 - Evolução da energia incidente média, $G\lambda_{tir}Vir$, nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ (grupo 1).	108

Figura 48 - Evolução da energia incidente média, <i>G_{ltirVir}</i> , nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ (grupo 2).....	108
Figura 49 - Perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para os estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ em $t_{ir} = 0$	110
Figura 50 – Evolução da porcentagem de inativação para os estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ (grupo1).....	111
Figura 51 – Evolução da porcentagem de inativação para os estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂ (grupo 2).....	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Categorias espectrais da irradiância solar, faixa ultravioleta.	35
Tabela 2 - Dados geométricos dos equipamentos e fonte de radiação UVC.....	59
Tabela 3 - Composição do meio líquido asparagina padrão.....	60
Tabela 4 - Composição do meio líquido asparagina modificado.	61
Tabela 5 - Composição do meio ágar de isolamento (marca Difco).	61
Tabela 6 - Composição da solução salina de diluição (água de diluição).	62
Tabela 7 - Ensaio acerca da atividade da catalase sobre o H ₂ O ₂ e sobre a <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	67
Tabela 8 - Eficiência do processo de desinfecção por irradiação UVC ao tempo final de irradiação de 252 s.....	73
Tabela 9 - Dados provenientes do estudo actinométrico, concentração do íon ferroso em função do tempo de irradiação.....	74
Tabela 10 - Energia incidente média para o processo de desinfecção por irradiação com luz UVC.....	77
Tabela 11 – Constante de inativação para o processo de desinfecção por irradiação com luz UVC.....	81
Tabela 12 – Valores das Doses calculadas para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.....	82
Tabela 13 - Modelos empregados para descrever o processo de inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via irradiação com luz UVC.	83
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo de Hom (estudos cinéticos UVC)...	83
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo dos Alvos Múltiplos (estudos cinéticos UVC).	84
Tabela 16 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo dos Alvos Múltiplos Modificado (estudos cinéticos UVC).	84
Tabela 18 - Ensaio acerca da atividade da catalase sobre o H ₂ O ₂ e sobre a <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	89
Tabela 19 - Parâmetros do Modelo de Michaelis-Mentem para a cinética enzimática da catalase tendo o H ₂ O ₂ como substrato.....	91
Tabela 20 - Concentrações iniciais de bactérias e biocida nos estudos cinéticos de desinfecção via H ₂ O ₂	93

Tabela 21 - Eficiência do processo de desinfecção via H ₂ O ₂ ao tempo final de contato de 120 min.	95
Tabela 22 - Modelos empregados para descrever o processo de inativação da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> via H ₂ O ₂	96
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo de Hom (estudos cinéticos H ₂ O ₂)....	96
Tabela 24 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo Exponencial (estudos cinéticos H ₂ O ₂).96	
Tabela 25 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo Exponencial de Hom (estudos cinéticos H ₂ O ₂).	97
Tabela 26 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo dos Alvos Múltiplos (estudos cinéticos H ₂ O ₂).	97
Tabela 27 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo dos Alvos Múltiplos Modificado (estudos cinéticos H ₂ O ₂).	97
Tabela 28 - Concentrações iniciais de bactérias e biocida nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H ₂ O ₂	103
Tabela 29 - Eficiência do processo de desinfecção via UVC/H ₂ O ₂ ao tempo final de irradiação de 252 s [*]	106
Tabela 30 – Contribuições do H ₂ O ₂ e da <i>Pseudomonas aeruginosa</i> no coeficiente neperiano de absorção volumétrico total no tempo inicial do processo.....	109
Tabela 31 - Leitura em placas de Petri das duplicatas de diluições originadas da suspensão mãe de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	122
Tabela 32 - Relação entre absorção e concentração de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	123
Tabela 33 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 5,15 \cdot 10^7 \text{ UFC.cm}^{-3}$	124
Tabela 34 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 2,34 \cdot 10^7 \text{ UFC.cm}^{-3}$	125
Tabela 35 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 1,46 \cdot 10^7 \text{ UFC.cm}^{-3}$	126
Tabela 36 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 5,75 \cdot 10^6 \text{ UFC.cm}^{-3}$	127
Tabela 37 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 8,30 \cdot 10^5 \text{ UFC.cm}^{-3}$	128
Tabela 38 - Cinética enzimática. Concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. $[H_2O_2]_0 = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.cm}^{-3}$	128

Tabela 39 - Cinética enzimática. Concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. [H ₂ O ₂] ₀ = 1,13·10 ⁻² mmol.cm ⁻³	129
Tabela 40 - Cinética enzimática. Concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. [H ₂ O ₂] ₀ = 5,87·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	129
Tabela 41 - Cinética enzimática. Concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. [H ₂ O ₂] ₀ = 3,90·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	129
Tabela 42 - Cinética enzimática. Concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. [H ₂ O ₂] ₀ = 1,53·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	130
Tabela 43 - Cinética enzimática. Concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. [H ₂ O ₂] ₀ = 1,33·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	130
Tabela 44 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 1,15·10 ⁷ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 5,31·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	131
Tabela 45 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 3,83·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 3,69·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	131
Tabela 46 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 3,23·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 1,78·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	132
Tabela 47 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 9,30·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 3,56·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	133
Tabela 48 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 8,10·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 6,16·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	134
Tabela 49 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 7,65·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 4,45·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	135
Tabela 50 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 6,50·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 3,80·10 ⁻⁴ mmol.cm ⁻³	135
Tabela 51 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 3,32·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 7,22·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	136
Tabela 52 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 2,82·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 3,67·10 ⁻³ mmol.cm ⁻³	137
Tabela 53 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de contato. N _i ⁰ = 2,49·10 ⁶ UFC.cm ⁻³ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 1,02·10 ⁻² mmol.cm ⁻³	138

NOMENCLATURA

A_{ir}	Área irradiada	[cm ²]
Abs	Absorbância	
b	Comprimento do caminho ótico percorrido pela luz	[cm]
c	Velocidade da luz	[m.s ⁻¹]
C	Concentração de biocida	[mol.cm ⁻³]
$C_{Fe^{2+}}$	Concentração de Fe ²⁺	[mol.cm ⁻³]
e_{λ}^a	Taxa volumétrica de absorção de radiação de comprimento de onda λ	[W.cm ⁻³]
E	Energia da radiação	[W.s]
$[E_T]$	Concentração total de enzima	[mol.cm ⁻³]
G_{λ}	Radiação incidente de comprimento de onda λ	[W.cm ⁻²]
f	Razão entre concentração de H ₂ O ₂ e concentração de bactérias	[mmol.UFC ⁻¹]
G_{λ}^w	Radiação incidente que chega à janela ótica do fotorreator de comprimento de onda λ	[W.cm ⁻²]
I	Intensidade específica	[W.cm ⁻² .sr ⁻¹]
I_{λ}^*	Intensidade da radiação de comprimento de onda λ	[W.cm ⁻²]
k	Constante cinética de desinfecção	[s ⁻¹]
k'	Constante de reação de pseudo-primeira ordem, independente da concentração de desinfetante	[s ⁻¹ .mol ⁻ⁿ .cm ³ⁿ]
k_{cat}	Número de <i>Turnover</i> da catalase	[mol. mol ⁻¹ .s ⁻¹]
K_m	Constante de Michaelis-Menten	[mol.cm ⁻³]
m	Parâmetro que representa a dependência não-linear com o tempo de contato ou irradiação	

n	Coeficiente de diluição (parâmetro que representa a dependência não-linear com a concentração inicial de biocida)	
n_a	Número de alvos contidos numa partícula (modelo dos alvos múltiplos)	
N_i	Concentração do microrganismo ativo i	[UFC.cm ⁻³]
N_i^0	Concentração inicial do microrganismo ativo i	[UFC.cm ⁻³]
r	Raio	[cm]
r^f	Raio externo do fotorreator, tubo de Pyrex	[cm]
r^w	Raio da janela ótica do fotorreator, tubo de quartzo	[cm]
R_i	Taxa da reação de inativação microbiana	[UFC.cm ⁻³ .s ⁻¹]
[S]	Concentração de substrato	[mol.cm ⁻³]
t_{1c}	Tempo de um ciclo	[s]
t_a	Tempo de amostragem	[s]
t_c	Tempo de contato	[s]
t_{ir}	Tempo de irradiação	[s]
t_{TR}	Tempo médio de residência no tanque de reciclo	[s]
t_{tu}	Tempo de escoamento pelas tubulações do sistema	[s]
UIC	Unidades Internacionais de Catalase	
UFC	Unidades Formadoras de Colônias	
v	Velocidade da reação	[mol.cm ⁻³ .s ⁻¹]
$v_{máx}$	Velocidade máxima da reação	[mol.cm ⁻³ .s ⁻¹]
V_{ir}	Volume irradiado (volume do reator)	[cm ³]
V_{TR}	Volume útil do tanque de reciclo	[cm ³]

$W_{\Omega,\lambda}^a$	Transporte de fótons pelo mecanismo de absorção	[W.cm ⁻³]
$W_{\Omega,\lambda}^e$	Transporte de fótons pelo mecanismo de emissão	[W.cm ⁻³]
$W_{\Omega,\lambda}^{sc-e}$	Transporte de fótons pelo mecanismo de espalhamento entrando no VC	[W.cm ⁻³]
$W_{\Omega,\lambda}^{sc-s}$	Transporte de fótons pelo mecanismo de espalhamento saindo do VC	[W.cm ⁻³]
x	Constante empírica do Modelo Exponencial	

LETRAS GREGAS

$\alpha_{i,\lambda}$	Absortividade neperiana do microrganismo i no comprimento de onda λ	[cm ² .UFC ⁻¹]
$\varepsilon_{i,\lambda}$	Absortividade do microrganismo i no comprimento de onda λ	[cm ² .UFC ⁻¹]
θ	Coordenada angular	[rad]
κ_{λ}	Coeficiente volumétrico de absorção neperiano total	[cm ⁻¹]
$\kappa_{i,\lambda}$	Coeficiente volumétrico de absorção neperiano do componente i presente no meio reacional	[cm ⁻¹]
λ	Comprimento de onda	[nm]
τ	Tempo médio de residência	[s]
$\phi_{Fe^{2+}}^{\lambda}$	Rendimento quântico do Fe ²⁺	[mol.einstein ⁻¹]
Ω	Ângulo sólido	[sr]

RESUMO

Os métodos usualmente empregados na desinfecção de águas contaminadas têm por vezes efeitos secundários indesejados. A cloração, a mais difundida forma de desinfecção, têm como subprodutos os trihalometanos, comprovadamente carcinogênicos. Nesse cenário, os processos alternativos de desinfecção têm desempenhado um papel de destaque. A desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ é um exemplo dos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) que têm sido largamente estudados e empregados na inativação de bactérias. No presente trabalho realizaram-se estudos acerca da cinética de inativação da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* via irradiação com luz UVC, contato direto com H₂O₂ e processo combinado UVC/H₂O₂ em águas sem turbidez e sem nutrientes. Foi utilizado um sistema composto de um fotorreator anular munido de uma lâmpada germicida acoplado em série com um tanque de reciclo com agitação mecânica em um circuito fechado. Foram empregados diversos modelos cinéticos para descrever a evolução da concentração de bactérias ativas. A eficiência alcançada utilizando-se irradiação com luz UVC foi em média 99,99% em um tempo de irradiação de 252 s. A taxa de inativação mostrou-se independente da concentração inicial de bactérias. O modelo cinético que melhor representou o processo foi o de Hom por possuir um termo associado à não-linearidade com relação ao tempo de irradiação. A eficiência alcançada utilizando-se H₂O₂ como agente oxidante e a taxa de inativação bacteriana dependeu diretamente da concentração inicial de H₂O₂, atingindo valores entre 54,85 e 94,87 % em um tempo de contato de 120 min. A baixa eficiência se deve a capacidade da *Pseudomonas aeruginosa* de produzir catalase. A enzima catalase se mostrou eficiente em inativar a ação do H₂O₂. Os modelos de Hom, Exponencial de Hom, dos Alvos Múltiplos e o dos Alvos Múltiplos Modificado representaram com boa aproximação os dados experimentais da inativação via H₂O₂, com uma pequena vantagem para o modelo dos Alvos Múltiplos Modificado. Todos estes modelos têm em comum um termo que representa a não-linearidade com relação ao tempo de contato. A eficiência alcançada utilizando-se o processo combinado UVC/H₂O₂ dependeu diretamente da concentração inicial de H₂O₂, atingindo valores entre 98,95 e 99,99 % em um tempo de irradiação de 252 s. O peróxido de hidrogênio teve uma influência negativa na inativação da bactéria devido a dois fatores: a) O H₂O₂ absorveu parte da energia incidente no espaço reacional na geração de radicais livres; b) A *Pseudomonas aeruginosa* é catalase-positiva, possuindo resistência à ação do H₂O₂ e dos radicais hidroxila. Não foi possível analisar a dependência da taxa de inativação em relação à concentração inicial de bactérias.

Palavras-chave: *Pseudomonas aeruginosa*, Processos Oxidativos Avançados, UVC, H₂O₂.

ABSTRACT

The methods usually employed in disinfection of contaminated water sometimes have unwanted side effects. Chlorination, the most widespread form of disinfection, have as byproducts trihalomethanes provenly carcinogenic. In this scenario, alternative processes of disinfection have played a important role. Disinfection by UVC/H₂O₂ combined process is an example of so-called Advanced Oxidation Processes (AOP) which have been widely studied and used in the inactivation of bacteria. In the present work were carried out studies about the kinetics of inactivation of the bacterium *Pseudomonas aeruginosa* via irradiation with UVC light, direct contact with H₂O₂ and the combined process UVC/H₂O₂ in waters without turbidity and no nutrients. It was used a system composed of an annular photoreactor fitted with a germicidal lamp coupled in series with a recycle tank with mechanical agitation in a closed circuit. Several kinetic models were employed to describe the evolution of the concentration of active bacteria. The efficiency achieved using irradiation with UVC light was on average 99.99% in an irradiation time of 252 s. Inactivation rate was independent of the initial concentration of bacteria. The kinetic model that best represented the case was the Hom model by having a term associated with non-linearity with respect to irradiation time. The efficiency achieved using H₂O₂ as an oxidizing agent and the rate of bacterial inactivation depended directly on the initial concentration of H₂O₂, reaching values between 54.85 and 94.87% at a contact time of 120 min. The low efficiency is due to *Pseudomonas aeruginosa*'s ability to produce catalase. Catalase enzyme was efficient in inactivating the action of H₂O₂. Hom, Power Hom, Multiple Targets and modified Multiple Targets models represented with good approximation the experimental data of inactivation via H₂O₂, with a slight advantage for the modified Multiple Targets model. All these models have in common a term that represents the non-linearity with respect to contact time. The efficiency achieved using the combined process UVC/H₂O₂ depended directly on the initial concentration of H₂O₂, reaching values between 98.95 and 99.99% at irradiation time of 252 s. The hydrogen peroxide had a negative influence on the inactivation of bacteria due to two factors: a) the H₂O₂ absorbed part of the incident energy within the reactional space to generate free radicals; b) *Pseudomonas aeruginosa* is catalase-positive, having resistance to the action of H₂O₂ and hydroxyl radicals. It was not possible to analyze the dependence of the inactivation rate relative to initial concentration of bacteria.

Keywords: *Pseudomonas aeruginosa*, Advanced Oxidation Processes, UVC, H₂O₂.

INTRODUÇÃO

Recentemente tem havido um crescente interesse no desenvolvimento de processos alternativos de desinfecção de água, uma vez que o processo usual de cloração pode levar à formação de produtos secundários tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, como os trihalometanos, fruto da reação entre o cloro e a matéria orgânica presente na água (MACÊDO, 2001). Tendo-se em vista a redução dos riscos à saúde dos seres humanos, modificações dos métodos convencionais e outros métodos de desinfecção têm sido propostos, como os processos de oxidação avançada (POA), que são alternativas atrativas para o processo de desinfecção e para o tratamento de solo contaminado, superfícies e efluentes que contêm matéria orgânica antropogênicas de difícil degradabilidade. Apesar disso, esses métodos, mesmo sendo eficazes, possuem um alto custo (RINCÓN e PULGARIN, 2006). Necessita-se, portanto, de novas alternativas que reduzam o custo do processo.

A desinfecção via radiação ultravioleta (UV) tem sido largamente explorada neste cenário, mas assim como o cloro, apresenta desvantagens quando utilizada como único agente desinfetante. O efeito germicida da radiação UV, mais especificamente radiação UVC (comprimento de onda de 100 nm a 280 nm), reflete-se através da absorção desta pelo DNA das células microbianas, e com isso há a formação do dímero pirimidina que inibe a função reprodutora das células bacterianas (MONTAGNER, 2005). Se a dose de radiação UV não for efetivamente a letal, as células da bactéria, através do processo de fotoativação enzimática, reparam o DNA defeituoso e continuam seu processo de reprodução (GONÇALVES, 2003). A turbidez da água, cor, e presença de sólidos suspensos são fatores que interferem e algumas vezes tornam inviável a desinfecção unicamente via radiação UV. Assim, a eficácia da desinfecção de águas via radiação UV tem sido levada a patamares mais altos devido a sua aplicação conjunta com alguns agentes oxidantes (WANG *et al.*, 2000).

Combinações de agentes oxidantes como H₂O₂, O₃ e PAA (ácido peracético) com radiação UV são exemplos de processos em que há um oxidante que ao absorver a radiação fotolisa-se gerando radicais livres HO·, HO₂· *etc.* O radical hidroxila, HO·, é considerado o principal agente devido ao seu potencial de oxidação. Os radicais livres, embora extremamente instáveis, possuem poder de oxidação superior aos seus oxidantes precursores, H₂O₂, O₃, ou PAA, e segundo algumas pesquisas, à própria radiação UV (TAGHIPOUR, 2004). Isso quer dizer que a eficiência do processo de desinfecção será aumentada porque há

sinergia entre as rotas de ataque às células microbianas, ou seja, ataque aos ácidos nucleicos via radiação UV (fotólise do DNA microbiano) e ataque à membrana celular, às enzimas e ao sistema de transporte celular via oxidação pelos oxidantes precursores, H₂O₂, O₃ ou PAA e radicais livres gerados durante processo de desinfecção via fotólise do oxidante precursor (CARETTI e LUBELLO, 2003).

O conhecimento detalhado do mecanismo reacional e de como estes agentes atuam no processo de desinfecção é de fundamental importância para a proposição de modelos cinéticos, estimativas dos parâmetros cinéticos, para a subsequente validação de tais modelos. Esse estudo cinético completo é necessário para a criação de um banco de dados sólido, levando a uma abordagem racional e efetiva ao se projetar e desenvolver fotorreatores, tendo em vista minimizar os custos de processo. A cinética intrínseca do processo, que não depende do tamanho ou configuração do reator, não poderá ser calculada se os parâmetros cinéticos não forem obtidos a partir de uma modelagem precisa do equipamento empregado na coleta de dados. A determinação de uma cinética fotoquímica que é realizada sem as considerações apropriadas sobre a distribuição do campo de concentrações, de fótons (campo de radiação) e eventualmente de velocidades não pode ser extrapolada e usada diretamente com o propósito de realizar um escalonamento já que não irá prever com fidelidade o processo (ZALAZAR *et al.*, 2005).

O campo de radiação é um fator determinante, coeficientes de absorção e de espalhamento da radiação, parâmetros óticos inerentes ao microrganismo e ao meio reacional, quando este absorver radiação na faixa de comprimento de onda de trabalho, devem ser conhecidos ou medidos, e a quantidade de energia que chega à entrada ótica do fotorreator deve ser medida por meio de actinometria ou por radiometria, pois são condições de contorno necessárias à resolução da equação de transferência de energia radiante (ZALAZAR *et al.*, 2005).

No momento atual existe uma tendência mundial em se utilizar a técnica de irradiação com luz UV e suas derivações, uma vez que problemas associados a equipamentos estão sendo resolvidos, e os custos operacionais e de manutenção do processo estão sendo minimizados. Ademais, lâmpadas germicidas mais potentes estão sendo desenvolvidas (lâmpadas de baixa-pressão com alta emissão de radiação UV e aquelas de média-pressão). Também há a tendência mundial de se usar métodos de desinfecção conhecidos como “verdes”.

O presente trabalho objetivou estudar a cinética de inativação da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* em água sem turbidez e sem nutrientes, empregando-se o processo de oxidação avançada UVC/H₂O₂, além de radiação UVC e H₂O₂ separadamente. Modelos cinéticos clássicos para a inativação microbiana foram utilizados para descrever o processo (HOM, 1972; MAJUMDAR *et al.*, 1973; ROY *et al.*, 1981; ANOTAI, 1996; SEVERIN, 1983).

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Água, desinfecção e saúde humana

A contaminação microbiológica é um grande problema de saúde pública enfrentado pela sociedade e a água é um dos veículos de disseminação mais importantes deste tipo de poluição, contribui para dispersão de bactérias, fungos, leveduras, esporos, entre outros. Parte desta contaminação é produto da descarga descontrolada de efluentes orgânicos ou esgotos domésticos que não recebem o tratamento prévio adequado (LABAS *et al.*, 2006a). A Resolução - RDC nº 275, de 22 de setembro de 2005 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), cuja ementa aprova o “Regulamento Técnico de Características Microbiológicas Para Água Mineral Natural e Água Natural” afirma que a água mineral natural e a água natural envasadas não devem apresentar risco à saúde do consumidor. O limite máximo para a *Pseudomonas aeruginosa* em águas minerais naturais e água natural, segundo a ANVISA, é 1 UFC^{*}.cm⁻³ ou 1,1 NMP[†]/100cm³ nas amostras indicativa e representativa.

Segundo o *United States Department of Health and Human Services* (HHS)[‡] qualquer item, aparelho ou solução é considerado estéril quando está completamente livre de todos os micro-organismos vivos e vírus. Porém, do ponto de vista operacional, um procedimento de esterilização não pode ser categoricamente definido. O consenso é de que o procedimento é definido como um processo após o qual a probabilidade de um microrganismo sobreviver em um item que tenha sido submetido ao tratamento é menor que um em um milhão (10⁻⁶). O HHS considera a desinfecção um processo menos letal que a esterilização. A desinfecção elimina um número próximo à totalidade dos micro-organismos patogênicos conhecidos, mas não necessariamente todas as formas microbianas (esporos bacterianos).

Tipicamente, contaminações microbiológicas são eliminadas num processo de desinfecção empregando-se algum agente biocida, frequentemente, é usado o cloro ou seus derivados, uma tecnologia antiga de tratamento de água, de baixo custo, muito eficiente e de uso extensivo. Apesar destas vantagens, é sabido que o cloro possui algumas características indesejadas. No processo de desinfecção com cloro são produzidos DBPs, *disinfection by-*

^{*} Unidades Formadoras de Colônia

[†] Número Mais Provável

[‡] <<http://www.hhs.gov/>>

products, resultantes da interação do cloro e de seus derivados com o material orgânico presente na água a ser tratada. Vários destes DBPs foram listados como substâncias com propriedades carcinogênicas ou mutagênicas (MACÊDO, 2001).

1.2 *Pseudomonas aeruginosa*

A bactéria Gram-negativa, uniflagelada, *Pseudomonas aeruginosa*, é um membro da Família *Pseudomonadaceae*, apresenta-se como um bastonete não esporulado e aeróbio facultativo, pois pode crescer em condições anaeróbicas, mas não tem habilidade fermentativa, sendo favorecida por um ambiente aerado. Comum em solos, água e plantas, produz a enzima catalase como mecanismo de proteção. Quando isolada em meios de cultura específicos produz o pigmento não-fluorescente piocianina e o pigmento pioverdina, que é fluorescente à luz ultravioleta, fazendo destas, ferramentas importantes na caracterização da bactéria. Possui necessidades nutricionais muito simples. É frequentemente observado o “crescimento em água destilada” em laboratório, o que evidencia suas necessidades mínimas de nutrientes. Em laboratório, o meio de cultura mais simples para *Pseudomonas aeruginosa* consiste em acetato como fonte de carbono e sulfato de amônio como fonte de nitrogênio. A temperatura ótima para o seu crescimento é de 37°C, mas pode se desenvolver a temperaturas de até 42°C. É um microrganismo oportunista, pode causar infecções em olhos, coração, trato urinário, mas principalmente nos pulmões, causando a fibrose cística (GOLDMAN *et al.*, 2009). É o microrganismo não-fermentativo que mais causa infecções hospitalares, levando a uma alta taxa de mortalidade, na faixa de 18 a 60% (CHEONG *et al.*, 2008).

A principal rota de infecção é via contato de tecidos susceptíveis, como ferimentos e membranas mucosas, com água contaminada ou instrumentos cirúrgicos contaminados (WHO, 2004). Esta bactéria apresenta resistência a uma grande quantidade de desinfetantes (como o cloro, quaternário de amônio e outros). A Organização Mundial de Saúde (World Health Organization) considera a *Pseudomonas aeruginosa* um microrganismo moderadamente resistente ao cloro. Medeiros *et al.* (2007), realizaram um estudo sobre a ocorrência de linhagens cloro-resistentes de *Pseudomonas aeruginosa* em águas de diversas origens. Chapman *et al.* (2003), avaliaram os mecanismos de resistência de diversas bactérias a alguns biocidas, como compostos de quaternário de amônio, peróxidos, fenóis e cloro, indicando quais genes são responsáveis pela resistência apresentada por estes microrganismos ao quaternário de amônio ou quais genes são responsáveis pela produção de

proteínas como, por exemplo, a catalase, que desempenha um papel importante no mecanismo de defesa de micro-organismos como a *Pseudomonas aeruginosa* ou a *Escherichia coli* à ação dos peróxidos.

Uma característica desenvolvida pela *Pseudomonas aeruginosa* ao longo de sua evolução dá a esta bactéria um lugar de destaque nos estudos científicos, a formação de um biofilme polimérico que adere às superfícies disponíveis no ambiente, de onde a colônia inicial, protegida por este invólucro, periodicamente libera células planctônicas (células móveis, livres do biofilme original) que, em número suficiente, irão colonizar novas superfícies. Se o número de células planctônicas não for suficiente para uma nova colonização, estas morrem, e as células originais continuam liberando novas células planctônicas de sua superfície protegida pelo biofilme polimérico (BALTCH *et al.*, 1994).

Os biofilmes são constituídos por comunidades microbianas imobilizadas em superfícies bióticas ou abióticas e contidas numa matriz viscosa, composta de substâncias poliméricas extracelulares, as quais são produzidas pela própria comunidade. Biofilmes podem se originar de uma ou de diversas espécies de micro-organismos. Biofilmes são de extrema importância para a sobrevivência de micro-organismos em vários tipos de ambientes. Em estudos recentes, constatou-se que num biofilme várias bactérias transferem entre si diversas características genéticas. Por exemplo, a resistência a produtos antibióticos é transferida a outras células da comunidade através de plasmídeos. A resistência a tratamentos com produtos microbicidas também é possível devido à transferência de genes, à densidade do biofilme e aos tipos de metabolismo das células (DONLAN *et al.*, 2002).

1.3 Processos Oxidativos Avançados

Nos últimos anos, organizações mundiais de diferentes origens têm insistido na necessidade da substituição gradual do cloro como agente desinfetante e as pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de alternativas eficientes e de custos menores. Dentre as alternativas viáveis ao cloro podem ser citadas a ozonização, radiação UV, ou um grupo de técnicas conhecidas como processos de oxidação avançada (POA) tal como a fotocatalise ou uma série de métodos que empregam o peróxido de hidrogênio como agente oxidante (CARETTI *et al.*, 2003; DUNLOP *et al.*, 2008; KOIVUNEN *et al.*, 2005; MALATO *et al.*, 2009; MAMANE *et al.*, 2007).

1.3.1 PROCESSOS DE DESINFECÇÃO POR VIA QUÍMICA

1.3.1.1 Peróxido de hidrogênio

As propriedades antissépticas do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) têm sido amplamente estudadas e aplicadas devido a sua eficácia e segurança. Segundo Labas *et al.* (2007), os danos às células microbianas (membrana celular, enzimas, RNA) provocados pelo H₂O₂ são produzidos por um fenômeno conhecido como estresse oxidativo, resultante das formas reativas do oxigênio, especialmente radicais OH·. Existem vários mecanismos pelos quais radicais OH· podem ser gerados a partir do H₂O₂, entre eles encontram-se: a) interação do H₂O₂ com metais de transição, como o Fe²⁺, intra ou extracelular produzindo a típica reação de Fenton; c) fotólise do H₂O₂ por radiação UV. Salienta-se também que o H₂O₂ possui um diâmetro molecular suficientemente pequeno para que seja capaz de se difundir para o interior da célula e lá formar radicais OH· por um dos mecanismos citados (LABAS *et al.*, 2007). Os autores obtiveram uma redução de 99,99% na concentração inicial de *Escherichia coli* em pouco mais de 160 min de contato utilizando uma concentração de H₂O₂ de 9,5·10⁻³ mmol.cm⁻³.

Lambert *et al.* (2000) realizaram um estudo cinético da inativação do *Staphylococcus aureus* e da *Pseudomonas aeruginosa* empregando o ácido peracético e o peróxido de hidrogênio como agentes biocidas. Os autores obtiveram uma redução de aproximadamente 90% na concentração inicial de *Pseudomonas aeruginosa* em pouco mais de 35 min de contato utilizando uma concentração de H₂O₂ igual a 1,5·10⁻¹ mmol.cm⁻³.

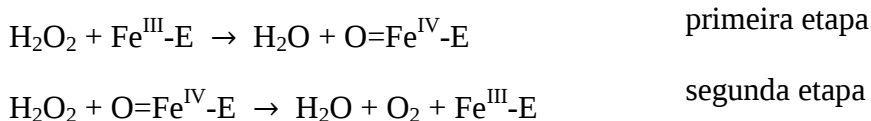
Watts *et al.* (2003) realizaram estudos acerca da toxicidade do H₂O₂ e do radical hidroxila sobre a *Escherichia coli*. Os autores obtiveram uma inativação de 6 logs[§] em 120 min utilizando uma concentração de H₂O₂ de 3·10⁻³ mmol.cm⁻³.

1.3.1.2 Catalase e cinética enzimática

Nos processos oxidativos em que se faz uso do H₂O₂, é necessário impedir a ação residual deste oxidante sobre as bactérias nos frascos de coleta, a fim de manter a concentração de bactérias inalterada do momento da amostragem ao momento da quantificação das células viáveis. A enzima catalase foi escolhida para realizar o papel de

[§] Logaritmo de inativação. 1 log de inativação = 90%, 2 logs = 99%, 3 logs = 99,9%; e assim por diante.

inibidor da ação oxidativa do H₂O₂ nos frascos de coleta. Segundo Switala *et al.* (2002) o mecanismo de reação desta enzima é o apresentado a seguir:



O peróxido de hidrogênio age primeiramente oxidando o grupo hemo da enzima na primeira etapa. O produto desta oxidação, com o ferro do grupo hemo da enzima no estado de oxidação +4 é muito oxidante e reage com uma segunda molécula de H₂O₂, que age desta vez como um redutor, na segunda etapa.

Em muitos casos o número de mols da enzima não é conhecido, todavia, a sua concentração pode ser expressa em termos da atividade enzimática observada. A Comissão Internacional de Enzimas (*International Commission on Enzymes*) define uma Unidade Internacional (UI) de enzima como a quantidade de enzima que catalisa a formação de um µmol de produto em um minuto. O Número de *Turnover* de uma enzima, k_{cat} , é a medida da atividade máxima da enzima, e é definido como o número de moléculas do substrato convertida em produto por molécula de enzima por unidade de tempo quando a enzima está saturada com substrato. Uma vez estimada a concentração total de enzima $[E_T]$, o Número de *Turnover* pode ser determinado conhecendo-se a velocidade máxima, $v_{m\acute{a}x}$, a partir da Equação 1:

$$k_{cat} = \frac{v_{m\acute{a}x}}{[E_T]} \quad (1)$$

A enzima catalase possui um Número de *Turnover* elevado, tendo o H₂O₂ como substrato, cada molécula desta enzima pode degradar 4·10⁷ moléculas de H₂O₂ por segundo, ou seja, $k_{cat} = 4 \cdot 10^7 \text{ [mol}_S \cdot \text{mol}_{cat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ (GARRET *et al.*, 2005).

A velocidade máxima, $v_{m\acute{a}x}$, pode ser mensurada por meio da equação de Michaelis-Menten:

$$v = \frac{v_{m\acute{a}x} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (2)$$

Em que:

k_{cat}	Número de <i>Turnover</i>	$[\text{mol}_S \cdot \text{mol}_{cat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
$[E_T]$	concentração total de enzima (enzima livre mais enzima complexada com o substrato)	$[\text{mol}_{cat} \cdot \text{cm}^{-3}]$
v	velocidade da reação	$[\text{mol}_S \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
$v_{m\acute{a}x}$	velocidade máxima da reação	$[\text{mol}_S \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
$[S]$	concentração de substrato	$[\text{mol}_S \cdot \text{cm}^{-3}]$
K_m	constante de Michaelis-Menten	$[\text{mol}_S \cdot \text{cm}^{-3}]$

Em que o subscrito "S" em mol_S faz referência ao substrato.

Fazendo $K_m = [S]$ na Equação 2 resulta em $v = \frac{1}{2} v_{m\acute{a}x}$, ou seja, K_m pode ser definido como numericamente igual ao valor da concentração de substrato que resulta em uma velocidade de 50% da velocidade máxima da reação. Portanto, quanto maior o valor da constante de Michaelis-Menten, maior a concentração de substrato necessária para saturar a enzima.

A constante de Michaelis-Menten da catalase, tendo o H₂O₂ como substrato, varia de acordo com sua origem, Switala *et al.* (2002) realizaram caracterizações da catalase proveniente de 16 diferentes micro-organismos e encontraram valores para a constante de Michaelis-Menten na faixa de 67mM (para a *Pseudomonas aeruginosa*) a 537mM (para a *Proteus mirabilis*).

1.3.1.3 Modelos cinéticos de inativação microbiana por via química

A eficiência de qualquer processo de desinfecção é geralmente mensurada em termos de logaritmos de inativação (log de inativação). Os micro-organismos apresentam distintas formas de curvas de sobrevivência (concentração de micro-organismos ativos *versus* tempo de processo). Os estudos dos modelos cinéticos de um processo de desinfecção tiveram início em 1908, quando Chick notou a similaridade entre a cinética de inativação microbiana por

oxidantes e a cinética de reações químicas, ambas apresentando um decaimento exponencial (LI, 2004).

- Modelo de Chick (1908)

O modelo empírico de Chick (1908, *apud* HASSEN, 2000; LI, 2004) sugere que a cinética de desinfecção pode ser expressa por uma lei semelhante à de reações químicas, Equação 3:

$$\frac{dN_i}{dt_c} = -kN_i \quad (3)$$

Em que:

N_i	concentração do microrganismo ativo i após um tempo t_c de exposição ao agente desinfetante	[UFC.cm ⁻³]
k	constante cinética de desinfecção	[s ⁻¹]
t_c	tempo de contato	[s]

Sendo UFC, Unidades Formadoras de Colônia, ou seja, número de micro-organismos ativos capazes de dar origem a uma nova colônia.

Dados experimentais, todavia, apontavam para o fato de que nem todos os micro-organismos obedeciam ao modelo de Chick quando submetidos à ação de um oxidante visando sua inativação ou morte. Isso ocorria devido ao fato da reação de desinfecção de um microrganismo não se tratar de uma simples reação elementar bimolecular. Modelos mais sofisticados foram desenvolvidos com base no Modelo de Chick, dentre os quais os Modelos de Chick-Watson, Hom, Modelo Exponencial.

- Modelo de Chick-Watson (1908)

Watson (1908) propôs que k não é constante, mas varia exponencialmente com a concentração de desinfetante, de acordo com a relação dada pela Equação 4:

$$k = k' C^n \quad (4)$$

Em que:

n	coeficiente de diluição	
k'	constante de reação de pseudo-primeira ordem, independente da concentração de desinfetante	$[s^{-1}.mol^{-n}.cm^{3n}]$
C	concentração do biocida	$[mol.cm^{-3}]$

Assim, o modelo para um sistema em batelada e sem decaimento do desinfetante torna-se, após uma integração:

$$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -k' C^n t_c \quad (5)$$

Em que:

N_i^0	concentração do microrganismo ativo i em $t_c = 0$	$[UFC.cm^{-3}]$
---------	--	-----------------

Watson (1908) também propôs um meio de mensurar a susceptibilidade de um determinado micro-organismo a um agente biocida específico. O termo $C^n t_c$, denominado Dose, pode ser calculado e é constante para a inativação de certa porcentagem da concentração inicial do micro-organismo pelo biocida.

- Modelo de Hom (1972)

Hom (1972) desenvolveu um modelo mais flexível para descrever a relação não-linear entre a razão de sobrevivência bacteriana e o tempo de contato com o desinfetante:

$$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -k' C^n t_c^m \quad (6)$$

Sendo m uma constante que representa o comportamento não-linear da concentração de micro-organismos com o tempo de contato que não é descrito pelos modelos anteriores.

- Modelo Exponencial (Power Law Model)

Um modelo cinético de desinfecção foi desenvolvido para descrever a inativação de vírus por ozonização em sistema em batelada, Equação 7 (MAJUMDAR *et al.*, 1973) e sistema contínuo (ROY *et al.*, 1981).

$$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -\frac{1}{x-1} \ln \left[1 + (x-1)k' C^n t_c N_i^{0^{x-1}} \right] \quad (7)$$

Onde x é uma constante empírica. O Modelo Exponencial abrange fenômenos não descritos por outros modelos, como a ocorrência de regiões onde a taxa de inativação sofre redução, como o patamar inicial na concentração de bactérias no início do processo de desinfecção, conhecido como “*shoulder*” ($x < 1$), e a resistência à desinfecção ao final do processo, conhecido como “*tailing*” ($x > 1$). Este modelo prevê uma dependência da taxa de reação com a concentração inicial de micro-organismos. Uma vez que para processos de desinfecção em que a taxa de inativação é independente de N_i^0 , o parâmetro x dever ser igual à unidade, neste caso, este modelo não se aplica, uma vez que o termo $\frac{1}{x-1}$ resultaria em uma indeterminação.

- Modelo de Hom Exponencial (*Hom Power Law Model*)

Um modelo generalizado foi proposto por Anotai em 1996, o modelo combina o modelo de Hom (Equação 6) e o Modelo Exponencial (Equação 7), reunindo parâmetros dos dois modelos (Equação 8):

$$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -\frac{1}{x-1} \ln \left[1 + (x-1)k' C^n t_c^m N_i^{0^{x-1}} \right] \quad (8)$$

- Modelo da inativação do biocida (“*Quenching model*”)

Lambert *et al.* (2000) realizaram um estudo sobre desinfecção de águas contaminadas com *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*. Um modelo cinético que considera a variação da constante de desinfecção, k , durante o processo foi desenvolvido baseado no modelo proposto por Chick em 1908 (Equação 3) e na modificação proposta por Watson, 1908 (Equação 4). Seguindo o mecanismo proposto para o processo de desinfecção dado pela Equação 9, Lambert e Johnston, 2000, derivam a dependência temporal da concentração de biocida (H₂O₂) baseada numa reação química de primeira ordem (Equação 10):



$$C(t_c) = C_0 e^{-kt_c} \quad (10)$$

Em que:

C	concentração de biocida	[mol.cm ⁻³]
C_0	concentração do biocida em $t_c = 0$	[mol.cm ⁻³]
N_i	concentração de micro-organismos ativos	[UFC.cm ⁻³]
N_i^*	concentração de micro-organismos inativos	[UFC.cm ⁻³]
C^*	concentração do produto resultante da inativação do biocida	[mol.cm ⁻³]

O modelo cinético final para a desinfecção levando em consideração a variação do poder desinfetante do biocida com o decorrer do tempo é dado pela Equação 11:

$$\log \frac{N_i^0}{N_i} = \frac{k' C_0^n}{kn} (1 - e^{-knt_c}) \quad (11)$$

Os parâmetros cinéticos foram calculados com bases nos modelos desenvolvidos e apresentaram valores significativos com desvios padrões inferiores a 10 %.

Modelos mais sofisticados que aqueles baseados no Modelo de Chick foram propostos a partir de teorias desenvolvidas para elucidar o mecanismo de inativação microbiana, entre os quais está o Modelo dos Alvos Múltiplos sugerido por Severin *et al.* (1983).

- Modelo dos Alvos Múltiplos

A hipótese básica da teoria dos alvos múltiplos é que cada partícula (organismo ou grupo de organismos) contém n_a alvos críticos idênticos. Todos eles devem ser danificados uma única vez e destruídos para a completa inativação do micro-organismo. Uma vez que o número de alvos é finito, a probabilidade de um novo dano ocorrer decresce com o desenvolvimento do processo de desinfecção (SEVERIN, 1983). Para um reator em batelada a taxa de realização do i -ésimo dano na partícula é:

$$r_{N_i} = (n_a - i + 1)k'CN_{i-1} - (n_a - i)kCN_i \quad (12)$$

Em que:

n_a número de alvos contidos numa partícula

A probabilidade de inativar um alvo específico é $(1 - \exp(-kCt_c))$ e o modelo para a inativação microbiana é dado por:

$$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = \ln[1 - (1 - \exp(-k'Ct_c))^{n_a}] \quad (13)$$

- Modelo dos múltiplos alvos modificado

Baseado nos mesmos princípios do Modelo dos múltiplos alvos, este modelo foi desenvolvido para descrever cinéticas que não são de primeira ordem com relação à concentração de biocida inserindo o termo não-linear n (KAYMAK, 2003):

$$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = \ln[1 - (1 - \exp(-k'C^n t_c))^{n_a}] \quad (14)$$

No decorrer dos anos, melhorias nos modelos propostos para descrever o processo de desinfecção de águas empregando-se agentes oxidantes têm sido realizadas, e fatores que frequentemente eram negligenciados têm sido levados em consideração como a volatilidade do agente oxidante. Corradini e Peleg (2003) desenvolveram um modelo que inclui esta propriedade. Para tanto, consideraram que a equação da taxa de inativação deve ter o perfil de concentração do biocida incorporado em seus coeficientes, e não pode ser apenas um termo independente. Os autores utilizaram dados de processos de desinfecção que utilizaram como oxidantes o cloro, e o ácido peracético e como micro-organismo alvo, coliformes fecais.

1.3.2 PROCESSOS DE DESINFECÇÃO VIA IRRADIAÇÃO COM LUZ ULTRAVIOLETA C (UVC)

1.3.2.1 Radiação ultravioleta

Segundo a ISO 21348/2007, que define as categorias espectrais da irradiância solar, a região eletromagnética UV corresponde à faixa de comprimento cujo valor está entre a região de raios-X e aquela referente à luz visível (Tabela 1).

Tabela 1 - Categorias espectrais da irradiância solar, faixa ultravioleta (Fonte: ISO 21348/2007).

Subcategoria	Faixa de comprimento de onda (nm)	Nomenclatura
UV	$100 \leq \lambda < 400$	Ultravioleta
VUV	$10 \leq \lambda < 200$	Ultravioleta Vácuo
EUV	$10 \leq \lambda < 121$	Ultravioleta Extremo
H Lyman- α	$121 \leq \lambda < 122$	Lyman-alfa Hidrogênio
FUV	$122 \leq \lambda < 200$	Ultravioleta Distante
UVC	$100 \leq \lambda < 280$	Ultravioleta C
MUV	$200 \leq \lambda < 300$	Ultravioleta Médio
UVB	$280 \leq \lambda < 315$	Ultravioleta B
NUV	$300 \leq \lambda < 400$	Ultravioleta Próximo
UVA	$315 \leq \lambda < 400$	Ultravioleta A

Como pode ser visto na Tabela 1, a radiação UV é emitida na faixa de comprimento de onda de 100 a 400 nm, sendo constituída de distintos tipos de radiação UV, que possuem características e aplicações específicas, listadas a seguir:

- Radiação UVA (UV de Onda Longa): Emitida na faixa de comprimento de onda de 315-400 nm. A radiação UV proveniente da luz solar é composta basicamente por esse tipo de onda. Não é prejudicial à saúde humana, é usada em tratamentos de algumas doenças de pele tais como psoríase, vitiligo, linfoma cutâneo, parapsoríase e eczemas. Lâmpadas que emitem radiação nesta faixa de comprimento de onda são chamadas de “Luz Negra” (WHITTON *et al.*, 2008; LAM *et al.*, 2008).
- Radiação UVB (UV de Onda Média): Emitida na faixa de comprimento de onda de 280-315 nm. Responde por uma pequena porcentagem da radiação UV da luz solar, é prejudicial ao ser humano, a exposição prolongada a este tipo de radiação leva ao desenvolvimento de câncer de pele e catarata (LI *et al.*, 1995; GRANT, 2008).
- Radiação UVC (UV de Onda Curta): Emitida na faixa de comprimento de onda de 100-280 nm. É conhecida como radiação UV germicida devido a suas propriedades de inativação microbiana, tem sido largamente empregada na desinfecção de águas contaminadas e na indústria de alimentos. Causa avermelhamento da pele e irritação transitória nos olhos, porém, não causa câncer de pele (WALKLING-RIBEIRO *et al.*, 2008).

1.3.2.2 Mecanismo de inativação por irradiação com luz UVC

A tecnologia de desinfecção por irradiação com luz UV está cada vez mais sendo reconhecida e empregada como item integrante de proteção da saúde pública, atuando contra contaminações químicas e microbiológicas. Sistemas de desinfecção via radiação UV usam predominantemente a faixa do espectro que corresponde aos comprimentos de onda entre 200 nm e 300 nm. A eficiência da radiação UVC como desinfetante é consequência das mudanças induzidas pela radiação no DNA do microrganismo (Figuras 1 e 2), incluindo a formação de dímeros de timina entre aos pares de bases de timina adjacentes, o que interfere no poder reprodutivo do microrganismo (MONTAGNER, 2005).

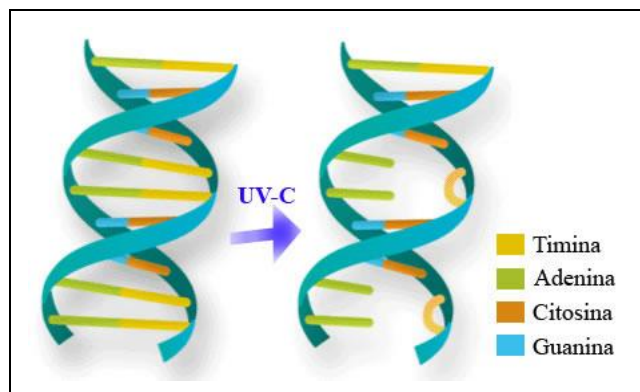


Figura 1 - Sequências de DNA alteradas pela radiação UVC (Fonte da imagem: www.aquionics.com).

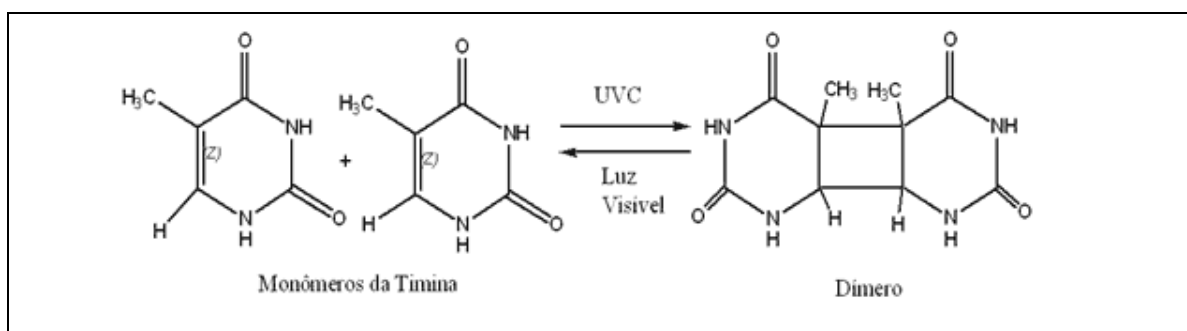


Figura 2 - Esquema reacional para a formação do dímero da pirimidina pela fotólise a 254 nm a partir de dois monômeros da base timina (BOLTON, 1999).

Quanto maior a dose de radiação aplicada (energia incidente em uma determinada área durante certo período), maior o número de danos causados no DNA microbiano e menor é a porcentagem de células que sobrevivem à irradiação (LAWRYSHYN, 2003). Vários são os trabalhos desenvolvidos que comprovam a eficácia da radiação UVC como agente germicida no tratamento de água contaminada (CARETTI *et al.*, 2003; KOIVUNEN *et al.*, 2005; MAMANE *et al.*, 2007; NEVES, 2008; SILVA, 2007).

1.3.2.3 Modelagem de Fotorreatores

O primeiro passo para a obtenção de parâmetros da cinética intrínseca de um processo é a modelagem do equipamento empregado na obtenção dos dados. A geometria e hidrodinâmica devem ser detalhadas e expressas em termos matemáticos a fim de se conhecer os campos de concentração e radiação no interior do fotorreator.

A modelagem rigorosa dos fotorreatores, assim como a desenvolvida para reatores químicos, baseia-se nos princípios da conservação do momento, da matéria e de energia

(térmica e radiante). Para fins do desenvolvimento do projeto de fotorreatores, faz-se necessário que o campo de radiação desenvolvido no espaço reacional destes equipamentos seja modelado. Como a variação de temperatura em reações fotoquímicas é mínima não há a necessidade de uma modelagem do campo térmico (CASSANO *et al.*, 1995).

De acordo com os fundamentos da engenharia das reações e dos reatores (FOGLER, 2002; LEVENSPIEL, 1999) tem-se que o projeto de um reator deve ser baseado em dados da cinética intrínseca de um determinado processo. Por cinética intrínseca compreende-se aquela que independe de dados geométricos do reator (ZALAZAR *et al.*, 2005). No caso dos fotorreatores, esta cinética só pode ser obtida se as propriedades do campo de radiação, tais como o fluxo de energia incidente, G_λ , e a taxa volumétrica local de absorção de fótons, e_λ^a , forem devidamente elucidadas. Estas propriedades de campo são funções de $\vec{x}$: vetor posição; $\vec{\Omega}$: direção de propagação da radiação; t_{ir} : tempo de irradiação e λ : comprimento de onda da radiação. Esta necessidade existe porque nos processos fotoquímicos os campos de concentração de uma dada espécie e o de radiação são interdependentes (CASSANO *et al.*, 1995). A Figura 3 apresenta um esquema diagramático a ser seguido para a obtenção da cinética intrínseca de um dado processo fotoquímico.

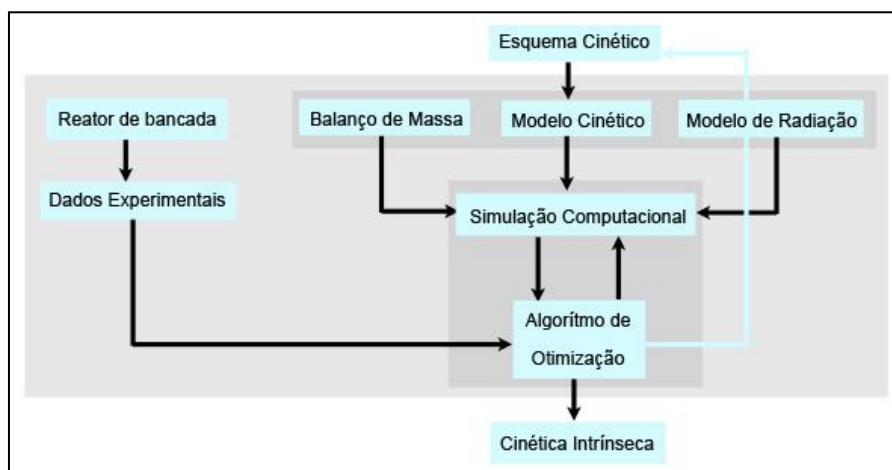


Figura 3 - Esquema para obtenção de dados da cinética intrínseca de um processo fotoquímico (Fonte: IMOBERDORF *et al.*, 2007).

O projeto do fotorreator de bancada ditará a complexidade da equação diferencial para o modelo e sua solução. Por serem os campos de concentração e de radiação interdependentes esta equação é complexa e de forma integro diferencial cuja solução é numérica.

Os fotorreatores são classificados frequentemente com base em sua configuração quanto ao posicionamento e tipo da fonte de radiação e quanto à forma de escoamento. O

fotorreator ilustrado na Figura 4 é um exemplo de fotorreator do tipo anular vertical com lâmpada imersa em direção paralela ao escoamento forçado no conduto. Essa configuração induz o transporte de fótons preferencialmente na direção radial e a pequena espessura do caminho ótico maximiza o volume irradiado, evitando a ocorrência de áreas escuras no meio reacional.

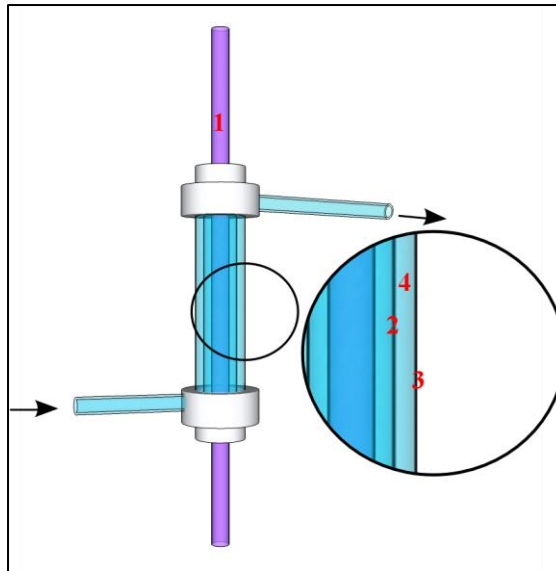


Figura 4 - Esquema do fotorreator anular lâmpada imersa e escoamento forçado em conduto: 1. Lâmpada germicida; 2. Tubo de quartzo (entrada ótica do fotorreator); 3. Tubo Pyrex; 4. Espaço reacional.

1.3.2.4 Modelos cinéticos de inativação microbiana via irradiação UVC

A cinética de inativação microbiana por irradiação UVC pode ser interpretada com base nos modelos cinéticos de desinfecção propostos por Chick, Watson, Hom e Severin (Seção 1.3.1.3), com a adaptação de que a concentração de agente desinfetante, C , deve ser substituída por alguma forma da intensidade de radiação incidente, já que este é o agente bactericida neste caso. Deste modo a Dose definida como $Dose = C \cdot t$, para o caso de um agente bactericida químico, torna-se $Dose_{\lambda} = I_{\lambda} \cdot t$, para os processos de desinfecção via irradiação UVC, em que o subscrito λ faz referência ao comprimento de onda da radiação empregada.

Como dito, o conceito de dose de radiação UVC foi desenvolvido a partir do conceito clássico recorrente em trabalhos sobre desinfecção química baseado no produto da concentração do reagente com o tempo de reação, ou seja:

$$Dose_{\lambda} = I_{\lambda}^* \cdot t_{ir} \quad \text{para reatores em batelada} \quad (15)$$

$$Dose_{\lambda} = I_{\lambda}^* \cdot \frac{V_{ir}}{Q} = I_{\lambda}^* \cdot \tau \quad \text{para reatores de fluxo contínuo} \quad (16)$$

Em que:

I_{λ}^*	intensidade da radiação de comprimento de onda λ	[W.cm ⁻²]
t_{ir}	tempo de irradiação	[s, min, h]
τ	tempo médio de residência	[s, min, h]
V_{ir}	volume irradiado (volume do reator)	[cm ³]
Q	vazão volumétrica	[cm ³ .s ⁻¹]

Labas *et al.* (2006b) fazem uma crítica sobre a interpretação do parâmetro I_{λ}^* , e sobre o modo pelo qual esta grandeza é frequentemente calculada. Em grande parte das publicações, a intensidade da radiação é considerada simplesmente como sendo igual à emitância da lâmpada ou, de outra forma, igual à irradiância na entrada ótica do fotorreator. Os autores propõem que a dose deve ser calculada tendo por base a média da radiação incidente no meio reacional, o que inclui o efeito da atenuação da energia incidente devido a fenômenos como absorção e espalhamento. De forma mais apurada, recorrendo à teoria do campo de radiação, os autores iniciaram abordando a definição da intensidade específica, ou irradiância, de uma radiação monocromática, λ , e na direção particular do ângulo sólido Ω :

$$I_{\Omega, \lambda}(\vec{x}, t_{ir}) = \lim_{dA_{ir} d\Omega dt_{ir} d\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{dE_{\lambda}}{dA_{ir} \cos\theta d\Omega dt_{ir} d\lambda} \right) \quad (17)$$

Em que:

I	intensidade específica	[W.cm ⁻² .sr ⁻¹]
t_{ir}	tempo de irradiação	[s]
λ	comprimento de onda	[nm]
A_{ir}	área irradiada	[cm ²]

E	energia da radiação	[W.s]
θ	coordenada angular	[rad]
Ω	ângulo sólido	[sr]
$\rightarrow$	indica um vetor	

Desta propriedade derivou-se então a radiação incidente, G_λ , em qualquer ponto no espaço tridimensional do reator.

$$G_\lambda(\vec{x}, t_{ir}) = \int_{\Omega} I_{\lambda, \vec{\Omega}}(\vec{x}, t_{ir}) d\Omega \quad (18)$$

Em que:

G_λ	radiação incidente	[W.cm ⁻²]
-------------	--------------------	-----------------------

Ou seja, a radiação incidente é o resultado da integração das intensidades específicas que chegam a um determinado ponto vindas de todas as direções (ângulo sólido Ω). Em casos em que a luz empregada seja policromática:

$$G(\vec{x}, t_{ir}) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \int_{\Omega} I_{\lambda, \vec{\Omega}}(\vec{x}, t_{ir}) d\Omega \quad (19)$$

A dependência temporal de G , segundo Labas *et al.* (2006b), pode ser devido a condição de estado não estacionário de algumas das propriedades envolvidas no cálculo da intensidade específica como, por exemplo, a concentração da espécie que absorve radiação. A dependência espacial de G pode ser devido às características geométricas do fotorreator e/ou à atenuação da radiação produzida pela absorção e/ou espalhamento no meio reacional. Conclui-se então que a radiação incidente em cada ponto do fotorreator empregado deve ser conhecida e não pode ser considerada constante como indicam as Equações 15 e 16. Deste

modo o conceito de Dose foi complementado, aplicando-se a média espacial de G sobre o volume do reator:

$$Dose = \langle G_{\lambda}(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} \cdot \tau \quad (20)$$

Sendo:

$$\langle G_{\lambda}(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = \frac{1}{V_{ir}} \int_{V_{ir}} G(\vec{x}, t_{ir}) dV_{ir} \quad (21)$$

Em que:

$\langle G_{\lambda}(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$	valor médio da radiação incidente em relação ao volume irradiado	[W.cm ⁻²]
--	--	-----------------------

Labas *et al.* (2006b) argumentam ainda que em cada ponto do fotorreator a inativação é resultado da absorção de radiação pelo microrganismo, que é uma propriedade diferente da radiação incidente devido ao fato de ser proporcional a absortividade específica e concentração do microrganismo:

$$e_{\lambda}^a(\vec{x}, t_{ir}) = \alpha_{i,\lambda} N_i(\vec{x}, t_{ir}) G_{\lambda}(\vec{x}, t_{ir}) \quad (22)$$

Em que:

e_{λ}^a	taxa de absorção de radiação por unidade de volume do fluido	[W.cm ⁻³]
$\alpha_{i,\lambda}$	absortividade neperiana do microrganismo i no comprimento de onda λ	[cm ² .UFC ⁻¹]
N_i	concentração do microrganismo i	[UFC.cm ⁻³]

O termo $\alpha_{i,\lambda} N_i(\vec{x}, t_{ir})$ é igual ao coeficiente volumétrico de absorção neperiano do componente i presente no meio reacional, $\kappa_{i,\lambda}$.

$$\kappa_{i,\lambda} = \alpha_{i,\lambda} N_i(\vec{x}, t_{ir}) \quad (23)$$

A propriedade ótica da bactéria $\alpha_{i,\lambda}$, a absorptividade neperiana do microrganismo i no comprimento de onda específico λ , é estimada acompanhando-se a tendência linear da absorvância da suspensão bacteriana frente à variação em sua concentração, é obtida deste modo a absorptividade microbiana, $\varepsilon_{i,\lambda}$, que corresponde ao coeficiente angular da reta já que a absorvância é dada por:

$$Abs = \varepsilon_{i,\lambda} \cdot b \cdot N_i \quad (24)$$

E o comprimento do caminho ótico percorrido pela luz no espectrofotômetro, b , é de 1 cm.

A absorptividade se relaciona com a absorptividade neperiana do seguinte modo:

$$\varepsilon_{i,\lambda} = \frac{\alpha_{i,\lambda}}{2,303} \quad (25)$$

Em que:

$\varepsilon_{i,\lambda}$ absorptividade do microrganismo i no comprimento de onda λ [cm².UFC⁻¹]

Se mais de uma espécie presente no meio reacional absorver energia no comprimento de onda λ , então o coeficiente de absorção volumétrico total é dado por:

$$\kappa_\lambda = \sum_i \kappa_{i,\lambda} = \sum_i \alpha_{i,\lambda} N_i(t_{ir}) \quad (26)$$

Labas *et al.* (2006b), com base na teoria do campo de radiação (ÖZİŞIK, 1973; CASSANO *et al.*, 1995), propuseram que a desinfecção por radiação UVC fosse analisado de acordo com a variável de processo “Dose-modificada”, $Dose_M(t_{ir})$, cuja definição é dada pela Equação 27 a seguir:

$$Dose_M(t_{ir}) = \langle \langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} \rangle_{t_{ir}} \cdot t_{ir} \quad (27)$$

Na qual o termo $\langle \langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle \rangle_{V_{ir}} \rangle_{t_{ir}}$ representa a média da taxa de absorção de radiação por unidade de volume do fluido, $\langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$, tomada sobre o tempo.

O modelo para $\langle \langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle \rangle_{V_{ir}} \rangle_{t_{ir}}$ para o fotorreator anular em questão pode ser obtido associando-se Equação 40, oriunda do balanço de matéria (Seção 2.1), com a expressão fenomenológica para a taxa da reação de inativação microbiana média, $\langle R_i(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$, Equação 28:

$$\frac{dN_i(t_{ir})}{dt_{ir}} = \frac{V_{ir}}{V_{TR}} \langle R_i(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} \quad (40)$$

$$\langle R_i(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = -k \cdot N_i(t_{ir}) \cdot [\langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}]^m \quad (28)$$

Após substituir a Equação 28 em 40 e separar as variáveis:

$$\int_0^{t_{ir}} [\langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}]^m dt_{ir} = \frac{1}{-k} \frac{V_{TR}}{V_{ir}} \int_{N_i^0}^{N_i^{t_{ir}}} \frac{dN_i}{N_i(t_{ir})} \quad (29)$$

Uma vez que:

$$\frac{1}{t_{ir}} \int_0^{t_{ir}} [\langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}]^m dt_{ir} = \langle [\langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}]^m \rangle_{t_{ir}} \quad (30)$$

E efetuando-se os algebrismos necessários, obtém-se:

$$[\langle \langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle \rangle_{V_{ir}} \rangle_{t_{ir}}]^m \cdot t_{ir} = \frac{1}{-k} \frac{V_{TR}}{V_{ir}} \ln \left(\frac{N_i^{t_{ir}}}{N_i^0} \right) \quad (31)$$

Comparando-se as Equações 27 e 31 conclui-se que o primeiro membro da Equação 31 trata-se da dose modificada, portanto, tem-se, para o fotorreator anular empregado no presente trabalho:

$$Dose_M(t_{ir}) = \frac{1}{-k} \frac{V_{TR}}{V_{ir}} \ln \left(\frac{N_i^{t_{ir}}}{N_i^0} \right) \quad (32)$$

O modelo para a evolução da concentração microbiana no processo por inativação via fotólise direta pode ser derivado da Equação 31, explicitando-se a razão de inativação, resultando na expressão dada pela Equação 33:

$$\ln \left(\frac{N_i^{t_{ir}}}{N_i^0} \right) = -k \cdot \frac{V_{ir}}{V_{TR}} \cdot [\langle \langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} \rangle_{t_{ir}}]^m \cdot t_{ir} \quad (33)$$

1.3.3 PROCESSO DE DESINFECÇÃO COMBINADO UVC/H₂O₂

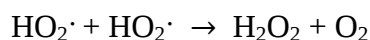
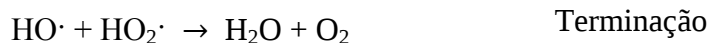
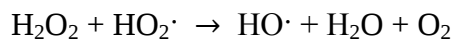
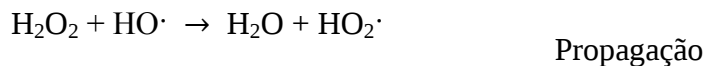
Em um processo de desinfecção de água por radiação UVC/H₂O₂ há sinergia de três rotas possíveis de inativação celular: a) fotólise do DNA da célula microbiana ativa; b) ataque do H₂O₂ às membrana, enzimas e ao DNA das células microbianas ativas e c) ataque dos radicais livres, gerados pela reação de fotólise de H₂O₂, às membrana, enzimas e ao DNA das células microbianas ativas (LABAS, 2007). Quando houver matéria orgânica dissolvida presente na água, tais como substâncias húmicas, herbicidas, toxinas de algas *etc.*, esta também poderá ser degradada de acordo com sua sensibilidade ao POA UVC/H₂O₂ (ZALAZAR *et al.*, 2005; MIRANDA, 2003; WANG *et al.*, 2000).

Wang *et al.* (2000), realizaram estudos sobre a degradação do ácido húmico empregando H₂O₂ e radiação UV de comprimento de onda de 260 nm, concluíram que a oxidação da matéria orgânica e a decomposição do oxidante seguem uma cinética de primeira ordem e de ordem zero, respectivamente. Os autores também constataram que o ácido húmico é degradado cerca de 12 vezes mais rapidamente quando o material da janela ótica do fotorreator é o quartzo frente a janelas óticas confeccionadas em Pyrex, isso se deve à opacidade do Pyrex ao comprimento de onda utilizado (260 nm). Miranda (2003) empregou os POAs UV/H₂O₂ e UV/O₃ na degradação do herbicida atrazina que é um poluente resistente ao tratamento biológico empregado no cultivo da cana-de-açúcar. O autor chegou a conclusão de que há uma sinergia entre as rotas de oxidação. As moléculas de atrazina não são oxidadas apenas via ataque dos radicais hidroxila, mas também via outras duas rotas secundárias, fotólise direta (UV/O₃ e UV/H₂O₂) e ataque direto do ozônio molecular (UV/O₃). Miranda (2003) concluiu também, que para o processo de degradação da atrazina via UV/H₂O₂ o fator

mais importante na taxa de degradação foi a formação de radicais, entretanto, há uma quantidade ótima de H₂O₂ além da qual haverá competição entre a atrazina e o H₂O₂ pela absorção da radiação UV. A geração de radicais livres (OH· e HO₂·) no POA UV/H₂O₂ ocorre pela reação de fotólise.

1.3.3.1 Mecanismo de formação de radicais hidroxila

Bielsky *et al.* (1985) realizaram um estudo acerca da reatividade dos radicais hidroxila em solução e indicaram que a seguinte reação em cadeia ocorre numa solução de peróxido de hidrogênio quando irradiada com luz UVC:



Os radicais gerados na etapa de propagação são os responsáveis pela degradação de poluentes em efluentes ou qualquer outra matéria orgânica presente na água a ser tratada por este processo de oxidação avançada. O processo é limpo, pois gera apenas H₂O e O₂ nas etapas de terminação, o peróxido de hidrogênio que é gerado pode voltar à etapa de inicialização se a fonte de radiação for permanente.

1.3.3.2 Modelos cinéticos de inativação microbiana via UVC/H₂O₂

Crittenden *et al.* (1998) desenvolveram um modelo cinético dinâmico para a degradação de material orgânico presente em água empregando-se UVC/H₂O₂ em um reator de mistura. Foram utilizados os parâmetros fotoquímicos e as constantes cinéticas reportadas na literatura para cada passo do mecanismo de reação a fim de prever a mineralização de

compostos orgânicos. Diferente de publicações recorrentes, os autores propuseram um modelo que não considera a taxa líquida de formação de radicais livres como sendo de ordem zero (estado pseudo-estacionário), além disso, foi considerada a variação do pH do meio no decorrer do processo, o que, segundo os autores, tem uma influência considerável sobre a formação de radicais livres. Porém, este fato se deve à formação de minerais ácidos, dióxido de carbono e outros intermediários ácidos, provenientes da oxidação da matéria orgânica, agente contaminante empregado no trabalho de Crittenden *et al.* (1998). No caso de inativação microbiana, esta influência provavelmente será menos evidente. Os autores mencionam que a degradação de poluentes orgânicos em água não afeta os resultados do modelo consideravelmente em água natural com valores típicos de alcalinidade, e que a mudança de pH só deve ser considerada para o caso de alta alcalinidade. Os autores afirmam ainda que, devido ao mecanismo de formação de radicais livres, existe uma razão ótima, f , entre a concentração inicial de H₂O₂ e a concentração inicial de material a ser degradado. Segundo os autores, isto ocorre devido ao fato de que em grandes concentrações o excesso de H₂O₂ consome radicais hidroxila que seriam destinados à degradação do material poluente.

Alfano *et al.* (2001) desenvolveram um modelo cinético para o processo de degradação de material orgânico empregando o processo UVC/H₂O₂ em um reator batelada. Foram realizados ensaios visando a determinação da razão ótima entre a concentração inicial de H₂O₂ e a concentração inicial de material orgânico. Concluiu-se que existe uma razão ótima entre as concentrações iniciais de oxidante e material orgânico. Esta razão aumenta com o aumento da concentração inicial de poluente, ou seja, não existe um único valor ótimo para esta razão, e sim, um valor ótimo para cada concentração de material orgânico a ser degradado. Alfano *et al.* (2001) estudaram ainda os efeitos das características espectrais das lâmpadas germicidas utilizadas, e concluíram que para uma lâmpada germicida de irradiação na faixa de 254 nm o aumento em sua potência nominal acelera o processo de degradação.

O completo entendimento acerca do mecanismo da inativação de micro-organismos pelo processo combinado UVC/H₂O₂ é fundamentado na complexa relação entre os agentes biocidas envolvidos e o mecanismo pelo qual cada biocida inativa o micro-organismo independentemente. A descrição deste mecanismo é possível realizando-se um estudo modular, elucidando os aspectos de cada relação possível entre radiação, H₂O₂ e bactéria, quantificando todos os aspectos da interação entre os mesmos e identificando possíveis sinergias.

2 MODELAGEM MATEMÁTICA

2.1 Modelo diferencial para a taxa de inativação microbiana no fotorreator

O modelo diferencial para o perfil de concentração em fotorreator tubular inicia-se com um balanço material diferencial, que é dado por (BIRD *et al.*, 2001):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de massa} \\ \text{que entra no VC} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de massa} \\ \text{que sai do VC} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de massa no VC} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de produção ou consumo} \\ \text{de massa por reação} \\ \text{homogênea no VC} \end{array} \right\} \quad (34)$$

Para o sistema experimental montado no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE, sendo o volume de controle apenas o do fotorreator (Figura 5), levando-se em conta que o fotorreator opera em batelada dentro de ciclo contínuo, tem-se que a expressão geral para o balanço material é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t_{ir}} \int_{V_{ir}} N_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) dV_{ir} + \frac{\partial}{\partial t_{ir}} \int_{V_{TR}} N_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) dV_{TR} = \int_{V_{ir}} R_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) dV_{ir} \quad (35)$$

Em que:

N_i	concentração do elemento i	[UFC.cm ⁻³]
t_{ir}	tempo de irradiação	[s]
V_{ir}	volume irradiado (fotorreator) (610 cm ³)	[cm ³]
V_{TR}	volume útil do tanque de reciclo (8000 cm ³)	[cm ³]
r	raio	[cm]
z	coordenada espacial vertical (altura do fotorreator)	[cm]
R_i	taxa de consumo ou produção por unidade de volume do elemento i	[UFC.cm ⁻³ .s ⁻¹]

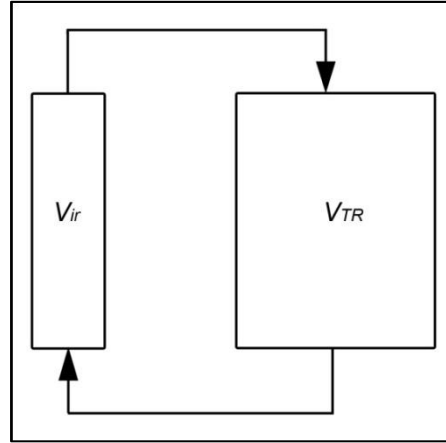


Figura 5 - Esquema básico do sistema experimental empregado nos estudos de desinfecção.

As taxas de reação média e da concentração média de “*i*” nos respectivos volumes são definidas como:

$$\langle N_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = \frac{\int_{V_{ir}} N_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) dV}{V_{ir}} \quad (\text{no fotorretor}) \quad (36)$$

$$\langle N_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) \rangle_{V_{TR}} = \frac{\int_{V_{TR}} N_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) dV}{V_{TR}} \quad (\text{no tanque de reciclo}) \quad (37)$$

$$\langle R_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = \frac{\int_{V_{ir}} R_i(\vec{r}, \vec{z}, t_{ir}) dV}{V_{ir}} \quad (\text{no fotorretor}) \quad (38)$$

Considerando-se que o sistema é operado de forma que o fotorreator comporta-se como diferencial, tem-se que a concentração da espécie “*i*” é apenas função do tempo. Aplicando-se a transformada de Green à Equação 35, dividindo-se cada termo pelo volume do equipamento a que se refere e substituindo-se as Equações 36 a 38 na equação resultante, obtêm-se a equação de balanço para o processo em termos dos valores médios:

$$V_{ir} \frac{\partial}{\partial t_{ir}} \langle N_i(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} + V_{TR} \frac{\partial}{\partial t_{ir}} \langle N_i(t_{ir}) \rangle_{V_{TR}} = V_{ir} \langle R_i(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} \quad (39)$$

Dividindo-se a Equação 39 por V_{TR} e observando-se que a relação entre o volume irradiado e o volume do tanque de reciclo tende a zero e que a conversão por passo é diferencial, chega-se ao modelo para a taxa de inativação microbiana no fotorreator:

$$\left(\frac{dN_i(t_{ir})}{dt_{ir}}\right)_{TR} = \frac{V_{ir}}{V_{TR}} \langle R_i(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} \quad (40)$$

Os volumes da tubulação e da bomba foram considerados desprezíveis em relação ao volume total. A condição inicial para a Equação 40 é dada por:

$$t_{ir} = 0 \rightarrow N_i(0) = N_i^0 \quad (41)$$

No caso dos estudos cinéticos onde a desinfecção é decorrente apenas do contato da bactéria com o H₂O₂ e não há irradiação com luz UVC, e considerando-se o volume de controle como sendo o sistema inteiro (fotorreator + tanque de reciclo + canaletas + bomba) a taxa de inativação microbiana é igual àquela observada em qualquer parte do sistema (VC), uma vez que não há entrada nem saída de massa no mesmo. Tomando-se como referência o tanque de reciclo (ponto de amostragem):

$$\left(\frac{dN_i(t_c)}{dt_c}\right)_{TR} = \langle R_i(t_c) \rangle_{V_{TR}} \quad (42)$$

Para a vazão proporcionada pela bomba centrífuga utilizada no sistema experimental (Figura 7), e dada a geometria do fotorreator empregado neste trabalho, o tempo de irradiação, t_{ir} , ou seja, o tempo que efetivamente houve irradiação numa partícula presente no meio reacional pode ser calculado pela Equação 43:

$$t_{ir} = n_c [t_{1c} - (t_{tu} + t_{TR})] \quad (43)$$

Onde n_c é o número de ciclos efetuados no sistema no momento da amostragem, que pode ser calculado como a razão entre o tempo da amostragem, t_a , e o tempo de duração de um ciclo, t_{1c} , logo:

$$t_{ir} = \frac{t_a}{t_{1c}} [t_{1c} - (t_{tu} + t_{TR})] \quad (44)$$

Em que:

t_{ir}	tempo de irradiação	[s]
t_c	tempo de contato	[s]
t_a	tempo de amostragem	[s]
t_{1c}	tempo de um ciclo, $t_{1c} = 140$ s (Silva, 2007)	[s]
t_{tu}	tempo de escoamento pelas tubulações do sistema, $t_{tu} = 5,6$ s*	[s]
t_{TR}	tempo médio de residência no tanque de reciclo, $t_{TR} = 126$ s *	[s]

* Para a vazão proporcionada pela bomba centrífuga empregada (Silva, 2007)

2.2 Modelo diferencial para as propriedades do campo de radiação

Santarelli (1983) e Cassano *et al.* (1995) sugerem que no fenômeno de transferência de energia radiante em um meio reativo há interação de um “campo material multicomponente” com um “campo imaterial” constituído de fótons. Ambas as fases coexistem em uma dada região do espaço e interagem entre si de acordo com os mecanismos de absorção e espalhamento de fótons (Figura 6). O balanço de fótons é dado por (WHITAKER, 1977; ÖZİŞİK, 1973):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de fótons } (\Omega, \lambda) \\ \text{que entram no VC} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de fótons } (\Omega, \lambda) \\ \text{que saem do VC} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de fótons no VC} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de produção} \\ \text{de fótons no VC} \end{array} \right\} \quad (45)$$

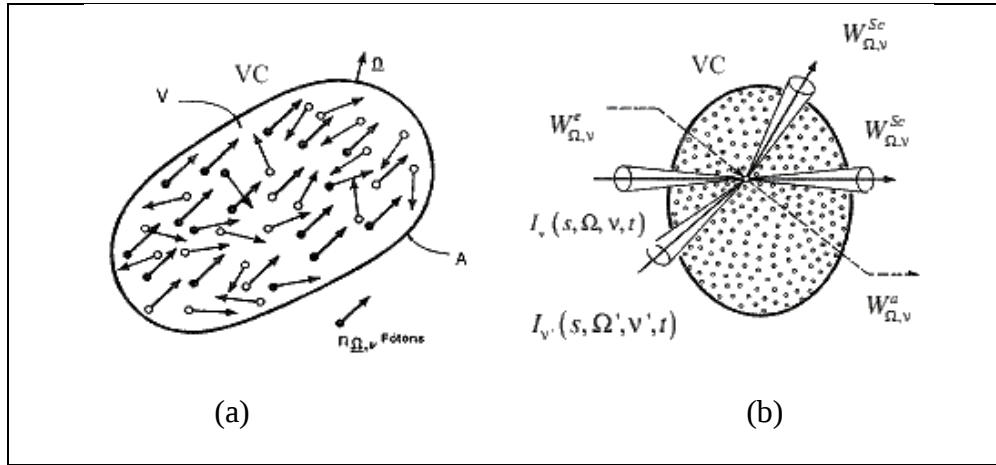


Figura 6 - Representação de elementos de um campo de radiação. (a) Volume de controle infinitesimal de um meio reativo participantes (WHITAKER, 1977); (b) Representação dos mecanismos de transporte de radiação em um elemento de volume (CASSANO *et al.*, 1995).

A Equação 37 pode ser reescrita em termos da função distribuição espacial de energia radiante representada por Intensidade Especifica Espectral ($I_{\Omega,\lambda}$), numa equação conhecida como Equação Geral de Transferência de Energia Radiante (EGTER) (ÖZİŞIK, 1973):

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\Omega,\lambda}}{\partial t_{ir}} + \nabla \cdot (I_{\Omega,\lambda}, \Omega) = -W_{\Omega,\lambda}^a + W_{\Omega,\lambda}^e + W_{\Omega,\lambda}^{Sc-e} - W_{\Omega,\lambda}^{Sc-s} \quad (46)$$

Onde $I_{\Omega,\lambda}$ é a intensidade de radiação espectral específica (radiação monocromática), $W_{\Omega,\lambda}^a$, $W_{\Omega,\lambda}^e$, $W_{\Omega,\lambda}^{Sc-e}$ e $W_{\Omega,\lambda}^{Sc-s}$ são as contribuições ao transporte de fótons pelos mecanismos de absorção, emissão e espalhamento da luz entrando e saindo do espaço reacional, respectivamente, c é a velocidade da luz, Ω é a direção do ângulo sólido e λ o comprimento de onda da radiação.

A Equação 46 deve ser particularizada para o sistema a ser analisado. Para o caso da desinfecção de águas nas condições empregadas nesta pesquisa (bactérias suspensas e dispersas em um meio livre de nutriente, sem presença de sólidos suspensos), as seguintes simplificações e suposições são verdadeiras:

- a) Suspensão água pura/bactérias pode ser considerada como um meio pseudo-homogêneo (só uma fase existe no espaço reacional do fotorreator, bactérias não se aglomeram e o diâmetro celular está sendo considerado pequeno o suficiente para não

provocar espalhamento de luz). Desta forma, não há espalhamento da radiação no espaço reacional, ou seja, $W_{\Omega,\lambda}^{Sc-e}$ e $W_{\Omega,\lambda}^{Sc-s}$ são nulos na Equação 46;

- b) Não há fonte de radiação dentro do espaço reacional, $W_{\Omega,\lambda}^e$, é igual a zero na Equação 46;
- c) Devido ao alto valor da velocidade da luz, c , fator $\frac{1}{c}$ é muito pequeno, logo o primeiro membro da Equação 46 tende a zero.

Levando-se esses itens em consideração, o balanço de fótons na região reacional do fotorreator é dado por:

$$\nabla \cdot (I_{\Omega,\lambda}, \Omega) = -W_{\Omega,\lambda}^a \quad (47)$$

O fotorreator utilizado nesta pesquisa foi especialmente projetado para apresentar transferência de fótons significativamente superior na direção radial. Consequentemente, as propriedades do campo de radiação apresentam apenas dependência radial. Ao se aplicar o modelo radial de incidência no sistema nas propriedades do campo de energia radiante, têm-se:

$$I_{\Omega,\lambda} = f(\vec{r}, \Omega, t_{ir}) \quad (48)$$

$$\kappa_{\lambda} = g(\vec{r}, t_{ir}) \quad (49)$$

Em que:

$$\kappa_{\lambda} \quad \text{coeficiente de absorção (linear ou volumétrico)} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

A Equação 47 é a forma tridimensional da “Equação de Lambert”. Se o coeficiente de absorção (κ_{λ}) for linear em respeito à concentração das espécies, este pode ser escrito em termos das concentrações e absortividades molares, o que leva à conhecida equação de Lambert-Beer. O coeficiente de absorção, κ_{λ} , representa a quantidade de energia radiante absorvida nas três direções espaciais (r , θ e ϕ). Necessita-se, também, de uma Equação Constitutiva ou Fenomenológica para representar o fluxo de fótons absorvidos no sistema. Esta é dada por:

$$W_{\Omega,\lambda}^a = \kappa_\lambda(\vec{r}, t_{ir}). I_{\Omega,\lambda}(\vec{r}, \Omega, t_{ir}) \quad (50)$$

Substituindo-se a Equação 50 na Equação 47 e considerando uma só direção Ω , tem-se:

$$\nabla \cdot (I_{\Omega,\lambda}) = -\kappa_\lambda(\vec{r}, t_{ir}). I_{\Omega,\lambda}(\vec{r}, t_{ir}) \quad (51)$$

O campo de radiação pode ser representado por dois tipos de modelos: a) Modelos de incidência e b) Modelos de emissão. Neste trabalho o modelo de incidência será utilizado. Estes modelos são semi-empíricos, pois necessitam de valor experimental da condição de contorno para a Equação 51, sendo esta a Intensidade Especifica Espectral avaliada na entrada ótica do fotorreator, I_λ^w , ou em termos da energia incidente G_λ , o fluxo de energia incidente que chega à entrada ótica do fotorreator, G_λ^w .

De acordo com Cassano *et al.* (1995), as propriedades do campo de radiação: Intensidade Específica Espectral, Energia Radiante Incidente e a Taxa de Absorção de Radiação por unidade de volume estão conceitualmente relacionadas entre si de acordo com:

$$G_\lambda(\vec{r}, t_{ir}) = \int_{\Omega} I_{\Omega,\lambda}(\vec{r}, \Omega, t_{ir}) d\Omega \quad (52)$$

$$e_{i,\lambda}^a(\vec{r}, t_{irr}) = \kappa_{i,\lambda} G_\lambda(\vec{r}, t_{ir}) \quad (53)$$

$$e_{i,\lambda}^a(\vec{r}, t_{irr}) = \kappa_{i,\lambda} \int_{\Omega} I_{\Omega,\lambda}(\vec{r}, \Omega, t_{ir}) d\Omega \quad (54)$$

Da Equação 51 e 52 e considerando uma só direção Ω :

$$\nabla \cdot [G_\lambda(\vec{r}, t_{irr})] = -\kappa_\lambda(\vec{r}, t_{ir}). G_\lambda(\vec{r}, t_{irr}) \quad (55)$$

Ou seja:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r G_\lambda(\vec{r}, t_{irr})] = -\kappa_\lambda(\vec{r}, t_{ir}). G_\lambda(\vec{r}, t_{irr}) \quad (56)$$

Separando-se as variáveis e integrando:

$$\int_{r^w, G_\lambda^w}^{r, G_\lambda} \frac{d[rG_\lambda(\vec{r}, t_{irr})]}{G_\lambda(\vec{r}, t_{irr})} = - \int_{r^w}^r \kappa_\lambda(\vec{r}, t_{irr}) dr \quad (57)$$

Em que, r^w , refere-se ao raio da janela ótica do fotorreator, tubo de quartzo.

O processo de desinfecção foi conduzido com radiação UVC produzida artificialmente por uma lâmpada germicida monocromática, portanto o coeficiente volumétrico de absorção neperiano, κ_λ , não é função da coordenada espacial, mas apenas do tempo, então:

$$\int_{r^w, G_\lambda^w}^{r, G_\lambda} \frac{d[rG_\lambda(\vec{r}, t_{irr})]}{G_\lambda(\vec{r}, t_{irr})} = -\kappa_\lambda(t_{irr}) \int_{r^w}^r dr \quad (58)$$

Logo, o perfil de energia incidente no fotorreator é dado por:

$$G_\lambda(\vec{r}, t_{irr}) = \frac{r^w}{r} G_\lambda^w \exp[-\kappa_\lambda(t_{irr})(r - r^w)] \quad (59)$$

E o perfil da taxa de absorção de fótons por unidade de volume:

$$e_{i,\lambda}^a(\vec{r}, t_{irr}) = \frac{r^w}{r} \kappa_{i,\lambda} G_\lambda^w \exp[-\kappa_\lambda(t_{irr})(r - r^w)] \quad (60)$$

Onde G_λ^w é a energia radiante incidente na entrada ótica do fotorreator (condição de contorno) que deve ser obtida através de técnica de actinometria associada à modelagem do fotorreator para a concentração de Fe²⁺, Equação 61 (SILVA, 2007).

$$G_\lambda^w = \frac{1}{\phi_{Fe^{2+}}^\lambda} \frac{V_{ir}}{A_{ir}} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t_{irr})}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} \quad (61)$$

Em que:

$\phi_{Fe^{2+}}^{\lambda}$	rendimento quântico do Fe ²⁺ , valor: 1,25 mol.einstein ⁻¹ a 254 nm (MUROV <i>et al.</i> , 1993)	[mol.einstein ⁻¹]
$C_{Fe^{2+}}(t_{irr})$	concentração do Fe ²⁺ a um determinado tempo de processo	[mol.cm ⁻³]

O rendimento quântico para uma reação fotoquímica de uma espécie i ϕ_i^{λ} , é definido como a razão entre o número de moléculas que são degradadas pelo número total de fótons absorvidos. Vale destacar que na Equação 60 o termo $\kappa_{i,\lambda}$ é o coeficiente volumétrico de absorção neperiano do componente i presente no meio reacional, enquanto que κ_{λ} é o coeficiente volumétrico de absorção neperiano total, referente a todos os componentes presentes no meio, sendo:

$$\kappa_{\lambda} = \sum_i \kappa_{i,\lambda} \quad (62)$$

Silva (2007) estudou o processo de desinfecção de água contaminada por *E. coli* via radiação UVC. Este processo foi desenvolvido em um fotorreator anular de bancada, especialmente projetado para desenvolver estudos cinéticos (tipo anular com baixo tempo de residência). Com base em Cassano *et al.* (1995) e Alfano *et al.* (1986) modelou matematicamente este fotorreator. O mecanismo utilizado foi o de Labas *et al.* (2006) simplificado.

O fotorreator foi acoplado em série a um tanque de reciclo em um sistema contínuo (Figura 7). Para a determinação da cinética intrínseca do processo, foi desenvolvido todo formalismo matemático (balanço de massa e de fótons) e determinaram-se experimentalmente todas as condições de contorno e variáveis necessárias às equações diferenciais. Realizaram-se estudos actinométricos e de absorção de radiação a fim de descrever o campo de radiação no interior do meio reacional do fotorreator. Medidas de distribuição de tempos de residência foram executadas no tanque de reciclo com o objetivo de caracterizar o escoamento hidrodinâmico do sistema.

O valor médio da energia incidente em cada ponto do volume irradiado é dada por:

$$\langle G_{\lambda}(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = \frac{\int_{V_{ir}} G_{\lambda}(\vec{r}, t_{ir}) dV}{\int_{V_{ir}} dV} \quad (63)$$

Ou seja:

$$\langle G_{\lambda}(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = \frac{\int_0^{L_{ir}} \int_0^{2\pi} \int_{r^w}^{r^f} G_{\lambda}(\vec{r}, t_{ir}) r dr d\theta dz}{\int_0^{L_{ir}} \int_0^{2\pi} \int_{r^w}^{r^f} r dr d\theta dz} \quad (64)$$

Substituindo a Equação 59 na Equação 64 e executando as operações algébricas necessárias:

$$\langle G_{\lambda}(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = \frac{G_{\lambda}^w}{\kappa_{\lambda}(t_{ir})} \cdot \frac{A_{ir}}{V_{ir}} \cdot \{1 - \exp[-\kappa_{\lambda}(t_{ir})(r^f - r^w)]\} \quad (65)$$

De maneira semelhante obtêm-se a taxa de absorção volumétrica local de fótons:

$$\langle e_{i,\lambda}^a(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = \frac{\kappa_{i,\lambda}(t_{ir}) \cdot G_{\lambda}^w}{\kappa_{\lambda}(t_{ir})} \cdot \frac{A_{ir}}{V_{ir}} \cdot \{1 - \exp[-\kappa_{\lambda}(t_{ir})(r^f - r^w)]\} \quad (66)$$

Sendo $A_{ir} = 2\pi r^w L_{ir}$ e $V_{ir} = \pi[(r^f)^2 - (r^w)^2]L_{ir}$ são a área e o volume irradiados respectivamente.

Em que:

A_{ir}	Área irradiada	[cm ²]
V_{ir}	Volume irradiado	[cm ³]
r^f	Raio externo do fotorreator, tubo de Pyrex	[cm]
r^w	Raio interno do fotorreator, tubo de quartzo	[cm]
L_{ir}	Comprimento irradiado	[cm]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Sistema Experimental

A Figura 7 ilustra um esquema diagramático e fotografia do sistema experimental montado no Laboratório de Processos Catalíticos do DEQ da UFPE para a execução de estudos da cinética de processos de desinfecção de águas via Processo Avançado de Desinfecção, no caso deste projeto, Irradiação com Luz UVC. Consiste de um fotorreator anular, um tanque de reciclo munido de um agitador mecânico de Marca Fisaton (Modelo 715), de uma bomba centrífuga magnética Marca Ikawi (Modelo MD-10L-220) e de um trocador de calor tubular (condensador tipo bola) acoplados em série formando um sistema batelada com reciclo.

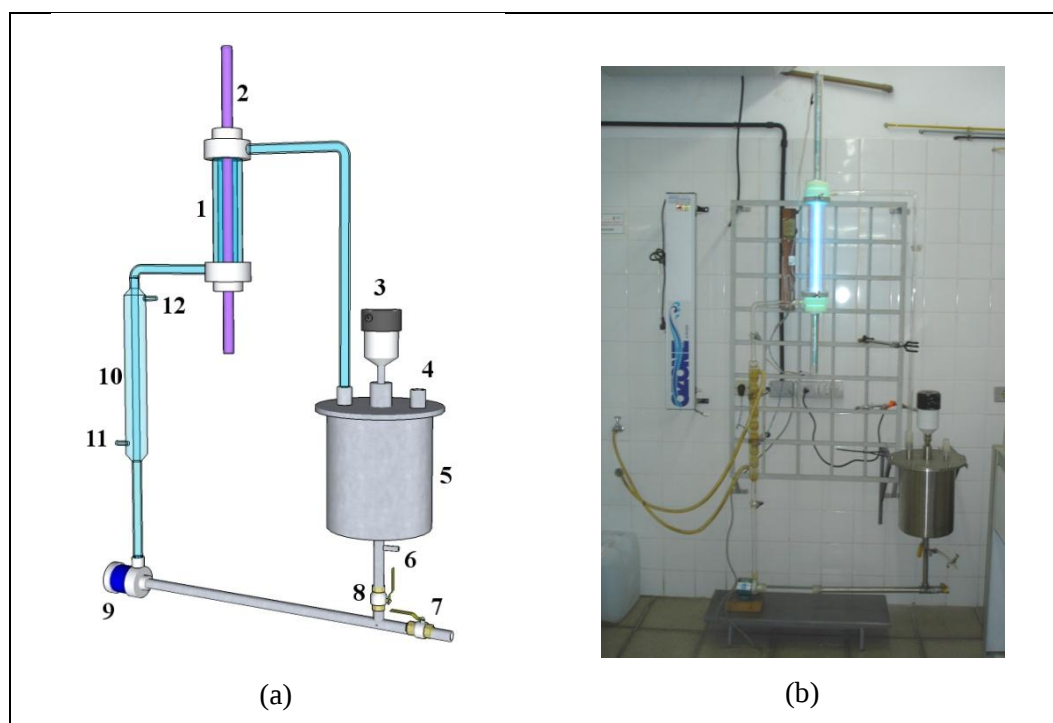


Figura 7 - (a) Representação esquemática do sistema fotorreator utilizado no processo de desinfecção de águas via radiação UVC. 1.Fotorreator, 2.Lâmpada germicida, 3.Agitador mecânico, 4.Alimentação, 5.Tanque de mistura, 6.Ponto de amostragem, 7.Dreno, 8.Válvula de circulação, 9.Bomba, 10.Trocador de calor. (b) Fotografia do sistema fotorreator (Laboratório de Processos Catalíticos – DEQ – UFPE).

O fotorreator foi construído em vidro de quartzo Suprasil® (tubo interno) e vidro Pyrex® (tubo externo). O tanque de reciclo utilizado foi construído em aço Inox 316. As

tubulações e conexões ("T", joelhos e juntas esféricas) foram construídas em vidro Pyrex®, com exceção da tubulação de aço Inox que acompanha o tanque a bomba. A Tabela 2 apresenta os dados geométricos e característicos do fotorreator, tanque de reciclo e da lâmpada UVC utilizada neste projeto. O fotorreator foi projetado no sentido de eliminar os efeitos de bordas com relação à distribuição do fluxo de energia incidente (radiação ultravioleta emitida a 254 nm), isto é, conservando as proporções adequadas, a altura do fotorreator e o comprimento da lâmpada. A espessura da região anular, aquela em que a água contaminada flui absorvendo a energia radiante, foi dimensionada de modo que não houvesse pontos distantes da entrada ótica que não fossem iluminados, logo sem que ocorresse reação fotoquímica. O fluxo de radiação incidente na entrada ótica do fotorreator (parede do tubo de quartzo) foi provido por uma lâmpada germicida de baixa emissão, Marca Phillips, Modelo TUV-36 W, que segundo o fabricante, apresenta predominância da emissão de radiação UV no comprimento de onda de 253,7 nm.

Tabela 2 - Dados geométricos e característicos dos equipamentos e fonte de radiação UVC.

Item	Parâmetro	Valor
Fotorreator anular	Diâmetro externo – tubo em vidro Pyrex®	6,00 cm
	Diâmetro interno – tubo de Quartzo Suprasil®	4,45 cm
	Comprimento irradiado	48,00 cm
	Volume irradiado	610,00 cm ³
Tanque de Reciclo (Aço Inox - 316)	Altura	29,00 cm
	Diâmetro	23,00 cm
	Volume útil	8.000,00 cm ³
	Volume	12.000 cm ³
Lâmpada UVC (Philips TUV 36 W)	Potência Nominal	36,00 W
	Potência a $\lambda = 253,7$ nm	14,6 W
	Comprimento Nominal	119,94 cm
	Diâmetro	2,60 cm
	Vida útil	8.000 h
	Depreciação (5000 h)	12 %

3.2 Manutenção da cultura bacteriana

A cultura de micro-organismos *Pseudomonas aeruginosa* utilizada no presente trabalho foi proveniente do Departamento de Antibióticos da UFPE, sendo seu número de registro ATCC 27853 – DAUFPE: 416. Todos os procedimentos envolvendo manipulação da bactéria eram realizados em ambiente mantido estéril por meio da utilização de bico de Bunsen e utilizando-se materiais previamente esterilizados. As vidrarias utilizadas eram esterilizadas termicamente em uma estufa bacteriológica a 160°C por 2 h. Os meios de cultura, águas de diluição e materiais plásticos eram esterilizados em uma auto-clave vertical CS Prismatec a 121°C por 15 min. A cultura era armazenada e mantida em tubos de ensaio contendo meio ágar de isolamento de composição descrita na Tabela 5 a uma temperatura de aproximadamente 5°C a fim de retardar o crescimento bacteriano. Em intervalos de dois meses o micro-organismo era repicado com o auxílio de uma alça de platina em meio asparagina, de composição descrita na Tabela 3. Após 48 h em uma incubadora (BOD BT 60 Biothec) à temperatura ótima de crescimento de 35°C, era inoculado, utilizando-se a técnica de esgotamento com alça de platina, em um novo meio ágar de isolamento (Tabela 5), e era então novamente armazenado sob refrigeração.

Tabela 3 - Composição do meio líquido asparagina padrão.

Componente	Quantidade (por 1000 cm ³)
L-asparagina anidro (marca Amresco)	4 g
K ₂ HPO ₄	2 g
KH ₂ PO ₄	20 g
MgSO ₄ .7H ₂ O	1 g
Glicerol	16 cm ³

Tabela 4 - Composição do meio líquido asparagina modificado.

Componente	Quantidade (por 1000 cm ³)
L-asparagina anidro (marca Amresco)	0,4 g
K ₂ HPO ₄	2 g
KH ₂ PO ₄	20 g
MgSO ₄ .7H ₂ O	1 g
Glicerol	1,6 cm ³

Tabela 5 - Composição do meio ágar de isolamento (marca Difco).

Componente	Quantidade (por 1000 cm ³)
Peptona	20,0 g
MgCl ₂	1,4 g
K ₂ SO ₄	10,0 g
Irgasan	25,0 mg
Ágar	13,6 g
Glicerol	20 cm ³

3.3 Preparação da suspensão-mãe

Uma alçada da linhagem matriz de *Pseudomonas aeruginosa* armazenada em meio ágar de isolamento, previamente retirada da refrigeração para evitar mudanças bruscas na temperatura, era inoculada com uma alça de platina em um volume de 10 cm³ de meio asparagina contido em um tubo de ensaio estéril cuja composição foi descrita na Tabela 4. Esse inóculo era mantido em uma incubadora a 35°C por 24 h. Passado este período e observado o turvamento do meio nutriente indicando o crescimento bacteriano, o conteúdo do tubo de ensaio era vertido em um Erlenmeyer contendo 90 cm³ de meio asparagina de mesma composição. O Erlenmeyer era então mantido em uma incubadora a 35°C por 24 h.

Após o período de incubação o inóculo era submetido à centrifugação. O volume de 100 cm³ de inóculo era distribuído igualmente e esterilmente para quatro tubos de Eppendorf de 50 cm³. A centrifugação era então efetuada a 5000 rpm a uma temperatura de 10°C por 20 min em uma centrífuga Eppendorf 5403. Após a centrifugação, o sobrenadante era separado

das células e 25 cm³ de água de diluição, de composição descrita na Tabela 6, eram adicionados a cada tubo de Eppendorf e uma ressuspensão era realizada utilizando-se um agitador tipo vortex. A centrifugação/separação/ressuspensão era então repetida por duas vezes, o produto final é denominado no presente trabalho, “suspensão-mãe”. A composição da água de diluição descrita na Tabela 6 era obtida preparando-se uma solução “A” de 34 g de KH₂PO₄ em 1000 cm³ de água destilada e uma solução B de 50 g de MgSO₄.7H₂O em 1000 cm³ de água destilada. Em um balão volumétrico de 1000 cm³, 1,25 cm³ da solução A eram então acrescentados a 5 cm³ da solução B e o volume completado com água destilada.

Tabela 6 - Composição da solução salina de diluição (água de diluição).

componente	concentração (mg.cm ⁻³)
KH ₂ PO ₄	4,25·10 ⁻²
MgSO ₄ .7H ₂ O	2,50·10 ⁻¹

3.4 Determinação da concentração de bactérias viáveis na suspensão-mãe

A concentração final de bactérias viáveis na suspensão-mãe resultante do procedimento descrito na Seção 3.3 foi determinada pelo método de diluições sucessivas, Figura 8, que consiste em realizar sucessivas diluições do inóculo original e escolher aquela diluição na qual a quantificação das bactérias viáveis, realizada por contagem em placas, será válida. A contagem de bactérias viáveis em uma placa é considerada válida se o número final de colônias desenvolvidas após o período de crescimento estiver compreendido entre trinta e trezentos. Um número inferior a trinta não é considerado estatisticamente representativo e um número superior a trezentos acarreta erros de leitura, pois a probabilidade de haver colônias sobrepostas é alta.

Para a determinação da quantidade de diluições necessárias a uma contagem válida um volume de 9 cm³ de água de diluição era adicionado a cada um dos vinte tubos de ensaio estéreis. Os tubos de ensaio contendo a água de diluição eram então submetidos novamente à esterilização. Os tubos de ensaio eram numerados e 1 cm³ da suspensão-mãe era então adicionado ao primeiro tubo com um pipetador automático, este tubo de ensaio era agitado com um agitador tipo vortex e então 1 cm³ do volume do primeiro tubo de ensaio era adicionado ao segundo. O procedimento seguia até o último tubo de ensaio. A cada nova diluição uma nova ponteira estéril do pipetador automático era utilizada, e a anterior,

descartada. Este procedimento garantia que as bactérias aderidas às paredes internas da ponteira recém utilizada não interferissem no resultado da diluição seguinte, acumulando erros a cada diluição. Este cuidado é de fundamental importância uma vez que a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* é bastante aderente devido à característica de produção de biofilme apresentada por esta bactéria. Após este procedimento 0,1 cm³ de cada diluição era inoculado em duplicata em placas de Petri contendo meio ágar de isolamento solidificado e então espalhada com uma alça de Drigalsky. As placas eram então armazenadas em uma incubadora a 35°C, onde permaneciam por 24 h. Após este período, as colônias desenvolvidas na superfície do meio ágar de isolamento eram contabilizadas para selecionar o número viável de diluições e calcular a concentração bacteriana da suspensão-mãe. Na contagem, cada colônia desenvolvida é considerada como proveniente de um único microrganismo. O meio ágar de isolamento era distribuído nas placas de Petri 24 h antes da inoculação, o meio era fundido em banho-maria e mantido a aproximadamente 45°C, e ainda líquido, distribuído nas placas estéreis. As placas eram então mantidas à temperatura ambiente para a solidificação do meio e posteriormente reacondicionadas e armazenadas.

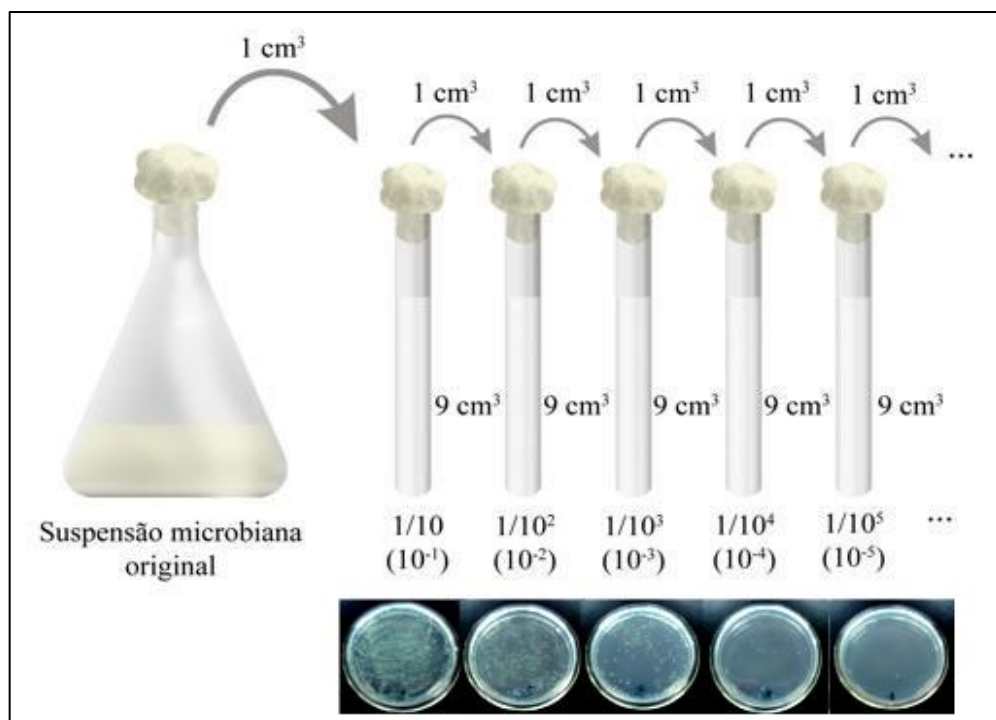


Figura 8 - Método das diluições sucessivas

As quantidades de L-asparagina anidro e glicerol recomendadas pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) na preparação do meio asparagina para o

crescimento ótimo da *Pseudomonas aeruginosa* são as indicadas na Tabela 3, a quantidade destes compostos empregada na preparação da suspensão-mãe no presente trabalho foi 90% inferior (Tabela 4), sendo a composição padrão utilizada apenas para enriquecimento da bactéria armazenada. O meio asparagina com composição convencional foi testado previamente, e forneceu uma concentração elevada de bactérias, inviabilizando a determinação da concentração da suspensão-mãe, uma vez que seriam necessárias dezenas de diluições sucessivas para atingir uma concentração viável à inoculação em meio ágar de isolamento em placas de Petri. Como cada diluição possui um erro experimental associado, optou-se por reduzir a concentração de bactérias. Reduziu-se a concentração de L-asparagina, um aminoácido, e do glicerol, uma fonte de carbono, ambos fontes energéticas fundamentais ao crescimento microbiano (CHANCE *et al.*, 2000).

3.5 Determinação da absortividade da *Pseudomonas aeruginosa*

A absortividade neperiana da *Pseudomonas aeruginosa* empregada nesta pesquisa foi determinada preparando-se suspensões de diversas concentrações por meio de diluições da suspensão-mãe (de concentração conhecida). A absorbância de cada suspensão era então medida num espectrofotômetro UV-Vis marca Spectrum modelo SP-2000UV. Cada suspensão era então diluída até atingir uma faixa de concentração que resultaria em contagem válida e inoculada em placa de Petri contendo ágar de isolamento. As placas de Petri eram então incubadas a 35°C por 24 h para posterior contagem das colônias desenvolvidas neste período. A concentração de cada suspensão era então relacionada com sua absorbância.

3.6 Estudo da cinética de desinfecção

3.6.1 PREPARAÇÃO DO SISTEMA FOTORREATOR

O sistema era esterilizado 24 h antes do experimento de desinfecção ser realizado. O tanque de mistura era alimentado com 500 cm³ de uma solução de hipoclorito de sódio 1:3 (v/v) e 7500 cm³ de água destilada. O agitador e a bomba eram acionados a uma rotação de 1500 rpm e uma vazão de 180 cm³.s⁻¹, respectivamente **, e o sistema era mantido

** Rotação e vazão fixas em todos os experimentos descritos neste trabalho.

recirculando por 15 min. Após este período, o sistema era esgotado e era iniciada a lavagem para remoção do excesso de hipoclorito de sódio. Preenchido com 8000 cm³ de água destilada, o sistema recirculava por 10 min, esta lavagem era repetida por duas vezes. Após 24 h, antes do início do experimento de desinfecção, o sistema era novamente lavado com três ciclos de lavagem com 8000 cm³ de água destilada. Para os estudos cinéticos que empregavam radiação UVC, a lâmpada germicida era acionada 40 min antes do início do processo, a fim de que esta atingisse a estabilidade.

3.6.2 EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS DE DESINFECÇÃO

Após os três ciclos de lavagem o sistema era esgotado e todas as válvulas e o ponto de coleta eram fechados. O tanque de mistura era então alimentado com água de diluição estéril e a suspensão-mãe obtida pelo procedimento descrito em na seção 3.3 totalizando o volume útil do tanque de mistura, 8000 cm³. A água contida no tanque inoculada com a suspensão-mãe de bactérias é denominada no presente trabalho “água-modelo”. No caso dos estudos cinéticos que empregavam H₂O₂, uma solução de uma concentração conhecida de peróxido de hidrogênio era adicionada à água-modelo. A quantidade de água estéril adicionada ao tanque de mistura variava então de acordo com a quantidade dos outros componentes, totalizando sempre 8000 cm³. O tanque de mistura era alimentado com o agitador acionado a fim de homogeneizar o volume contido.

Após um período de 30 s com o agitador acionado a uma rotação de 1500 rpm, a válvula de circulação era aberta e a coleta do tempo $t = 0$ era realizada. A bomba de circulação era então acionada e a contagem do tempo era iniciada. As coletas eram então realizadas em tempos pré-determinados e mantidas refrigeradas em um banho de gelo para evitar o crescimento bacteriano antes da inoculação em placas.

Num processo de desinfecção onde se emprega H₂O₂, a ação do oxidante residual sobre as células microbianas ativas contidas nas amostras deve ser inibida, a amostragem é feita usando-se frascos de coleta contendo um certo volume de um agente redutor adequado. Este agente redutor reage rapidamente com o H₂O₂ residual, impedindo sua ação biocida sobre as células ativas presentes no frasco de amostra, mantendo a concentração de células ativas inalterada após o instante da coleta. A coleta era realizada em um tubo de ensaio e 0,5 cm³ do volume deste era tomado e transferido para um segundo tubo de ensaio estéril contendo 4,5 cm³ de uma solução de catalase de concentração 12,5 UIC.cm⁻³ (UIC sendo

Unidades Internacionais de catalase). A catalase, por se tratar de uma oxidase, decompunha o peróxido de hidrogênio residual da amostra mantendo a concentração de bactérias inalterada. Outro volume de 0,5 cm³ da coleta era destinado à determinação da concentração de H₂O₂ por colorimetria. Este volume era adicionado a um tubo de ensaio contendo 1,25 cm³ de uma solução A e 1,25 cm³ de uma solução B, além de 2 cm³ de água destilada. Sendo:

A: Solução contendo 1 g de NaOH, 33 g de KI, 0,1 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.H₂O em 500 cm³ de água destilada;

B: Solução de 10 g de ftalato ácido de potássio em 500 cm³ de água destilada.

Estes reagentes formam um complexo estável com o H₂O₂ que absorve energia a um comprimento de onda de 350 nm. A absorbância de cada amostra era lida neste comprimento de onda em um espectrofotômetro UV/Vis e relacionada com a concentração de H₂O₂ em µmol pela Equação 67 (ALLEN *et al.*, 1952):

$$[H_2O_2] = 40 \cdot Abs \cdot D \quad (67)$$

Em que:

Abs Absorbância da amostra

D Diluição da amostra (neste caso, $\frac{5 \text{ mL}}{0,5 \text{ mL}} = 10$)

3.7 Atividade da catalase

A enzima catalase utilizada no presente trabalho foi fornecida pela Novozymes® Latin America Ltda., possui o nome comercial Terminox® Ultra 50 L, e possui uma atividade declarada pelo fabricante de 5·10⁴ UIC.cm⁻³.

3.7.1 ESTUDOS PRELIMINARES ACERCA DA EFICIÊNCIA DA CATALASE

Com o objetivo de observar a ação da catalase sobre o H₂O₂ e sobre as células bacterianas, oito tubos de ensaio com as concentrações de H₂O₂ e catalase listadas na Tabela

7, e com uma concentração inicial de *Pseudomonas aeruginosa* de $6 \cdot 10^5$ UFC.cm⁻³, foram submetidos à agitação constante de 50 rpm em uma incubadora *shaker* marca Marconi modelo MA-420 por um período de 3 h. A sequência de adição dos componentes aos tubos foi: água de diluição estéril, suspensão bacteriana, catalase e por fim solução de H₂O₂. A concentração de H₂O₂ foi obtida por colorimetria. As concentrações de bactérias ativas foram obtidas via inoculação em placas de Petri. De cada tubo foram realizadas três diluições, e cada uma das diluições foi inoculada em duplicata. A concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de contato foram estipulados tendo por base estudos semelhantes de desinfecção de águas, contaminadas com micro-organismos, empregando peróxido de hidrogênio. Labas *et al.* (2007) realizaram este estudo empregando a *Escherichia coli* como micro-organismo contaminante e concluíram que para uma concentração inicial de bactérias de aproximadamente 10^5 UFC.cm⁻³, o tempo de contato de 150 min com H₂O₂ em uma concentração de no mínimo $2,94 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³ resultava em uma inativação de 99,99%. Lambert *et al.* (2000) obtiveram a mesma redução na concentração da *Pseudomonas aeruginosa* em 40 min empregando uma concentração de $1,5 \cdot 10^{-1}$ mmol.cm⁻³ de H₂O₂. Estipulou-se então uma concentração inicial de H₂O₂ de $2,3 \cdot 10^{-2}$ mmol.cm⁻³ e um tempo de contato de 180 min a serem empregados nos ensaios preliminares.

Tabela 7 - Ensaio acerca da atividade da catalase sobre o H₂O₂ e sobre a *Pseudomonas aeruginosa*.

Amostra	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³ x 10 ²)	[catalase] (UIC.cm ⁻³)
A	0	0
B	2,3	0
C	0	25,0
D	2,3	0,5
E	2,3	2,5
F	2,3	5,0
G	2,3	12,5
H	2,3	25,0

Na Tabela 7 os tubos de ensaio “A” e “B” foram os controles, o primeiro contendo apenas suspensão bacteriana e o segundo suspensão bacteriana e H₂O₂. O tubo de ensaio “C”, contendo suspensão bacteriana e catalase, forneceu a informação da influência da catalase na

concentração de bactérias ativas. Os tubos “D” a “H” forneceram a informação da concentração de catalase necessária à inativação da ação bactericida do H₂O₂. As concentrações de H₂O₂ nas amostras coletadas em qualquer dos estudos cinéticos de desinfecção eram sempre inferiores à concentração de H₂O₂ estipulada para este ensaio, portanto, sendo a concentração ótima de catalase determinada neste ensaio eficiente em impedir a ação bactericida do H₂O₂, a mesma concentração desta enzima seria igualmente eficiente quando empregada na amostragem de qualquer dos estudos cinéticos de desinfecção. De modo semelhante, o tempo de contato entre a catalase e a bactéria estipulado neste ensaio seria superior ao tempo de contato decorrido entre a amostragem e a inoculação em placas de Petri em um experimento de desinfecção. Logo, uma vez que a concentração ótima de catalase determinada neste ensaio não apresentou qualquer influência sobre a concentração de bactérias, deduziu-se que não apresentaria qualquer influência sobre a concentração de bactérias nas amostras armazenadas durante os estudos cinéticos de desinfecção em um período inferior de contato.

3.7.2 CINÉTICA ENZIMÁTICA DA CATALASE FRENTE AO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A atividade da catalase como oxidase foi avaliada acompanhando-se sua cinética enzimática tendo como substrato o peróxido de hidrogênio. Foram realizadas vários ensaios com a concentração fixa de catalase de 12,5 UIC.cm⁻³ e concentrações de H₂O₂ variando entre 1,33·10⁻³ e 1,45·10⁻² mmol.cm⁻³. A concentração de peróxido de hidrogênio foi estimada por colorimetria. Os dados foram então ajustados pelo modelo cinético de Michaelis-Menten (Equação 60) e os parâmetros (constante de Michaelis, K_m , e velocidade máxima, $v_{máx}$) calculados por ajuste não-linear.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da concentração de bactérias viáveis na suspensão-mãe

A concentração de bactérias viáveis na suspensão-mãe foi determinada como descrito na Seção 3.4. Foram necessárias seis diluições sucessivas para obter uma concentração na qual a inoculação em placas de Petri geraria um número válido de colônias formadas (Figura 9). A concentração de *Pseudomonas aeruginosa* observada na suspensão-mãe foi de $1,42 \cdot 10^9$ UFC.cm⁻³.

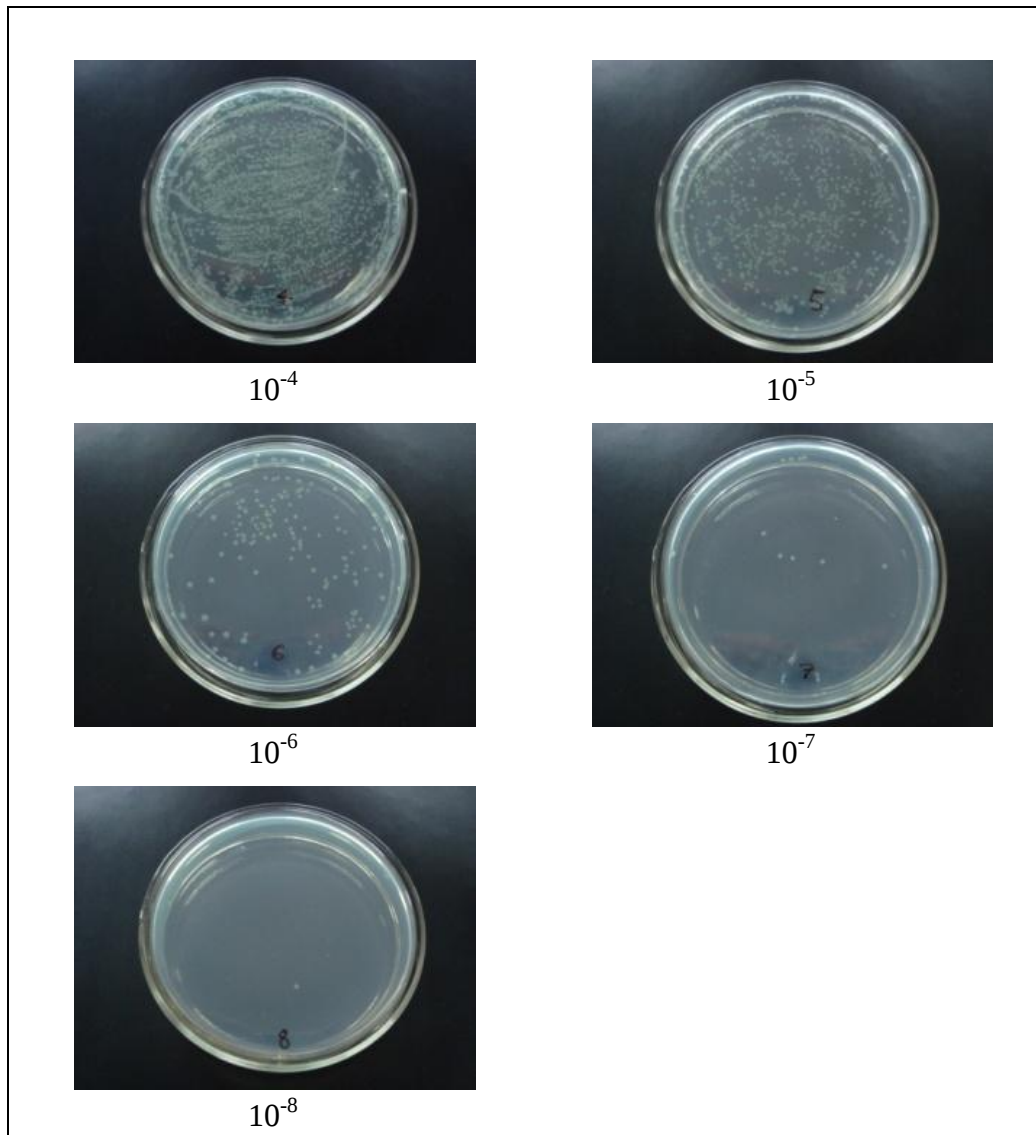


Figura 9 - Colônias desenvolvidas após 24h da inoculação em placas de Petri contendo ágar de isolamento mostrando o número de diluições necessárias à contagem válida.

O número abaixo de cada imagem representa o nível de diluição a partir da suspensão-mãe.

4.2 Determinação da absortividade neperiana da *Pseudomonas aeruginosa*

A absortividade neperiana da *Pseudomonas aeruginosa* a 254 nm foi determinada como descrito na Seção 3.5. A Figura 10 mostra a reta ajustada para os pontos encontrados:

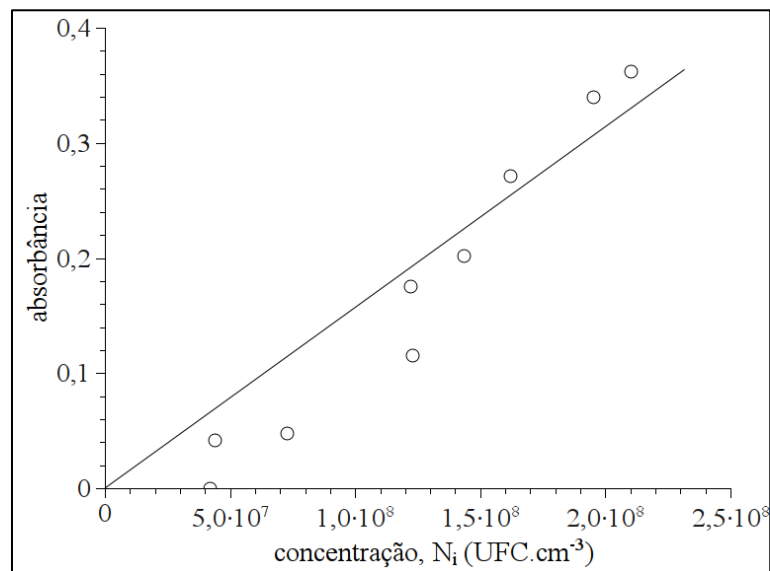


Figura 10 - Dependência da absorbância da suspensão com a concentração de bactérias (dados brutos) $R^2 = 0,87$.

Os quatro pontos de menor absorbância se encontram numa faixa de transmitância correspondente maior que 70%, logo, numa faixa de alta diluição, o que compromete a confiabilidade da leitura. Desprezando-se estes quatro pontos a reta resultante apresenta um melhor ajuste aos pontos experimentais, como visto na Figura 11.

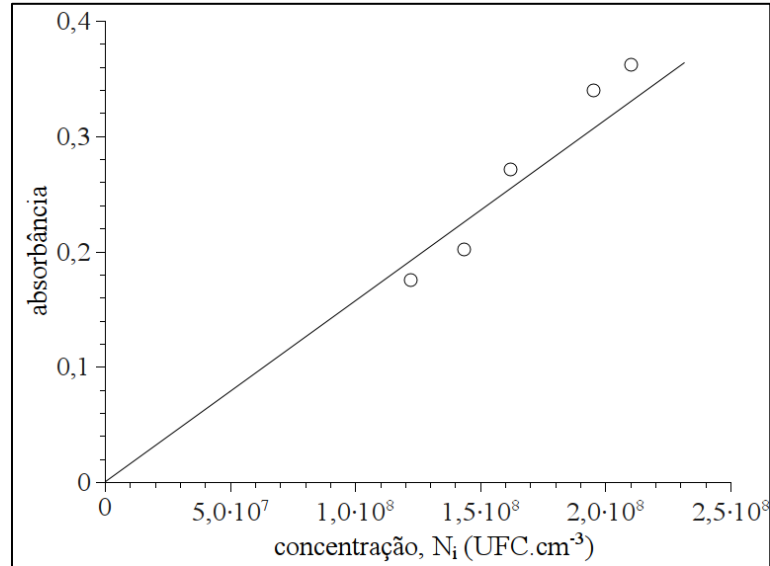


Figura 11 - Dependência da absorbância da suspensão com a concentração de bactérias (dados tratados) $R^2 = 0,91$.

Uma vez que $Abs = \varepsilon_{i,\lambda} \cdot b \cdot N_i$, (Equação 24) da equação da reta ajustada, e sabendo-se que o caminho ótico percorrido pela luz, b , é igual a 1 cm, determinou-se que absorvidade da bactéria, $\varepsilon_{i,254\text{ nm}}$, é igual a $1,65 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{UFC}^{-1}$. Assim a propriedade ótica da bactéria, $\alpha_{i,\lambda}$, a absorvidade neperiana pode ser calculada com base na Equação 25:

$$\alpha_{i,254\text{ nm}} = \varepsilon_{i,254\text{ nm}} \cdot 2,303 = 3,80 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{UFC}^{-1}$$

4.3 Estudo sobre a influência da agitação e escoamento sobre a inativação microbiana

Realizou-se um experimento sem a presença de agentes biocidas, radiação UVC ou H₂O₂, a fim de avaliar se a tensão cisalhante sobre as células bacterianas decorrente da agitação no tanque de reciclo exerceria influência sobre a concentração de bactérias ativas. O ensaio proveu também informações sobre a eficiência da agitação, uma vez que a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* apresenta a característica de formar aglomerados, o que dificultaria a leitura precisa da concentração microbiana em placas de Petri. A Figura 12 apresenta o resultado obtido para este ensaio.

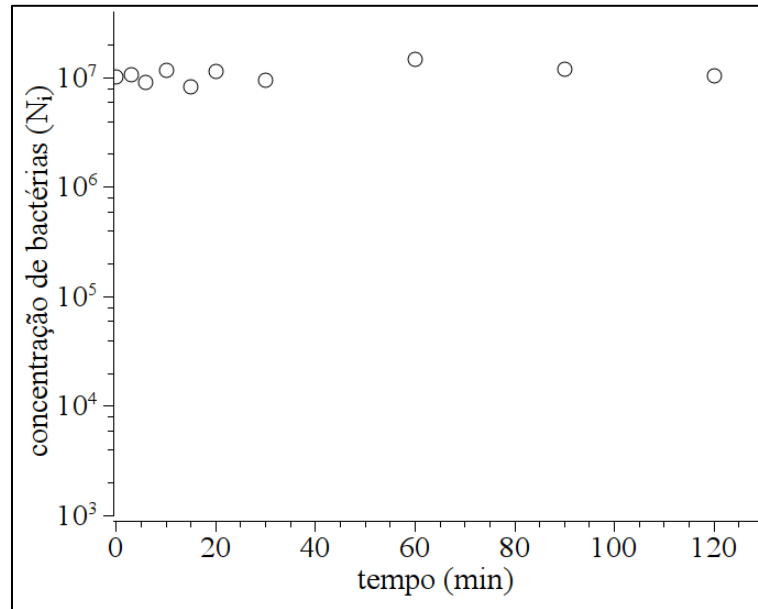


Figura 12 – Evolução da concentração de *Pseudomonas aeruginosa* durante o ensaio na ausência de agentes biocidas.

É possível perceber na Figura 12 que a agitação no tanque de reciclo (1500 rpm) se mostrou efetiva e não inferiu qualquer redução na concentração de células viáveis, que se manteve constante.

4.4 Estudos cinéticos de desinfecção por irradiação com luz UVC

4.4.1 EFICIÊNCIA DO FOTORREATOR

Os estudos cinéticos de desinfecção por irradiação UVC foram realizados empregando-se concentrações iniciais da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* na faixa de $8,30 \cdot 10^5$ a $5,15 \cdot 10^7$ UFC.cm⁻³, estas concentrações foram obtidas por meio de diluições da suspensão-mãe original produzida como descrito na Seção 3.3. Os estudos cinéticos foram conduzidos por um período de 70 minutos o que representa um tempo de irradiação efetivo de 252 s (Equação 44).

A Figura 13 mostra o decaimento da concentração adimensional de bactérias em função do tempo de irradiação, t_{ir} .

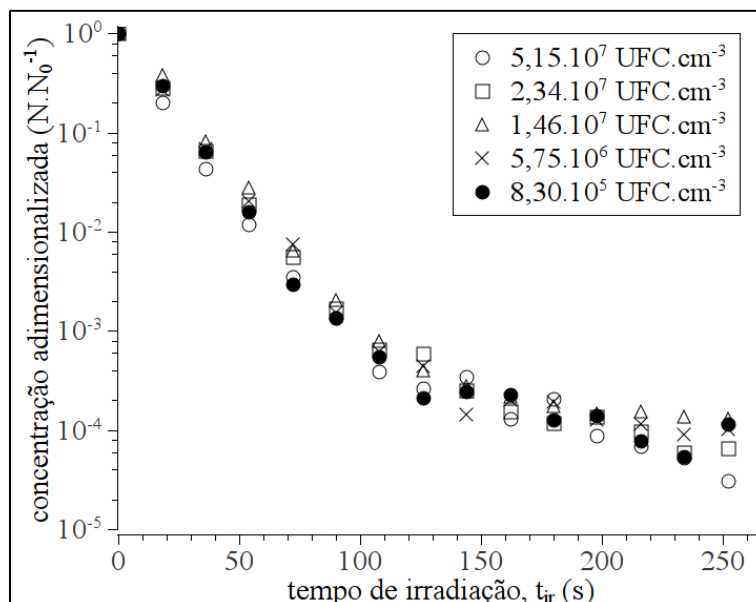


Figura 13 - Evolução da concentração de *Pseudomonas aeruginosa* nos estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.

Como pode ser notado na Figura 13, a resposta na concentração de bactérias à irradiação é imediata, o decaimento exponencial observado é iniciado no tempo $t_{ir} = 0$, ou seja, no exato momento em que as bactérias são expostas à radiação ultravioleta. Percebe-se ainda que a taxa de inativação no início do processo é elevada, em um tempo de irradiação de pouco mais de 50 s já é observada uma redução de 99% na concentração de bactérias. É possível ainda notar que o processo apresenta uma limitação, para todos os estudos cinéticos de desinfecção com irradiação UVC a redução da concentração inicial de bactérias tende a 99,99%. A Tabela 8 detalha a eficiência do processo para cada concentração inicial ao tempo final de irradiação de 252 s.

Tabela 8 - Eficiência do processo de desinfecção por irradiação UVC ao tempo final de irradiação de 252 s.

N_i^0 (UFC.cm ⁻³)	5,15.10 ⁷	2,34.10 ⁷	1,46.10 ⁷	5,75.10 ⁶	8,30.10 ⁵
Eficiência (%)	99,997	99,993	99,987	99,990	99,989

4.4.2 PERFIL DE ENERGIA INCIDENTE

Os perfis de energia incidente desenvolvidos no espaço reacional durante os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC foram obtidos a partir dos dados provenientes da actinometria realizada para este sistema empregando-se a lâmpada germicida

Phillips TUV 36W (SILVA, 2007). A Tabela 9 apresenta a concentração de íons ferrosos em função do tempo de irradiação no estudo actinométrico.

Tabela 9 - Dados provenientes do estudo actinométrico, concentração do íon ferroso em função do tempo de irradiação (SILVA, 2007).

$t_{ir}(s)$	$[Fe^{2+}] (mol.cm^{-3})$
0	0
120	$2,71 \cdot 10^{-7}$
240	$4,46 \cdot 10^{-7}$
360	$7,00 \cdot 10^{-7}$
480	$9,35 \cdot 10^{-7}$
600	$1,15 \cdot 10^{-6}$

À partir destes dados determina-se a taxa de formação de íons ferrosos no início do processo, $\left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t_{irr})}{dt} \right]_{t \rightarrow 0}$, e calcula-se com base na Equação 61 a energia incidente na entrada ótica do fotorreator, resultando em $G_{\lambda}^w = 6,53 \cdot 10^{-1} \text{ mW.cm}^{-2}$.

$$G_{\lambda}^w = \frac{1}{\phi_{Fe^{2+}}^{\lambda}} \frac{V_{ir}}{A_{ir}} \left[\frac{dC_{Fe^{2+}}(t_{irr})}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} \quad (61)$$

Os perfis de energia incidente desenvolvidos no espaço reacional para cada experimento de desinfecção via irradiação com luz UVC é então calculado pela Equação 59:

$$G_{\lambda}(\vec{r}, t_{ir}) = \frac{r^w}{r} G_{\lambda}^w \exp[-\kappa_{\lambda}(t_{irr})(r - r^w)] \quad (59)$$

Onde o coeficiente volumétrico de absorção neperiano total é dado pela Equação 26:

$$\kappa_{\lambda} = \sum_i \kappa_{i,\lambda} = \sum_i \alpha_{i,\lambda} N_i(t_{ir}) \quad (26)$$

No presente caso, num instante qualquer do processo, as espécies existentes no meio reacional são apenas bactérias *Pseudomonas aeruginosa* ativas e inativas, logo:

$$\kappa_{\lambda} = \alpha_{i,254\text{ nm}} N_i(t_{ir}) + \alpha_{i,254\text{ nm}}^* N_i^*(t_{ir}) \quad (68)$$

Onde o asterisco, *, indica bactérias já inativadas pela exposição à radiação UVC. Uma vez que as bactérias inativadas continuam presentes no meio, e não sofrem mudanças estruturais severas, apenas uma mudança na sequência do DNA, estas continuam absorvendo parte da energia que incide no espaço reacional de forma idêntica às bactérias ativas, logo as absorptividades neperianas são iguais, deste modo, a Equação 68 pode ser reescrita como:

$$\kappa_{\lambda} = \alpha_{i,254\text{ nm}} (N_i(t_{ir}) + N_i^*(t_{ir})) \quad (69)$$

A soma das concentrações de bactérias ativas e inativas que surge na Equação 69 é igual à concentração inicial de bactérias, N_i^0 . Logo, para o caso específico dos estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC em um meio onde só há a *Pseudomonas aeruginosa* o coeficiente volumétrico de absorção neperiano total é independente do tempo de irradiação e dada pela Equação 70, a seguir:

$$\kappa_{\lambda} = \alpha_{i,\lambda} N_i^0 \quad (70)$$

A Figura 14 mostra o perfil de energia incidente no espaço reacional para cada experimento de desinfecção via irradiação com luz UVC no raio compreendido entre a entrada ótica do fotoreator, tubo de quartzo, $r = 2,23\text{ cm}$ e o tubo de Pyrex, $r = 3,0\text{ cm}$.

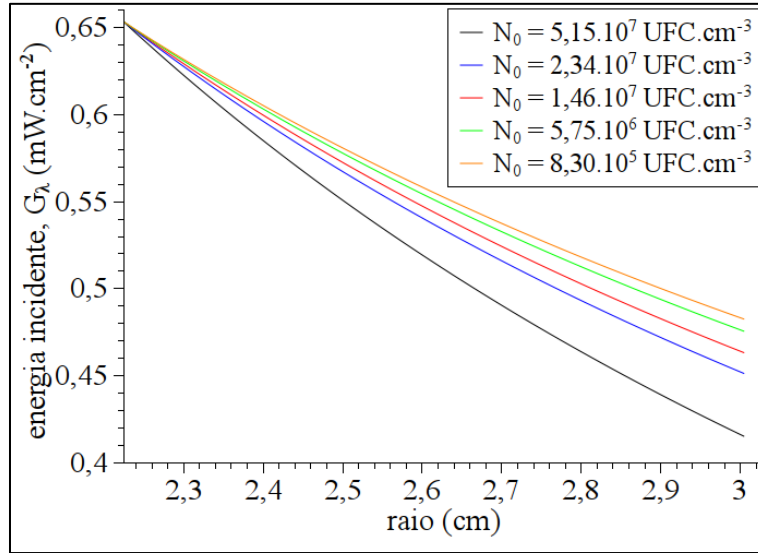


Figura 14 – Perfil de energia incidente no espaço reacional para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.

É possível perceber na Figura 14 que a energia incidente varia de um valor inicial, $G_\lambda^w = 6,53 \cdot 10^{-1} \text{ mW.cm}^{-2}$, na entrada ótica do fotorreator, em $r = 2,23 \text{ cm}$, a valores inferiores a $5 \cdot 10^{-1} \text{ mW.cm}^{-2}$ em $r = 3,0 \text{ cm}$. O decaimento na energia incidente é mais acentuada nos casos onde a concentração de micro-organismos é maior, uma vez que existe uma maior quantidade de matéria absorvendo parte da energia que incide no meio.

A média da energia incidente tomada sobre o volume irradiado é calculada pela Equação 65:

$$\langle G_\lambda(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} = \frac{G_\lambda^w}{\kappa_\lambda(t_{ir})} \cdot \frac{A_{ir}}{V_{ir}} \cdot \{1 - \exp[-\kappa_\lambda(t_{ir})(r^f - r^w)]\} \quad (65)$$

Como a dependência temporal da energia incidente média se deve à dependência temporal do coeficiente volumétrico de absorção neperiano total, κ_λ , e como neste caso esta grandeza é constante, como demonstrado anteriormente, a energia incidente média também é independente do tempo de irradiação. A Tabela 10 reúne os valores das energias incidentes médias para cada experimento de desinfecção via irradiação com luz UVC.

Tabela 10 - Energia incidente média para o processo de desinfecção por irradiação com luz UVC.

N_i^0 (UFC.cm ⁻³)	$5,15 \cdot 10^7$	$2,34 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^7$	$5,75 \cdot 10^6$	$8,30 \cdot 10^5$
$\langle G_\lambda \rangle_{v_{ir}}$ (mW.cm ⁻²)	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$	$5,44 \cdot 10^{-1}$	1,38	9,54

4.4.3 PERFIL DE ENERGIA ABSORVIDA

O perfil da energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional, $e_{i,\lambda}^a(\vec{r}, t_{ir})$, pode ser construído com base na Equação 60:

$$e_{i,\lambda}^a(\vec{r}, t_{ir}) = \frac{r^w}{r} \kappa_{i,\lambda} G_\lambda^w \exp[-\kappa_\lambda(t_{ir})(r - r^w)] \quad (60)$$

A Figura 15 mostra o perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para cada experimento de desinfecção via irradiação com luz UVC no tempo zero e no raio compreendido entre a entrada ótica do fotorreator, tubo de quartzo, $r = 2,23$ cm e o tubo de Pyrex, $r = 3,0$ cm.

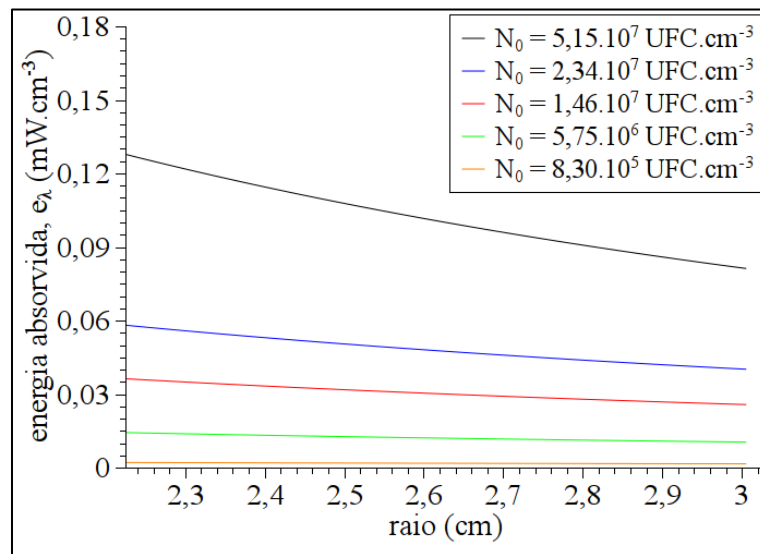


Figura 15 – Perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC em $t_{ir} = 0$.

A Figura 15 ilustra o fato de que a quantidade de energia efetivamente absorvida aumenta com o aumento da concentração de bactérias.

A Figura 16 mostra o perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para o experimento de desinfecção via irradiação com luz UVC com concentração inicial de bactérias de igual a $5,15 \cdot 10^7$ UFC.cm⁻³ em diversos tempos de irradiação.

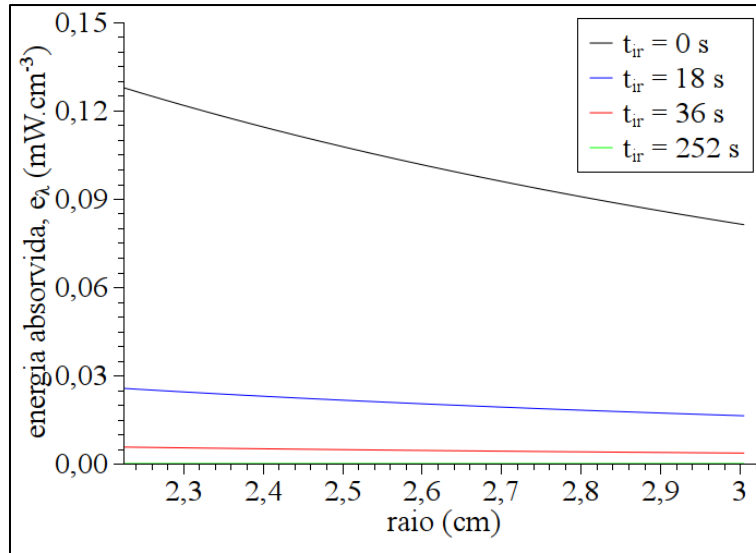


Figura 16 – Evolução do perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para o experimento de desinfecção via irradiação com luz UVC com $N_i^0 = 5,15 \cdot 10^7$ UFC.cm⁻³.

É possível perceber na Figura 16 que a fração da energia incidente absorvida pelas bactérias ativas decresce com o tempo de irradiação, uma vez que sua concentração diminui durante o processo.

4.4.4 DOSE DE RADIAÇÃO

Segundo Labas *et al.* (2006b) a Dose de radiação pode ser calculada com base na energia incidente média, $\langle G_\lambda(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$, segundo a relação dada pela Equação 20:

$$Dose = \langle G_\lambda(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}} \cdot t_{ir} \quad (20)$$

A Figura 17 apresenta a Dose de radiação, calculada pela Equação 20, necessária à inativação de uma determinada porcentagem da concentração inicial de bactérias.

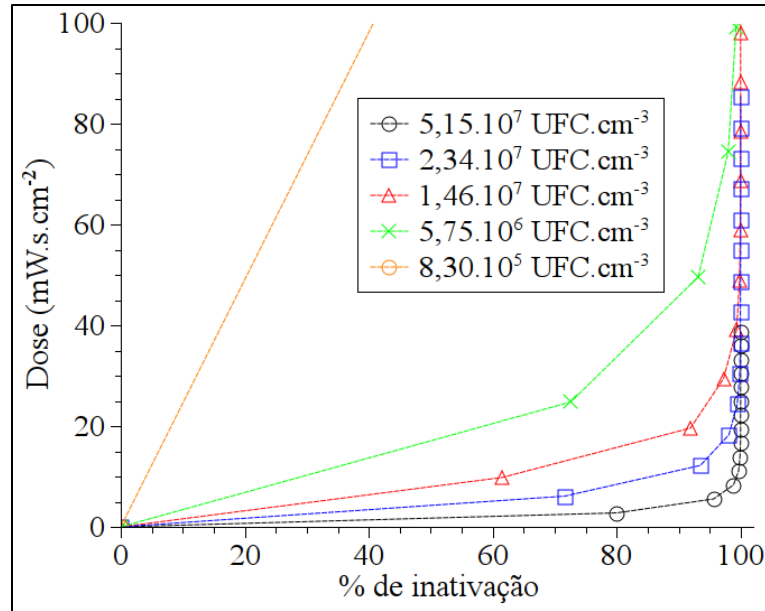


Figura 17 - Dose de radiação em função da porcentagem de bactérias inativadas para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.

A Dose de radiação pode ser ainda adaptada a partir da definição clássica (Equação 15), como o produto entre a energia incidente na entrada ótica do fotorreator, obtida via actinometria, e o tempo de irradiação, Equação 71.

$$Dose' = G_{\lambda}^w \cdot t_{ir} \quad (71)$$

A Figura 18 apresenta a Dose de radiação, calculada com base no conceito de energia incidente na entrada ótica do fotorreator (Equação 71), necessária à inativação de uma determinada porcentagem da concentração inicial de bactérias.

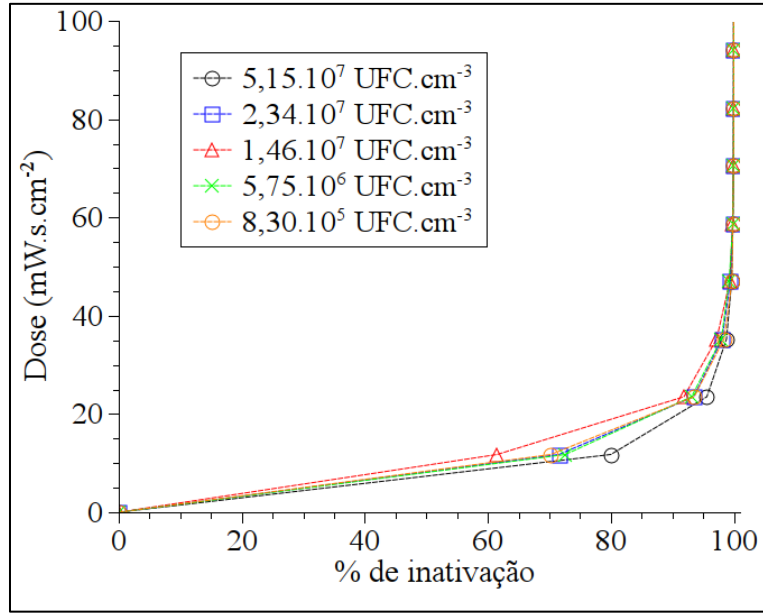


Figura 18 - Dose de radiação, calculada com base na energia incidente na entrada ótica do fotorreator, em função da porcentagem de bactérias inativadas para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.

Segundo Labas *et al.* (2006b) um outro conceito de dose de radiação, baseada na energia efetivamente absorvida pelas bactérias ativas, pode ser definida segundo a relação dada pela Equação 32, a Dose Modificada:

$$Dose_M(t_{ir}) = \frac{1}{k} \frac{V_{TR}}{V_{ir}} \ln \left(\frac{N_i^{t_{ir}}}{N_i^0} \right) \quad (32)$$

Uma vez conhecida a concentração de bactérias em função do tempo de irradiação e calculada a energia média absorvida pela Equação 66, o parâmetro k , a constante de inativação, e o parâmetro m , presentes na Equação 33 é estimado por ajuste não-linear.

$$\frac{dN_i(t_{ir})}{dt_{ir}} = -k \cdot N_i(t_{ir}) \cdot \frac{V_{ir}}{V_{TR}} \cdot [\langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}]^m \quad (33)$$

A Tabela 11 reúne os valores dos parâmetros estimados para cada experimento de desinfecção via irradiação com luz UVC.

Tabela 11 – Constante de inativação para o processo de desinfecção por irradiação com luz UVC.

N_i^0 (UFC.cm ⁻³)	5,15·10 ⁷	2,34·10 ⁷	1,46·10 ⁷	5,75·10 ⁶	8,30·10 ⁵
k ([cm ³ .mW ⁻¹] ^m s ⁻¹)	2,732	2,507	2,446	2,929	4,293
m	0,127	0,117	0,118	0,120	0,127
R ²	0,970	0,970	0,936	0,940	0,932

Assim, a Dose Modificada, dada pela Equação 32 pode ser então calculada.

A Figura 19 apresenta a Dose Modificada de radiação necessária para a inativação de uma determinada porcentagem da concentração inicial de bactérias.

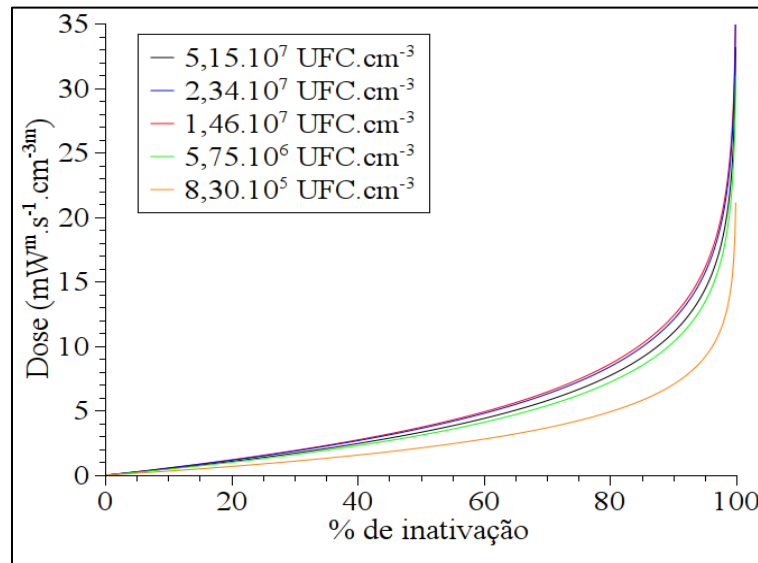


Figura 19 - Dose Modificada de radiação em função da porcentagem de bactérias inativadas para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.

A Tabela 12 apresenta os valores da Dose calculada com base na média da energia incidente, $\langle G_\lambda(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$, na energia incidente na entrada ótica do fotoreator, G_λ^w , e da Dose Modificada necessários à inativação de 90 e 99% da concentração inicial de bactérias *Pseudomonas aeruginosa* presentes no meio reacional para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.

Tabela 12 – Valores das Doses calculadas para os estudos cinéticos de desinfecção via irradiação com luz UVC.

N_i^0 (UFC.cm ⁻³)		5,15·10 ⁷	2,34·10 ⁷	1,46·10 ⁷	5,75·10 ⁶	8,30·10 ⁵
Dose ($\langle G_\lambda(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$) (mW.s.cm ⁻²)	90 %	4,54	11,21	18,98	45,80	317,31
	99 %	8,91	22,38	37,59	94,41	593,23
Dose' (G_λ^w) (mW.s.cm ⁻²)	90 %	19,27	21,64	22,77	21,71	21,71
	99 %	37,85	43,18	45,09	44,75	40,59
Dose Modificada (mW ^m .s.cm ^{-3m})	90 %	11,04	12,03	12,33	10,30	7,02
	99 %	22,08	24,06	24,66	20,60	14,05

Uma vez que a dose calculada com base na energia incidente na entrada ótica do fotorreator, G_λ^w , não leva em consideração a perda de energia por absorção no espaço reacional e a formação de um perfil de energia incidente, esta apresenta um valor superdimensionado em relação aos outros métodos de cálculo da dose. Quando a ideia de perda de energia devido à absorção de radiação pelos componentes do meio reacional é levada a cabo, o valor da dose calculada cai consideravelmente. Este é o caso da dose de radiação calculada com base na energia incidente média no espaço reacional $\langle G_\lambda(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$. A Dose Modificada proporciona um método de cálculo da dose de radiação que toma como base a radiação efetivamente absorvida pelas bactérias ativas.

Labas *et al.* (2006b), baseando-se no conceito da Dose Modificada, determinou doses entre 0,438 e 1,863 W^m.s.cm^{-3m}, para lâmpadas de 15 e 40 W respectivamente, necessárias à inativação de 90% da concentração inicial da bactéria *Escherichia coli* variando entre 10⁴ e 10⁸ UFC.cm⁻³. Malato *et al.* (2009) apresentam uma dose de 5,5 mW.s.cm⁻² necessária à inativação de 90% na concentração da *Pseudomonas aeruginosa*.

4.4.5 CINÉTICA DE INATIVAÇÃO DA *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* VIA IRRADIAÇÃO UVC

Os parâmetros cinéticos foram calculados empregando-se como ferramenta principal o box “lsqcurvefit” pertencente ao software MatLab®, que utiliza a rotina de otimização de Levenberg-Marquardt e minimiza a função objetivo somatório dos erros ao quadrado entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo em questão para determinar os valores ótimos dos parâmetros. Para os estudos cinéticos de desinfecção empregando-se radiação UVC foram usados os modelos de Hom, Modelo dos alvos múltiplos, o Modelo dos alvos múltiplos modificado e o Modelo da Absorção de Fótons originalmente proposto por Cassano *et al.* (1995) para descrever o processo.

A Tabela 13 reúne os modelos utilizados. A concentração de agente oxidante foi substituída pela energia incidente média, $\langle G_\lambda \rangle_{V_{ir}}$. Além disso, foi introduzida a relação expressa pela Equação 40 para a taxa de reação na construção dos modelos.

Tabela 13 - Modelos empregados para descrever o processo de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via irradiação com luz UVC.

Modelo	Equação
Hom	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -k' \frac{V_{ir}}{V_{TR}} (\langle G_\lambda \rangle_{V_{ir}})^n t_{ir}^m$
Alvos Múltiplos	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = \ln \left[1 - \left(1 - \exp \left(-k' \frac{V_{ir}}{V_{TR}} \langle G_\lambda \rangle_{V_{ir}} t_{ir} \right) \right)^{n_a} \right]$
Alvos Múltiplos modificado	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = \ln \left[1 - \left(1 - \exp \left(-k' \frac{V_{ir}}{V_{TR}} (\langle G_\lambda \rangle_{V_{ir}})^n t_{ir} \right) \right)^{n_a} \right]$
Modelo da absorção de fótons	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -k \cdot \frac{V_{ir}}{V_{TR}} \cdot [\langle e_\lambda^a(\vec{x}, t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}]_{t_{ir}}^m \cdot t_{ir}$

As Tabelas 14 a 16 apresentam os valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais para a inativação da *Pseudomonas aeruginosa* por irradiação com luz UVC.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo de Hom (estudos cinéticos UVC).

N_i^0 (UFC.cm ⁻³)	k' (s ^{-m} .mW ⁻ⁿ .cm ²ⁿ)	n	m	R ²
5,15·10 ⁷	9,8820	0,1503	0,5314	0,985
2,34·10 ⁷	9,7963	0,4515	0,5659	0,983
1,46·10 ⁷	9,7684	0,7772	0,5552	0,970
5,75·10 ⁶	5,5664	0,5325	0,5445	0,973
8,30·10 ⁵	5,3825	0,1479	0,5238	0,971

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo dos Alvos Múltiplos (estudos cinéticos UVC).

N_i^0 (UFC.cm ⁻³)	k' (s ⁻¹ .mW ⁻¹ .cm ²)	n_a	R ²
5,15·10 ⁷	2,7255	0,0484	0,967
2,34·10 ⁷	1,2645	0,0714	0,963
1,46·10 ⁷	0,7422	0,0736	0,945
5,75·10 ⁶	0,2957	0,0624	0,950
8,30·10 ⁵	0,0423	0,0497	0,946

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo dos Alvos Múltiplos Modificado (estudos cinéticos UVC).

N_i^0 (UFC.cm ⁻³)	k' (s ⁻¹ .mW ⁻ⁿ .cm ²ⁿ)	n_a	n	R ²
5,15·10 ⁷	1,3630	0,0484	0,6300	0,967
2,34·10 ⁷	0,9974	0,0714	0,7810	0,963
1,46·10 ⁷	0,7058	0,0736	0,9173	0,945
5,75·10 ⁶	0,3608	0,0624	0,3785	0,950
8,30·10 ⁵	0,2329	0,0497	0,2437	0,946

Os parâmetros cinéticos estimados para o Modelo Cinético da Absorção de Fótons são aqueles detalhados na Tabela 11.

Como pode ser observado nas Tabelas 14 a 16 e na Tabela 11 o modelo que melhor representou o comportamento real da inativação da *Pseudomonas aeruginosa* por meio da irradiação com luz UVC foi o modelo de Hom. Este modelo se mostrou mais flexível em descrever a relação não-linear entre a razão de sobrevivência bacteriana e o tempo de irradiação. O valor estimado para a constante m foi próximo de 0,5, indicando a não-linearidade em relação ao tempo de contato.

As Figuras 20 a 23 apresentam os ajustes resultantes para os diversos modelos, e as Figuras 24 a 27 mostram comparativos entre os valores preditos pelos modelos e os valores observados experimentalmente para a razão de inativação da *Pseudomonas aeruginosa*.

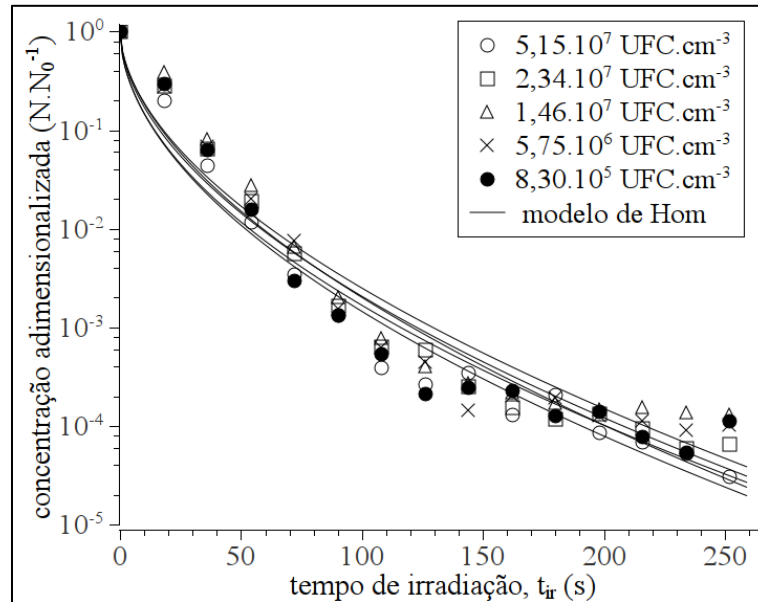


Figura 20 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via radiação UVC, modelo de Hom.

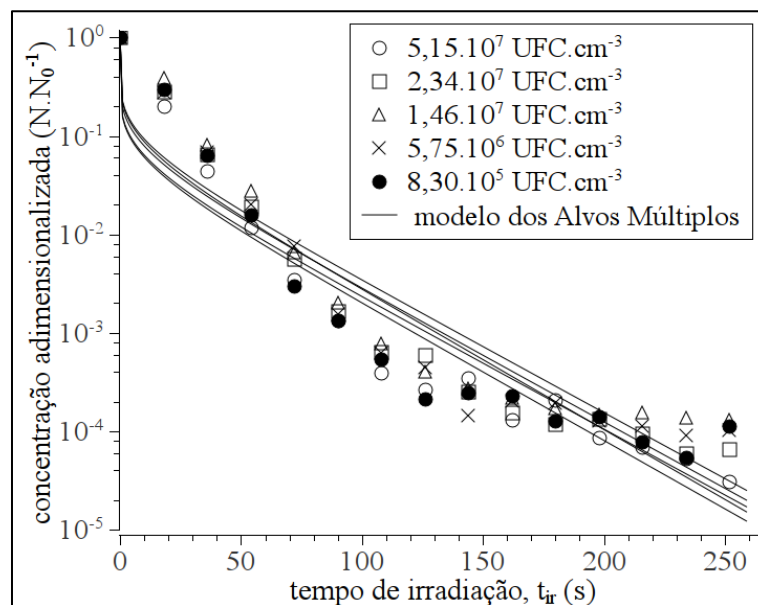


Figura 21 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via radiação UVC, Modelo dos Alvos Múltiplos.

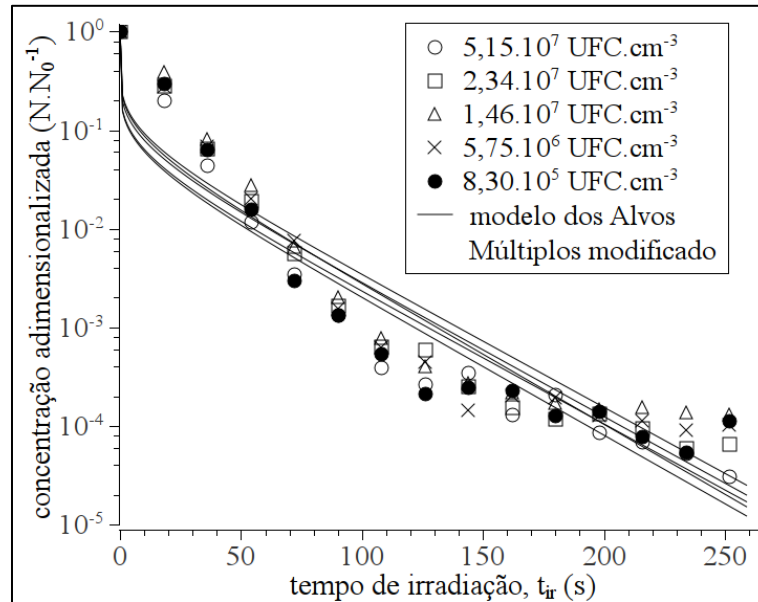


Figura 22 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via radiação UVC, Modelo dos Alvos Múltiplos modificado.

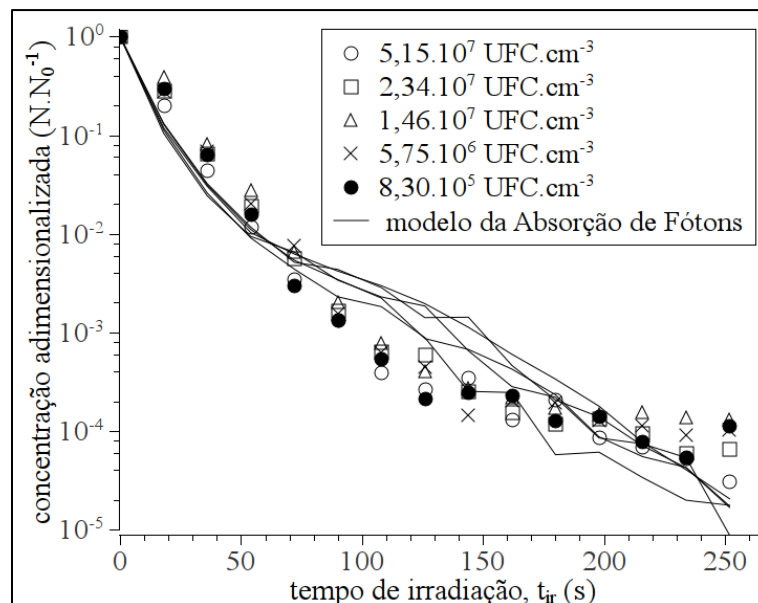


Figura 23 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via radiação UVC, Modelo da Absorção de Fótons.

A forma do gráfico apresentado na Figura 23 se deve ao fato de que no Modelo da Absorção de Fótons a taxa de inativação é função da taxa volumétrica de absorção de energia, e_{λ}^a , que por sua vez depende da concentração bacteriana. A concentração bacteriana, medida experimentalmente, é uma grandeza descontínua, assim, a representação da evolução da concentração bacteriana baseada no Modelo da Absorção de Fótons gerou uma curva descontínua.

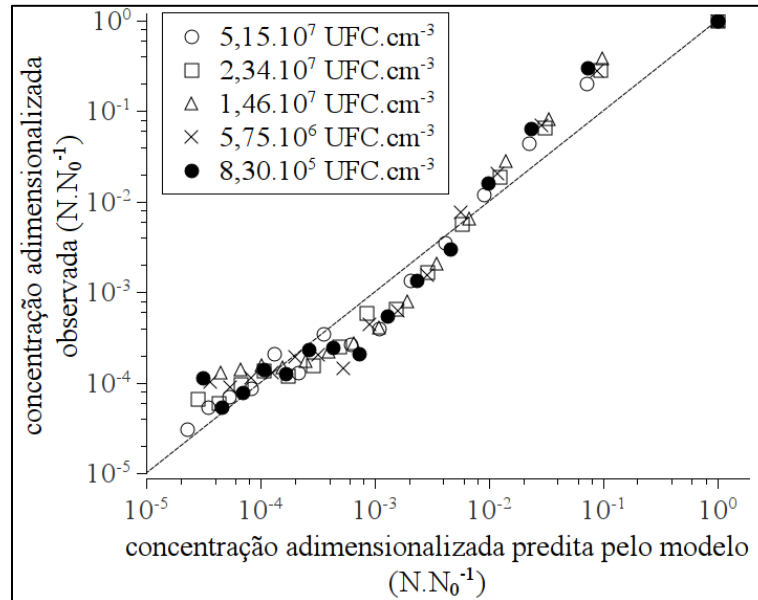


Figura 24 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo de Hom e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via irradiação UVC).

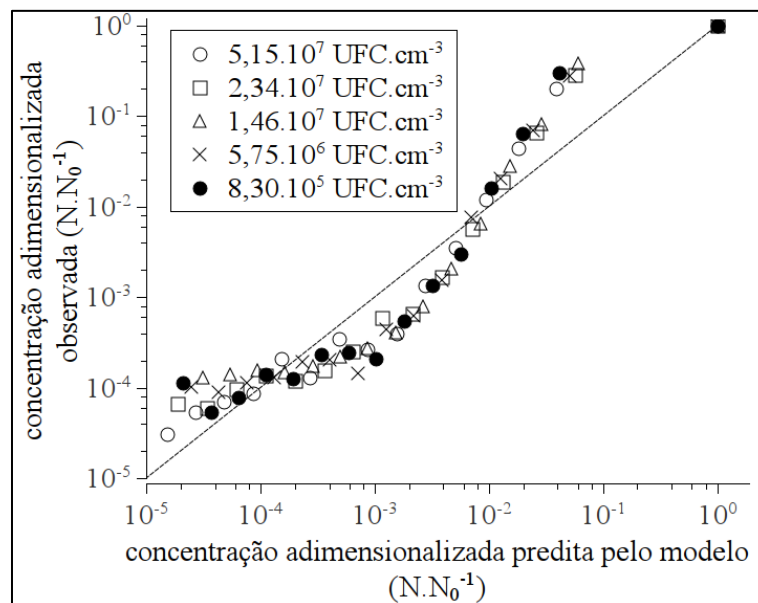


Figura 25 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo dos Alvos Múltiplos e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via irradiação UVC).

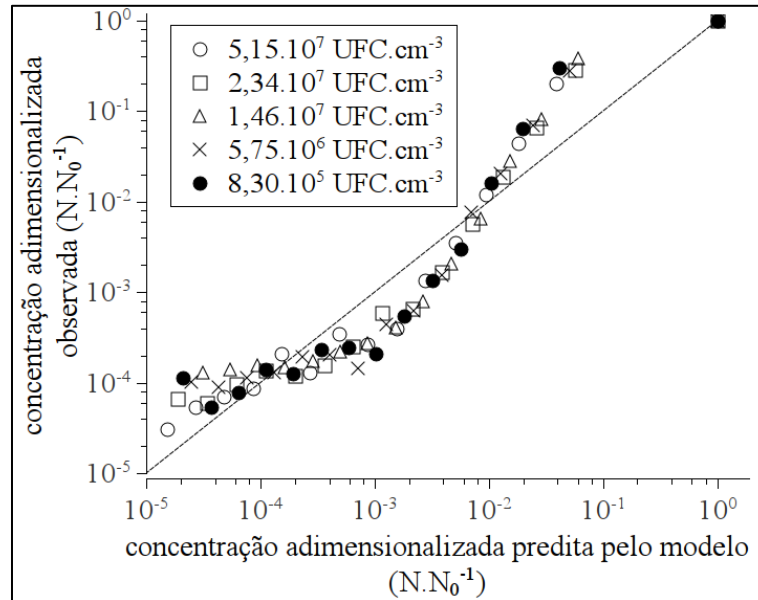


Figura 26 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo dos Alvos Múltiplos modificado e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via irradiação UVC).

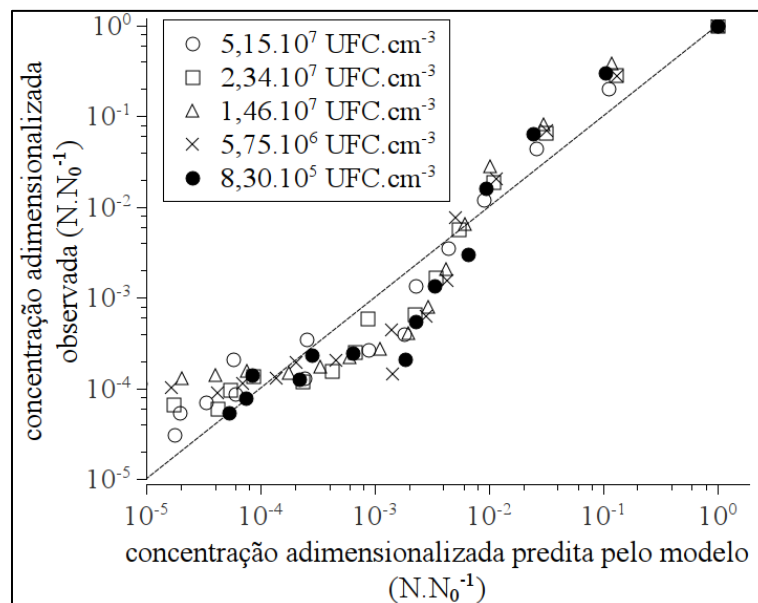


Figura 27 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo da Absorção de Fótons e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via irradiação UVC).

É possível observar nas Figuras 24 a 27 que um padrão surgiu em todos os gráficos comparativos entre o valor da razão de sobrevivência predito pelos modelos e aquele observado experimentalmente. Esse fato é um indicativo de que existem fenômenos inerentes ao processo que não são representados pelos modelos, apesar do alto valor do coeficiente de correlação.

4.5 Atividade da catalase

4.5.1 ESTUDOS PRELIMINARES ACERCA DA EFICIÊNCIA DA CATALASE

A Tabela 17 resume os resultados observados para os ensaios que objetivaram avaliar a ação da catalase sobre o H₂O₂ e sobre as células bacterianas.

Tabela 17 - Ensaio acerca da atividade da catalase sobre o H₂O₂ e sobre a *Pseudomonas aeruginosa*.

Amostra	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³ x 10 ²)	[catalase] (UIC.cm ⁻³)	% de inativação bacteriana após 3 h	[H ₂ O ₂] _{3 h} (mmol.cm ⁻³ x 10 ²)
A	0	0	0	-
B	2,3	0	100*	1,5
C	0	25,0	5	-
D	2,3	0,5	98	0
E	2,3	2,5	45	0
F	2,3	5,0	5	0
G	2,3	12,5	0	0
H	2,3	25,0	0	0

* Considerando que não foi observado crescimento bacteriano em nenhuma das duplicatas de nenhuma das diluições da Amostra “B”.

É possível notar, da Tabela 17, que a concentração inicial de $2,3 \cdot 10^{-2}$ mmol.cm⁻³ de H₂O₂ foi suficiente para promover uma inativação de 100% das bactérias em um tempo de contato de 3 h (amostra “B”). Além disso, percebe-se uma acentuada redução na concentração de H₂O₂, mesmo sem a presença de catalase, devido a diversos fatores, como eventuais perdas durante a agitação, a degradação natural do H₂O₂ e a degradação devido à catalase produzida pelo próprio micro-organismo. Os valores observados para a amostra “C” retratam uma pequena influência da catalase utilizada na concentração de 25,0 UIC.cm⁻³, a máxima concentração empregada. Houve, neste caso, uma redução de 5% na concentração inicial de bactérias após 3h de exposição. Essa redução não se mostra significativa, uma vez que esta porcentagem é próxima ao erro experimental associado à inoculação e leitura em placas de Petri observada em laboratório. Além disso, o tempo de contato entre a catalase e as células bacterianas na amostragem, durante os estudos cinéticos de desinfecção, era no mínimo 50%

inferior. Percebe-se, que apesar da concentração final de H₂O₂ nas amostras “D” e “E” ser zero, houve uma redução significativa da concentração de bactérias. Isso mostra que as concentrações correspondentes de catalase foram suficientes à inativação de todo peróxido de hidrogênio residual, mas não em tempo hábil para o impedimento da ação bactericida do mesmo.

Optou-se, com base nestes resultados, por empregar a concentração de 12,5 UIC.cm⁻³ de catalase nos frascos de coleta durante a amostragem nos estudos cinéticos de desinfecção e no estudo da cinética enzimática catalase-H₂O₂ (Seção 4.5.2).

4.5.2 CINÉTICA ENZIMÁTICA DA CATALASE FRENTE AO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A atividade da catalase foi avaliada acompanhando-se a sua cinética enzimática tendo como substrato o peróxido de hidrogênio. Foram realizados vários ensaios com a concentração fixa de catalase de 12,5 UIC.cm⁻³ e concentrações de H₂O₂ variando entre 1,33·10⁻³ e 1,45·10⁻² mmol.cm⁻³. A Figura 28 apresenta os resultados obtidos experimentalmente para a cinética enzimática catalase-H₂O₂.

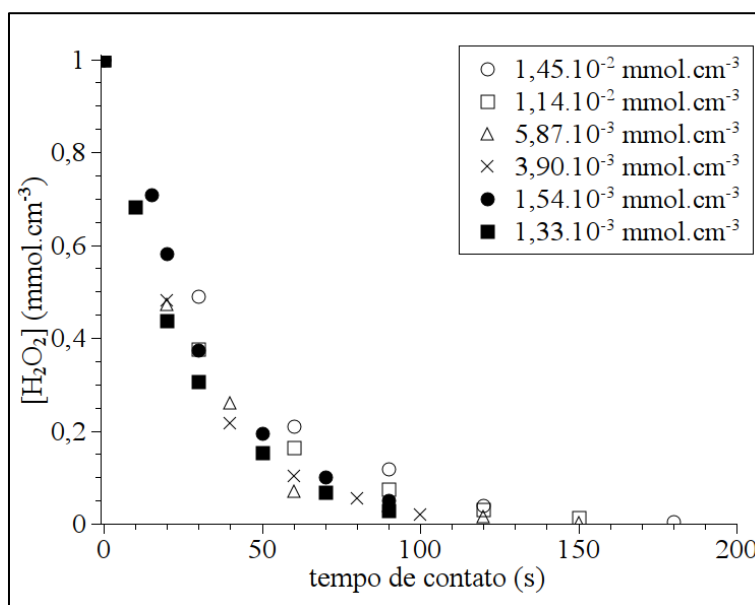


Figura 28 - Evolução da concentração de H₂O₂ na cinética enzimática catalase-H₂O₂ com concentração inicial de catalase de 12,5 UIC.cm⁻³.

É possível observar na Figura 28 que a taxa de reação da cinética enzimática catalase-H₂O₂ mostrou-se independente da concentração inicial de H₂O₂. Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo cinético de Michaelis-Menten (Equação 2) e os parâmetros

(constante de Michaelis, K_m , e velocidade máxima, $v_{m\acute{a}x}$) foram calculados por ajuste não-linear para cada ensaio. A Tabela 18 apresenta os valores das constantes determinadas para cada caso.

Tabela 18 - Parâmetros do Modelo de Michaelis-Menten para a cinética enzimática da catalase tendo o H₂O₂ como substrato.

[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	K_m (mmol.cm ⁻³)	$v_{m\acute{a}x}$ (mmol.cm ⁻³ .s ⁻¹)	R ²
1,33·10 ⁻³	1,83	7,21·10 ⁻²	0,9999995
1,54·10 ⁻³	1,43	4,28·10 ⁻²	0,9999996
3,90·10 ⁻³	0,62	2,34·10 ⁻²	0,9999997
5,87·10 ⁻³	0,76	2,83·10 ⁻²	0,9999991
1,14·10 ⁻²	1,09	3,41·10 ⁻²	0,9999993
1,45·10 ⁻²	3,96	9,84·10 ⁻²	0,9999998

A flutuação no valor dos parâmetros estimados decorre do fato da faixa de concentração de H₂O₂ utilizada nos ensaios da cinética enzimática ser aproximadamente três ordens de grandeza inferior à concentração de saturação do substrato, onde é atingida a velocidade máxima (limite) da reação enzimática. As Figuras 29 e 30 ilustram esse fato, apresentando a cinética enzimática catalase-H₂O₂ para a concentração inicial de substrato de 1,14·10⁻² mmol.cm⁻³, na faixa de concentração de H₂O₂ empregada e na faixa que engloba a concentração de saturação do substrato, respectivamente.

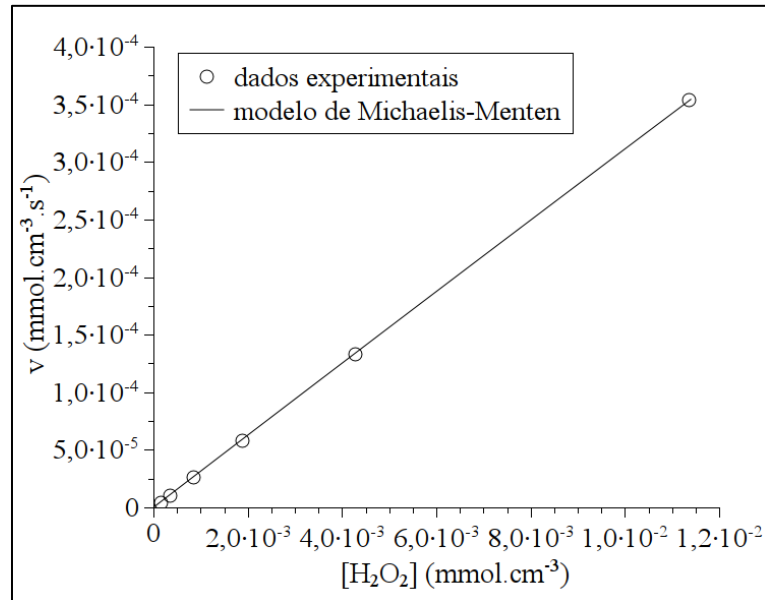


Figura 29 - Cinética enzimática catalase-H₂O₂ na faixa operacional (baixas concentrações). $[H_2O_2]_0 = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.cm}^{-3}$; $K_m = 1,09 \text{ mmol.cm}^{-3}$; $v_{m\acute{a}x} = 3,41 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

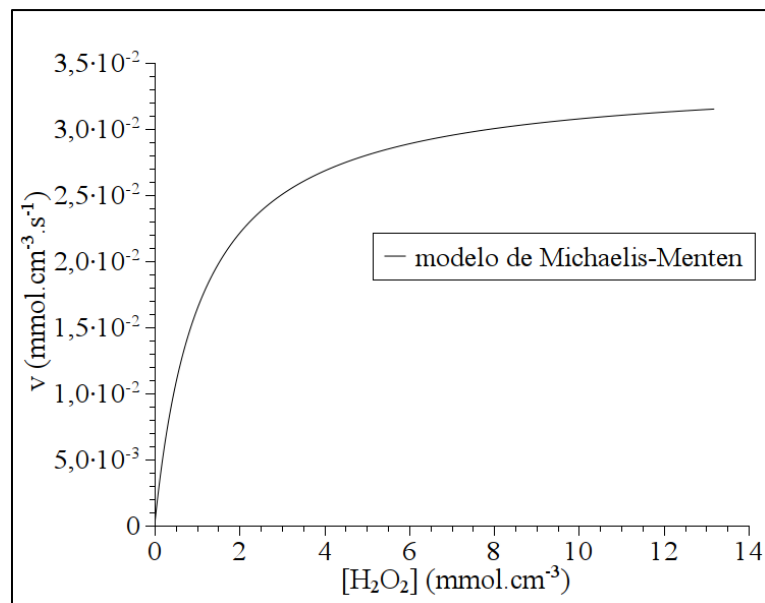


Figura 30 - Cinética enzimática catalase-H₂O₂ na faixa de saturação do substrato (altas concentrações). $[H_2O_2]_0 = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.cm}^{-3}$; $K_m = 1,09 \text{ mmol.cm}^{-3}$; $v_{m\acute{a}x} = 3,41 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Na Figura 30 é possível observar a tendência da taxa de reação enzimática de atingir o valor limite, $v_{m\acute{a}x}$, de $3,41 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, estimado para esta concentração inicial de H₂O₂. Utilizando o peróxido de hidrogênio como substrato, Switala e Loewen (2002) estimaram valores para K_m na faixa de $6,7 \cdot 10^{-2}$ a $5,37 \cdot 10^{-1} \text{ mmol.cm}^{-3}$ para a catalase

proveniente de vários micro-organismos. Garret *et al.* (2005) apresentam um valor para K_m de 1,1 mmol.cm⁻³.

4.6 Estudos cinéticos de desinfecção via H₂O₂

Os estudos cinéticos de desinfecção empregando-se peróxido de hidrogênio como agente biocida foram realizadas utilizando-se concentrações iniciais de H₂O₂ na faixa de 1,78·10⁻³ a 5,31·10⁻³ mmol.cm⁻³ e concentrações iniciais da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* na faixa de 3,23·10⁶ a 1,15·10⁷ UFC.cm⁻³, estas concentrações foram obtidas por meio de diluições da suspensão-mãe original produzida como descrito na Seção 3.3. Procurou-se manter a razão f entre a concentração inicial de H₂O₂ e a concentração inicial de bactérias constante, houve, porém, uma variação devido à dificuldade em se obter, com uma pequena tolerância, a concentração inicial de bactérias pré-determinada. A Tabela 19 reúne os valores para as concentrações iniciais de H₂O₂ e bactérias assim como para a razão f entre estas. Os estudos cinéticos foram conduzidos por um período de 120 minutos. As Figuras 31 e 32 mostram o decaimento da concentração adimensional de bactérias e o decaimento da concentração adimensional do H₂O₂, respectivamente, em função do tempo de contato.

Tabela 19 - Concentrações iniciais de bactérias e biocida nos estudos cinéticos de desinfecção via H₂O₂.

N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	f (mmol.UFC ⁻¹)
3,23·10 ⁶	1,78·10 ⁻³	5,51·10 ⁻¹⁰
3,83·10 ⁶	3,69·10 ⁻³	9,64·10 ⁻¹⁰
1,15·10 ⁷	5,31·10 ⁻³	4,61·10 ⁻¹⁰

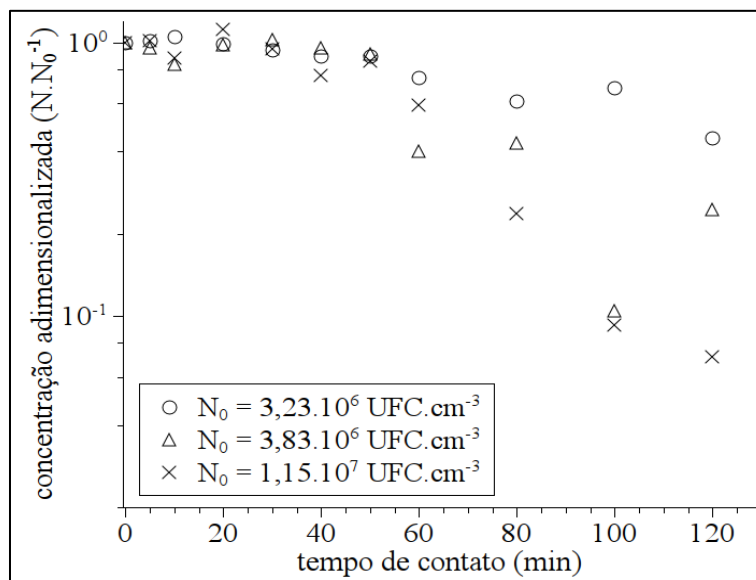


Figura 31 - Evolução da concentração de *Pseudomonas aeruginosa* nos estudos cinéticos de desinfecção via H₂O₂.

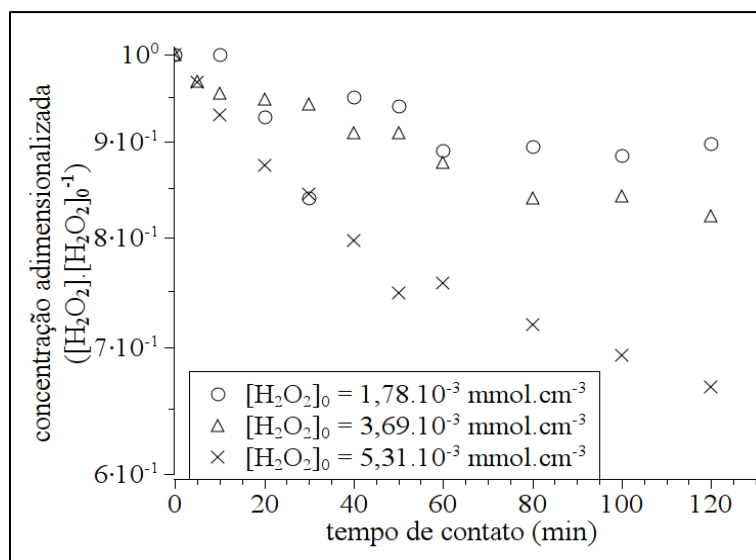


Figura 32 - Evolução da concentração de H₂O₂ nos estudos cinéticos de desinfecção via H₂O₂.

Como pode ser notado na Figura 31, a resposta na concentração de bactérias ao contato com o peróxido de hidrogênio não é imediata, existe uma resistência à inativação inicialmente e, ao contrário do que acontece no caso da desinfecção via irradiação com luz UVC, a taxa de inativação aumenta com o decorrer tempo de contato. Percebe-se ainda que em um tempo de contato de 120 min a redução observada na concentração de bactérias foi de no máximo pouco mais de 90%. A Tabela 20 detalha a eficiência do processo para cada concentração inicial ao tempo final de 120 min.

Tabela 20 - Eficiência do processo de desinfecção via H₂O₂ ao tempo final de contato de 120 min.

N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	f (mmol.UFC ⁻¹)	Eficiência (%)
3,23·10 ⁶	1,78·10 ⁻³	5,51·10 ⁻¹⁰	54,95
3,83·10 ⁶	3,69·10 ⁻³	9,64·10 ⁻¹⁰	75,42
1,15·10 ⁷	5,31·10 ⁻³	4,61·10 ⁻¹⁰	92,87

Como é possível observar na Tabela 20, a eficiência do processo é proporcional à concentração de biocida presente no meio reacional inicialmente. A maior redução na concentração de bactérias foi observada quando se empregou uma concentração de 5,31·10⁻³ mmol.cm⁻³ de H₂O₂. Por outro lado, é possível perceber que a taxa de degradação do peróxido de hidrogênio é proporcional à concentração de bactérias. Isso se deve ao fato de que a *Pseudomonas aeruginosa* produz a enzima catalase como defesa natural, promovendo a degradação do agente oxidante. Portanto, quanto maior a densidade microbiana, maior a concentração de catalase produzida, resultando em um maior consumo do H₂O₂.

4.6.1 CINÉTICA DE INATIVAÇÃO DA *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* VIA H₂O₂

Os parâmetros cinéticos foram calculados empregando-se como ferramenta principal o box “lsqcurvefit” pertencente ao software MatLab®, que utiliza a rotina de otimização de Levenberg-Marquardt e minimiza a função objetivo somatório dos erros ao quadrado entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo em questão para determinar os valores ótimos dos parâmetros. Para os estudos cinéticos de desinfecção via H₂O₂ foram usados os modelos de Hom, Modelo Exponencial, Modelo de Hom Exponencial, Modelo dos alvos múltiplos e o Modelo dos alvos múltiplos modificado, para descrever o processo.

Tabela 21 - Modelos empregados para descrever o processo de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via H₂O₂.

Modelo	Equação
Hom	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -k' C^n t_c^m$
Exponencial	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -\frac{1}{x-1} \ln [1 + (x-1)k' C^n t_c^m N_i^{0^{x-1}}]$
Hom Exponencial	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = -\frac{1}{x-1} \ln [1 + (x-1)k' C^n t_c^m N_i^{0^{x-1}}]$
Alvos Múltiplos	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = \ln [1 - (1 - \exp(-k' C t_c))^{n_a}]$
Alvos Múltiplos modificado	$\ln \frac{N_i}{N_i^0} = \ln [1 - (1 - \exp(-k' C^n t_c))^{n_a}]$

As Tabelas 22 a 26 apresentam os valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais para a inativação da *Pseudomonas aeruginosa* por ação do H₂O₂ para cada concentração inicial de oxidante.

Tabela 22 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo de Hom (estudos cinéticos H₂O₂).

N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	k' (min ^{-m} .mmol ⁻ⁿ .cm ³ⁿ)	n	m	R ²
3,23·10 ⁶	1,78·10 ⁻³	1,57·10 ⁻¹	1,09	1,80	0,960
3,83·10 ⁶	3,69·10 ⁻³	2,38·10 ⁻¹	1,06	1,70	0,874
1,15·10 ⁷	5,31·10 ⁻³	1,68·10 ⁻¹	1,55	2,43	0,980

Tabela 23 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo Exponencial (estudos cinéticos H₂O₂).

N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	k' (*)	n	X	R ²
3,23·10 ⁶	1,78·10 ⁻³	1,06	4,23·10 ⁻¹	8,24·10 ⁻¹	0,943
3,83·10 ⁶	3,69·10 ⁻³	9,95·10 ⁻¹	2,96·10 ⁻²	7,15·10 ⁻¹	0,861
1,15·10 ⁷	5,31·10 ⁻³	3,03·10 ²	1,84·10 ⁻²	3,78·10 ⁻¹	0,963

* min⁻¹.UFC⁻¹.mmol⁻ⁿ.cm³⁽ⁿ⁺¹⁾

Tabela 24 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo Exponencial de Hom (estudos cinéticos H₂O₂).

N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	k' (*)	n	X	m	R ²
3,23·10 ⁶	1,78·10 ⁻³	4,19·10 ⁻⁶	5,62·10 ⁻¹	1,47	1,85	0,960
3,83·10 ⁶	3,69·10 ⁻³	1,12·10 ⁻⁷	6,80·10 ⁻¹	1,79	1,94	0,880
1,15·10 ⁷	5,31·10 ⁻³	6,47·10 ⁻⁸	3,94·10 ⁻¹	1,53	2,47	0,980

* min^{-m}.UFC⁻¹.mmol⁻ⁿ.cm³⁽ⁿ⁺¹⁾

Tabela 25 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo dos Alvos Múltiplos (estudos cinéticos H₂O₂).

N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	k' (min ⁻¹ .mmol ⁻¹ .cm ³)	n_a	R ²
3,23·10 ⁶	1,78·10 ⁻³	8,54	2,64	0,960
3,83·10 ⁶	3,69·10 ⁻³	8,36	3,95	0,883
1,15·10 ⁷	5,31·10 ⁻³	1,44·10 ¹	2,45·10 ¹	0,990

Tabela 26 - Parâmetros cinéticos segundo o Modelo dos Alvos Múltiplos Modificado (estudos cinéticos H₂O₂).

N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	k' (*)	n_a	n	R ²
3,23·10 ⁶	1,78·10 ⁻³	7,67	2,64	9,84·10 ⁻¹	0,960
3,83·10 ⁶	3,69·10 ⁻³	7,73	3,92	9,87·10 ⁻¹	0,883
1,15·10 ⁷	5,31·10 ⁻³	4,84	1,94·10 ⁻¹	8,14·10 ⁻¹	0,990

* min⁻¹.mmol⁻ⁿ.cm³ⁿ

Como pode ser observado nas Tabelas 22 a 26 os modelos de Hom, Exponencial de Hom, dos Alvos Múltiplos e o dos Alvos Múltiplos Modificado representaram com boa aproximação os dados experimentais, com uma pequena vantagem para o último citado. Todos estes modelos têm em comum um termo que representa a não-linearidade com relação ao tempo de contato. As Figuras 33 a 37 apresentam os ajustes resultantes para os diversos modelos, e as Figuras 38 a 42 mostram comparativos entre os valores preditos pelos modelos e os valores observados experimentalmente para a razão de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via H₂O₂.

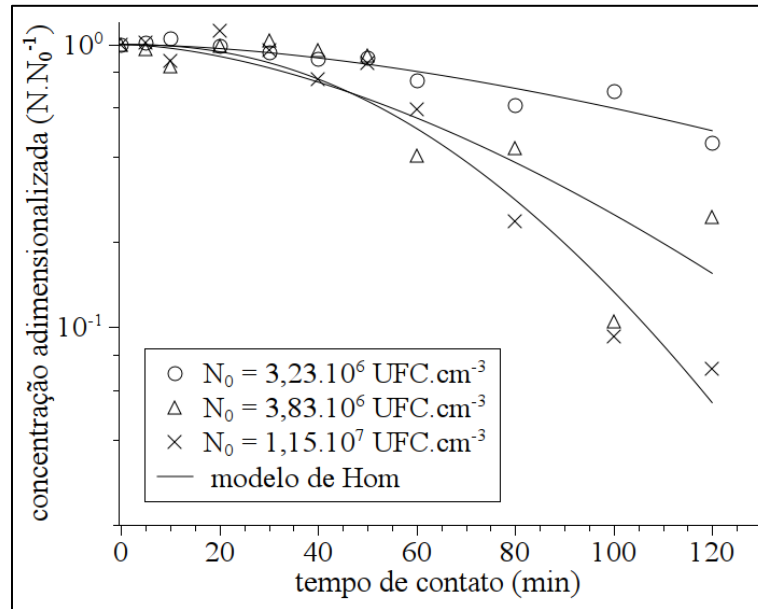


Figura 33 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via H₂O₂, modelo de Hom.

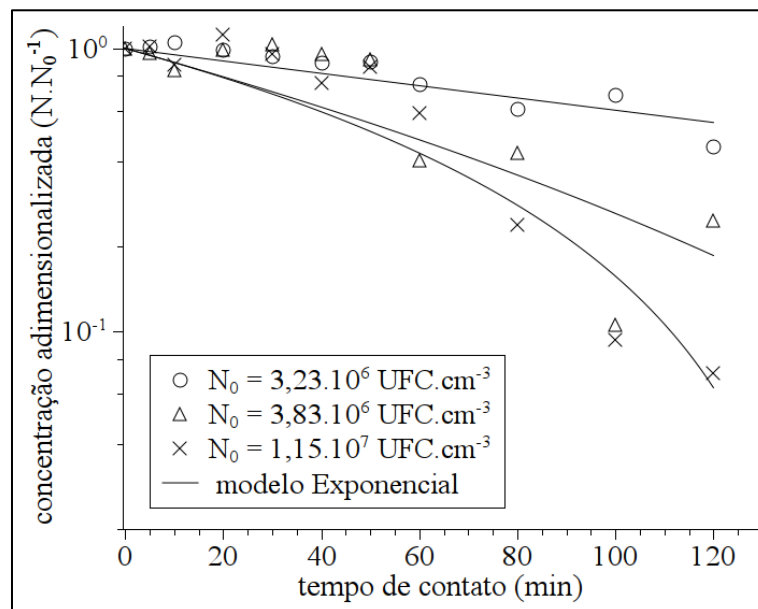


Figura 34 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via H₂O₂, modelo Exponencial.

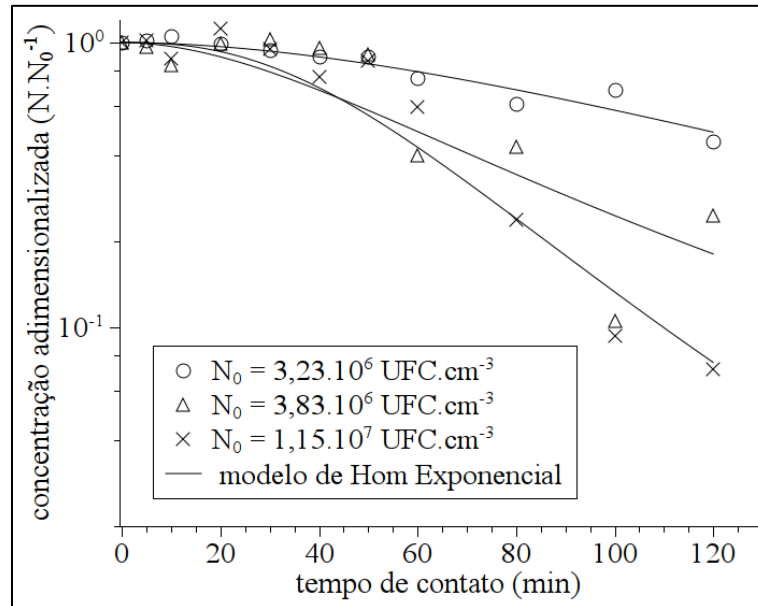


Figura 35 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via H₂O₂, modelo de Hom Exponencial.

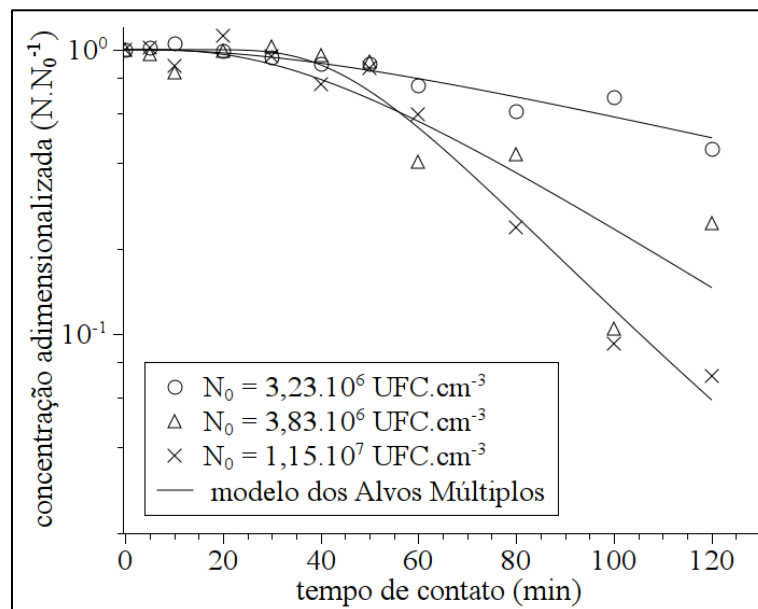


Figura 36 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via H₂O₂, Modelo dos Alvos Múltiplos.

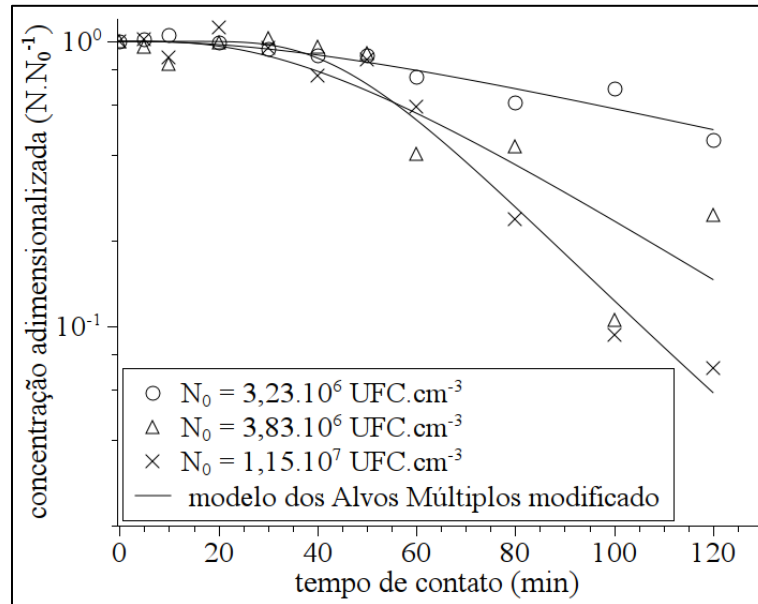


Figura 37 - Inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via H₂O₂, Modelo dos Alvos Múltiplos modificado.

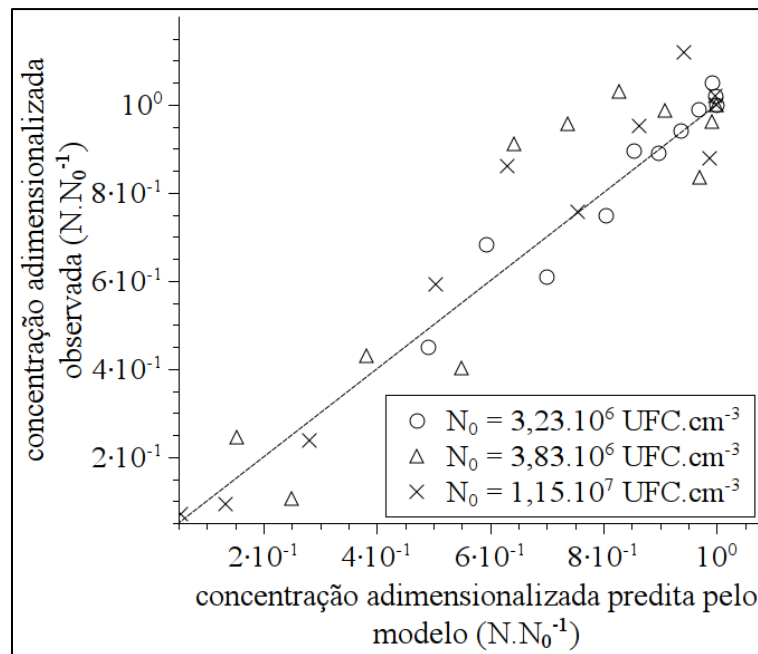


Figura 38 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo de Hom e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H₂O₂).

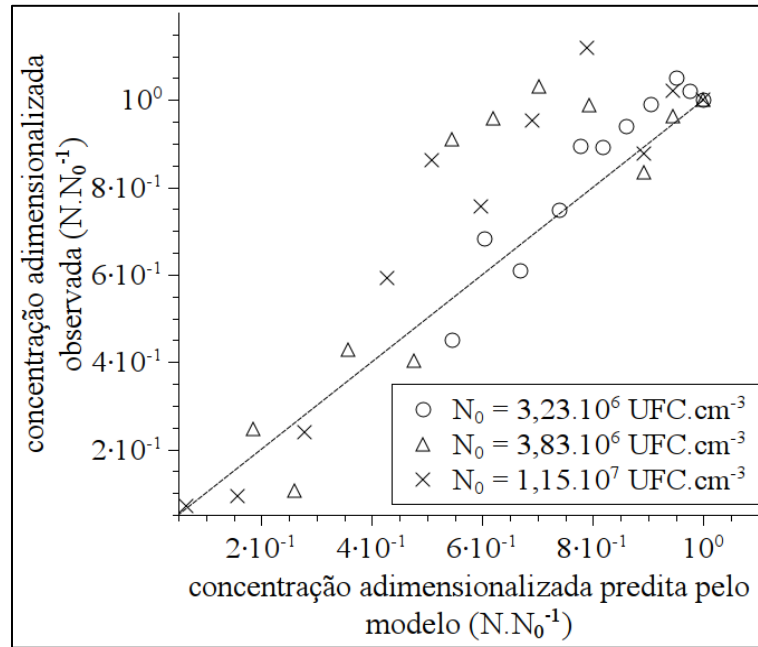


Figura 39 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo Exponencial e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H₂O₂).

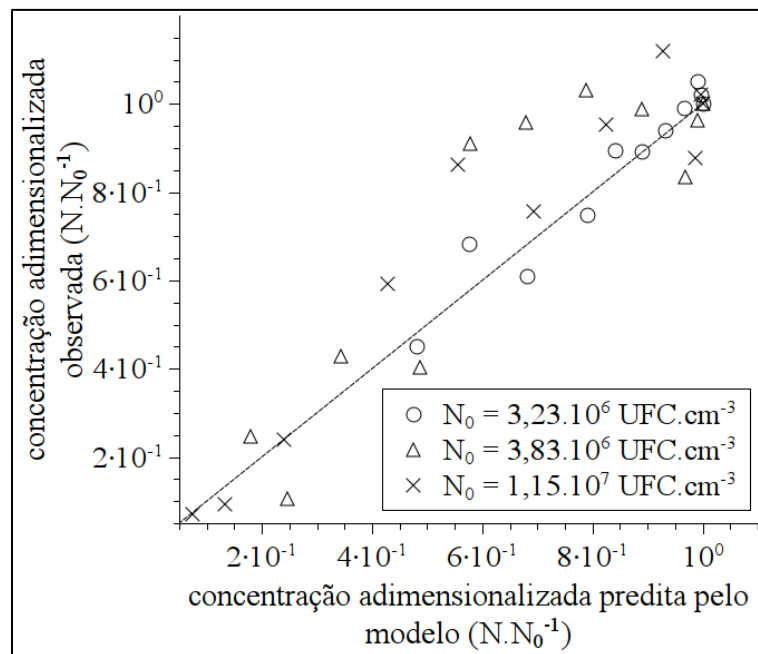


Figura 40 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo de Hom Exponencial e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H₂O₂).

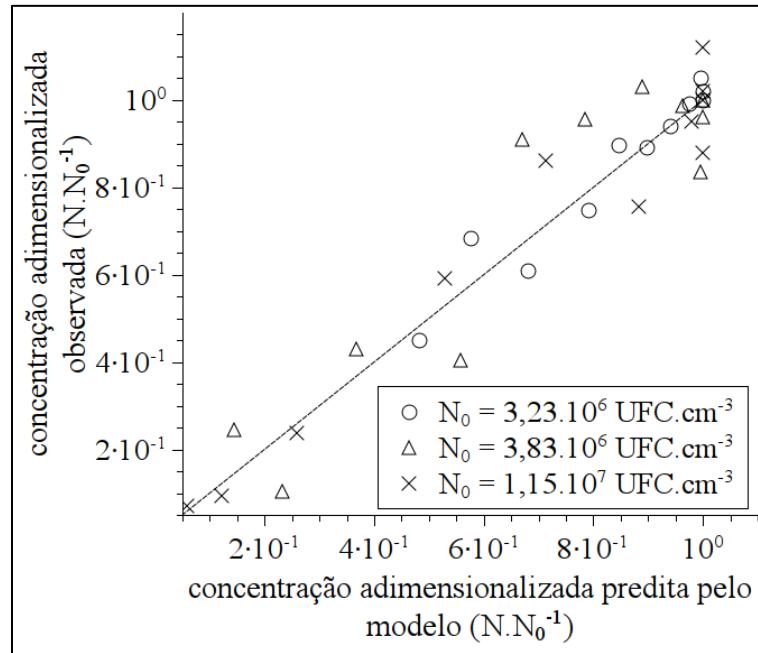


Figura 41 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo dos Alvos Múltiplos e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H₂O₂).

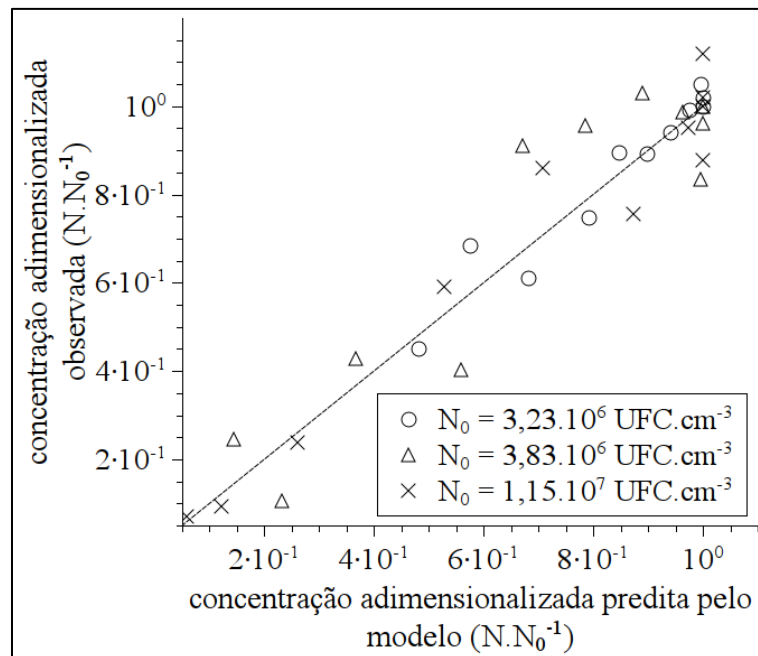


Figura 42 - Comparação entre a razão de sobrevivência da *Pseudomonas aeruginosa* predita pelo modelo dos Alvos Múltiplos modificado e a razão de sobrevivência observada experimentalmente (inativação via H₂O₂).

A distribuição uniforme dos pontos apresentados nos gráficos das Figuras 38 a 42 indicam que os modelos representam com boa aproximação os fenômenos inerentes ao processo de desinfecção via H₂O₂.

4.7 Estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂

Os estudos cinéticos de desinfecção empregando-se o processo combinado UVC/H₂O₂ foram realizadas utilizando-se concentrações iniciais de H₂O₂ na faixa de $3,80 \cdot 10^{-4}$ a $1,02 \cdot 10^{-2}$ mmol.cm⁻³. Procurou-se manter a concentração inicial de bactérias constante a fim de se observar o comportamento da cinética de desinfecção com a variação da razão f entre a concentração inicial de H₂O₂ e a concentração inicial de bactérias, porém, devido à dificuldade experimental em se obter valores para a concentração inicial de bactérias numa faixa estreita, esta variou entre $2,49 \cdot 10^6$ e $9,30 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³. Com base nos valores obtidos, optou-se por separar em dois grupos, de concentrações iniciais de bactérias próximas, os estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂. A Tabela 27 apresenta os valores das concentrações iniciais de oxidante e bactérias para cada caso.

Tabela 27 - Concentrações iniciais de bactérias e biocida nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂.

	N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	f (mmol.UFC ⁻¹)
Grupo 1 (baixas concentrações iniciais de bactérias)	$2,49 \cdot 10^6$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$4,10 \cdot 10^{-9}$
	$2,82 \cdot 10^6$	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$
	$3,32 \cdot 10^6$	$7,22 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-9}$
Grupo 2 (altas concentrações iniciais de bactérias)	$6,50 \cdot 10^6$	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$5,84 \cdot 10^{-11}$
	$7,65 \cdot 10^6$	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$5,81 \cdot 10^{-10}$
	$8,10 \cdot 10^6$	$6,16 \cdot 10^{-3}$	$7,61 \cdot 10^{-10}$
	$9,30 \cdot 10^6$	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$3,83 \cdot 10^{-10}$

As Figuras 43 e 44 ilustram o decaimento da concentração adimensional de bactérias para os grupos 1 e 2 respectivamente, em função do tempo de irradiação. Os dados para o experimento de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via irradiação UVC com concentração inicial de bactérias de $5,75 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³ está presente em ambos os gráficos representando o caso limite onde $f = 0$.

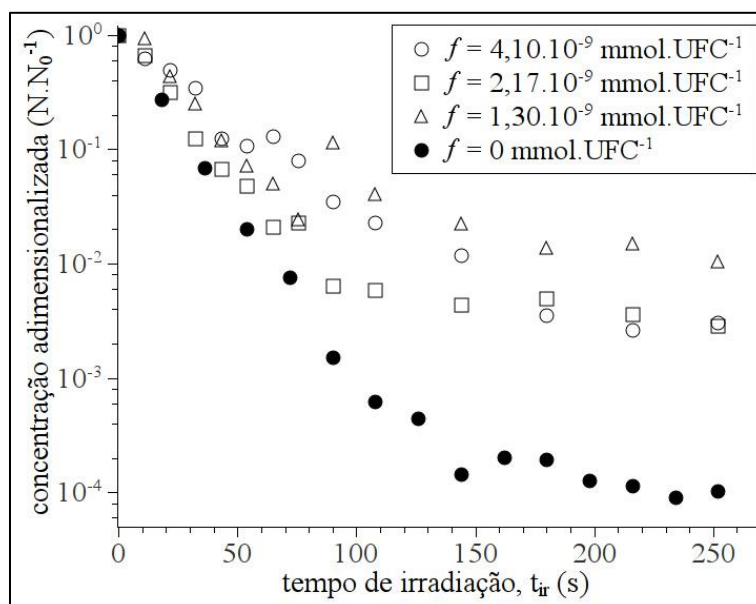


Figura 43 - Evolução da concentração de *Pseudomonas aeruginosa* nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (grupo 1).

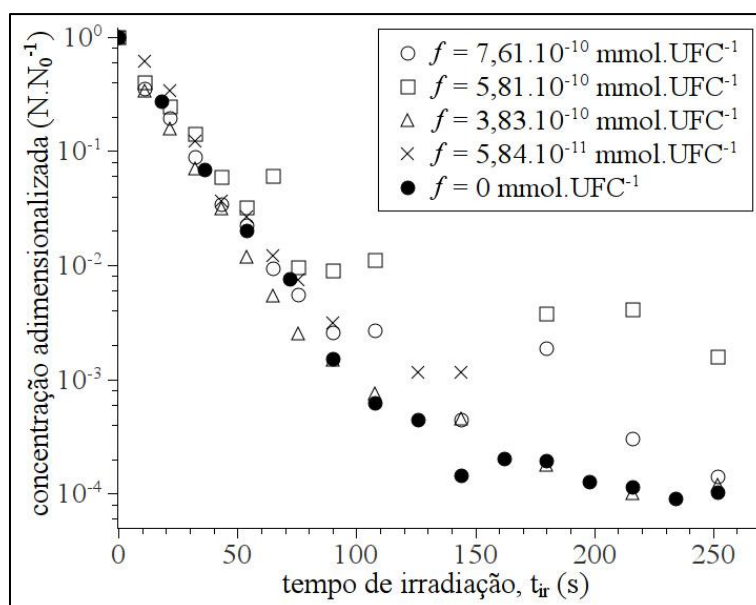


Figura 44 - Evolução da concentração de *Pseudomonas aeruginosa* nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (grupo 2).

As Figuras 45 e 46 mostram o decaimento da concentração adimensional de H₂O₂ para os grupos 1 e 2 respectivamente, em função do tempo de irradiação.

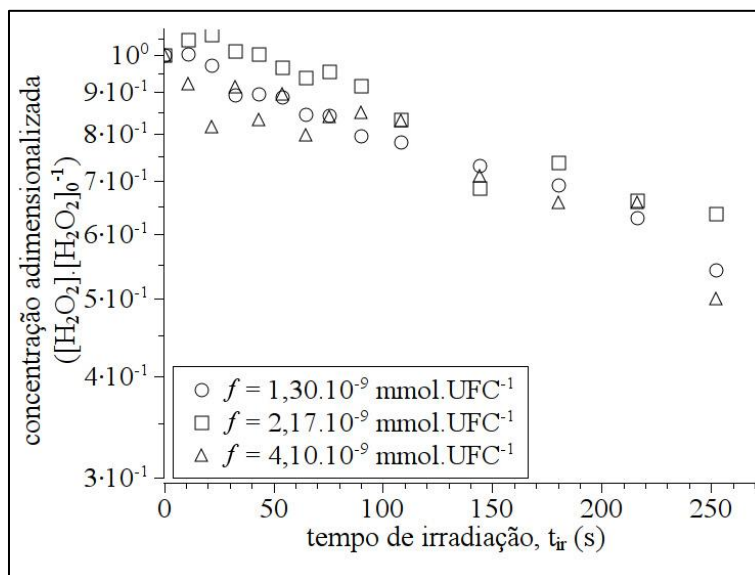


Figura 45 - Evolução da concentração de H₂O₂ nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (grupo 1).

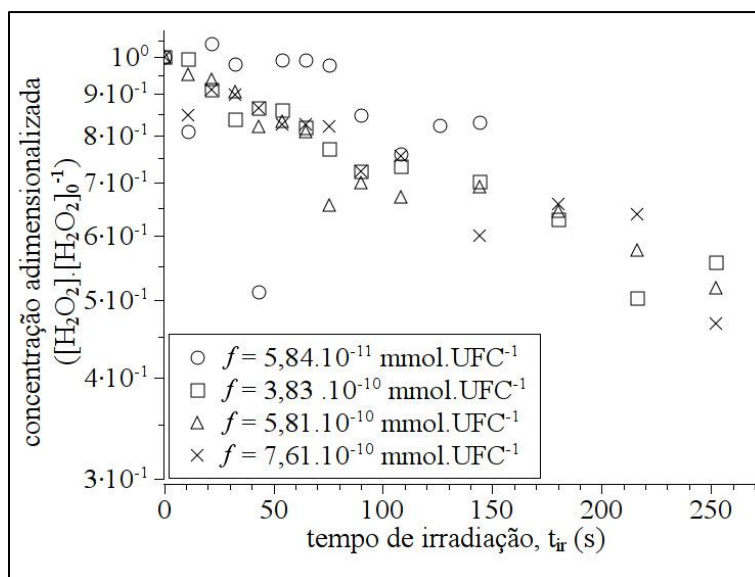


Figura 46 - Evolução da concentração de H₂O₂ nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (grupo 2).

É possível notar nas Figuras 32, 45 e 46 que o consumo de H₂O₂ nos estudos cinéticos onde se empregou a irradiação com luz UVC foi mais elevado, indicando a produção de radicais livres pela fotólise do H₂O₂.

A Tabela 28 detalha a eficiência do processo para cada concentração inicial ao tempo de irradiação final de 252 s.

Tabela 28 - Eficiência do processo de desinfecção via UVC/H₂O₂ ao tempo final de irradiação de 252 s*.

	N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	f (mmol.UFC ⁻¹)	Eficiência (%)
Grupo 1 (baixas concentrações iniciais de bactérias)	2,49·10 ⁶	1,02·10 ⁻²	4,10·10 ⁻⁹	99,70
	2,82·10 ⁶	3,67·10 ⁻³	1,30·10 ⁻⁹	98,95
	3,32·10 ⁶	7,22·10 ⁻³	2,17·10 ⁻⁹	99,71
Grupo 2 (altas concentrações iniciais de bactérias)	6,50·10 ⁶	3,80·10 ⁻⁴	5,84·10 ⁻¹¹	99,99
	7,65·10 ⁶	4,45·10 ⁻³	5,81·10 ⁻¹⁰	99,84
	8,10·10 ⁶	6,16·10 ⁻³	7,61·10 ⁻¹⁰	99,99
	9,30·10 ⁶	3,56·10 ⁻³	3,83·10 ⁻¹⁰	99,99

* Com exceção do experimento com $f = 5,84 \cdot 10^{-11}$ mmol.UFC⁻¹ que teve um tempo de irradiação final de 144 s.

A eficiência atingida ao tempo final de irradiação de 252 s no processo de desinfecção via UVC/H₂O₂ foi próxima àquela obtida no processo de desinfecção via irradiação UVC.

4.7.1 PERFIL DE ENERGIA INCIDENTE

De modo semelhante àquele apresentado na Seção 4.4.2, os perfis de energia incidente foram determinados para os estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂. No presente caso, porém, o coeficiente volumétrico de absorção neperiano total, κ_λ , não é constante, mas varia com o tempo devido à degradação do peróxido de hidrogênio ao longo do tempo de processo.

O coeficiente volumétrico de absorção neperiano total é dada pela Equação 72:

$$\kappa_\lambda(t_{ir}) = \alpha_{i,\lambda} N_i^0 + \alpha_{H_2O_2,\lambda} [H_2O_2](t_{ir}) \quad (72)$$

Onde $\alpha_{H_2O_2,\lambda}$ é a absortividade molar neperiana do H₂O₂.

A absortividade molar do H₂O₂, $\varepsilon_{H_2O_2,\lambda}$, é igual a 19 cm².mmol⁻¹ a 254 nm (RAJESHWAR *et al.*, 1997), logo, segundo a Equação 25, a absortividade molar neperiana do H₂O₂ a 254 nm é dada por:

$$\alpha_{H_2O_2,254\text{ nm}} = \varepsilon_{H_2O_2,254\text{ nm}} \cdot 2,303 = 43,76 \text{ cm}^2.\text{mmol}^{-1}$$

A Figura 47 mostra o perfil de energia incidente no espaço reacional em alguns tempos de irradiação específicos para o experimento de desinfecção via UVC/H₂O₂ de concentração inicial de bactérias igual a $2,49 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³ no raio compreendido entre a entrada ótica do fotorreator, tubo de quartzo, $r = 2,23$ cm e o tubo de Pyrex, $r = 3,0$ cm.

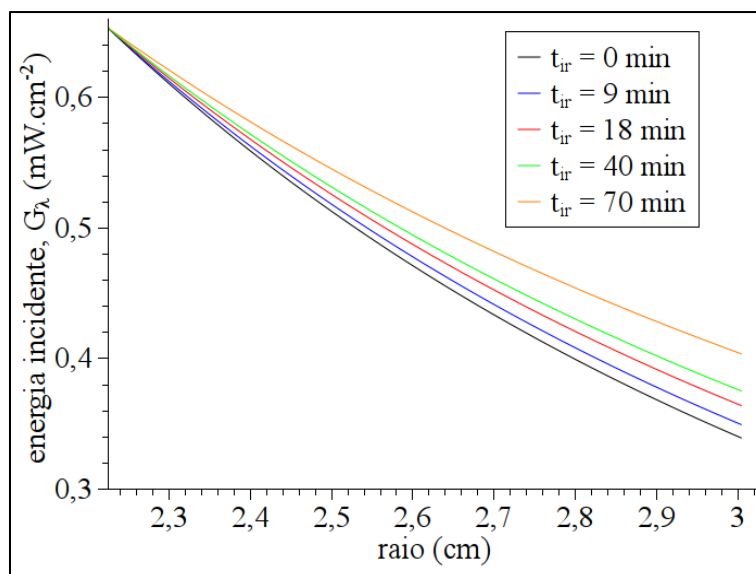


Figura 47 - Perfis de energia incidente no espaço reacional em diversos tempos de irradiação para o experimento de desinfecção via irradiação com luz UVC, $N_i^0 = 2,49 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³.

É possível observar na Figura 47 que a energia incidente aumenta com o aumento do tempo de irradiação à medida que o H₂O₂, que absorve parte da energia que incide no espaço reacional, é consumido no processo.

As Figuras 48 e 49 mostram o comportamento da energia incidente média, $\langle G_\lambda(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$, em função do tempo de irradiação para os grupos 1 e 2 respectivamente.

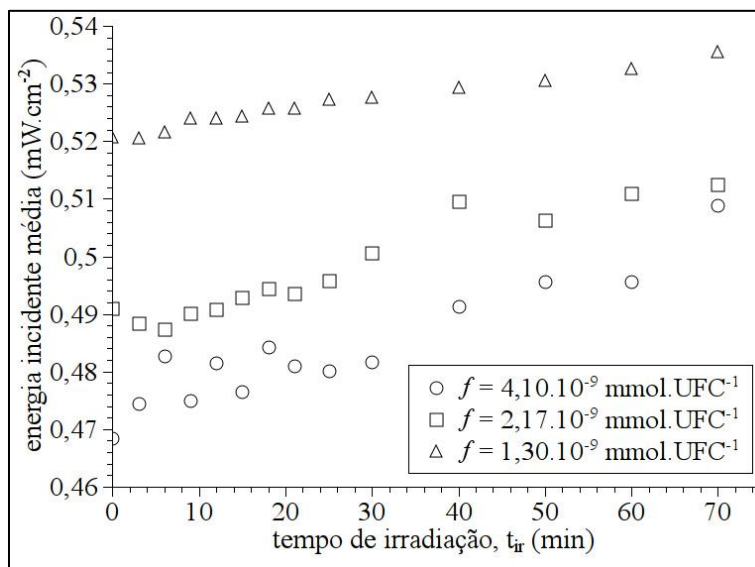


Figura 48 - Evolução da energia incidente média, $\langle G_{\lambda}(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$, nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (grupo 1).

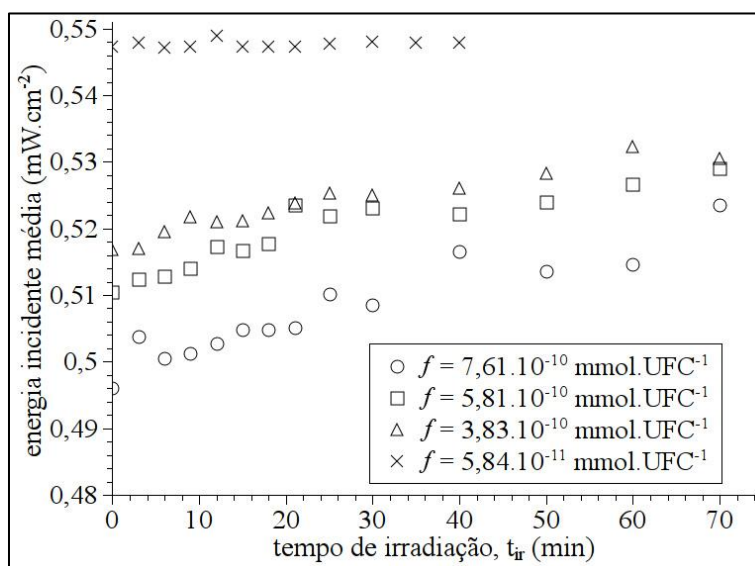


Figura 49 - Evolução da energia incidente média, $\langle G_{\lambda}(t_{ir}) \rangle_{V_{ir}}$, nos estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (grupo 2).

Assim como a energia incidente, a energia incidente média aumenta com o tempo de irradiação. É possível observar, das Figuras 48 e 49, que quanto maior a concentração de H₂O₂ menor a energia incidente média disponível no espaço reacional devido à absorção de energia pelo H₂O₂ presente. A Tabela 29 apresenta o valor do coeficiente volumétrico de absorção neperiano total, κ_{λ} , em cada caso e a porcentagem relativa ao H₂O₂ e à bactéria individualmente no início do processo. Deste modo, é possível notar, da Tabela 29 e das

Figuras 48 e 49, que para absortividades altas, ou seja, quando há uma alta concentração de matéria no espaço reacional, a energia incidente média é baixa. Além disso, é possível perceber na Tabela 29 que a contribuição do peróxido de hidrogênio no coeficiente volumétrico de absorção neperiano total do meio reacional é maior que a contribuição da bactéria, devido sua absortividade e concentração.

Tabela 29 – Contribuições do H₂O₂ e da *Pseudomonas aeruginosa* no coeficiente volumétrico de absorção neperiano total no tempo inicial do processo.

	N_0 (UFC.cm ⁻³)	[H ₂ O ₂] ₀ (mmol.cm ⁻³)	$\kappa_\lambda(0)$ (cm ⁻¹)	% de $\kappa_\lambda(0)$ relativa ao H ₂ O ₂	% de $\kappa_\lambda(0)$ relativa à <i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i>
Grupo 1 (baixas concentrações iniciais de bactérias)	2,49·10 ⁶	1,02·10 ⁻²	4,56·10 ⁻¹	97,92	2,08
	2,82·10 ⁶	3,67·10 ⁻³	1,71·10 ⁻¹	93,75	6,25
	3,32·10 ⁶	7,22·10 ⁻³	3,28·10 ⁻¹	96,16	3,84
Grupo 2 (altas concentrações iniciais de bactérias)	6,50·10 ⁶	3,80·10 ⁻⁴	4,13·10 ⁻²	40,22	59,78
	7,65·10 ⁶	4,45·10 ⁻³	2,24·10 ⁻¹	87,00	13,00
	8,10·10 ⁶	6,16·10 ⁻³	3,00·10 ⁻¹	89,75	10,25
	9,30·10 ⁶	3,56·10 ⁻³	1,91·10 ⁻¹	81,51	18,49

4.7.2 PERFIL DE ENERGIA ABSORVIDA

Uma vez que o peróxido de hidrogênio é responsável por uma grande porcentagem do coeficiente volumétrico de absorção neperiano total do meio reacional é de se esperar que sua presença interfira na absorção direta da radiação pela bactéria. Os perfis de energia absorvida pela bactéria foram construídos de modo semelhante ao apresentado na Seção 4.4.3. A Figura 50 apresenta o perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para cada experimento de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (Grupo 1) no tempo zero e no raio compreendido entre a entrada ótica do fotorreator, tubo de quartzo, $r = 2,23$ cm e o tubo de Pyrex, $r = 3,0$ cm. A Figura 50 apresenta também o perfil de energia absorvida pelas bactérias no caso hipotético onde não haveria H₂O₂ no espaço reacional (linha pontilhada).

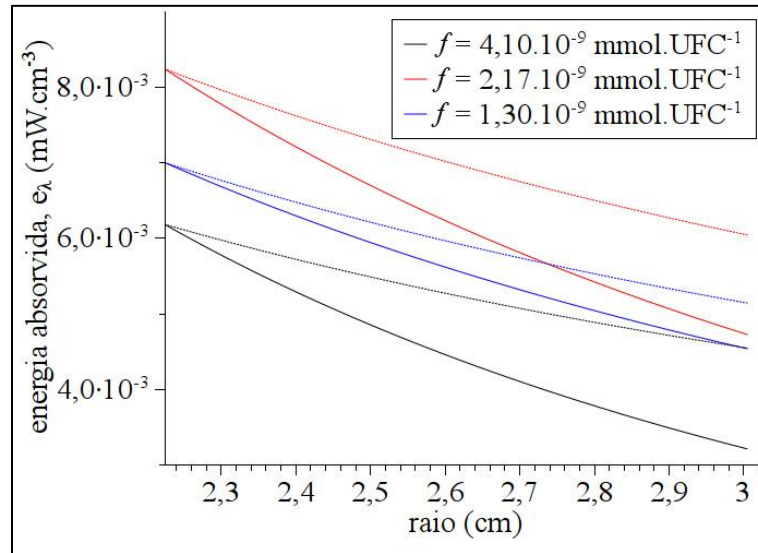


Figura 50 - Perfil de energia absorvida pelas bactérias ativas no espaço reacional para os estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ em $t_{ir} = 0$. A linha pontilhada representa o caso hipotético de ausência de H₂O₂.

O caso onde há a maior absorção de energia é quando $f = 2,17 \cdot 10^{-9}$ mmol.UFC⁻¹. Isso se deve ao fato de esta ter sido o experimento com maior concentração inicial de bactérias no grupo 1 (Tabela 27). É possível perceber ainda, que quanto maior o valor da razão entre as concentrações iniciais de H₂O₂ e bactérias, f , maior é a diferença entre os perfis reais e os perfis nos casos hipotéticos onde não existiria H₂O₂ presente no meio reacional. Essa diferença cai com o tempo de processo, uma vez que o peróxido de hidrogênio é consumido. Deste modo, uma vez que a concentração de H₂O₂ no meio reacional decresce com o tempo de irradiação, a eficiência na inativação dos estudos cinéticos UVC/H₂O₂ se aproximaria da eficiência dos estudos cinéticos onde se empregou apenas irradiação com luz UVC ao final do processo. Este fato pode ser observado nas Figuras 51 e 52 a seguir:

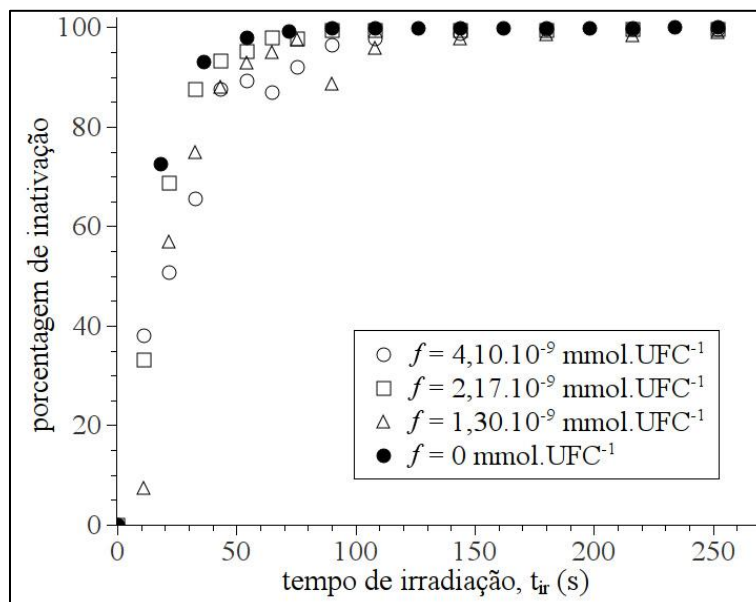


Figura 51 – Evolução da porcentagem de inativação para os estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (grupo1).

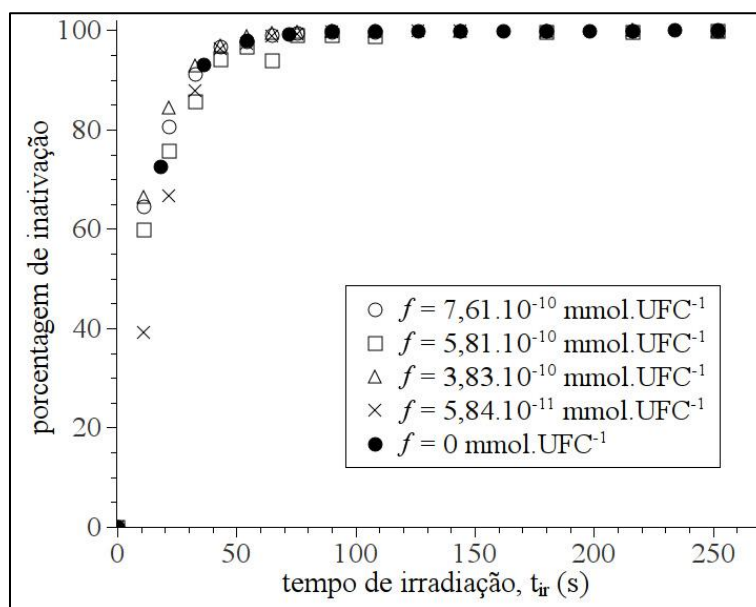


Figura 52 – Evolução da porcentagem de inativação para os estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ (grupo 2).

Nas Figuras 51 e 52 é possível observar claramente a influência negativa do peróxido de hidrogênio na inativação da bactéria, quanto maior a concentração de H₂O₂ menor é a eficiência em um determinado tempo de irradiação, e como esperado, ao final do processo, a elevados tempos de irradiação, a eficiência equipara-se à eficiência obtida no experimento onde se empregou apenas irradiação com luz UVC.

Como foi observado nos resultados provenientes dos estudos cinéticos de desinfecção empregando H₂O₂ e sem a irradiação com luz UVC, a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* é resistente à ação biocida do peróxido de hidrogênio, isso se deve à capacidade de produção da enzima catalase por parte da bactéria como uma defesa natural. Watts *et al.* (2003) realizaram um estudo sobre a toxicidade do peróxido de hidrogênio e dos radicais hidroxila sobre a bactéria *Escherichia coli*, também catalase-positiva, e concluíram que a presença de radicais hidroxila não aumentou a toxicidade em relação ao peróxido de hidrogênio agindo isoladamente. Portanto, a geração de radicais hidroxila não é uma vantagem significativa na inativação de bactérias catalase-positivas, sendo a energia empregada nesta geração melhor utilizada se destinada diretamente à fotólise das bases timina no DNA microbiano.

5 CONCLUSÕES

Os estudos realizados acerca da cinética de inativação da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* por meio da irradiação com luz UVC, do contato direto com H₂O₂ e do processo combinado UVC/H₂O₂ levaram às seguintes conclusões:

O sistema desenvolvido por Silva (2007) é adequado aos estudos de desinfecção de águas contaminadas com a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*. A configuração do fotorreator é eficiente no processo de inativação microbiana. O tanque de mistura proveu um meio reacional homogêneo desde o início do tempo de processo e não houve evidências de redução da concentração bacteriana devido à tensões cisalhantes sobre as células resultantes da agitação mecânica.

O tempo de resposta nos estudos cinéticos de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via irradiação com luz UVC é imediato, apresentando a maior taxa de inativação no início do processo. A eficiência alcançada utilizando-se este método é em média 99,99% em um tempo de irradiação de 252 s nas condições operacionais empregadas neste estudo. A taxa de inativação é independente da concentração inicial de bactérias.

Vários modelos foram avaliados a fim de descrever a cinética de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via irradiação com luz UVC, o modelo que melhor representa o processo é o modelo de Hom por possuir um termo associado à não-linearidade com relação ao tempo de irradiação. O coeficiente de correlação entre os valores preditos pelo Modelo de Hom e os dados experimentais ficaram entre 0,970 e 0,985.

As Doses de Radiação calculadas apresentaram uma discrepância significativa dos dados encontrados na literatura. Isto se deve, possivelmente, ao fato de seu valor ser extremamente dependente do modo como é realizada a medição desta grandeza, tanto experimentalmente como a base teórica envolvida, a inclusão dos conceitos de campo de radiação, energia efetivamente absorvida, entre outros fatores.

O tempo de resposta nos estudos cinéticos de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via contato direto com H₂O₂ na ausência de radiação depende da concentração inicial de

peróxido de hidrogênio, sendo imediato onde estas concentrações são mais elevadas. O processo apresenta baixa taxa de inativação. A eficiência alcançada utilizando-se este método depende diretamente da concentração inicial de H₂O₂, atingindo valores entre 54,85 e 94,87 % em um tempo de contato de 120 min nas condições operacionais empregadas neste estudo. A resistência à inativação por parte da *Pseudomonas aeruginosa* via contato direto com H₂O₂ se deve à sua defesa natural, a produção da enzima catalase. A taxa de reação é diretamente proporcional à concentração de H₂O₂. Não foi possível analisar a dependência da taxa de inativação em relação à concentração inicial de bactérias.

O estudo da cinética enzimática catalase-H₂O₂ foi realizado. Os parâmetros da equação de Michaelis-Menten foram estimados e apresentaram grande aproximação com os valores encontrados na literatura. A enzima é eficiente em inativar a ação do H₂O₂ nos frascos de amostra durante os estudos cinéticos de desinfecção.

Vários modelos foram utilizados a fim de descrever a cinética de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via contato direto com o H₂O₂, os modelos de Hom, Exponencial de Hom, dos Alvos Múltiplos e o dos Alvos Múltiplos Modificado representam com boa aproximação os dados experimentais, com uma pequena vantagem para o último citado. Todos estes modelos têm em comum um termo que representa a não-linearidade com relação ao tempo de contato. O coeficiente de correlação entre os valores preditos pelo Modelo dos Alvos Múltiplos Modificado e os dados experimentais ficaram entre 0,883 e 0,990.

O tempo de resposta nos estudos cinéticos de inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via processo combinado UVC/H₂O₂ é imediato, apresentando maior taxa de inativação no início do processo. A eficiência alcançada utilizando-se este método depende diretamente da concentração inicial de H₂O₂, atingindo valores entre 98,95 e 99,99 % em um tempo de irradiação de 252 s. A taxa de reação é dependente da concentração de H₂O₂. O peróxido de hidrogênio tem uma influência negativa na inativação da bactéria devido à combinação de dois fatores:

- a) O H₂O₂ absorve parte da energia incidente no espaço reacional na geração de radicais livres, consumindo parte da energia que seria destinada à fotólise das bases timina do DNA da bactéria.

- b) A bactéria *Pseudomonas aeruginosa* é catalase-positiva, portanto possui uma defesa natural contra o H₂O₂ e os radicais hidroxila.

Logo, os radicais livres gerados pela fotólise do H₂O₂ não aumentam a eficiência do processo e não é observada qualquer sinergia no processo combinado UVC/H₂O₂ sendo a fotólise das bases timina do DNA microbiano pela luz UVC responsável por quase 100% da inativação microbiana. Não foi possível analisar a dependência da taxa de inativação em relação à concentração inicial de bactérias.

6 SUGESTÕES

Acompanhar a quantidade de energia incidente na entrada ótica do fotorreator por meio do uso de um radiômetro.

Propor e desenvolver uma metodologia que resulte em um maior controle da concentração inicial de bactérias.

Realizar estudos cinéticos de desinfecção via irradiação UVC e via processo combinado UVC/H₂O₂ variando-se as intensidades das fontes de radiação e vazões de escoamento.

Realizar uma bateria de estudos cinéticos de desinfecção via contato direto com H₂O₂ na ausência de radiação UVC a fim de elucidar a influência da concentração inicial de bactérias e da concentração inicial de H₂O₂ na taxa de reação isoladamente.

Realizar uma bateria de estudos cinéticos de desinfecção via processo combinado UVC/H₂O₂ a fim de elucidar a influência da concentração inicial de bactérias e da concentração inicial de H₂O₂ na taxa de reação isoladamente.

Propor um modelo cinético que represente a evolução da taxa de inativação para o processo combinado UVC/H₂O₂ que descreva a aparente proteção exercida pelo H₂O₂ sobre a bactéria decorrente da resistência desta à ação bactericida ao H₂O₂ e radicais hidroxila.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFANO, O. M.; MARTÍNEZ, M. J.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E. Effects of the H₂O₂ concentration and spectral distribution of the UV lamp output Power on the photooxidation of a water pollutant. *Water Supply*, 1, 73-82, 2001;
- ALLEN, A. O.; HOCHANADEL, C. J.; GHORMLEY, J. A.; DAVIS, T. W. Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *Journal of Chemical Physics*, 56, 575-586, 1952;
- ANOTAI, J. Effect of calcium ion on chemistry and disinfection efficiency of free chlorine at pH 10. PhD dissertation. Philadelphia, Drexel University, 1996;
- BALTCH, A. L.; SMITH, R. P. *Pseudomonas aeruginosa*, infections and treatment. Marcel Dekker, Inc. 1994;
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. 2^a Ed., John Wiley & Sons, NY, 2001;
- BIELSKI, H. J. B.; CABELLI, D. E.; RAVINDRA, L. A.; ROSS, A. B. Reactivity of HO₂/O₂⁻ in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 1041-1045, 1985;
- BOLTON, J. R. *Ultraviolet application handbook*. Bolton Photosciences Inc. 1999;
- CARETTI, C.; LUBELLO, C. Wastewater disinfection with PAA and UV combined treatment: a pilot plant study. *Water Research*, 37, 2365-2371, 2003;
- CASSANO, A. E.; MARTÍN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M. Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. *Industrial & engineering chemistry research*, 34, 2155-2201, 1995;
- CHANCE, D. L.; MAWHINNEY, T. P. Carbohydrate sulfation effects on growth of *Pseudomonas aeruginosa*. *Microbiology*. 146, 1717-1725, 2000;
- CHAPMAN, J. S. Disinfectant resistance mechanisms, cross-resistance, and co-resistance. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51, 271-276, 2003;
- CHEONG, H. S.; KANG, C. I.; WI, Y. M.; KIM, E. S.; LEE, J. S.; KO, K. S.; CHUNG, D. R.; LEE, N. Y.; SONG, J. H.; PECK, K. R. Clinical Significance and Predictors of Community-Onset *Pseudomonas aeruginosa* Bacteremia. *The American Journal of Medicine*, 121, 709-714, 2008;
- CORRADINI, M. G.; PELEG, M. A model of microbial survival curves in water treated with a volatile disinfectant. *Journal of Applied Microbiology*, 95, 1268-1276, 2003;

- CRITTENDEN, J. C.; HU, S.; HAND, D. W.; GREEN, S. A. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, 10, 2315-2318, 1999;
- DONLAN, R. M.; COSTERTON, J. W. Biofilms: Survival Mechanisms of Clinically Relevant Microorganisms. *American Society for Microbiology*, 15, 167-193, 2002;
- DUNLOP, P. S. M.; McMURRAY, T. A.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, A. Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* spores on TiO₂ electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 196, 113-119, 2008;
- FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 3ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2002;
- GARRET, R. H. ; GRISHAM, C. M. Biochemistry. 3rd Edition, Saunders College Publishing, 2005;
- GOLDMAN, E.; GREEN, L. H. Pratical Handbook of Microbiology, 2nd Ed, CRC Press, FL, 2009;
- GONÇALVES, R. F. Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patógenos e substâncias nocivas. Aplicações para fins produtivos como agricultura, aquíicultura e hidroponia. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB – Edital 03, Departamento de Saneamento Ambiental da UFES, 2003;
- GRANT, W. B. The effect of solar UVB doses and vitamin D production, skin cancer action spectra, and smoking in explaining links between skin cancers and solid tumors. *European Journal of Cancer*, 44, 12-15, 2008;
- HASSEN, A.; MAHROUK, M.; OUZARI, H.; CHERIF, M.; BOUDABOUS, A.; DAMELIN COURT, J. J. UV Disinfection of Treated Wastewater in a Large-scale Pilot Plant and Inactivation of Selected Bacteria in a Laboratory UV Device. *Bioresoure Technology*, 74, 141-150, 2000;
- HOM, L. W. Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. *Journal of the Environmental Division of the American Society of Civil Engineering* 98, 183-194, 1972;
- IMBERDORF, G. E.; IRAZOQUI, H. A.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Scaling-up from first principles of a photocatalytic reactor for air pollution remediation. *Chemical Engineering Science*, 62, 793-804, 2007;
- KAYMAK, B. Effects of Initial Microbial Density on Disinfection Efficiency and Explanatory Mechanisms. PhD dissertation. Philadelphia, Drexel University, 2003;

- KOIVUNEN, J.; HEINONEN-TANSKI, H. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Research*, 39, 1519-1526, 2005;
- LABAS, M. D.; BRANDI, R. J.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E. Kinetics of Bacteria Inactivation Employing UV Radiation Under Clear Water Conditions. *Chemical Engineering Journal*, 121, 135-145, 2006a;
- LABAS, M. D.; BRANDI, R. J.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E. A Contribution to The UV Dose Concept for Bacteria Disinfection in Well Mixed Photoreactors. *Chemical Engineering Journal*, 116, 197-202, 2006b;
- LABAS, M. D.; ZALAZAR, C. S.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E. Reaction Kinetics of Bacteria Disinfection Employing Hydrogen Peroxide. *Biochemical Engineering Journal*, 2007;
- LAM, J.; POLIFKA, J. E.; DOHIL, M. A. Safety of dermatologic drugs used in pregnant patients with psoriasis and other inflammatory skin diseases. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 59, 295-315, 2008;
- LAMBERT, R. J. W.; JOHNSTON, M. D. Disinfection kinetics: a new hypothesis and model for the tailing of log-survivor/time curves. *Journal of Applied Microbiology*, 88, 907-913, 2000;
- LAWRYSHYN, Y. A.; CAIRNS, B. UV disinfection of water: the need for UV reactor validation. *Water Science and Technology: Water Supply*, Vol.3, Nº4, 293-300, 2003;
- LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. 3ª Ed, John Wiley & Sons, NY, 1999;
- LI, L. Effects of Initial Microbial Density on Disinfection Efficiency in a Continuous Flow System and Validation of Disinfection Batch Kinetics in a Continuous Flow System. PhD dissertation. Philadelphia, Drexel University, 2004;
- LI, W. C.; SPECTOR, A. Lens epithelial cell apoptosis in an early event in the development of UVB-induced cataract. *Free Radical Biology & Medicine*, 20, 301-311, 1996;
- MACÊDO, J. A. B., Subprodutos de desinfecção de água pelo uso de derivados clorados (Disinfection Byproducts - DBP). Juiz de Fora: Macedo, 67p., 2001;
- MAJUMDAR, S. B.; CECKLER, W. H.; SPROUL, O. J. Inactivation of poliovirus in water by ozonation. *Water Pollution Control Federation*. 45, 2433-2443, 1973;
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59, 2009;

- MAMANE, H.; SHEMER, H.; LINDEN, K. G. Inactivation of *E. coli*, *B. subtilis* spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H₂O₂ advanced oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 479-486, 2007;
- MEDEIROS, L. V.; VASCONCELOS, U.; CALAZANS, G. M. T. Ocorrência de linhagens de *Pseudomonas aeruginosa* cloro resistentes em águas de diferentes origens. *Acta Scientiarum: Biological Sciences*. 29, 309-313, 2007;
- MIRANDA, J. T. G. Degradação do herbicida atrazina via processos avançados de oxidação. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2003;
- MONTAGNER, C.C.; PASCHOALINO, M.P; JARDIM, W.J. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. *Caderno Temático volume 04*. Campinas, Unicamp, 2005;
- MUROV, S.; CARMICHAEL, I.; HUG, G. *Handbook of Photochemistry*. 2^a Ed, Marcel Dekker, NY, 1993;
- ÖZIŞIK, M. N. *Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection*. Wiley, New York, 1973;
- RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. *Environmental Eletrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Elsevier Inc. 1997;
- RINCÓN, A.; PULGARIN, C. Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis*, 63, 222-231, 2006;
- ROY, D.; CHIAN, E. S. K.; ENGELBRECHT, R. S. Kinetics of enteroviral inactivation by ozone. *Journal of the Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineers*. 107, 887-901, 1981;
- SANTARELLI, F. One dimensional radiative transfer in planar participating media. *Cat. Am. J. Heat Mass Transfer*. 7, 35- 49, 1983;
- SEVERIN, B. F.; SUIDAN, M. T.; ENGELBRECHT, R. S. Kinetic modeling of U.V. disinfection of water. *Water Research*. 17, 1669-1678, 1983;
- SILVA, A. B. Desinfecção de água contaminada com *Escherichia coli* por radiação UVC- desenvolvimento de fotorreator e estudo cinético. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2007;
- SWITALA, J.; LOEWEN, P. C. Diversity of Properties Among Catalases. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 401, 145-154, 2002;

- TAGHIPOUR, F. Ultraviolet and ionizing radiation for microorganism inactivation. *Water Research*, 38, 3940-3948, 2004;
- WALKLING-RIBEIRO, M.; NOCI, F.; CRONIN, D. A.; RIENER, J.; LYNNG, J. G.; MORGAN, D. G. Reduction of *Staphylococcus aureus* and quality changes in apple juice processed by ultraviolet irradiation, pre-heating and pulsed electric fields. *Journal of Food Engineering*, 89, 267-273, 2008;
- WANG, G.; HSIEH, S.; HONG, C. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Research*. 34, 3882-3887, 2000;
- WATSON, H. E. A note in the variation of the rate of disinfection with change in the concentration of the disinfectant. *Journal of Hygiene*. 8, 536-592, 1908;
- WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L. Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Advances in Environmental Research*, 7, 961-968, 2003;
- WHITAKER, S. *Fundamental Principles of Heat Transfer*. Pergamon Press: New York, 1977;
- WHITTON, M. E.; ASHCROFT, D. M.; GONZÁLEZ, U. Therapeutic interventions for vitiligo. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 59, 713-717, 2008;
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Disponível em <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/facts2004/en/index.html>. Acesso em: 22 jan. 2010;
- ZALAZAR, C. S.; LABAS, M. D.; MARTÍN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. The Extended Use of Actinometry in the Interpretation of Photochemical Reaction Engineering Data. *Chemical Engineering Journal*, 109, 67-81, 2005.

8 APÊNDICE A

8.1 Cálculo da eficiência do processo e porcentagem de inativação

A eficiência dos processos e a porcentagem de inativação foram calculadas com base nas Equações (73) e (74) respectivamente:

$$\text{Eficiência (\%)} = \left(1 - \frac{N_i^f}{N_i^0}\right) \cdot 100 \quad (73)$$

$$\text{Inativação (\%)} = \left(1 - \frac{N_i(t)}{N_i^0}\right) \cdot 100 \quad (74)$$

8.2 Dados experimentais acerca do estudo da concentração de bactérias viáveis na suspensão mãe.

Tabela 30 - Leitura em placas de Petri das duplicatas de diluições originadas da suspensão mãe de *Pseudomonas aeruginosa*.

Diluição	Leitura 1	Leitura 2	Média das leituras	N_i (UFC.com ⁻³)
10 ⁻¹	incontável	incontável	-	-
10 ⁻²	incontável	incontável	-	-
10 ⁻³	incontável	incontável	-	-
10 ⁻⁴	incontável	incontável	-	-
10 ⁻⁵	incontável	incontável	-	-
10 ⁻⁶	162	122	142	1,42·10 ⁹
10 ⁻⁷	12	10	11	1,10·10 ⁹
10 ⁻⁸	1	não detectável	-	-
10 ⁻⁹	não detectável	não detectável	-	-
10 ⁻¹⁰	não detectável	não detectável	-	-

8.3 Dados experimentais acerca do estudo da absortividade da *Pseudomonas aeruginosa*.

Tabela 31 - Relação entre absorção e concentração de *Pseudomonas aeruginosa*.

N_i (UFC.com ⁻³)	<i>Abs</i>
$2,100 \cdot 10^8$	0,363
$1,950 \cdot 10^8$	0,340
$1,620 \cdot 10^8$	0,272
$1,435 \cdot 10^8$	0,202
$1,220 \cdot 10^8$	0,176
$1,230 \cdot 10^8$	0,116
$7,250 \cdot 10^7$	0,048
$4,400 \cdot 10^7$	0,042
$4,200 \cdot 10^7$	0,000

8.4 Dados experimentais acerca do estudo da inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via irradiação com luz UVC.

Tabela 32 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 5,15 \cdot 10^7$ UFC.cm⁻³.

Tempo de irradiação, t_{ir} (s)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)
0	$5,15 \cdot 10^7$
18	$1,03 \cdot 10^7$
36	$2,26 \cdot 10^6$
54	$6,10 \cdot 10^5$
72	$1,79 \cdot 10^5$
90	$6,95 \cdot 10^4$
108	$2,01 \cdot 10^4$
126	$1,36 \cdot 10^4$
144	$1,77 \cdot 10^4$
162	$6,65 \cdot 10^3$
180	$1,07 \cdot 10^4$
198	$4,50 \cdot 10^3$
216	$3,55 \cdot 10^3$
234	$2,75 \cdot 10^3$
252	$1,60 \cdot 10^3$

Tabela 33 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 2,34 \cdot 10^7$ UFC.cm⁻³.

Tempo de irradiação, t_{ir} (s)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)
0	$2,34 \cdot 10^7$
18	$6,65 \cdot 10^6$
36	$1,53 \cdot 10^6$
54	$4,45 \cdot 10^5$
72	$1,32 \cdot 10^5$
90	$3,90 \cdot 10^4$
108	$1,52 \cdot 10^4$
126	$1,39 \cdot 10^4$
144	$5,90 \cdot 10^3$
162	$3,60 \cdot 10^3$
180	$2,75 \cdot 10^3$
198	$3,15 \cdot 10^3$
216	$2,25 \cdot 10^3$
234	$1,40 \cdot 10^3$
252	$1,55 \cdot 10^3$

Tabela 34 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 1,46 \cdot 10^7$ UFC.cm⁻³.

Tempo de irradiação, t_{ir} (s)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)
0	$1,46 \cdot 10^7$
18	$5,60 \cdot 10^6$
36	$1,18 \cdot 10^6$
54	$4,05 \cdot 10^5$
72	$9,50 \cdot 10^4$
90	$2,97 \cdot 10^4$
108	$1,14 \cdot 10^4$
126	$5,85 \cdot 10^3$
144	$3,99 \cdot 10^3$
162	$3,18 \cdot 10^3$
180	$2,51 \cdot 10^3$
198	$2,15 \cdot 10^3$
216	$2,26 \cdot 10^3$
234	$2,02 \cdot 10^3$
252	$1,88 \cdot 10^3$

Tabela 35 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 5,75 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³.

Tempo de irradiação, t_{ir} (s)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)
0	$5,75 \cdot 10^6$
18	$1,58 \cdot 10^6$
36	$3,95 \cdot 10^5$
54	$1,17 \cdot 10^5$
72	$4,35 \cdot 10^4$
90	$8,80 \cdot 10^3$
108	$3,60 \cdot 10^3$
126	$2,56 \cdot 10^3$
144	$8,30 \cdot 10^2$
162	$1,17 \cdot 10^3$
180	$1,12 \cdot 10^3$
198	$7,35 \cdot 10^2$
216	$6,55 \cdot 10^2$
234	$5,20 \cdot 10^2$
252	$5,85 \cdot 10^2$

Tabela 36 - Concentração de bactérias ativas em função do tempo de irradiação. $N_i^0 = 8,30 \cdot 10^5$ UFC.cm⁻³.

Tempo de irradiação, t_{ir} (s)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)
0	$8,30 \cdot 10^5$
18	$2,47 \cdot 10^5$
36	$5,35 \cdot 10^4$
54	$1,32 \cdot 10^4$
72	$2,47 \cdot 10^3$
90	$1,12 \cdot 10^3$
108	$4,50 \cdot 10^2$
126	$1,75 \cdot 10^2$
144	$2,05 \cdot 10^2$
162	$1,90 \cdot 10^2$
180	$1,05 \cdot 10^2$
198	$1,15 \cdot 10^2$
216	$6,50 \cdot 10^1$
234	$4,50 \cdot 10^1$
252	$9,50 \cdot 10^1$

8.5 Dados experimentais acerca do estudo sobre a atividade da catalase.

Tabela 37 - Cinética enzimática. Concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $[H_2O_2]_0 = 1,45 \cdot 10^{-2}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (s)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$1,45 \cdot 10^{-2}$
30	$7,09 \cdot 10^{-3}$
60	$3,04 \cdot 10^{-3}$
90	$1,70 \cdot 10^{-3}$
120	$5,78 \cdot 10^{-4}$
180	$6,83 \cdot 10^{-5}$

Tabela 38 - Cinética enzimática. Concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $[H_2O_2]_0 = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.cm}^{-3}$.

Tempo de contato, t_c (s)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$1,13 \cdot 10^{-2}$
30	$4,28 \cdot 10^{-3}$
60	$1,87 \cdot 10^{-3}$
90	$8,40 \cdot 10^{-4}$
120	$3,47 \cdot 10^{-4}$
150	$1,52 \cdot 10^{-4}$

Tabela 39 - Cinética enzimática. Concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $[H_2O_2]_0 = 5,87 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.cm}^{-3}$.

Tempo de contato, t_c (s)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$5,87 \cdot 10^{-3}$
20	$2,77 \cdot 10^{-3}$
40	$1,53 \cdot 10^{-3}$
60	$4,07 \cdot 10^{-4}$
90	$2,33 \cdot 10^{-4}$
120	$8,41 \cdot 10^{-5}$
150	$1,80 \cdot 10^{-5}$

Tabela 40 - Cinética enzimática. Concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $[H_2O_2]_0 = 3,90 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.cm}^{-3}$.

Tempo de contato, t_c (s)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$3,90 \cdot 10^{-3}$
20	$1,87 \cdot 10^{-3}$
40	$8,42 \cdot 10^{-4}$
60	$4,01 \cdot 10^{-4}$
80	$2,14 \cdot 10^{-4}$
100	$7,27 \cdot 10^{-5}$

Tabela 41 - Cinética enzimática. Concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $[H_2O_2]_0 = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.cm}^{-3}$.

Tempo de contato, t_c (s)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$1,53 \cdot 10^{-3}$
15	$1,09 \cdot 10^{-3}$
20	$8,95 \cdot 10^{-4}$
30	$5,74 \cdot 10^{-4}$
50	$3,00 \cdot 10^{-4}$
70	$1,56 \cdot 10^{-4}$
90	$7,59 \cdot 10^{-5}$

Tabela 42 - Cinética enzimática. Concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $[H_2O_2]_0 = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.cm}^{-3}$.

Tempo de contato, t_c (s)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$1,33 \cdot 10^{-3}$
10	$9,08 \cdot 10^{-4}$
20	$5,82 \cdot 10^{-4}$
30	$4,08 \cdot 10^{-4}$
50	$2,05 \cdot 10^{-4}$
70	$9,15 \cdot 10^{-5}$
90	$3,81 \cdot 10^{-5}$

8.6 Dados experimentais acerca do estudo da inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via H₂O₂.

Tabela 43 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 1,15 \cdot 10^7$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 5,31 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$1,15 \cdot 10^7$	$5,31 \cdot 10^{-3}$
5	$1,18 \cdot 10^7$	$5,13 \cdot 10^{-3}$
10	$1,01 \cdot 10^7$	$4,93 \cdot 10^{-3}$
20	$1,29 \cdot 10^7$	$4,64 \cdot 10^{-3}$
30	$1,10 \cdot 10^7$	$4,48 \cdot 10^{-3}$
40	$8,70 \cdot 10^6$	$4,23 \cdot 10^{-3}$
50	$9,90 \cdot 10^6$	$3,97 \cdot 10^{-3}$
60	$6,80 \cdot 10^6$	$4,02 \cdot 10^{-3}$
80	$2,74 \cdot 10^6$	$3,82 \cdot 10^{-3}$
100	$1,07 \cdot 10^6$	$3,68 \cdot 10^{-3}$
120	$8,20 \cdot 10^5$	$3,54 \cdot 10^{-3}$

Tabela 44 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 3,83 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 3,69 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$3,83 \cdot 10^6$	$3,69 \cdot 10^{-3}$
5	$3,68 \cdot 10^6$	$3,78 \cdot 10^{-3}$
10	$3,20 \cdot 10^6$	$3,69 \cdot 10^{-3}$
20	$3,78 \cdot 10^6$	$3,42 \cdot 10^{-3}$
30	$3,93 \cdot 10^6$	$3,10 \cdot 10^{-3}$
40	$3,66 \cdot 10^6$	$3,50 \cdot 10^{-3}$
50	$3,49 \cdot 10^6$	$3,46 \cdot 10^{-3}$
60	$1,54 \cdot 10^6$	$3,28 \cdot 10^{-3}$
80	$1,64 \cdot 10^6$	$3,30 \cdot 10^{-3}$
100	$4,00 \cdot 10^5$	$3,26 \cdot 10^{-3}$
120	$9,40 \cdot 10^5$	$3,31 \cdot 10^{-3}$

Tabela 45 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 3,23 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 1,78 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$3,23 \cdot 10^6$	$1,78 \cdot 10^{-3}$
5	$3,28 \cdot 10^6$	$1,72 \cdot 10^{-3}$
10	$3,40 \cdot 10^6$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
20	$3,20 \cdot 10^6$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
30	$3,04 \cdot 10^6$	$1,68 \cdot 10^{-3}$
40	$2,88 \cdot 10^6$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
50	$2,90 \cdot 10^6$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
60	$2,42 \cdot 10^6$	$1,56 \cdot 10^{-3}$
80	$1,97 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
100	$2,21 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
120	$1,46 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^{-3}$

8.7 Dados experimentais acerca do estudo da inativação da *Pseudomonas aeruginosa* via UVC/H₂O₂.

Tabela 46 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 9,30 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 3,56 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$9,30 \cdot 10^6$	$3,56 \cdot 10^{-3}$
3	$3,12 \cdot 10^6$	$3,54 \cdot 10^{-3}$
6	$1,46 \cdot 10^6$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
9	$6,55 \cdot 10^5$	$2,98 \cdot 10^{-3}$
12	$2,92 \cdot 10^5$	$3,08 \cdot 10^{-3}$
15	$1,10 \cdot 10^5$	$3,06 \cdot 10^{-3}$
18	$5,05 \cdot 10^4$	$2,92 \cdot 10^{-3}$
21	$2,35 \cdot 10^4$	$2,74 \cdot 10^{-3}$
25	$1,39 \cdot 10^4$	$2,57 \cdot 10^{-3}$
30	$7,00 \cdot 10^3$	$2,61 \cdot 10^{-3}$
40	$4,15 \cdot 10^3$	$2,49 \cdot 10^{-3}$
50	$1,70 \cdot 10^3$	$2,24 \cdot 10^{-3}$
60	$9,50 \cdot 10^2$	$1,79 \cdot 10^{-3}$
70	$1,10 \cdot 10^3$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

Tabela 47 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 8,10 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 6,16 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$8,10 \cdot 10^6$	$6,16 \cdot 10^{-3}$
3	$2,87 \cdot 10^6$	$5,22 \cdot 10^{-3}$
6	$1,57 \cdot 10^6$	$5,61 \cdot 10^{-3}$
9	$7,15 \cdot 10^5$	$5,53 \cdot 10^{-3}$
12	$2,75 \cdot 10^5$	$5,34 \cdot 10^{-3}$
15	$1,80 \cdot 10^5$	$5,09 \cdot 10^{-3}$
18	$7,55 \cdot 10^4$	$5,09 \cdot 10^{-3}$
21	$4,47 \cdot 10^4$	$5,06 \cdot 10^{-3}$
25	$2,07 \cdot 10^4$	$4,45 \cdot 10^{-3}$
30	$2,20 \cdot 10^4$	$4,65 \cdot 10^{-3}$
40	$3,60 \cdot 10^3$	$3,70 \cdot 10^{-3}$
50	$1,52 \cdot 10^4$	$4,05 \cdot 10^{-3}$
60	$2,40 \cdot 10^3$	$3,93 \cdot 10^{-3}$
70	$1,10 \cdot 10^3$	$2,88 \cdot 10^{-3}$

Tabela 48 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 7,65 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 4,45 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$7,65 \cdot 10^6$	$4,45 \cdot 10^{-3}$
3	$3,07 \cdot 10^6$	$4,23 \cdot 10^{-3}$
6	$1,86 \cdot 10^6$	$4,17 \cdot 10^{-3}$
9	$1,09 \cdot 10^6$	$4,04 \cdot 10^{-3}$
12	$4,53 \cdot 10^5$	$3,65 \cdot 10^{-3}$
15	$2,44 \cdot 10^5$	$3,71 \cdot 10^{-3}$
18	$4,60 \cdot 10^5$	$3,60 \cdot 10^{-3}$
21	$7,35 \cdot 10^4$	$2,92 \cdot 10^{-3}$
25	$6,85 \cdot 10^4$	$3,11 \cdot 10^{-3}$
30	$8,45 \cdot 10^4$	$2,98 \cdot 10^{-3}$
40	-	$3,08 \cdot 10^{-3}$
50	$2,85 \cdot 10^4$	$2,87 \cdot 10^{-3}$
60	$3,14 \cdot 10^4$	$2,57 \cdot 10^{-3}$
70	$1,21 \cdot 10^4$	$2,30 \cdot 10^{-3}$

Tabela 49 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 6,50 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 3,80 \cdot 10^{-4}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$6,50 \cdot 10^6$	$3,80 \cdot 10^{-4}$
3	$3,95 \cdot 10^6$	$3,07 \cdot 10^{-4}$
6	$2,17 \cdot 10^6$	$3,94 \cdot 10^{-4}$
9	$7,95 \cdot 10^5$	$3,73 \cdot 10^{-4}$
12	$2,36 \cdot 10^5$	$1,94 \cdot 10^{-4}$
15	$1,72 \cdot 10^5$	$3,77 \cdot 10^{-4}$
18	$7,90 \cdot 10^4$	$3,77 \cdot 10^{-4}$
21	$4,80 \cdot 10^4$	$3,72 \cdot 10^{-4}$
25	$2,02 \cdot 10^4$	$3,22 \cdot 10^{-4}$
30	-	$2,88 \cdot 10^{-4}$
35	$7,45 \cdot 10^3$	$3,12 \cdot 10^{-4}$
40	$7,45 \cdot 10^3$	$3,16 \cdot 10^{-4}$

Tabela 50 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 3,32 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 7,22 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$3,32 \cdot 10^6$	$7,22 \cdot 10^{-3}$
3	$2,22 \cdot 10^6$	$7,54 \cdot 10^{-3}$
6	$1,04 \cdot 10^6$	$7,66 \cdot 10^{-3}$
9	$4,10 \cdot 10^5$	$7,31 \cdot 10^{-3}$
12	$2,24 \cdot 10^5$	$7,24 \cdot 10^{-3}$
15	$1,58 \cdot 10^5$	$6,98 \cdot 10^{-3}$
18	$6,95 \cdot 10^4$	$6,78 \cdot 10^{-3}$
21	$7,50 \cdot 10^4$	$6,89 \cdot 10^{-3}$
25	$2,14 \cdot 10^4$	$6,61 \cdot 10^{-3}$
30	$1,95 \cdot 10^4$	$6,01 \cdot 10^{-3}$
40	$1,44 \cdot 10^4$	$4,94 \cdot 10^{-3}$
50	$1,64 \cdot 10^4$	$5,32 \cdot 10^{-3}$
60	$1,20 \cdot 10^4$	$4,77 \cdot 10^{-3}$
70	$9,60 \cdot 10^3$	$4,60 \cdot 10^{-3}$

Tabela 51 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 2,82 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 3,67 \cdot 10^{-3}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$2,82 \cdot 10^6$	$3,67 \cdot 10^{-3}$
3	$2,61 \cdot 10^6$	$3,68 \cdot 10^{-3}$
6	$1,21 \cdot 10^6$	$3,57 \cdot 10^{-3}$
9	$7,05 \cdot 10^5$	$3,28 \cdot 10^{-3}$
12	$3,34 \cdot 10^5$	$3,29 \cdot 10^{-3}$
15	$2,03 \cdot 10^5$	$3,25 \cdot 10^{-3}$
18	$1,41 \cdot 10^5$	$3,10 \cdot 10^{-3}$
21	$6,85 \cdot 10^4$	$3,09 \cdot 10^{-3}$
25	$3,20 \cdot 10^5$	$2,92 \cdot 10^{-3}$
30	$1,15 \cdot 10^5$	$2,87 \cdot 10^{-3}$
40	$6,33 \cdot 10^4$	$2,68 \cdot 10^{-3}$
50	$3,85 \cdot 10^4$	$2,54 \cdot 10^{-3}$
60	$4,25 \cdot 10^4$	$2,31 \cdot 10^{-3}$
70	$2,97 \cdot 10^4$	$1,99 \cdot 10^{-3}$

Tabela 52 - Concentração de bactérias ativas e concentração de H₂O₂ em função do tempo de contato. $N_i^0 = 2,49 \cdot 10^6$ UFC.cm⁻³; $[H_2O_2]_0 = 1,02 \cdot 10^{-2}$ mmol.cm⁻³.

Tempo de contato, t_c (min)	Concentração de bactérias, N_i (UFC.cm ⁻³)	Concentração de H ₂ O ₂ (mmol.cm ⁻³)
0	$2,49 \cdot 10^6$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
3	$1,54 \cdot 10^6$	$9,41 \cdot 10^{-3}$
6	$1,23 \cdot 10^6$	$8,33 \cdot 10^{-3}$
9	$8,55 \cdot 10^5$	$9,33 \cdot 10^{-3}$
12	$3,09 \cdot 10^5$	$8,49 \cdot 10^{-3}$
15	$2,66 \cdot 10^5$	$9,14 \cdot 10^{-3}$
18	$3,24 \cdot 10^5$	$8,13 \cdot 10^{-3}$
21	$1,98 \cdot 10^5$	$8,56 \cdot 10^{-3}$
25	$8,65 \cdot 10^4$	$8,67 \cdot 10^{-3}$
30	$5,70 \cdot 10^4$	$8,46 \cdot 10^{-3}$
40	$2,97 \cdot 10^4$	$7,24 \cdot 10^{-3}$
50	$8,85 \cdot 10^3$	$6,71 \cdot 10^{-3}$
60	$6,55 \cdot 10^3$	$6,71 \cdot 10^{-3}$
70	$7,55 \cdot 10^3$	$5,10 \cdot 10^{-3}$