

Artigo Técnico

Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea

Disinfection of greywater by heterogeneous photocatalysis

Anderson Teodoro¹, Marc Árpád Boncz², Paula Loureiro Paulo³, Amilcar Machulek Junior⁴

RESUMO

A desinfecção adequada de águas cinzas é necessária para garantir a segurança de sua reutilização, principalmente em aplicações com potencial de exposição humana. Diversos processos oxidativos avançados têm sido empregados nos últimos anos para a degradação de contaminantes orgânicos, bem como para desinfecção de águas e efluentes. O objetivo deste trabalho foi testar TiO₂ suportado em microtubos para desinfetar águas cinzas por meio da fotocatalise heterogênea, visando ao reúso hídrico em bacia sanitária. A água cinza utilizada nos experimentos foi coletada após passar por um sistema de tratamento composto de um tanque de evapotranspiração seguido de banhado construído de fluxo horizontal. Foram realizados testes em batelada utilizando-se um reator fotoquímico cilíndrico de 1,0 L (volume total do reator), preenchido com pequenos cilindros de vidro do tipo Pyrex com TiO₂ suportado. Para os testes de desinfecção, foram utilizados os processos UV, H₂O₂, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂/H₂O₂. Foi possível obter uma camada homogênea de TiO₂ depositada nos pequenos tubos de vidro Pyrex, com espessura média de 35,3 µm, capaz de promover um incremento na desinfecção de águas cinzas. Porém, mesmo com um maior poder de desinfecção do TiO₂ - se comparado com a fotólise (UV) -, os processos em que se empregou o peróxido de hidrogênio foram bem mais eficientes, tanto na desinfecção (inativação total de coliformes totais, enterococos e *Pseudomonas aeruginosa*) quanto na remoção de matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio (em torno de 60%). As amostras mantidas em temperatura ambiente e envolvidas por plástico escuro não apresentaram recrescimento bacteriano com 24h de armazenamento após os experimentos, mostrando assim a viabilidade da água cinza tratada em reúso doméstico.

Palavras-chave: água cinza; dióxido de titânio; processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Proper disinfection of greywater is needed to ensure the safety of its reuse, especially in applications with potential for human exposure. Various advanced oxidation processes have been used in recent years for the degradation of organic contaminants, as well as for disinfection of water and wastewater. The purpose of this study was to test TiO₂ supported in microtubes to disinfect greywater by photocatalysis in order to reuse it in sanitary bowl. The greywater used in the experiments was collected after passing through a treatment system consisting of an evapotranspiration tank followed by constructed wetland with horizontal flow. Batch tests were conducted using a cylindrical photochemical reactor of 1.0 L (total volume of the reactor), filled with small glass Pyrex cylinders with supported TiO₂. For disinfection tests, the processes UV, H₂O₂, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ and UV/TiO₂/H₂O₂ were used. It was possible to obtain a homogeneous layer of TiO₂ deposited in small Pyrex glass tubes with an average thickness of 35.3 µm; this layer was able to promote an increase in the greywater disinfection. However, even with a greater disinfection power of TiO₂ compared with photolysis (UV), the processes with hydrogen peroxide was much more efficient in disinfection (total inactivation of total coliforms, enterococci and *Pseudomonas aeruginosa*) and in the removal of organic matter in terms of chemical oxygen demand (around 60%). Samples stored at a room temperature and wrapped in plastic dark showed no bacterial regrowth after 24 hours of storage after the experiments, thus showing the viability of treated greywater for domestic reuse.

Keywords: greywater; titanium dioxide; advanced oxidation processes.

¹Engenheiro ambiental do Ministério Público do Estado de Mato Grosso do Sul. Doutor em Tecnologias Ambientais pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) - Campo Grande (MS), Brasil.

²Doutor em Tecnologia Ambiental pela Wageningen University & Research Centre, Holanda. Professor Adjunto da UFMS - Campo Grande (MS), Brasil.

³Pós-doutora em Tecnologia Ambiental pela Wageningen University & Research Centre, Holanda. Professora adjunta III da UFMS - Campo Grande (MS), Brasil.

⁴Pós-doutor pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Estudos do Meio Ambiente (INCT/EMA-CNPq). Professor associado da UFMS - Campo Grande (MS), Brasil.

Endereço para correspondência: Anderson Teodoro - Rua Presidente Manuel Ferraz de Campos Salles, 214 - Jardim Veraneio - 79031-907 - Campo Grande (MS), Brasil - E-mail: mail.teodoro@gmail.com

Recebido em: 08/01/15 - **Aceito em:** 20/09/16 - **Reg. ABES:** 144651

INTRODUÇÃO

Inúmeras são as preocupações com a formação de subprodutos de desinfecção por métodos tradicionais, o que conduz as pesquisas a se concentrarem no desenvolvimento de métodos alternativos de desinfecção. Nos últimos anos, os processos de oxidação avançada têm recebido atenção considerável para a degradação de contaminantes orgânicos, bem como a desinfecção de águas e efluentes (RINCÓN & PULGARIN, 2006). A utilização de fotocatalise com dióxido de titânio (TiO_2) com ênfase na inativação de bactérias tem despertado o interesse de muitos pesquisadores (PALEOLOGOU *et al.*, 2007; CHONG *et al.*, 2010; NIE *et al.*, 2014).

O tratamento consistente de águas cinzas é necessário para garantir a segurança da sua reutilização em aplicações com potencial de exposição humana e contaminação do ambiente (CHIN; RODDICK; HARRIS, 2009). O fotocatalisador TiO_2 tem sido utilizado com processos em batelada e em combinação com reatores SODIS e recirculação para melhorar e acelerar a taxa de inativação de bactérias patogênicas (RINCÓN & PULGARIN, 2003).

O TiO_2 é bastante indicado como fotocatalisador para tratamento de água e efluentes se comparado com outros semicondutores. Isso se comprova pelo fato de esse óxido ser altamente fotorreativo, com preço acessível, não tóxico e fotoestável. Quando as partículas de TiO_2 recebem a radiação UV, a energia do fóton excita o elétron de sua banda de valência para a banda de condução, a fim de formar os pares elétron-lacuna (RIZZO; BELGIORNO; ANDERSON, 2007). Para isso, é necessária a incidência de radiação com comprimento de onda inferior a 380 nm, o que pode gerar radicais hidroxila altamente reativos (HOFFMANN *et al.*, 1995; ROBERTSON, 1996). Tais espécies são capazes de mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos, corantes e agrotóxicos e também inativar microrganismos.

A sequência de eventos mais aceita do que ocorre quando os microrganismos passam pelo ataque fotocatalítico de TiO_2 é: danos na parede celular, seguidos de dano à membrana citoplasmática e ataque direto intracelular. As proteínas bacterianas são rapidamente degradadas durante o tratamento fotocatalítico, o que resulta em perda de atividade celular e eventual morte do microrganismo. Em alguns casos, e dependendo do tipo de tratamento fotocatalítico aplicado, o dano causado aos ácidos nucleicos faz com que o DNA e o RNA bacteriano desapareçam por completo (WU *et al.*, 2009; PIGEOT-RÉMY *et al.*, 2011).

Apesar de o tratamento de águas e efluentes com suspensões de TiO_2 apresentar boa eficiência, sua viabilidade é questionada, pois as partículas do fotocatalisador devem ser removidas após a exposição solar ou radiação artificial (POZZO; BALTANAS; CASSANO, 1997). Uma maneira de controlar esse problema seria a fixação do fotocatalisador nos reatores ou em meio suporte. Em alguns casos, tal técnica pode acelerar a cinética de inativação de bactérias em efluentes e até mesmo em água potável (LONNEN *et al.*, 2005).

Está bem consolidado que os radicais hidroxila HO são as principais espécies oxidativas responsáveis pela inativação fotocatalítica de bactérias. Além disso, existem evidências de que espécies reativas de oxigênio geradas pela fotocatalise heterogênea promovem a desinfecção, como é o caso dos radicais superóxido (O_2^-), os radicais perhidroxila (HO_2^-) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (CHO *et al.*, 2005). A formação dessas espécies reativas de oxigênio e também a produção extraordinária de radicais hidroxila são demonstradas nas Equações 1 a 4 (PALEOLOGOU *et al.*, 2007).



Dessa maneira, a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com dióxido de titânio (TiO_2) pode aumentar ainda mais o rendimento da desinfecção por fotocatalise heterogênea. Diversas condições têm sido estudadas para inativação de bactérias patogênicas em águas e efluentes. Na maioria dos casos, o indicador biológico usado é a *Escherichia coli*, apesar de esse ser um microrganismo muito sensível às condições adversas, que pode ser facilmente destruído pela fotocatalise (SAYILKAN *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2010). Assim, alguns pesquisadores têm investigado a desinfecção de águas e efluente com microrganismos alternativos, como: *Pseudomonas aeruginosa* (DESAI & KOWSHIK, 2009; SIRIMAHACHAI; PHONGPAICHIT; WONGNAWA, 2009), enterococos fecais (HERRERA, 2003; MITORAJ *et al.*, 2007) e estreptococos fecais (HERRERA *et al.*, 2000).

Várias são as opções de reutilização de águas cinzas consideradas relativamente seguras, por exemplo, descarga em bacias sanitárias, rega de jardins e lavagem de calçadas (JEFFERSON *et al.*, 1999; ERIKSSON *et al.*, 2002; MARA & KRAMER, 2008). Além disso, existem diferentes fatores que influenciam a escolha da seleção dos requerimentos para reúso, como qualidade do efluente, tecnologia a ser empregada, oferta e demanda, condições de infraestrutura, viabilidade econômica e considerações ambientais. A reutilização de água cinza em bacia sanitária pode reduzir a demanda de água de 10 a 20%, o que é muito significativo em regiões com escassez hídrica. Ampliando o reúso para a atividade de irrigação do jardim, o índice pode chegar até 50% (FRIEDLER, 2004; MAIMON *et al.*, 2010). Assim, o objetivo deste trabalho foi testar TiO_2 suportado em microtubos para desinfetar águas cinzas por meio da fotocatalise heterogênea.

MÉTODOS

A água cinza utilizada nos experimentos é composta pela mistura da água de lavatórios, máquina de lavar e do banho. Essa água não contém a fração da cozinha e foi coletada após passar por um sistema de tratamento composto de um tanque de evapotranspiração seguido de banhado construído de fluxo horizontal. A espécie de planta *Heliconia peltata* L.f. (popularmente conhecida como helicônia, ou andrômeda) foi escolhida para compor o banhado construído, devido à sua fácil adaptação em solos úmidos.

Foram realizados testes em batelada com recirculação, utilizando-se um reator fotoquímico cilíndrico de 1,0 L (volume útil do reator), preenchido com pequenos cilindros de vidro do tipo Pyrex com TiO_2 suportado (aproximadamente 300 mL em volume de recheio), conforme Figura 1. A fonte de radiação do sistema foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de média pressão com emissão nominal entre 400 e 700 nm. Ela teve o bulbo externo retirado, para que pudesse emitir radiação UV (abaixo de 300 nm), e foi posicionada ao longo do eixo longitudinal do reator, protegida por um tubo de quartzo. A intensidade de radiação ($4,30 \text{ mW/cm}^2$) foi determinada através de actinometria com oxalato de potássio, conforme metodologia proposta por Harris *et al.* (1987). Junto ao sistema foi adaptado um reservatório de água cinza para recirculação com volume de 2 L. Os testes foram realizados em triplicata, com tempo total de 2 h e coletas em 20, 40, 60, 90 e 120 min. As coletas foram feitas no reservatório de água cinza através de registro, com volume amostral de 200 mL, dosado em proveta. Amostras finais foram estocadas em frascos de coleta envolvidos por plástico escuro na bancada do laboratório, em temperatura ambiente, para posterior verificação de possível recrescimento bacteriano em 24 h.

A fixação do dióxido de titânio foi feita mediante a aplicação de uma suspensão a 10% (TiO_2 P-25 Degussa em água destilada) e posterior secagem com soprador térmico dos pequenos tubos de vidro do

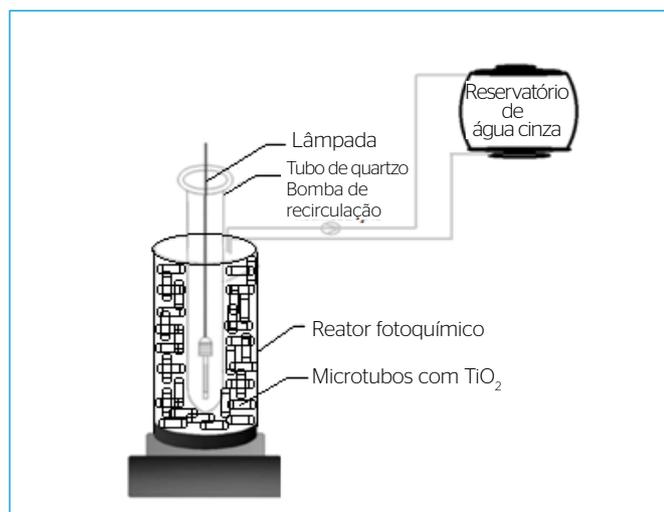


Figura 1 - Reator fotocatalítico para o emprego de TiO_2 .

tipo Pyrex, com dimensões aproximadas de 6 mm de diâmetro externo, 4 mm de diâmetro interno e 20 mm de comprimento, repetindo-se esse procedimento até se obter uma camada fixa, depositada na superfície dos tubos, com concentração homogênea. Por fim, os microtubos receberam tratamento térmico à 150°C em estufa, de acordo com a metodologia desenvolvida por Nogueira e Jardim (1996).

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o intuito de determinar a espessura da camada de TiO_2 suportada nos pequenos tubos de vidro Pyrex. O tempo de detenção hidráulica (TDH) foi calculado de acordo com a Equação 5 e o tempo de reação (T_r) de acordo com a Equação 6.

$$\text{TDH} = V_r/Q \quad (5)$$

em que:

V_r = volume do reator (mL);

Q = vazão de recirculação ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$);

$$T_r = T_i \cdot (V_r/V_t) \quad (6)$$

em que:

T_i = tempo de recirculação nos intervalos de coleta (min);

V_t = volume total de amostra (mL).

As equações utilizadas seguem as metodologias propostas por Ferreira e Daniel (2004) e Nogueira e Jardim (1996). Para os testes de desinfecção foram utilizados os processos UV, H_2O_2 , UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 e UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, com vazão de recirculação de $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e TDH de 5,8 min. No intuito de verificar uma possível melhoria nos processos de desinfecção, a vazão de recirculação (Q) foi ajustada em $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com TDH = 11,6 min. Além disso, foram realizados experimentos sem recirculação, aumentando assim o tempo de reação.

Infelizmente, não existe no Brasil legislação específica para reúso de águas cinzas e padrões de qualidade para esse tipo de efluente. A norma regulamentadora brasileira NBR 13.969/1997 fornece uma classificação para águas de reúso, tratamento indicado e possíveis aplicações, com padrões de coliformes totais, sólidos dissolvidos totais, cloro residual e turbidez. Assim, a utilização de fotocatalise heterogênea neste trabalho teve o intuito apenas de desinfetar totalmente a água cinza, de acordo como os microrganismos indicadores utilizados.

O monitoramento microbiológico foi realizado por meio de análises de coliformes totais, *Escherichia coli*, enterococos e *Pseudomonas aeruginosa*, conforme os métodos Colilert®, Enterolert® e Pseudalert®, dos Laboratórios IDEXX, USA, aprovados pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) e incluídos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WPCF, 2012). Assim como no esgoto doméstico, em razão das diferentes características

das águas cinzas, é recomendável a utilização de mais de um microrganismo indicador. Alguns indicadores são menos resistentes à presença de compostos químicos e de determinados microrganismos, podendo ser inibidos ou até eliminados nas águas cinzas. Dessa maneira, a utilização de dois ou mais microrganismos indicadores é uma prática necessária, que pode fornecer resultados muito mais confiáveis e seguros quanto ao risco à saúde humana. Em testes prévios, foi encontrada apenas uma pequena quantidade de *Escherichia coli* na água cinza. Assim, optou-se pela utilização de enterococos e *Pseudomonas aeruginosa* como indicadores alternativos. De maneira complementar, com o intuito de verificar a remoção de matéria orgânica pelos processos fotocatalíticos, foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Esse parâmetro foi escolhido alternativamente à Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) pelo fato de o peróxido de hidrogênio comprometer a metodologia do teste de DBO (danos potenciais aos microrganismos responsáveis pela degradação de matéria orgânica e consumo de oxigênio no teste). Como o peróxido de hidrogênio também pode interferir nos resultados de DQO, os valores foram determinados com correção proposta pela metodologia desenvolvida por Kang *et al.* (1999). Os reagentes utilizados foram: o catalisador TiO₂ P-25 da Degussa, por ser um material com preço acessível e disponível no mercado nacional; e peróxido de hidrogênio 30%, fabricante Vetec, dosado para uma concentração de 150 mg.L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diversos autores investigaram a influência do pH e da temperatura na inativação de microrganismos usando o dióxido de titânio como fotocatalisador. Segundo eles, o aumento de temperatura incrementa as taxas de inativação. Em relação ao pH, alguns afirmam que as taxas de inativação aumentam com pH baixo (em torno de 5) e outros sugerem que não há nenhuma influência se o pH variar entre 4 e 9 (ROBERTSON; ROBERTSON; LAWTON, 2005; HERRERA MELIÁN *et al.*, 2000; RINCÓN & PULGARIN, 2003). Nos testes realizados para este trabalho, a temperatura não excedeu os 37°C, iniciando-se em 24°C. Sabe-se que, em termos de desinfecção, a temperatura só exerce influência significativa se ultrapassar os 45°C. O pH manteve-se próximo à neutralidade, e a concentração inicial de microrganismos está apresentada na Tabela 1, bem como algumas características da água cinza pré-tratada utilizada nos experimentos.

Tabela 1 - Parâmetros biológicos e físico-químicos da água cinza utilizada nos testes de desinfecção.

Col. totais (log)	Parâmetros monitorados								
	<i>E. coli</i> (log)	Enterococos (log)	<i>P. aeruginosa</i> (log)	Cor (Pt/L)	DQO (mg.L ⁻¹)	Turb. (UNT)	Surfactantes (mg.L ⁻¹)	pH	Temp. (°C)
5,50	1,80	2,70	3,40	95,00	120,45	19,00	2,51	6,95	24,00

Um dos parâmetros mais importantes para a desinfecção quando se utiliza TiO₂ é a concentração desse semiconductor. De acordo com Coleman *et al.* (2005), se a concentração de titânio em solução for maior que 1 g.L⁻¹, o processo pode ser comprometido, devido ao bloqueio da radiação UV causado pelo próprio catalisador. Por isso, e também pela dificuldade de recuperação do dióxido de titânio em solução, optou-se por depositar o TiO₂. A Figura 2 mostra, por meio de MEV, a espessura da camada de TiO₂ (homogênea, com média de 35,3 µm) depositada nos pequenos tubos de vidro do tipo Pyrex.

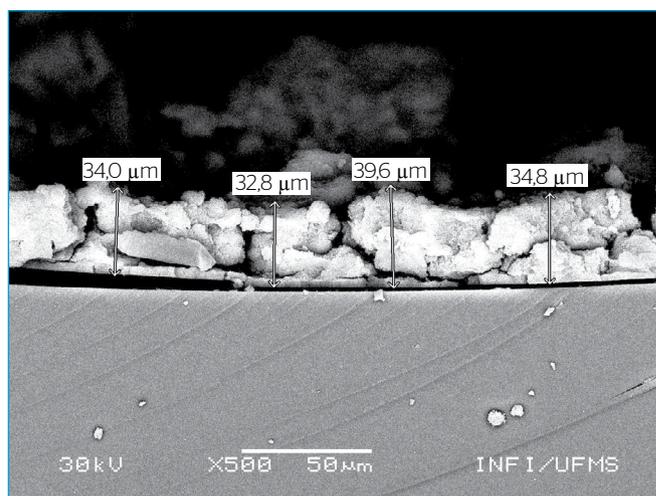


Figura 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da camada de TiO₂ depositada nos pequenos tubos de vidro Pyrex.

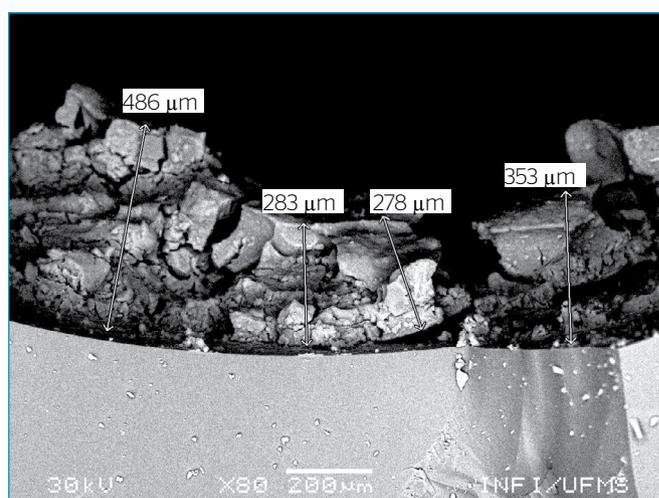


Figura 3 - Camada quebradiça de TiO₂ depositada nos pequenos tubos de vidro Pyrex (etapa inicial).

Essa camada mais consistente e com maior aderência ao vidro foi obtida após diversos testes da metodologia empregada. Entretanto, no início dos experimentos foi obtida uma camada não homogênea e quebradiça, com maior espessura (350 µm), comprometendo, assim, a aderência nos pequenos tubos de vidro Pyrex, conforme Figura 3. Esse fato ocorreu em razão de uma secagem mais rápida do material, com vazão de ar quente maior; assim, para a camada de TiO₂ não ficar quebradiça, o processo de secagem deve ser lento.

Com os coliformes totais, foi analisada a quantidade de *Escherichia coli* presente na água cinza. A pequena quantidade inicial de 1,8 log de *E. coli* foi completamente removida em todos os testes. Nos experimentos em que se utilizou apenas H₂O₂ funcionando como controle no escuro, sem a radiação UV, a inativação de coliformes totais, *Pseudomonas aeruginosa* e enterococos foi insignificante. Isso mostra que apenas a adição de peróxido não é suficiente para desinfetar águas cinzas com essas características.

Os processos UV/H₂O₂ e UV/TiO₂/H₂O₂ alcançaram inativação máxima de coliformes totais, com destaque para o último que alcançou em menor tempo (Gráfico 1). Dessa forma, verifica-se o grande potencial de inativação atribuído ao peróxido de hidrogênio através da geração de radicais hidroxila (HO•) comum nos dois processos. Para o processo heterogêneo com TiO₂, a energia do fóton gera um par elétron/lacuna na superfície do TiO₂, altamente instável e com forte poder de oxidação/redução. Esse par converte água e oxigênio em espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila (HO•), íon superóxido (O₂⁻) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (HERMANN, 2005; FUJISHIMA & ZHANG, 2006).

Em estudos realizados por Paleologou *et al.* (2007), o processo UV/TiO₂/H₂O₂ também foi o mais eficiente para inativação de bactérias do grupo coliformes. Em contraste, o referido estudo mostrou o processo UV/TiO₂ com desempenho maior que o UV/H₂O₂, o inverso dos resultados encontrados no presente trabalho. Isso pode ser explicado pelo fato de ter sido utilizado TiO₂ em solução, o que pode apresentar

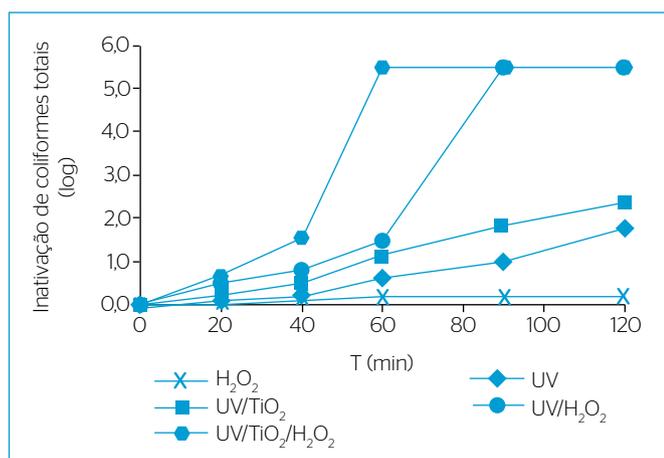


Gráfico 1 - Inativação de coliformes totais para os diversos processos de desinfecção testados. Nos processos com peróxido de hidrogênio foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

maior efeito fotocatalítico devido à maior área superficial ativa deste em solução, do que quando imobilizado. Além disso, o trabalho citado utilizou menores concentrações de peróxido de hidrogênio.

Comparando-se os processos UV e UV/TiO₂, esse último foi sensivelmente mais eficiente (0,4 log). Porém, tais processos não conseguiram atingir a inativação completa de coliformes totais. A lesão celular induzida apenas pela radiação UV na célula bacteriana é normalmente insignificante, em decorrência da ausência de absorção direta pelos componentes celulares sensíveis, conforme relatos de Rincón e Pulgarin (2006). Assim, faz-se necessário o emprego de fotocatalisadores como o TiO₂ para se conseguir uma maior lesão celular bacteriana. Apesar de o processo UV/TiO₂ não ter alcançado inativação completa, a quantidade de coliformes totais foi reduzida em aproximadamente 99%, mais de duas unidades log (Gráfico 1).

De maneira geral, o decaimento de bactérias entéricas segue uma cinética de primeira ordem (MCGUIGAN; JOYCE; CONROY, 1999; SPUHLER; RENGIFO-HERRERA; PULGARIN, 2010), e diversos modelos para a cinética de inativação têm sido propostos, sendo o mais tradicional o de Chick-Watson. Porém, esse modelo não se ajusta na maioria dos casos para a desinfecção fotocatalítica, pois foi proposto para inativação com cloro. Estudos de Marugán *et al.* (2008), Chong *et al.* (2010) e Nie *et al.* (2014) mostraram que a inativação bacteriana com TiO₂ inicia-se com decaimento suave inicial, chamado de “ombro”, seguida por uma região de inativação típica com características log-linear até uma população remanescente de microrganismos (três fases distintas de decaimento). Os modelos citados estão representados pelas Equações 7 e 8. A Tabela 2 apresenta as constantes de inativação de coliformes totais para cada tipo de processo empregado na desinfecção e o ajuste ao modelo tradicional (Chick-Watson e Log-Linear/caudal).

$$C/C_0 = e^{-k.t} \text{ (Chick-Watson)} \quad (7)$$

$$(C - C_{rem})/(C_0 - C_{rem}) = e^{-k.t} \text{ (Log-Linear/Caudal)} \quad (8)$$

Tabela 2 - Constantes de inativação de coliformes totais. Nos processos com peróxido de hidrogênio, foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

Processos	Modelos de decaimento bacteriano			
	$C/C_0 = e^{-k.t}$ (Chick-Watson)		$(C - C_{rem})/(C_0 - C_{rem}) = e^{-k.t}$ (Log-Linear/Caudal)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
UV	0,03	0,90	0,07	0,61
UV/TiO ₂	0,05	0,97	0,08	0,78
UV/H ₂ O ₂	0,10	0,87	0,10	0,87
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	0,12	0,83	0,12	0,83

em que:

C_0 é a concentração inicial de microrganismos (NMP/100 mL);

C_{rem} a concentração remanescente (NMP/100 mL); e

k a constante de inativação (min^{-1}).

De acordo com a Tabela 2, é possível verificar que os processos de desinfecção sem adição de peróxido de hidrogênio tiveram um melhor ajuste ao modelo clássico de Chick-Watson (primeira ordem), com coeficientes de correlação (R^2) mais elevados. Os processos com adição de peróxido de hidrogênio tiveram o mesmo ajuste para os dois modelos. Isso se deve ao fato de os processos terem alcançado a inativação completa de coliformes totais, sem população remanescente de microrganismos. Consequentemente, a adição de peróxido de hidrogênio aumenta o poder de desinfecção, com maiores constantes de inativação (k) de coliformes totais. Verifica-se que, ao se retirar a componente de população remanescente (C_{rem}) do modelo Log-Linear/Caudal, este se transforma no modelo clássico.

Os Gráficos 2 e 3 apresentam as inativações de enterococos e *Pseudomonas aeruginosa*, e as Tabelas 3 e 4 as constantes de inativação para esses microrganismos, respectivamente.

Novamente, os processos UV/ H_2O_2 e UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ foram os mais eficientes e atingiram a inativação total de enterococos em 40 min de experimento. Além deles, o processo UV/ TiO_2 também alcançou inativação total, porém em 90 min. O tratamento apenas com radiação UV conseguiu remover 1,2 unidade log das 2,7 totais (Tabela 2). Não houve diferença significativa na inativação de enterococos e *Pseudomonas aeruginosa*, apesar de as bactérias gram-positivas (enterococos) possuírem uma parede celular mais espessa contendo várias camadas de peptidoglicano, ao passo que as bactérias gram-negativas (*Pseudomonas aeruginosa*) possuem uma parede celular relativamente fina, com algumas camadas de peptidoglicano rodeadas por uma segunda membrana lipídica (JACOBY *et al.*, 1998; HUANG *et al.*, 2000).

Para a inativação de enterococos, o único processo de desinfecção que se ajustou ao modelo tradicional de decaimento bacteriano foi o UV ($R^2 = 0,99$). Os outros processos, por terem alcançado a inativação total de enterococos, apresentaram o mesmo nível de ajuste nos modelos analisados. Entretanto, esse nível de ajuste não reflete o comportamento da inativação, pois o coeficiente de correlação é baixo ($R^2 = 0,52$).

Diferentemente dos resultados para coliformes totais e enterococos, o desempenho da fotólise (radiação UV apenas) foi semelhante ao processo UV/ TiO_2 , com inativação um pouco maior para *Pseudomonas aeruginosa* (0,7 unidade log, conforme Tabela 5). Em estudos realizados por Robertson, Robertson e Lawton (2005), a radiação direta UV também foi mais efetiva para a remoção de *Pseudomonas aeruginosa*. Os dois processos com peróxido de hidrogênio obtiveram praticamente a mesma eficiência, com inativação completa em 1 h de experimento.

Os processos de desinfecção de *Pseudomonas aeruginosa* sem adição de peróxido de hidrogênio tiveram um melhor ajuste ao modelo clássico de Chick-Watson (primeira ordem), com coeficientes de correlação (R^2) mais elevados. Os processos com adição de peróxido de hidrogênio tiveram o mesmo ajuste para os dois modelos. Isso se deve ao fato de os processos terem alcançado a inativação completa de *Pseudomonas aeruginosa*, sem população remanescente de microrganismos.

Para os testes realizados com UV/ H_2O_2 e UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, de forma geral, verificou-se o mesmo decaimento suave inicial, seguido por uma região de inativação com características log-linear até a inativação total dos microrganismos, sem população remanescente. A primeira etapa pode ser justificada pela natureza cumulativa dos danos do tratamento fotocatalítico na membrana citoplasmática, sem letalidade (GYUREK & FINCH, 1998). Outra explicação pode ser a lenta taxa de

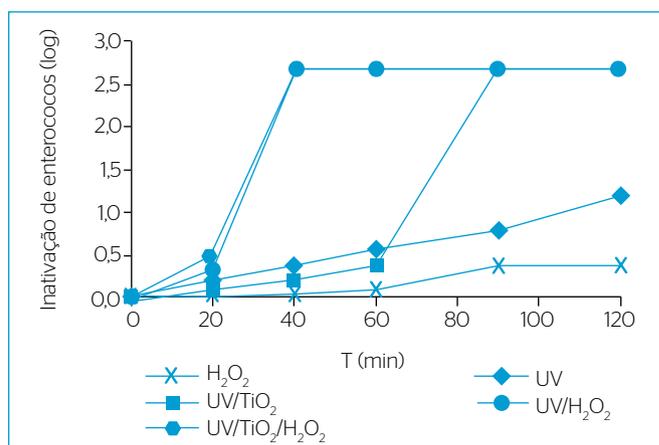


Gráfico 2 - Inativação de enterococos para os diversos processos de desinfecção testados. Nos processos com peróxido de hidrogênio foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

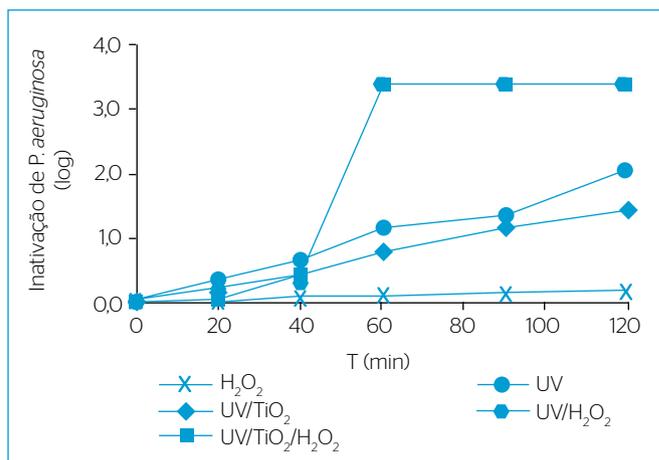


Gráfico 3 - Inativação de *Pseudomonas aeruginosa* para os diversos processos de desinfecção testados. Nos processos com peróxido de hidrogênio foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

permeação das espécies reativas de oxigênio, que estão limitadas pela curta meia-vida através da parede da célula antes de induzir danos irreversíveis para a célula bacteriana. A inativação completa sem remanescente bacteriano pode ser explicada pelo efeito sinérgico do dióxido de titânio com o peróxido de hidrogênio, na concentração de 150 mg.L⁻¹.

É possível verificar, na Tabela 5, que a inativação dos microrganismos estudados foi aumentada conforme foram sendo adicionados compostos (TiO₂ e H₂O₂) ao processo mais simples (UV). Para os

Tabela 3 - Constantes de inativação de enterococos. Nos processos com peróxido de hidrogênio, foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

Processos	Modelos de decaimento bacteriano			
	$C/C_0 = e^{-k.t}$ (Chick-Watson)		$[(C - C_{rem}) / (C_0 - C_{rem})] = e^{-k.t}$ (Log-Linear/Caudal)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
UV	0,02	0,99	0,04	0,81
UV/TiO ₂	0,05	0,77	0,05	0,77
UV/H ₂ O ₂	0,07	0,54	0,07	0,54
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	0,07	0,52	0,07	0,52

Tabela 4 - Constantes de inativação de *Pseudomonas aeruginosa*. Nos processos com peróxido de hidrogênio, foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

Processos	Modelos de decaimento bacteriano			
	$C/C_0 = e^{-k.t}$ (Chick-Watson)		$[(C - C_{rem}) / (C_0 - C_{rem})] = e^{-k.t}$ (Log-Linear/Caudal)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
UV	0,04	0,98	0,05	0,88
UV/TiO ₂	0,03	0,99	0,05	0,86
UV/H ₂ O ₂	0,08	0,76	0,08	0,76
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	0,08	0,77	0,08	0,77

Tabela 5 - Inativação de microrganismos em unidades log para os processos estudados. Nos processos com peróxido de hidrogênio, foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

Processos	H ₂ O ₂	UV	UV/TiO ₂	UV/H ₂ O ₂	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂
Inativação de coliformes totais (log)	0,2	1,8	2,4	5,5	5,5
Inativação de enterococos (log)	0,4	1,2	2,7	2,7	2,7
Inativação de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (log)	0,2	2,1	1,4	3,4	3,4

Concentrações iniciais: Coliformes totais (5,5 log); *P. aeruginosa* (3,4 log); enterococos (2,7 log).

tratamentos em que se utilizou peróxido de hidrogênio ocorreu a inativação total para os três tipos de microrganismos analisados.

De acordo com a Tabela 6, diminuindo a vazão pela metade e assim dobrando-se o tempo de detenção hidráulica parcial, a radiação direta UV aumentou significativamente o poder de desinfecção, tanto pra coliformes (60%) quanto para enterococos (58%) e *Pseudomonas aeruginosa* (57%). Sem recirculação, o processo UV apresentou resultados semelhantes de inativação aos experimentos com menor vazão. Já para o processo UV/TiO₂ sem recirculação, houve aumento de eficiência para coliformes totais e *Pseudomonas aeruginosa*, comparando-se com os dados de vazão maior presentes na Tabela 3. O aumento das taxas de inativação é devido ao maior tempo de exposição à radiação UV produzida pela lâmpada utilizada.

Apesar de o processo UV/TiO₂/H₂O₂ ter alcançado inativação completa de coliformes totais com 1 h de experimento, se comparado com o tempo de reação, isso foi conseguido em menos de 20 min (Gráfico 4). Para o processo UV/H₂O₂, a inativação completa ocorreu com aproximadamente 30 min de reação. Com 2 h de experimento, a

Tabela 6 - Valores de remoção de microrganismos com variação de vazão e condição sem recirculação. Nos processos com peróxido de hidrogênio, foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

Processos	UV		UV	UV/TiO ₂
	Q ₁	Q ₂	Sem recirculação	
Inativação de coliformes totais (log)	1,8	3,0	2,9	3,5
Inativação de enterococos (log)	1,2	1,9	2,2	2,7
Inativação de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (log)	2,1	3,3	3,4	2,5

Q₁ = 120 mL.min⁻¹; Q₂ = 60 mL.min⁻¹; TDH₁ = 5,8 min.; TDH₂ = 11,6 min.

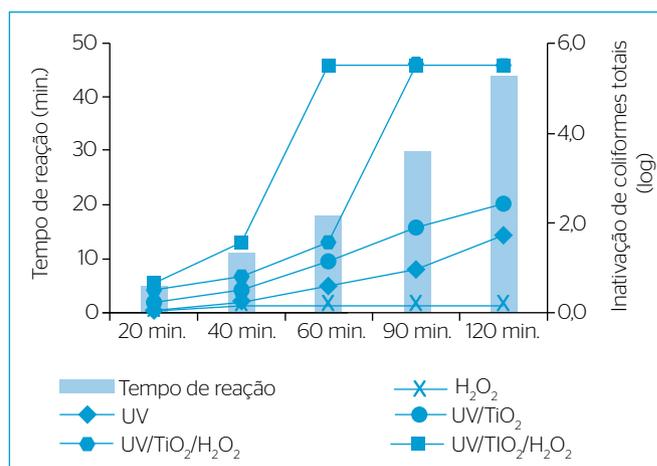


Gráfico 4 - Inativação de coliformes totais em relação ao aumento do tempo de reação. Nos processos com peróxido de hidrogênio foi utilizada a concentração de 150 mg.L⁻¹. A intensidade de radiação utilizada foi de 4,30 mW/cm².

temperatura média final foi de 37°C, iniciando-se em 22°C. Em relação aos efeitos da temperatura, alguns autores acreditam que a taxa de desinfecção bacteriana aumenta com a elevação da temperatura (WEI *et al.*, 1994; RINCÓN & PULGARIN, 2003), e que o aumento significativo ocorre quando a temperatura excede 38°C (WEGELIN *et al.*, 1994; WEI *et al.*, 1994; SOMMER *et al.*, 1997). Dessa maneira, a inativação devido à temperatura foi improvável para o presente estudo.

As amostras estocadas em temperatura ambiente não apresentaram recrescimento bacteriano. Os processos que alcançaram inativação total permaneceram sem a presença dos microrganismos em 24 h. Para os que não alcançaram a inativação total, as concentrações finais dos microrganismos não variaram significativamente (variação menor que uma unidade log). Isso porque as espécies ativas $O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 e também HO^{\cdot} interagem com moléculas intracelulares, resultando em alterações fisiológicas, atraso no crescimento e perturbações oxidativas das membranas bacterianas com consequente inibição do crescimento (PIZARRO, 1995).

A remoção fotocatalítica de DQO está representada no Gráfico 5. Como o peróxido de hidrogênio pode interferir nos resultados de DQO, os valores foram determinados com correção proposta pela metodologia desenvolvida por Kang *et al.* (1999), em que o valor da DQO é corrigido em função da concentração de peróxido de hidrogênio na amostra e fator de correção. A existência de H_2O_2 leva à superestimação da medida de valores de DQO, uma vez que consome o agente oxidante. A interferência na análise de DQO é proporcional à concentração de H_2O_2 restante no momento de análise.

Os processos UV e H_2O_2 utilizados separadamente não foram capazes de remover de maneira significativa a DQO. Já os processos combinados com peróxido de hidrogênio mostraram-se mais eficientes, com remoções em torno de 60% para o processo UV/ TiO_2/H_2O_2 , 58% para UV/ H_2O_2 e 40% para o processo UV/ TiO_2 . Acredita-se que esse decaimento de matéria orgânica em termos de DQO ocorre por intermédio da formação de espécies reativas de oxigênio com grande poder oxidativo, como radicais hidroxila (HO^{\cdot}), íon superóxido ($O_2^{\cdot-}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) submetido à presença de radiação UV.

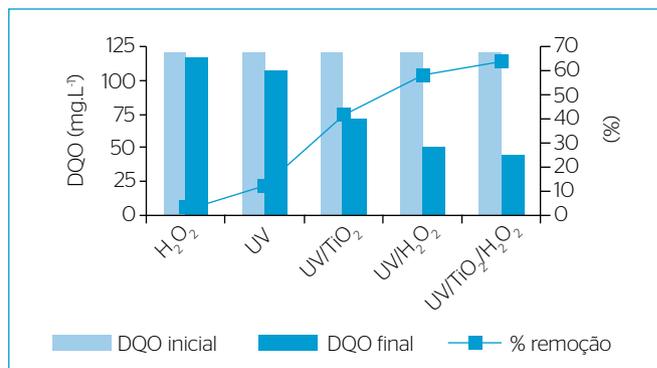


Gráfico 5 - Remoção de DQO para os diversos processos testados. A vazão de recirculação foi de 120 mL.min⁻¹ e Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 5,8 min.

CONCLUSÕES

Foi possível fixar uma camada homogênea de TiO_2 nos pequenos tubos de vidro Pyrex, com espessura média de 35,3 μ m, o que foi capaz de promover um incremento na desinfecção de águas cinzas, se comparado com o processo de fotólise (uso de radiação UV apenas). Os processos com o emprego de peróxido de hidrogênio foram mais eficientes, tanto na desinfecção, quanto na remoção de matéria orgânica em termos de DQO. O tratamento da água cinza apenas com radiação UV não foi capaz de inativar significativamente os microrganismos utilizados nos testes. O processo UV só apresentou maior eficiência que UV/ TiO_2 na inativação de *Pseudomonas aeruginosa*. As amostras mantidas em temperatura ambiente e envolvidas por plástico escuro não apresentaram recrescimento bacteriano com 24 h de armazenamento após os experimentos, mostrando assim a viabilidade da água cinza tratada em reúso doméstico. A vazão de recirculação exerceu influência direta na desinfecção. Sem recirculação de águas cinzas, o processo UV/ TiO_2 apresentou melhorias para inativação de coliformes totais e *Pseudomonas aeruginosa*. O modelo clássico de decaimento bacteriano de Chick-Watson (primeira ordem) não se ajustou aos testes com a utilização de peróxido com a radiação UV (UV/ H_2O_2 e UV/ TiO_2/H_2O_2). Para os testes realizados com UV/ H_2O_2 e UV/ TiO_2/H_2O_2 verificou-se um decaimento suave inicial, seguido por uma região de inativação com características log-linear até a inativação total dos microrganismos, sem população remanescente.

REFERÊNCIAS

APHA - American Public Health Association; AWWA - American Water Works Association; WPCF - Water Pollution Control Facilities. (2012) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed. Washington, DC.

CHIN, W.H.; RODDICK, F.A.; HARRIS, J.L. (2009) Greywater treatment by UVC/ H_2O_2 . *Water Research*, v.43, n. 16, p. 3940-3947.

CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J. (2005) Different inactivation behaviors of MS-2 phage and *Escherichia coli* in TiO_2 photocatalytic disinfection. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 71, n. 1, p. 270-275.

CHONG, M.N.; JIN, B.; ZHU, H.; SAINT, C. (2010) Bacterial inactivation kinetics, regrowth and synergistic competition in a photocatalytic disinfection system using anatase titanate nanofiber catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 214, n. 1, p. 1-9.

COLEMAN, H.M.; MARQUIS, C.P.; SCOTT, J.A.; CHIN, S.S.; AMAL, R. (2005) Bactericidal effects of titanium dioxide based photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 113, p. 55-63.

DESAI, V. & KOWSHIK, M. (2009) Antimicrobial activity of titanium dioxide nanoparticles synthesized by sol gel process. *Research Journal of Microbiology*, v. 4, p. 97-103.

- ERIKSSON, E.; AUFFARTH, K.; HENZE, M.; LEDIN, A. (2002) Characteristics of grey wastewater. *Urban Water*, v. 4, p. 85-104.
- FERREIRA, I.V.L. & DANIEL, L.A. (2004) Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, p. 335-342.
- FRIEDLER, E. Quality of individual domestic gray water streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities. *Environmental Technology*, v.25, p.997-1008, 2004.
- FUJISHIMA, A. & ZHANG, X. (2006) Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, v. 9, p. 750-760.
- GYUREK, L.L. & FINCH, G.R. (1998) Modeling water treatment chemical disinfection kinetics. *Journal of Environmental Engineering*, v. 124, p. 783-792.
- HARRIS, G.D.; ASCE, M.; ADAMS, V.D.; MOORE, W.M.; SORENSEN, D. (1987) Potassium ferrioxalate as chemical actinometer in ultraviolet reactors. *Journal of Environmental Engineering*, v. 113, p. 612-627.
- HERMANN, J.M. (2005) Photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics Catalysis*, v. 34, p. 49-65.
- HERRERA, A.G. (2003) *Desinfección solar del agua*. México: IMTA - Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- HERRERA MELIÁN, J.A.; DOÑA RODRÍGUEZ, J.M.; VIERA SUÁREZ, A.; TELLO RENDÓN, E.; VALDÉS DO CAMPO, C.; ARANA, J.; PÉREZ PEÑA, J. (2000) The photocatalytic disinfection of urban wastewaters. *Chemosphere*, v. 41, p. 323-327.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. (1995) Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69-96.
- HUANG, Z.; MANESS, P.C.; BLAKE, D.M.; WOLFRUM, E.J.; SMOLINSKI, S.L.; JACOBY, W.A. (2000) Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Chemistry*, v. 130, p. 163-170.
- JACOBY, W.A.; MANESS, P.C.; WOLFRUM, E.J.; BLAKE, D.M.; FENNEL, J.A. (1998) Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. *Environmental Science & Technology*, v. 32, p. 2650-2653.
- JEFFERSON, B.; LAINE, A.; PARSONS, S.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. (1999) Technologies for domestic wastewater recycling. *Urban Water*, v. 1, p. 285-292.
- KANG, Y.W.; CHO, M.-J.; HWANG, K.-Y. (1999) Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Research*, v. 33, p. 1247-1251.
- LONNEN, J.; KILVINGTON, S.; KEHOE, S.C.; AL-TOUATI, F.; MCGUIGAN, K.G. (2005) Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Research*, v. 39, p. 877-883.
- MAIMON, A.; TAL, A.; FRIEDLER, E.; GROSS, A. (2010) Safe on-site reuse of greywater for irrigation - a critical review of current guidelines. *Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 3213-3220.
- MARA, D. & KRAMER, A. (2008) The WHO Guidelines for wastewater and gray water use in agriculture: a practical interpretation. In: AL BAZ, I.; OTTERPOHL, R.; WENDLAND, C. (Eds.). *Efficient management of wastewater: its treatment and reuse in water-scarce countries*. Heidelberg: Springer Berlin.
- MARUGÁN, J.; VAN GRIEKEN, R.; SORDO, C.; CRUZ, C. (2008) Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v. 82, p. 27-36.
- MCGUIGAN, K.G.; JOYCE, T.M.; CONROY, R.M. (1999) Solar disinfection: use of sunlight to decontaminate drinking water in developing countries. *Journal of Medical Microbiology*, v. 48, p. 785-787.
- MITORAJ, D.; JANCZYK, A.; STRUS, M.; KISCH, H.; STOCHEL, G.; HECZKO, P.B.; MACYK, W. (2007) Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide. *Photochemistry and Photobiology Science*, v. 6, p. 642-648.
- NIE, X.; LI, G.; GAOC, M.; SUNA, H.; LIU, X.; ZHAO, H.; WONGC, P.; AN, T. (2014) Comparative study on the photoelectrocatalytic inactivation of *Escherichia coli* K-12 and its mutant *Escherichia coli* BW25113 using TiO_2 nanotubes as a photoanode. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, p. 562-570.
- NOGUEIRA, R.F.P. & JARDIM, W.F. (1996) TiO_2 -fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Solar Energy*, v. 56, p. 471-477.
- PALEOLOGOU, A.; HARIDIMOS, M.; NIKOLAOS, P.X.; MOYA, A. (2007) Disinfection of water and wastewater by TiO_2 photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation. *Catalysis Today*, v. 129, p. 136-142.
- PIGEOT-RÉMY, S.; SIMONET, F.; ERRAZURIZ-CERDA, E.; LAZZARONI, J.C.; ATLAN, D.; GUILLARD, C. (2011) Photocatalysis and disinfection of water: identification of potential bacterial targets. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, p. 390-398.
- PIZARRO, R.A. (1995) UV-A Oxidative damage modified by environmental conditions in *Escherichia Coli*. *International Journal of Radiation Biology*, v. 68, p. 293-299.
- POZZO, R.L.; BALTANAS, M.A.; CASSANO, A.E. (1997) Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today*, v. 39, p. 219-231.
- RINCÓN, A.G. & PULGARIN, C. (2003) Photocatalytic inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO_2 concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 44, p. 263-284.
- RINCÓN, A.G. & PULGARIN, C. (2006) Comparative evaluation of Fe^{3+} and TiO_2 photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 222-231.

- RIZZO, L.J.K.; BELGIORNO, V.; ANDERSON, M.A. (2007) Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm. *Desalination*, v. 211, p. 1-9.
- ROBERTSON, J.M.C.; ROBERTSON, P.K.J.; LAWTON, L.A. (2005) A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic microorganisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v. 175, p. 51-56.
- ROBERTSON, P.K.J. (1996) Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *Journal of Cleaner Production*, v. 4, p. 203-212.
- SAYILKAN, F.; ASILTURK, M.; KIRAZ, N.; BURUNKAYA, E.; ARPAC, H. (2009) Photocatalytic antibacterial performance of Sn⁴⁺-doped TiO₂ thin films on glass substrate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1309-1316.
- SIRIMAHACHAI, U.; PHONGPAICHIT, S.; WONGNAWA, S. (2009) Evaluation of bactericidal activity of TiO₂ photocatalysts: a comparative study of laboratory-made and commercial TiO₂ samples. *Journal of Science and Technology*, v. 31, p. 517-525.
- SOMMER, B.; MARIÑO, A.; SOLARTE, Y.; SALAS, M.L.; DIEROLF, C.; VALIENTE, C.; MORA, D.; RECHSTEINER, R.; SETTER, P.; WIROJANAGUD, W.; ALARMED, H.; AL-HASSAN, A.; WEGELIN, M. (1997) SODIS: an emerging water treatment process. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, v. 46, p. 127-137.
- SPUHLER, D.; RENGIFO-HERRERA, J.A.; PULGARIN, C. (2010) The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12. *Applied Catalysis B Environmental*, v. 96, p. 126-141.
- WEGELIN, M.; CANONICA, S.; MECHSNER, K.; FLEISCHMANN, T.; PESARO, F.; METZLER, A. (1994) Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. *Journal Water SRT - Aqua*, v. 43, p. 154-169.
- WEI, C.; LIN, W.Y.; ZAINAL, Z.; WILLIAMS, N.E.; ZHU, K.; KRUZIC, A.P.; SMITH, R.L.; RAJESHWAR, K. (1994) Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media: towards a solar assisted water disinfection system. *Environmental Science & Technology*, v. 28, p. 934-938.
- WU, P.; XIE, R.; IMLAY, J.A.; SHANG, J.K. (2009) Visible-light-induced photocatalytic inactivation of bacteria by composite photocatalysts of palladium oxide and nitrogen-doped titanium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, p. 576-581.
- WU, P.; XIE, R.; IMLAY, J.A.; SHANG, J.K. (2010) Visible-light-induced bactericidal activity of titanium dioxide codoped with nitrogen and silver. *Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 6992-6997.