

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

GRASIELE SOARES CAVALLINI

**ESTUDO DO ÁCIDO PERACÉTICO NA DESINFECÇÃO DE ESGOTO  
SANITÁRIO: INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO  
EFLUENTE, DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO RESIDUAL E CINÉTICA DE  
DEGRADAÇÃO**

PONTA GROSSA  
2011

GRASIELE SOARES CAVALLINI

**ESTUDO DO ÁCIDO PERACÉTICO NA DESINFECÇÃO DE ESGOTO  
SANITÁRIO: INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO  
EFLUENTE, DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO RESIDUAL E CINÉTICA DE  
DEGRADAÇÃO**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos.  
Coorientadora: Profa. Dra. Jeanette Beber de Souza.

PONTA GROSSA  
2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

C377e Cavallini, Grasielle Soares  
Estudo do Ácido Peracético na desinfecção de esgoto sanitário :  
influência das características físico-químicas do efluente,  
determinação de concentração residual e cinética de degradação /  
Grasielle Soares Cavallini. Ponta Grossa, 2011.  
88f.  
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade  
Estadual de Ponta Grossa .  
Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup> Sandro Xavier de Campos  
Co-orientadora : Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jeanette Beber de Souza  
  
1. Ácido Peracético. 2. Desinfecção de efluente sanitário.  
3. Cinética de degradação. I. Campos, Sandro Xavier de. II. Souza,  
Jeanette Beber de. III. T.

CDD: 541.3

## TERMO DE APROVAÇÃO

GRASIELE SOARES CAVALLINI

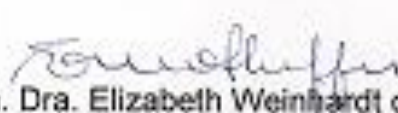
**" ESTUDO DO ÁCIDO PERACÉTICO NA DESINFECÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO: INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO EFLUENTE, DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO RESIDUAL E CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO."**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos  
UEPG/PR



Profa. Dra. Elizabeth Weinhardt de Oliverira Sheffer  
UEPG/PR



Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal  
UNICENTRO/PR

Ponta Grossa, 17 de junho de 2011.

*Aos meus pais Altevir e Ivete como uma  
pequena retribuição por todo carinho que  
sempre me foi dado.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por estar sempre presente em minha vida;

Ao meu amado marido Marcos por compreender e incentivar a continuidade dos meus estudos;

Aos meus pais e meu irmão por apoiarem meus anseios;

Ao meu orientador Prof. Sandro X. de Campos pela oportunidade e participação neste trabalho;

À Profa. Jeanette B. de Souza e aos professores Carlos Magno S. Vidal e Hélio R. dos Santo pelo incentivo e contribuição não só neste trabalho, como em minha vida profissional;

À todos os professores e funcionários da UNICENTRO que contribuíram para o andamento deste trabalho, principalmente aos meus colegas Odíméia Teixeira, Ana Maria Charnei, Ademar Chiquetto e Paulo Candido pela amizade e companheirismo;

Ao meu amigo Lucas Marcon pela disponibilidade e boa vontade;

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UEPG, em especial ao Prof. Sérgio Lázaro por disponibilizar suas aulas para meu estágio de docência;

Aos meus colegas de mestrado: Mariana Negrelli, Rolan Ressetti, Micheli Barbosa e Simone Silva pela excelente companhia;

À SANEPAR e à Peróxidos do Brasil por sua disponibilidade e contribuição.

## RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a utilização do ácido peracético (APA) na desinfecção de efluentes sanitários. Dentro desta perspectiva foram investigados: métodos para determinação do APA residual, os fatores que interferem na sua ação desinfetante, sua cinética de degradação no efluente e alguns possíveis subprodutos provenientes da sua aplicação. Os resultados obtidos demonstraram que as concentrações entre 0,5 e 10 mg/L de APA puderam ser determinadas tanto pelo método cerimétrico/iodométrico como pelo método espectrofotométrico utilizando o cromóforo DPD. Para concentrações entre 0,1 e 0,5 mg/L apenas o método com DPD pôde ser recomendado. Os ensaios de desinfecção com APA demonstraram que teores de SST superiores a 50 mg/L implicaram em um aumento de 50% no consumo do desinfetante para inativação dos microrganismos coliformes totais e *E. coli*. A eficiência de inativação do APA em relação a *E. coli* também foi prejudicada em condições de pH superiores a 8. O tempo de contato teve maior influência na eficiência de desinfecção em dosagens até 5 mg/L de APA. Os ensaios cinéticos demonstraram que a degradação do APA, no efluente em estudo, pôde ser representada por uma reação de primeira ordem e seu tempo de meia-vida no efluente foi estimado em 79 minutos. A formação dos subprodutos: nonanal, decanal, clorofenóis e 1-metoxi-4-metilbenzeno não foram observadas no efluente, utilizando a dosagem de 10 mg/L de APA. Com esta mesma dosagem as condições físico-químicas, como pH, DBO e DQO do efluente não sofreram acentuada variação, porém o OD obteve um aumento superior a 60%, sendo esta uma das contribuições físico-químicas mais significativas. Assim, os resultados obtidos com a aplicação do APA indicaram que sua utilização em dosagens até 10 mg/L contribuíram para inativação de microrganismos e não alteraram de forma significativa as condições iniciais do efluente, além de não ter demonstrado prejuízos ambientais nos parâmetros estudados.

**Palavras-chave:** Ácido Peracético. Desinfecção de efluente sanitário. Cinética de degradação.

## ABSTRACT

This work aims to study the use of peracetic acid (PAA) to disinfect wastewater. Into this perspective, some methods were investigated to determine residual PAA, factors that interfere with its disinfecting action, its kinetic of degradation in wastewater and some possible by-products coming from its application. The results showed that the concentrations between 0,5 and 10 mg/L of PAA could be determined as for cerimetric/iodometric method as for spectrofotometric method using cromophore DPD. To concentrations between 01 and 05 mg/L only the method with DPD could be recommended. The disinfection tests with PAA demonstrated the grades of SST larger than 50mg/L implicated in an increase of 50% in disinfectant consume to inactivate total coliforms microorganisms and *E.coli*. The efficiency to inactivation of PAA related to the *E.coli* was also damaged in conditions of pH larger than 8. The time of contact had major influence in disinfection efficiency in dose up to 5mg/L of PAA. The kinetic tests showed that the degradation of PAA, about the studied wastewater, could be represented for a reaction of first order and its time of half-life in the wastewater was estimated in 79 minutes. The formation of by-products: nonanal, decanal, chlorophenols and 1-metoxi-4-methylbenzene weren't observed in the wastewater, using the PAA dose of 10mg/L. With this same dose the physicochemical conditions like pH, BOD and COD of wastewater didn't suffer prominent variation, however the DO got a larger increase of 60%, being this one of the most significant physicochemical contributions. Thus, the results with application of PAA indicated that its use in doses up to 10mg/L contributed to inactivate microorganisms and not altered significantly initial conditions of wastewater and there weren't environmental damages demonstrated about the studied parameters.

**Key-words:** Peracetic Acid. Disinfection of the wastewater. Kinetic of degradation.

## LISTA DE FIGURAS

|           |                                                                                                |    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1  | – Mecanismos de reação com catalisador ácido: síntese e hidrólise do APA.....                  | 23 |
| Figura 2  | – Possível estrutura do Ácido Peracético .....                                                 | 24 |
| Figura 3  | – Decomposição espontânea do APA .....                                                         | 26 |
| Figura 4  | – Distribuição de cargas na molécula de APA e na molécula de APA protonada.....                | 27 |
| Figura 5  | – Etapa 1: Protonação do átomo de oxigênio na molécula de APA.....                             | 27 |
| Figura 6  | – Efeito de ressonância de elétrons entre os isômeros F <sub>1</sub> /F <sub>2</sub> e J.....  | 28 |
| Figura 7  | – Etapa 2: formação de um intermediário ativo .....                                            | 28 |
| Figura 8  | – Etapa 3: formação do produto final .....                                                     | 29 |
| Figura 9  | – Fluxograma de Procedimentos .....                                                            | 38 |
| Figura 10 | – Fluxograma da ETE Rio das Antas, Irati/PR .....                                              | 45 |
| Figura 11 | – Comparação dos métodos de titulometria redox.....                                            | 53 |
| Figura 12 | – Correlação entre as concentrações de APA e absorbância no comprimento de onda de 530 nm..... | 57 |
| Figura 13 | – Desinfecção com APA variando dosagens e tempos de contato .....                              | 62 |
| Figura 14 | – Inativação de <i>E. coli</i> e CT conforme a dosagem de APA.....                             | 64 |
| Figura 15 | – Eficiência de desinfecção do APA em condições de SST diferentes ...                          | 68 |
| Figura 16 | – Variação da DQO para diferentes dosagens de APA .....                                        | 72 |
| Figura 17 | – Aumento do OD para diferentes dosagens de APA .....                                          | 73 |
| Figura 18 | – Determinação da ordem da reação – 1ª ordem .....                                             | 76 |
| Figura 19 | – Determinação da ordem da reação – 2ª ordem .....                                             | 77 |

## LISTA DE TABELAS

|           |                                                                                                                                        |    |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1  | – Principais doenças de transmissão feco-oral associada à água.....                                                                    | 14 |
| Tabela 2  | – Exemplo de redução de coliformes fecais conforme a eficiência do desinfetante.....                                                   | 17 |
| Tabela 3  | – Características físico-químicas do APA 15% .....                                                                                     | 24 |
| Tabela 4  | – Potenciais de redução de alguns oxidantes .....                                                                                      | 26 |
| Tabela 5  | – Subprodutos de desinfecção utilizando hipoclorito de sódio, dióxido de cloro e APA .....                                             | 34 |
| Tabela 6  | – Esquema de procedimentos .....                                                                                                       | 40 |
| Tabela 7  | – Parâmetros analisados para caracterização do efluente .....                                                                          | 46 |
| Tabela 8  | – Subprodutos da desinfecção com APA observados por Monarca <i>et al.</i> e Nurizzo <i>et al.</i> (2005) .....                         | 50 |
| Tabela 9  | – Gás de arraste para determinação de nonanal e decanal .....                                                                          | 50 |
| Tabela 10 | – Gás de arraste para determinação de 1-metoxi-4-metilbenzeno e clorofenóis.....                                                       | 50 |
| Tabela 11 | – Determinação de APA em água destilada: Comparação dos resultados obtidos através dos métodos de titulometria redox .....             | 51 |
| Tabela 12 | – Análise estatística dos resultados obtidos pelos métodos titulométricos aplicando o Teste-t.....                                     | 54 |
| Tabela 13 | – Determinação de APA no efluente: Comparação dos resultados obtidos através dos métodos de titulometria redox .....                   | 55 |
| Tabela 14 | – Determinação de APA em água destilada: Comparação entre o método DPD e o Iodométrico com catalase .....                              | 57 |
| Tabela 15 | – Análise estatística dos resultados obtidos pelo método espectrofotométrico aplicando o Teste-t .....                                 | 58 |
| Tabela 16 | – Determinação de APA no efluente: Comparação entre o método DPD e os métodos iodométrico com catalase e cerimétrico/iodométrico ..... | 58 |
| Tabela 17 | – Análise estatística para comparação dos dois melhores métodos.....                                                                   | 60 |

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 18 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos analisados no efluente .....                                         | 61 |
| Tabela 19 – Desinfecção com APA variando dosagem e tempo de contato.....                                                       | 62 |
| Tabela 20 – Desinfecção com APA em diferentes dosagens e com tempo de contato de 20 minutos.....                               | 63 |
| Tabela 21 – Consumo de APA e Peróxido de Hidrogênio durante a desinfecção .                                                    | 65 |
| Tabela 22 – Estudo da participação do peróxido de hidrogênio na desinfecção com APA em um tempo de contato de 20 minutos ..... | 66 |
| Tabela 23 – Influência do SST na desinfecção e no consumo de APA .....                                                         | 67 |
| Tabela 24 – Ensaio de desinfecção com efluente filtrado .....                                                                  | 69 |
| Tabela 25 – Influência do pH na desinfecção com APA .....                                                                      | 70 |
| Tabela 26 – Influência da aplicação do APA no OD, na DQO e no pH do efluente .....                                             | 71 |
| Tabela 27 – Influência da aplicação de APA na DBO do efluente .....                                                            | 74 |
| Tabela 28 – Degradação do APA no efluente à 25°C.....                                                                          | 75 |
| Tabela 29 – Determinação de alguns Subprodutos da desinfecção com APA .....                                                    | 79 |

## LISTA DE SIGLAS

ABTS – 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfonato

APA – Ácido Peracético

CT – Coliformes Totais

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DPD – N,N-dietil-p-fenilenodiamina

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

IAP – Instituto Ambiental do Paraná

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

OD – Oxigênio Dissolvido

RALF – Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado

SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

UASB – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente

UNESCO – Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura

UV – Ultravioleta

## SUMÁRIO

|          |                                                                                      |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                   | <b>14</b> |
| 1.1      | Saneamento Básico.....                                                               | 14        |
| 1.2      | Agentes de Desinfecção .....                                                         | 16        |
| 1.3      | Uso do APA na desinfecção de efluentes.....                                          | 19        |
| 1.4      | Mecanismo de reação do APA .....                                                     | 22        |
| 1.5      | Cinética de Decomposição do APA .....                                                | 25        |
| 1.6      | Determinação de APA residual.....                                                    | 29        |
| 1.7      | Subprodutos formados na desinfecção utilizando o APA .....                           | 31        |
| <b>2</b> | <b>JUSTIFICATIVA .....</b>                                                           | <b>35</b> |
| <b>3</b> | <b>OBJETIVOS .....</b>                                                               | <b>37</b> |
| 3.1      | Objetivo Geral.....                                                                  | 37        |
| 3.2      | Objetivos Específicos .....                                                          | 37        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                                     | <b>38</b> |
| 4.1      | Métodos para determinação de APA residual .....                                      | 39        |
| 4.1.1    | Determinação de APA residual por Titulometria Redox.....                             | 39        |
| 4.1.1.1  | Método empregando a Catalase / Iodometria.....                                       | 40        |
| 4.1.1.2  | Método empregando Cerimetria / Iodometria .....                                      | 42        |
| 4.1.1.3  | Método empregando Permanganometria / Iodometria .....                                | 43        |
| 4.1.2    | Determinação de APA residual por espectrofotometria no visível .....                 | 43        |
| 4.2      | Estudos com o efluente .....                                                         | 44        |
| 4.2.1    | Caracterização do efluente .....                                                     | 45        |
| 4.2.2    | Desinfecção do efluente com APA .....                                                | 46        |
| 4.2.2.1  | Desinfecção do efluente variando a dosagem aplicada de APA e o tempo de contato..... | 46        |
| 4.2.2.2  | Desinfecção do efluente variando a dosagem de APA.....                               | 47        |
| 4.2.2.3  | Participação do Peróxido de Hidrogênio na desinfecção do efluente com APA .....      | 47        |
| 4.2.2.4  | A influência dos Sólidos Suspensos Totais na desinfecção do efluente com APA.....    | 47        |
| 4.2.2.5  | A influência do pH na desinfecção do efluente com APA .....                          | 48        |
| 4.2.2.6  | A influência da desinfecção com APA na DQO, no OD, no pH e na DBO do efluente.....   | 48        |
| 4.3      | Cinética de decomposição do APA no efluente .....                                    | 49        |
| 4.4      | Determinação de Subprodutos provenientes da desinfecção com APA.....                 | 49        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                  | <b>51</b> |
| 5.1      | Determinação de APA por Titulometria Redox .....                                     | 51        |
| 5.1.1    | Aplicação dos métodos titulométricos na determinação do APA no efluente .....        | 55        |
| 5.2      | Determinação de APA por Espectrofotometria no visível (DPD) .....                    | 56        |
| 5.2.1    | Aplicação do método DPD na determinação do APA no efluente .....                     | 58        |
| 5.3      | Seleção dos métodos para determinação de APA residual.....                           | 59        |
| 5.4      | O APA na desinfecção do efluente sanitário .....                                     | 61        |
| 5.4.1    | Participação do Peróxido de Hidrogênio na desinfecção com APA.....                   | 66        |
| 5.4.2    | A Influência do SST na desinfecção com APA .....                                     | 67        |

|          |                                                                                |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.4.3    | A Influência do pH na desinfecção com APA .....                                | 69        |
| 5.5      | Influência da Aplicação de APA na DQO, no OD, no pH e na DBO do efluente ..... | 71        |
| 5.6      | Cinética de degradação do APA no efluente .....                                | 75        |
| 5.7      | Determinação de possíveis subprodutos da desinfecção com APA .....             | 79        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÃO</b> .....                                                         | <b>80</b> |
| <b>7</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....                                        | <b>82</b> |

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Saneamento Básico

O Relatório Mundial das Nações Unidas sobre a Avaliação dos Recursos Hídricos apontou que o crescimento demográfico, a evolução das modalidades de consumo alimentar e a necessidade crescente de energia implicaram na maior demanda já vista por água potável, além disso, alguns países já atingiram os limites de seus recursos hídricos (UNESCO, 2008).

Os dados que se referem a qualidade da água disponível a população, descrevem que mais de 80% das doenças que ocorrem nos países em desenvolvimento estão relacionadas a água (Tabela 1), sendo elas responsáveis pela morte de 3 milhões de pessoas por ano. Esse número é ainda mais preocupante quando projeta-se a mortalidade infantil mundial, onde a cada 17 segundos uma criança morre de diarreia.

Os estudos da UNESCO quanto à distribuição da água no planeta destacaram que a agricultura consome 70% da demanda total, sendo que a indústria se ocupa de 20% e os outros 10% atende toda a população, que atualmente é de 6,6 bilhões de habitantes no mundo. Considerando que a população mundial aumenta em cerca de 80 milhões de pessoas por ano, a demanda por água potável também se torna crescente, sendo previsto pela UNESCO um aumento de 64 bilhões de metros cúbicos de água por ano para atender este crescimento.

Tabela 1 – Principais doenças de transmissão feco-oral associada à água.

(continua)

| Organismos | Doença                            | Agente causal                                              | Sintomas / Manifestação                                                                                         |
|------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bactérias  | Disenteria bacilar                | <i>Shigella dysenteriae</i>                                | Forte diarreia                                                                                                  |
|            | Enterite por <i>Campylobacter</i> | <i>Campylobacter jejuni</i> ,<br><i>Campylobacter coli</i> | Diarreia, dor abdominal, indisposição, febre, náusea, vômito                                                    |
|            | Cólera                            | <i>Vibrio cholerae</i>                                     | Diarreia extremamente forte, desidratação, alta taxa de mortalidade                                             |
|            | Gastroenterite                    | <i>Escherichia coli</i> enteropatogênica                   | Diarreia                                                                                                        |
|            | Leptospirose                      | <i>Leptospira</i> – várias espécies                        | Icterícia, febre                                                                                                |
|            | Febre paratifóide                 | <i>Salmonella</i> – várias espécies                        | Febre, diarreia, indisposição, dor de cabeça, aumento do baço, envolvimento dos tecidos linfáticos e intestinos |

| (conclusão)  |                       |                                                    |                                                                                            |
|--------------|-----------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vírus        | Salmoellella          | <i>Salmonella</i> – várias espécies                | Febre, náusea, diarreia                                                                    |
|              | Febre tifóide         | <i>Salmonella typhi</i>                            | Febre elevada, diarreia, ulceração do intestino delgado                                    |
|              | Hepatite infecciosa   | Vírus da hepatite A                                | Icterícia, febre                                                                           |
|              | Doenças respiratórias | Adenovírus – vários tipos                          | Doenças respiratórias                                                                      |
|              | Gastroenterite        | Enterovírus, Norwalk, rotavírus etc – vários tipos | Diarreia leve a forte, vômito                                                              |
|              | Meningite             | Enterovírus                                        | Febre, vômito, enrijecimento do pescoço                                                    |
| Protozoários | Poliomielite          | <i>Poliomyelitis virus</i>                         | Paralisia, atrofia                                                                         |
|              | Disenteria amebiana   | <i>Entamoeba histolytica</i>                       | Diarreia prolongada, com sangramento, abscessos no fígado e intestino fino                 |
|              | Giardíase             | <i>Giardia lamblia</i>                             | Diarreia leve a forte, náusea, indigestão, flatulência                                     |
|              | Criptosporidiose      | <i>Cryptosporidium</i>                             | Diarreia                                                                                   |
| Helmintos    | Balantidíase          | <i>Balantidium coli</i>                            | Diarreia, disenteria                                                                       |
|              | Ascaridíase           | <i>Ascaris lumbricoides</i>                        | Manifestações pulmonares, deficiência nutricional, obstrução intestinal e de outros órgãos |
|              | Tricuríase            | <i>Trichuris trichiura</i>                         | Diarreia, fezes com sangramento, prolapso retal                                            |

Fonte: BENENSON (1985), TCHOBANOGLOUS e SCHROEDER (1985), METCALF & EDDY (1991) apud VON SPERLING (2005).

Estes dados indicam que a problemática relativa a água não envolve somente o aumento de sua demanda, mas também, a qualidade da água que é distribuída a população. Neste contexto, vale ressaltar que a utilização da água sem nenhum tratamento de desinfecção torna a contaminação eminente. Algumas doenças acabam sendo peculiares de uma determinada faixa econômica o que caracteriza a deficiência do saneamento básico principalmente em populações de baixa renda.

No Brasil 63,9% do total dos domicílios recenseados pelo Censo do IBGE (2000), apresentam rede de distribuição de água, sendo nas Regiões Norte e Nordeste, onde se encontram o maior número de domicílios sem este serviço. Com isso a média brasileira de distribuição per capita de água, que é de 260 litros por dia, decresce para 170 litros/dia na Região Nordeste, e atinge sua maior demanda na Região Sudeste de 360 litros diários por pessoa. Direcionando estes dados para os 5.507 municípios brasileiros, 116 não apresentam rede de distribuição de água, neste caso, utilizam poços particulares, abastecimento por caminhões pipas, fontes ou a utilização direta de cursos de água, sendo que na sua maioria a água não passa por nenhum tipo de tratamento.

Quanto a coleta de esgoto sanitário, 33,5% dos domicílios recenseados são atendidos por este serviço. Os valores se tornam mais acentuados devido à disparidade regionais, enquanto a região norte atende apenas 2,4% dos domicílios a região Sudeste chega a 53%. O problema com o esgoto sanitário se estende a destinação do esgoto coletado, sendo que 2/3 deste esgoto não recebe nenhum tipo de tratamento e é descartado *in natura* nos rios ou no solo (IBGE, 2000).

Neste contexto, o descaso relativo a coleta de esgoto e ao tratamento da água é evidente, visto que, microrganismos como a *Escherichia coli* caracterizado como um coliforme fecal, tem como *habitat* natural o trato intestinal humano ou de outros animais. Sendo assim não se reproduzem na água, isto indica que a presença da *E. coli* se deve a uma contaminação recente e periódica, já que seu tempo de vida na água é de aproximadamente 90 dias (DANIEL, 2001).

O crescimento na demanda de água potável incentiva o estudo de desinfetantes para o tratamento de água, com isso, algumas estações de tratamento de esgoto (ETE) estudam a utilização de desinfetantes para melhorar a qualidade do efluente antes de descartá-los nos rios.

## 1.2 Agentes de Desinfecção

A desinfecção objetiva a inativação seletiva de organismos patogênicos, o que a diferencia da esterilização, onde a ausência de qualquer microrganismo se faz necessária. A dificuldade em identificar os microrganismos patogênicos nas estações de tratamento leva a uma simplificação, a qual considera alguns organismos como indicadores de contaminação, neste caso, a presença de Coliformes Totais, Coliformes Fecais ou Termotolerantes e Enterococos Fecais, sendo os dois últimos encontrados nas fezes de animais de sangue quente, indicam uma possível ou até provável presença de outros microrganismos patogênicos.

A densidade de microrganismos patogênicos presentes no esgoto bruto é tão alta, que mesmo um desinfetante com eficiência de 90% de redução de coliformes, não é suficiente para deixar o efluente na condição, por exemplo, de reuso para irrigação, onde o limite de *E. coli* é de  $10^3$  NMP/100 mL (CONAMA, 357/05). Como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Exemplo de redução de coliformes fecais conforme a eficiência do desinfetante.

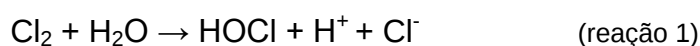
| Indicador         | Condição                        | NMP / 100 mL |
|-------------------|---------------------------------|--------------|
| Coliformes Fecais | Esgoto Bruto                    | $10^8$       |
|                   | Efluente com redução de 90%     | $10^7$       |
|                   | Efluente com redução de 99%     | $10^6$       |
|                   | Efluente com redução de 99,999% | $10^3$       |

NMP - Número mais provável (JORDÃO; PESSOA, 2005).

De acordo com Daniel (2001) a eficiência na desinfecção é controlada pela habilidade do desinfetante em oxidar ou romper a parede celular, se difundir dentro da célula e interferir nas atividades celulares dos microrganismos, e no caso dos vírus o ataque é diretamente nos ácidos nucleicos.

O desinfetante mais utilizado é o cloro, tanto na sua forma líquida como gasosa. O cloro foi descoberto em 1808, mas só em 1881 sua propriedade bactericida foi comprovada, e a partir do século XIX o cloro já era amplamente utilizado para desinfecção de águas de abastecimentos públicos da Europa e Estados Unidos (MACÊDO, 1997 *apud* COSTA, 2007). Outros desinfetantes derivados do cloro também são utilizados, como o hipoclorito de sódio e de cálcio, e o dióxido de cloro.

As reações 1e 2 representam o mecanismo de ação do cloro na água:



O ácido hipocloroso apresenta maior potencial germicida que o íon hipoclorito, por este motivo a desinfecção em pH ácido, abaixo de 6,5, é mais utilizada, deslocando a reação para não dissociação do ácido hipocloroso em íon hipoclorito.

A grande desvantagem do cloro é a formação de subprodutos clorados, na qual a liberação de cloro livre ( $\text{Cl}^-$ ) reage com a matéria orgânica da água formando os compostos organoclorados, como os trihalometanos, os quais são potencialmente cancerígenos (DUMITRU *et al.*, 2009; PÁDUA *et al.*, 2003 ).

Segundo Singer (1999) as substâncias húmicas contidas na água são precursoras dos subprodutos halogenados, isso porque, a grande quantidade de cadeias carbônicas aromáticas que as compõem tendem a desempenhar um papel

chave para a formação desses subprodutos, sendo recomendado pelo autor a remoção da matéria húmica antes da cloração.

Além do cloro, existem outros desinfetantes químicos alternativos como o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio, o ozônio e o ácido peracético (APA).

O permanganato de potássio é usado principalmente para controle de gosto e odor, remoção de cor e controle de crescimento biológico. Em um papel secundário pode ser utilizado para controlar a formação de trihalometanos e outros subprodutos, servindo de oxidante precursor para redução na demanda de outros desinfetantes, isto porque é considerado um desinfetante de baixa eficiência para ser utilizado exclusivamente (HAZEN e SAWYER, 1992 *apud* USEPA, 1999).

Em vários países europeus o ozônio já é utilizado na desinfecção de água de abastecimento, porém no tratamento de esgoto esta técnica tem sua aplicação limitada, sendo recomendável para efluentes nitrificados ou filtrados. Esta recomendação se faz por dois motivos: o ozônio não consegue atacar os organismos que estão adsorvidos nas partículas sólidas e efluentes com muita matéria orgânica demandam uma alta dosagem de ozônio. Porém, a maior barreira quanto ao uso do ozônio corresponde aos custos, visto que a técnica de obtenção exige a passagem de ar filtrado, seco, com alto teor de oxigênio, entre dois eletrodos dos quais se aplica uma corrente elétrica de alta voltagem (20.000 volts), sendo este processo feito no local da aplicação. Contudo, os subprodutos provenientes da reação do ozônio com a matéria húmica do efluente são menos tóxicos que os remanescentes da cloração (AGUSTINA *et al.*, 2005).

O peróxido de hidrogênio é na maioria das vezes utilizado de forma combinada com o ozônio ou a radiação ultravioleta em processos oxidativos avançados.

A radiação ultravioleta é um agente desinfetante físico também classificado como alternativo. Seu mecanismo de ação interfere na reprodução dos organismos, alterando as estruturas do ácido desoxirribonucléico (DNA). A ação germicida mais eficiente corresponde a radiação com comprimento de onda de 254 nm, produzida através de lâmpadas de vapor de mercúrio. Esta técnica não altera as condições físico-químicas do esgoto, porém não é recomendada para efluentes com sólidos suspensos totais (SST) acima de 10 mg/L, isto porque a radiação emitida pode ser blindada por estes sólidos em suspensão. Este sistema de desinfecção demanda

uma manutenção periódica para limpeza das lâmpadas, e o fato de não gerar uma quantidade residual do desinfetante acaba inviabilizando sua utilização em estações de tratamento de água, uma vez que essa quantidade residual garante a qualidade da água até o consumidor, prevenindo contaminações neste percurso (USEPA, 2003).

O APA é um desinfetante com grande potencial na desinfecção de efluentes, sendo mais amplamente utilizado em países europeus. Segundo Costa (2007), a eficiência de inativação da *E. coli* se enquadra de acordo com a seguinte ordem decrescente: cloro > APA > ozônio > radiação ultravioleta.

### **1.3 Uso do APA na desinfecção de efluentes**

As propriedades desinfetantes do APA foram citadas pela primeira vez em 1902, por Freer e Novy, mas a disponibilidade comercial deste produto só foi possível após a fabricação do peróxido de hidrogênio 90%, isso porque, o APA é produzido a partir da reação do ácido ou anidrido acético com peróxido de hidrogênio, na presença de ácido sulfúrico como catalisador (BLOCK, 2001).

Desde a década de quarenta, do século XX, as aplicações do APA vem sendo pesquisadas, e a partir disso, sua eficiência como bactericida, fungicida, esporicida e virucida tem sido relatada por diversos autores.

Segundo Kitis (2004), os pioneiros a pesquisar o APA como desinfetante no tratamento de efluentes foram Baldry e French (1989a), os quais descreveram a eficiência do APA relacionando o tempo de contato e a concentração do composto na remoção de coliformes. Posteriormente, ensaios em amostras artificiais, foram realizados para testar a eficiência de inativação de bactérias e vírus tipicamente encontrados em esgoto, os quais comprovaram a eficiência do APA mesmo na presença de matéria orgânica (BALDRY e FRENCH, 1989b). Em 1995, pesquisas em grande escala feitas no Brasil e na Itália comprovaram que a aplicação do APA em países de clima tropical e temperado é recomendável, isso porque sua eficácia foi superior ao hipoclorito de sódio, atuando como controlador do cólera (BALDRY *et al*, 1995). Ainda na área ambiental Baldry (1995) descreveu a utilização do APA na redução de patógenos em biossólidos.

Segundo Baldry *et al.* (1991) a maior importância da utilização do APA na desinfecção de efluentes é sua propriedade virucida, visto que, em relação ao hipoclorito de sódio a sua capacidade de inativação é menos afetada pela presença de matéria orgânica e permanece em atividade por mais tempo.

Na Espanha, Sanchez-Ruiz *et al.* (1995) avaliaram a aplicação do APA na desinfecção de esgoto bruto para lançamento no oceano. Nesta pesquisa concluíram que as propriedades biocidas do APA variavam de acordo com quatro fatores: a natureza e concentração de matéria orgânica, a presença de sólidos suspensos, a concentração inicial de coliformes e principalmente pelo pH, visto que, em meio alcalino a inativação foi menor que em condições de pH neutro ou ácido. Para o efluente em estudo a dosagem ótima foi de 20 mg/L, com um tempo de contato de 10 minutos, a inativação dos microrganismos foi parcial devido ao alto teor de matéria orgânica. Em laboratório, os autores simularam o lançamento deste efluente tratado na água do mar, nestas circunstâncias observaram que houve um aumento da população de coliformes quando submetidos à escuridão, tal fato foi interpretado como uma recuperação das células prejudicadas, mas não destruídas, possibilitando sua replicação. No entanto, segundo os autores, tais procedimentos mesmo que similares aos reais não podem ser interpretados como plenamente verdadeiros.

Na Finlândia, Rajala-Mustonen *et al.* (1997) estudaram o APA combinado com a radiação ultravioleta na inativação de colifagos em esgoto, isto porque, embora a radiação UV se mostre mais eficiente que o APA, o tempo de retenção do efluente para desinfecção é muito longo, o que acaba inviabilizando o método. No entanto com a combinação dos dois desinfetantes o tempo de exposição à radiação UV foi reduzida e a inativação dos colifagos foi satisfatória.

Segundo Veschetti *et al.* (2002) em comparação com o hipoclorito de sódio o APA apresenta similar poder bactericida em relação aos microrganismos: coliformes totais, coliformes fecais, *E. coli*, *Salmonella sp.* e *Pseudomonas sp.* Porém a concentração inicial de APA no esgoto deve ser cerca de três e oito vezes maior do que a concentração de hipoclorito de sódio para reduzir os microrganismos estreptococos fecais e bacteriófagos anti-*E. coli*, respectivamente, para 10% da população inicial. Outros microrganismos que apresentam certa resistência ao APA são os clostrídios (BALDRY *et al.*, 1995), alguns vírus e parasitas como, oocistos de *Cryptosporidium parvum* e cistos de *Giardia lamblia*, apresentando eficiência

reduzida, assim como qualquer outro desinfetante químico, incluindo o cloro (LAZAROVA *et al.*, 1998; GRASSO *et al.*, 1996).

Mais recentemente, outros autores também descreveram bons resultados com a utilização do APA em estações de tratamento de esgoto.

Em 2005, Koivunem e Heinonen-Tanski, observaram que a eficiência na desinfecção com APA foi relativamente similares em efluentes secundário e terciário, por apresentarem características como DQO, turbidez e ST parecidos, porém no efluente primário onde os teores de SST, matéria orgânica e microrganismos são mais elevados a eficiência de desinfecção decai claramente, confirmando as afirmações de Sanchez-Ruiz *et al.* (1995).

Falsanisi *et al.* (2006) aplicaram o APA no efluente de uma estação de tratamento de esgoto, da cidade de Taranto, localizada no sul da Itália, objetivando o reuso desse efluente na agricultura. Neste trabalho os pesquisadores investigaram a cinética do APA e a demanda do desinfetante conforme as condições do efluente, sendo aplicado tanto no efluente primário como no secundário. De acordo com o limite de *E. coli* permitido para reuso agrícola de efluentes na Itália, que é de 10 UFC/100 mL, o efluente secundário teve como dosagem ótima 4 mg/L de APA em um tempo de contato de 10 minutos, enquanto o efluente primário demandou uma dosagem de 31 mg/L e tempo de contato de 40 minutos, com esta comparação concluíram que os SST, a DQO e os metais presentes aumentaram significativamente o consumo do oxidante.

Rossi *et al.* (2007), na Itália, estudaram parâmetros parecidos a Falsanisi *et al.* (2006), identificando que a cinética de degradação do APA é relevante, por ele ser uma mistura em equilíbrio, o que leva a uma diminuição natural da concentração de APA disponível para a desinfecção. Na Itália, a obrigatoriedade da filtração e nitrificação tanto para as águas descartadas nos rios, quanto as destinadas ao reúso refletem em um efluente de boa qualidade, o que implica em doses comuns de desinfetante que variam de 1 a 3 mg/L. O potencial de recrescimento da *E. coli* foi analisado após a aplicação do APA e satisfatoriamente o desinfetante não ofereceu condições de restabelecimento do microrganismo.

No Brasil, a utilização do APA como desinfetante e esterilizante foi concedida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), em 29 de novembro de 1993, através da portaria nº 122/DTN, sendo incluída à Portaria nº 15, de 23 de agosto de 1988, a qual regulamenta o registro de produtos domissanitários com

finalidade antimicrobiana, porém, a desinfecção de água de abastecimento ainda é feita através do cloro.

Sartori (2004) avaliou a inativação de *E. coli*, colifagos e *C. perfringens* pelos desinfetantes ozônio, permanganato de potássio e APA em efluente secundário de esgoto sanitário, observando que o APA apresentou maior poder bactericida em relação ao ozônio e o permanganato de potássio.

Souza (2006) comparou métodos de desinfecção utilizando cloro, APA, ozônio e o processo combinado cloro/ozônio em água. Neste trabalho o APA indicou inativação efetiva dos microrganismos *E. coli*, colifagos e *C. perfringens*, mesmo em presença elevada de matéria orgânica.

Shikishima *et al.* (2008) estudaram a influência da salinidade e da temperatura na cinética de decomposição de soluções de APA. Neste estudo concluíram que em temperaturas específicas, quanto maior a salinidade, maior a velocidade de decomposição do APA, sendo esta uma reação de decomposição de primeira ordem.

#### **1.4 Mecanismos de reação do APA**

De acordo com suas propriedades físico-químicas, o APA apresenta-se mais eficiente na inativação de bactérias, seguido de vírus, esporos bacterianos e protozoários (LIBERTI, *et al.*, 1999).

O mecanismo de ação do APA é descrito por Jolivet-Gougeon *et al.* (1995) como um rompimento nas ligações sulfídricas e sulfúricas das enzimas que compõe a membrana celular, prejudicando atividades como: o transporte ativo através da membrana e os níveis de soluto dentro das células.

O APA é uma mistura quaternária em equilíbrio, formada por ácido peracético, peróxido de hidrogênio, ácido acético e água.

Segundo Zhao *et al.* (2007) o APA pode ser preparado de duas maneiras, pelo peróxido de hidrogênio ou pela oxidação de acetaldeído, sendo este último realizado tanto na fase líquida quanto na fase de vapor. Por muitos anos o método mais utilizado para a preparação do APA tem sido através do ácido acético (reação 3) ou do anidrido acético (reação 4). A reação do anidrido acético com o peróxido de hidrogênio é exotérmica e de difícil controle, possibilitando a formação de peróxido

de diacetil que eleva os riscos de explosão. Sendo assim, a reação entre o ácido acético e o peróxido de hidrogênio é mais comum, pois é uma reação reversível e, assim, uma mistura em equilíbrio é obtida. O nível em que o equilíbrio é alcançado pode ser catalisado pela adição de um ácido forte, normalmente o ácido sulfúrico. A etapa determinante na síntese do APA é a reação entre o peróxido de hidrogênio com o intermediário ativo correspondente a carbonila, e na hidrólise, a reação entre a água e intermediário ativo carbonila (Figura 1), sendo ambas as reações de primeira ordem. As energias de ativação correspondentes a síntese e a hidrólise são de 57,8 kJ.mol<sup>-1</sup> e 60,4 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

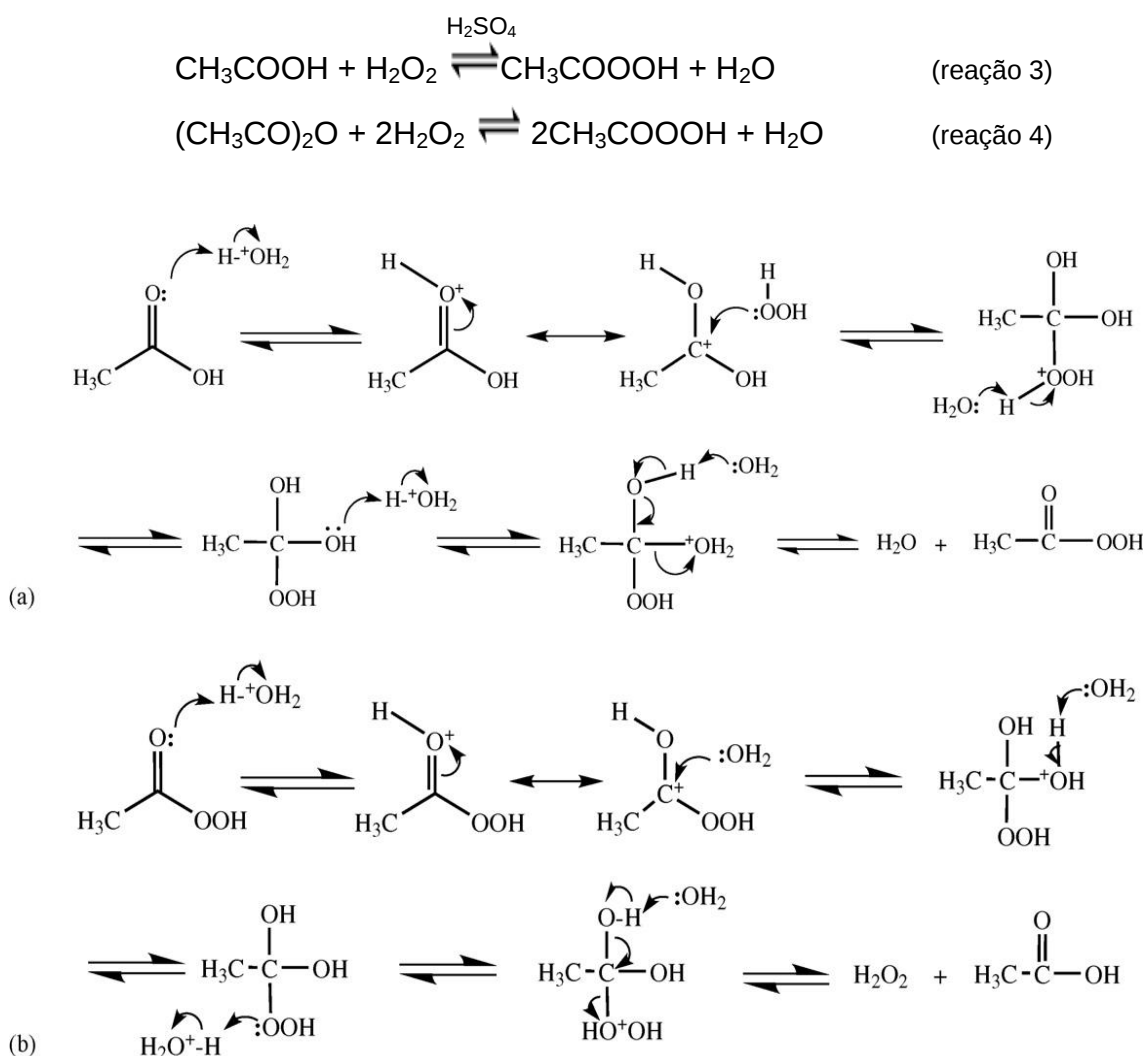


Figura 1 – Mecanismos de reação com catalisador ácido: (a) síntese e (b) hidrólise do APA.

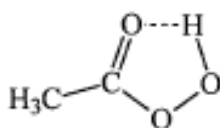
A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas do APA na sua forma comercial de 15%.

Tabela 3 – Características físico-químicas do APA 15%.

|                                  |                                                                                                                                                                          |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Composição                       | 15% ácido peracético ( $\text{CH}_3\text{COOOH}$ ); 23% peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 16% ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )                |
| Massa Molar                      | 76,05 g/mol                                                                                                                                                              |
| Aparência                        | Líquido incolor                                                                                                                                                          |
| Odor                             | Pungente                                                                                                                                                                 |
| Densidade a 20°C                 | 1,148 g/cm <sup>3</sup>                                                                                                                                                  |
| Temperatura de Decomposição      | 55°C                                                                                                                                                                     |
| Pressão de vapor 20°C            | 25 Mbar                                                                                                                                                                  |
| pH 100 g/L H <sub>2</sub> O 20°C | ~ 2                                                                                                                                                                      |
| Ponto de Ebulição                | Não aplicável (decomposição)                                                                                                                                             |
| Ponto de congelamento            | - 50°C                                                                                                                                                                   |
| Ponto de fulgor DIN 51584        | 96 °C                                                                                                                                                                    |
| Temperatura de ignição DIN 1794  | 265°C                                                                                                                                                                    |
| Propriedade                      | Oxidante                                                                                                                                                                 |
| Solubilidade                     | Em água e solventes orgânicos (ácido acético, acetato de etila, clorofórmio, acetona, benzeno, dicloroetano, dicloroetileno)                                             |
| Compatibilidade                  | Aço inox (304, 316, 316 L), alumínio puro, vidro, porcelana, borrachas butílica e nitrílica, PVC, PE, PP, TEFLON®, VITON®, KALREZ®                                       |
| Incompatibilidade                | Metais: ferro, cobre, níquel, titânio, manganês, cromo, chumbo, ouro, prata, alumínio impuro e respectivas ligas                                                         |
| Reativo com                      | Ácidos sulfúrico e clorídrico, hidróxido de sódio, barrilha ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), ferro, cobre, permanganato de potássio, bissulfito de sódio, etanol e gasolina |
| Estabilidade                     | Evitar calor                                                                                                                                                             |
| Perigos                          | Pode ser fatal se inalado ou absorvido pela pele. Causa queimaduras graves em contato com os olhos, pele e mucosas.                                                      |
| Manuseio                         | Usar equipamentos de proteção adequados (luvas, óculos de proteção)                                                                                                      |

PROXITANE ®1512

O grupo funcional do APA é classificado como ácido percarboxílico, e de acordo com Brasileiro *et al.* (2001) os perácidos em solução são mais voláteis e menos ácidos do que os ácidos carboxílicos correspondentes. O  $\text{pK}_a$  do ácido peracético é 8,2, enquanto o  $\text{pK}_a$  do ácido acético é 4,76. Isto ocorre, porque o perácido tende a formar uma ligação de hidrogênio intramolecular, reduzindo o efeito indutivo do grupo acila sobre o próton devido à introdução de um segundo átomo de oxigênio, como se observa na Figura 2.

Figura 2 – Possível estrutura do APA (ANDO *et al.*, 1992 *apud* BRASILEIRO *et al.*, 2001).

## 1.5 Cinética de Decomposição do APA

Comercialmente o APA é encontrado nas concentrações de 5%, 15% e 45% (m/v), porém acima de 15% apresenta risco de explosão devido a sua instabilidade e reatividade, tornando-se mais conveniente sua comercialização em concentrações mais baixas e com quantidades maiores de estabilizantes como o agente quelante 8-hidroxiquinolina e o agente sequestrante pirofosfato de sódio, que removem traços de metais que aceleram a decomposição de peróxidos (BLOCK, 2001; SANTORO *et al.*, 2007). O caráter explosivo do APA se dá pela presença do radical peróxido, isso porque, a ligação oxigênio-oxigênio é fraca, podendo ser quebrada pela energia derivada de um choque mecânico, calor, luz ou contato químico. Os radicais livres formados na quebra da ligação O–O, são altamente reativos e liberam grande quantidade de energia durante a decomposição da substância, por isso, consideradas termodinamicamente instáveis.

O APA é considerado um peróxido orgânico, portanto uma substância química artificial. O risco a saúde atribuído ao APA 12% é semelhante ao do peróxido de hidrogênio 50% (KITIS, 2004), isto porque, a energia para a quebra da ligação O-O do peróxido de hidrogênio é relativamente elevada (51 kcal.mol<sup>-1</sup>), necessitando de uma temperatura acima de 120°C para sua ruptura homolítica, o que torna o peróxido de hidrogênio mais estável que o APA (KADLA, 2001 *apud* ZHAO *et al.*, 2008).

Uma solução de APA 1% perde metade de sua potencialidade em 6 dias devido a sua hidrólise (ROSSI *et al.*, 2007). Em efluentes contaminados por metais a decomposição do APA é catalisada, por este motivo, agentes complexantes são muitas vezes adicionados para impedir as reações entre peróxidos e íons metálicos, sendo o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) um dos mais eficazes complexantes para reduzir os íons metálicos livres e amenizar a decomposição do oxidante, que ocorre em condições de pH neutro ou alcalino. Segundo Zhao *et al.* (2008) em meio fortemente ácido o DTPA pode ser oxidado pelo APA, levando a um consumo adicional do oxidante, ou ainda estimular a hidrólise do APA para formar peróxido de hidrogênio.

A eficiência de desinfecção do APA pode variar conforme o tempo de contato, a temperatura, o pH, o teor de matéria orgânica e de sólidos e o potencial de oxidação do APA (SANCHEZ-RUIZ *et al.*, 1995; LAZAROVA *et al.*, 1998;

FALSANISI *et al.*, 2008). O potencial deste oxidante pode ser comparado com outros desinfetantes de uso cotidiano conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Potenciais de redução de alguns oxidantes.

| Semirreações                                                               | $e_0$ , V   |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------|
| $O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_2 + H_2O$                               | 2,07        |
| $H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$                                | 1,78        |
| $HClO_2 + 3 H^+ + 4 e^- \rightarrow Cl^- + 2 H_2O$                         | 1,56        |
| $HOCl + H^+ + 2 e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$                               | 1,49        |
| $HSO_5^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow HSO_4^- + H_2O$                       | 1,44        |
| $Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$                                          | 1,36        |
| $ClO_2 + H^+ + e^- \rightarrow HClO_2$                                     | 1,15        |
| <b><math>CH_3CO_3H + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow CH_3CO_2H + H_2O</math></b> | <b>1,06</b> |
| $ClO^- + H_2O + 2 e^- \rightarrow Cl^- + 2 OH^-$                           | 0,90        |
| $HOO^- + H_2O + 2 e^- \rightarrow 3 OH^-$                                  | 0,87        |
| $ClO_2^- + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow Cl^- + 4 OH^-$                       | 0,78        |
| $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$                                  | 0,40        |

(BRASILEIRO *et al.*, 2001)

De acordo com a composição do APA, na forma comercial, o peróxido de hidrogênio e o ácido acético presentes no produto reforçam a sua ação desinfetante, entretanto, o APA é mais potente que o peróxido, agindo contra uma gama maior de microrganismos de forma mais rápida e em concentrações mais baixas (WAGNER *et al.*, 2002).

O APA apresenta maior solubilidade em água e solventes orgânicos polares. Na faixa de pH entre 5,5 a 8,2 a decomposição do APA acontece espontaneamente, formando ácido acético e oxigênio (GEHR *et al.*, 2002, *apud* KITIS, 2004).

Koubec (1964 *apud* ZHAO *et al.*, 2008) descreve a reação de decomposição espontânea do APA na faixa de pH entre 5,9 a 10,2, observando que a cinética dessa reação é de segunda ordem, representada na Figura 3.

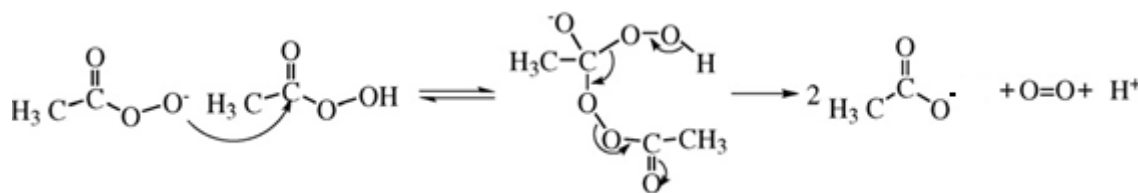


Figura 3 – Decomposição espontânea do APA (Zhao *et al.*; 2008).

Zhao *et al.* (2008) observaram que os modelos de dados calculados por Koubec *et al.* (1963) e Yuan *et al.* (1997) foram muito menores do que seus respectivos dados experimentais, isso porque, a reação em uma condição de ácido

forte segue um mecanismo de reação diferente, o que resulta em um comportamento cinético diferente de decomposição do APA. Como na preparação do APA, a concentração de  $H^+$  no sistema é geralmente maior do que  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , o APA está presente na solução na forma molecular e não como ânion perácido. Neste caso, Zhao *et al.* (2008) observaram que o ácido sulfúrico tem um efeito positivo sobre redução na decomposição do APA, indicando que o  $H^+$  participa da reação não só como um catalisador. Assim, propôs que a reação consiste principalmente de três etapas: protonação do átomo de oxigênio, a formação do intermediário e formação dos produtos finais.

Há três átomos de oxigênio na molécula de APA e cada um deles tem cargas negativas diferentes (Figura 4). Portanto, três isômeros (denotados como F1/F2, G e I, respectivamente) podem ser formados pela protonação do átomo de oxigênio correspondente, como mostrado na Figura 5.

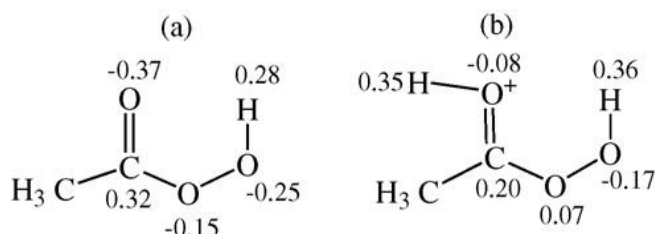


Figura 4 – Distribuição de cargas na molécula de APA (a) e na molécula de APA protonada (b). (Zhao *et al.*; 2008).

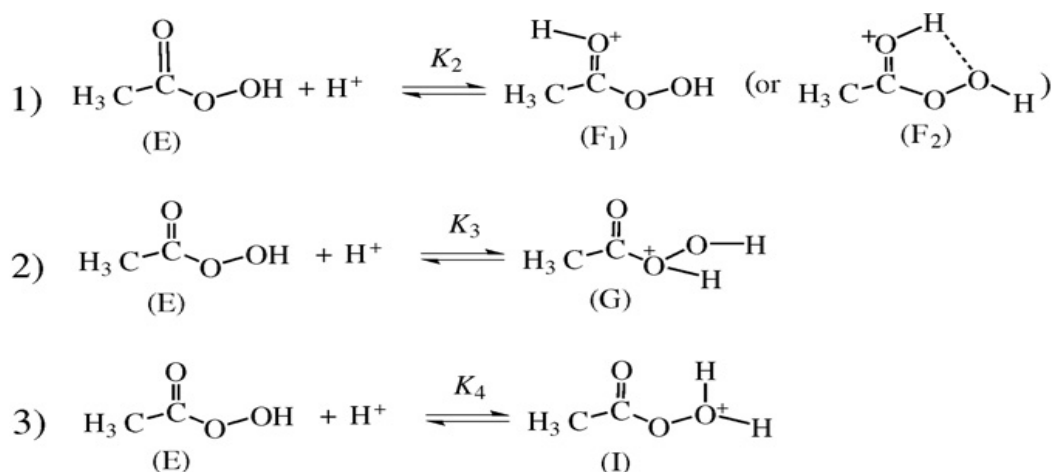


Figura 5 – Etapa 1: Protonação do átomo de oxigênio na molécula de APA. (E) molécula de APA; ( $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$ ) correspondentes constantes de equilíbrio (Zhao *et al.*; 2008).

Segundo Shi *et al.* (2005 *apud* ZHAO *et al.*, 2008), a primeira reação é a mais provável uma vez que há maior carga negativa no átomo de oxigênio da carbonila, como mostrado na Figura 4 (a). Por outro lado, os isômeros F1/F2 podem ser estabilizados por um efeito de ressonância eletrônica para formar rapidamente um intermediário (J) mais estável (Figura 6). O carbono carbonílico no isômero J é ativo e, portanto, muito mais eletrofílico do que E e F.

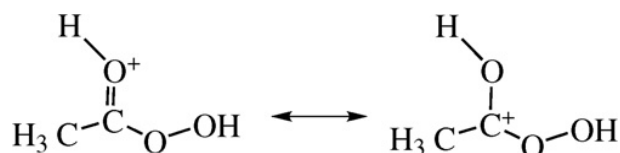


Figura 6 – Efeito de ressonância de elétrons entre os isômeros F<sub>1</sub>/F<sub>2</sub> e J (Zhao *et al.*; 2008).

Na segunda etapa, o carbono carbonílico ativo é atacado por um agente nucleofílico para formar um intermediário ativo. Após uma protonação, a carga negativa sobre os átomos de oxigênio é reduzida, como mostrado na Figura 4 (b). Sendo assim, o caminho mais provável é que o átomo de oxigênio da hidroxila, na molécula de APA, ataque a carbonila ativa e forme um intermediário ativo (Figura 7).

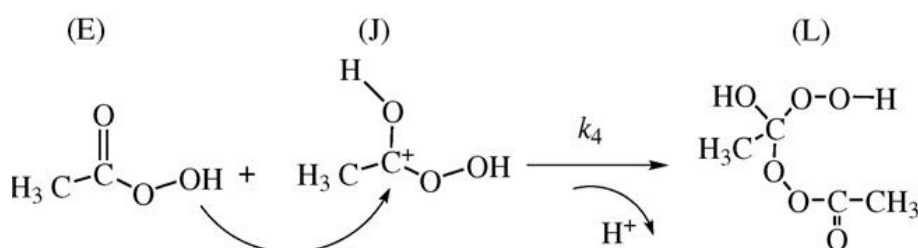


Figura 7 – Etapa 2: formação de um intermediário ativo (Zhao *et al.*; 2008).

Na última etapa, o intermediário instável (L) decompõe-se rapidamente a ácido acético e oxigênio (Figura 8). O peróxido de hidrogênio também pode atuar como um agente nucleofílico e atacar o isômero (J). No entanto, o sistema p- $\pi$  conjugado do grupo acetil da molécula de APA pode fazer o átomo de oxigênio da hidroxila atrair mais carga negativa a partir do átomo de hidrogênio por um efeito de indução. Portanto, a molécula de APA é mais nucleofílica do que a molécula de peróxido de hidrogênio, e a reação da Figura 8 é a mais provável.

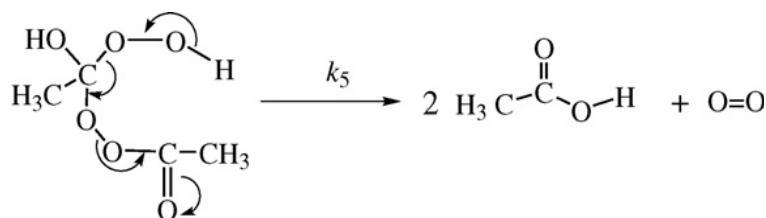


Figura 8 – Etapa 3: formação do produto final (Zhao *et al.*; 2008).

Devido a decomposição espontânea do APA sua utilização para tratamento de águas de abastecimento fica limitada, isso porque a legislação brasileira que impõe as condições ideais de potabilidade da água, exige que uma quantidade residual do desinfetante permaneça na água, a fim de agir sobre possíveis contaminações durante o percurso referente a estação de tratamento de água até o consumidor. No entanto, ao final da desinfecção com APA o cloro pode ser adicionado em concentrações menores que as usuais, somente para atingir a quantidade residual exigida, diminuindo significativamente a formação dos trihalometanos.

### 1.6 Determinação de APA Residual

Após a desinfecção de efluentes, a determinação do desinfetante residual é necessária, isto porque, a toxicidade do oxidante (APA e peróxido de hidrogênio), proporcionalmente a sua concentração, pode afetar a fauna e a flora aquática e também potencializar a formação de subprodutos. No caso do APA, a determinação do residual deve ser feita considerando os dois oxidantes que fazem parte da sua composição, uma vez que se trata de uma mistura em equilíbrio.

Os métodos mais utilizados para determinação do APA e do peróxido de hidrogênio envolvem a titulometria redox, sendo eles a iodometria, a cerimetria e a permanganometria. Em alguns casos, são utilizados de forma combinada entre eles.

D'Ans e Freyl (1912) desenvolveram o método que utiliza a permanganometria para mensuração do peróxido, combinado com a iodometria para determinação do perácido. Mais tarde, Greenspan e Mckellar (1948) modificaram o método substituindo a permanganometria pela cerimetria combinada com a iodometria (DUDLEY e WILLIAMS, 1962).

As metodologias propostas no passado continuam sendo aplicadas, segundo Zhao *et al.* (2008) os chineses utilizam o método permanganométrico em conjunto com a iodometria, semelhante ao proposto por D'Ans e Freyl (1912). A fabricante do APA no Brasil sugere além do método permanganométrico/iodométrico, o método cerimétrico combinado com a iodometria (PROXITANE® 1512).

Dudley e Williams (1962) utilizaram apenas a iodometria para determinar os dois oxidantes, aproveitando a grande diferença em suas taxas de reação com iodeto, uma vez que o peróxido de hidrogênio reage com o iodeto muito lentamente, necessitando do íon molibdato como catalisador. Esta metodologia ainda é utilizada, sendo citada recentemente por Falsanisi *et al.* (2006), porém com a adição da catalase. A iodometria é um método mais simples, por ser aplicável em sistemas com pH entre 4-7, pois o equilíbrio entre o APA e o peróxido de hidrogênio não são significantes. Ao contrário da cerimetria e da permanganometria que exigem meios fortemente ácidos, em faixas de pH entre 3-5, para que não haja a mudança da composição da solução durante a determinação (VOGEL, 2008).

Baldry e Fraser (1988) indicam o método cerimétrico combinado com o iodométrico para amostras com concentrações acima de 150 g/kg de peróxido de hidrogênio e 400 g/L de APA.

Uma metodologia mais atual utiliza a espectrofotometria no visível, neste método, o peróxido de hidrogênio é consumido pela catalase, e apenas o APA é determinado. A determinação do APA se dá pela interação do perácido com o DPD (N,N-dietil-p-fenilenodiamina), a qual produz uma coloração avermelhada na amostra.

A reação ocorre pelo pré-tratamento da amostra com uma solução tampão de fosfato (pH= 6,5) contendo iodeto de potássio em excesso. O iodeto de potássio é oxidado pelo APA liberando iodo, o qual oxida o DPD. Outros agentes oxidantes como halogênios, íons ferro (férico) e cobre (cúprico) também produzem cor com o DPD. Um cromóforo parecido é comumente utilizado em kits comerciais na forma de ampola, o DDPD uma forma de metil substituída do reagente DPD (CHEMetrics®), segundo FALSANISI *et al.* (2008) este kit não pode ser utilizado para determinação de APA em amostras de esgoto.

O método espectrofotométrico também pode ser desenvolvido através da interação do APA com o ABTS (2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfonato) catalisado pela peroxidase HPR (horseradish peroxidase) proposto por Pütter e

Becker (1983 *apud* WAGNER *et al.*, 2002). Neste método o APA e o peróxido de hidrogênio podem ser determinados, logo que, as duas espécies podem oxidar o ABTS a  $ABTS^+$ , o qual é detectado pelo equipamento.

Baldry e Fraser (1988) adicionavam íons  $Fe^{2+}$  na amostra, o qual, em meio ácido, eram oxidados à  $Fe^{3+}$  pelo APA e pelo peróxido de hidrogênio, a adição de íons tiocianato produzem um complexo vermelho de tiocianato férrico, detectado por espectrofotometria em 460 nm.

A limitação dos métodos espectrofotométricos está na distinção dos oxidantes, esse inconveniente pode ser amenizado adicionando o tiosulfato de sódio para o consumo do APA e então o peróxido de hidrogênio pode ser determinado, ou ainda, determina-se somente o APA com a adição da catalase que decompõe o peróxido de hidrogênio. Porém em ambos os casos a concentração final pode ser superestimada se o oxidante a ser neutralizado não for consumido totalmente, ou subestimando, como no caso da catalase que pode decompor parte do APA (WAGNER *et al.*, 2002; SHIKISHIMA, 2008). Outra possível explicação quanto ao consumo do APA durante a utilização da catalase é deslocamento químico da reação, por se tratar de uma reação em equilíbrio.

Sartori (2004) testou a metodologia proposta por Minning *et al* (1999) a qual utiliza o iodeto de potássio como cromóforo e medidas espectrofotométricas no comprimento de onda de 410 nm para determinação do APA, porém não obteve reprodutibilidade do método. Nesta metodologia considera-se que a cada miligrama de APA consumido são formados 3,4 mg de iodo, porém a inibição do interferente peróxido de hidrogênio não é comentada pela autora.

Embora vários métodos para determinação do APA sejam citados na literatura, estudos comparativos entre eles em uma mesma amostra não foram encontrados.

## **1.7 Subprodutos formados na desinfecção utilizando o APA**

Em estações de tratamento de esgoto a aplicação do APA contribui de forma positiva, aumentando a oxigenação do efluente final. No entanto, a formação de ácidos carboxílicos pode aumentar a quantidade de material orgânico, incluindo o ácido acético, que por ser biodegradável acaba servindo de alimento para as

bactérias decompositores podendo contribuir para o recrescimento microbiano (LAZAROVA *et al.*, 1998) ou ainda promover a formação de possíveis subprodutos dependendo da composição do efluente.

Ensaio de toxicidade em ratos utilizando uma solução de APA 40% indicaram que a dose letal suficiente para matar 50% dos ratos estudados (DL<sub>50</sub>) é de 1540 mg/kg, utilizando soluções menos concentradas de APA (4%) a DL<sub>50</sub> passa a 3400 mg/kg. Em testes com suínos foi observado que soluções de 0,4% a 0,8% podem ser utilizadas diretamente na pele desses animais como desinfetante. O APA é considerado um carcinógeno fraco, porém pode ser um potencial causador de tumores, sendo que em testes com animais, soluções de 2% provocaram tumores cutâneos em 10% dos indivíduos estudados em seis meses (BLOCK, 2001).

Em bioensaios de toxicidade que avaliaram o potencial tóxico do APA residual utilizado na desinfecção de esgoto doméstico, mostrou que o desinfetante APA apresentou toxicidade a todas as espécies testadas (*Daphnia similis*, *Ceriodaphnia silvestrii*, *Chironomus xanthus*, *Danio rerio* e *Allium cepa*), exceto ao *C. xanthus*. Comparado com outros desinfetantes expostos ao mesmo teste pode-se observar a seguinte ordem decrescente de toxicidade: cloro > ozônio > APA > radiação ultravioleta. Dependendo da composição do esgoto o APA residual apresentava maior toxicidade, o que dá indícios de uma formação de subprodutos que potencializavam sua toxicidade. Porém, quando o efluente não desinfetado apresentava toxicidade as espécies testadas a radiação ultravioleta mostrou-se mais tóxica que o APA (COSTA, 2007).

Os subprodutos formados após a aplicação dos desinfetantes é um assunto relevante nas pesquisas de novos métodos de desinfecção. O APA é visto como um oxidante que não agride o ambiente, contudo, alguns autores tentam se certificar desta afirmação antes de propor a substituição do cloro pelo APA.

Crebeli *et al.* (2005) observaram que a desinfecção de esgoto com doses moderadas de APA não levam à formação de uma quantidade significativa de subprodutos genotóxicos. No entanto, enfatizam que a composição química variável de águas residuárias exige um monitoramento mais efetivo quanto sua genotoxicidade e toxidade para uma avaliação final da aplicabilidade do APA.

Na Inglaterra Booth e Lester (1995) estudaram a formação de subprodutos a partir da aplicação do APA em esgoto, neste trabalho os autores partiram do princípio de que por processos convencionais de tratamento de águas residuais, as

substâncias orgânicas tais como aminoácidos, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos continuam presentes no efluente. Como o fenol é um excelente aceitador de radicais livres, a produção de compostos halogenados é facilitada. Por este motivo, as amostras de esgoto foram enriquecidas por fenóis, cloreto de sódio e brometo de potássio, a fim de testar a interferência do APA na formação dos subprodutos halogenados. Como resultados observaram que o aparecimento de clorofenóis, independia da temperatura e do tempo de contato com o APA, porém a concentração de subprodutos foi influenciada pela dosagem do APA, pela quantidade de cloreto e a concentração de compostos orgânicos e minerais constituintes do efluente final. No entanto, o APA não foi capaz de oxidar cloreto a ácido hipocloroso, concluindo-se que a transformação de fenol para clorofenol ocorre através da geração de radicais livres provenientes de outros contaminantes orgânicos do efluente. Contudo, a formação de 2- e 4-bromofenol demonstrou que o potencial eletroquímico do APA é suficiente para oxidar brometo para ácido hipobromoso e posteriormente formar compostos orgânicos bromados.

Um estudo comparativo entre o hipoclorito de sódio e o APA relata que a utilização do APA na desinfecção de efluentes não contribui para formação de compostos orgânicos halogenados (AOX), diferentemente do hipoclorito de sódio onde o cloro livre residual em contato com a matéria orgânica promove formação destes subprodutos (VESCETTI *et al.*, 2002).

Mais recentemente Dell'Erba *et al.* (2006) realizaram novos estudos em escala piloto com o mesmo efluente utilizado por Booth e Lester (1995), tentando detectar aldeídos e bromofenóis. Os autores observaram a presença de aldeídos em concentrações negligenciáveis, sendo que os bromofenóis só foram detectados em condições irreais como pH 3,8-4,2. Mesmo assim os autores reforçaram a importância de continuar a investigação dos possíveis subprodutos provenientes da desinfecção de efluentes com APA.

Monarca *et al.* (2004) utilizaram cromatografia gasosa com espectrômetro de massa acoplado para identificar subprodutos de desinfecção, em água de abastecimento, de três oxidantes: hipoclorito de sódio, dióxido de cloro e APA (Tabela 5). Nurizzo *et al.* (2005) utilizaram a mesma técnica, para determinação de aldeídos (formaldeído e acetaldeído) e trihalometanos totais provenientes da pré-desinfecção de águas superficiais e residuárias com APA, contudo, não observaram formação significativa dos subprodutos.

Tabela 5 – Subprodutos de desinfecção utilizando hipoclorito de sódio, dióxido de cloro e APA.

|                        |                             |                                                                                                                                                              |
|------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>NaClO</b>           | Subprodutos halogenados     | Bromofórmio<br>Ácido dicloroacético<br>Ácido dibromoacético<br>5-metil-2-furancarboxialdeído<br>3-acetil-dihidro                                             |
|                        |                             | Bromofórmio<br>Ácido dibromoacético<br>1,1-dibromopropanona<br>4,4-dibromo-2-butanona bromotolueno (2 isômeros)<br>1,4-diclorobenzeno                        |
| <b>ClO<sub>2</sub></b> | Subprodutos não halogenados | Hexanal<br>Heptanal<br>Octanal<br>Nonanal<br>2-furancarboxialdeído<br>5-metil-2-furancarboxialdeído<br>Ácido decanóico<br>Ácido dodecanóico<br>butil acetato |
|                        |                             | Nonanal<br>Decanal<br>1-metoxi-4-metilbenzeno                                                                                                                |

MONARCA *et al.*, 2004.

Segundo Kitis (2004) a principal desvantagem da aplicação do APA para desinfecção de efluentes de ETE são os custos. Comparado com o hipoclorito de sódio o APA custa cinco vezes mais, isso devido a limitada produção mundial.

## 2 JUSTIFICATIVA

Todos os anos as companhias de saneamento objetivam aumentar sua área de atendimento, na busca da totalidade quanto à distribuição de água e coleta de esgoto, porém a disparidade econômica regional, a densidade demográfica e a extensão territorial do país dificultam esta tarefa, tornando constantes as doenças de veiculação hídrica no Brasil.

Neste contexto, pode-se imaginar que todo problema de saneamento estaria sendo solucionado à medida em que toda população fosse provida destes recursos. No entanto, a suposição de que o esgoto coletado e tratado deixa de ser um agente contaminante não é correta, isto porque, os efluentes finais das estações de tratamento de esgoto são potencialmente nocivos a saúde humana, logo que, os tratamentos convencionais, como por exemplo, reatores anaeróbios seguido de lagoas de polimento, não são suficientes para a eliminação significativa de organismos patogênicos.

Por este motivo, a desinfecção de efluentes finais de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) vem sendo cada vez mais utilizada, a fim de contribuir para qualidade do produto final, visando benefícios ambientais, econômicos e de saúde pública. Esta prática é defendida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), o qual pela resolução 357/2005, afirma que:

Além dos requisitos previstos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis, os efluentes provenientes de serviços de saúde e estabelecimentos nos quais haja despejos infectados com microrganismos patogênicos, só poderão ser lançados após tratamento especial.

Atualmente, a preocupação com a eficiência das ETE não se restringe as questões da saúde, mas também a promissora comercialização desse efluente. A proposta de reutilização vem sendo amplamente discutida e cada vez mais aceita. Neste sentido, se evidencia um momento oportuno para propor novos métodos de desinfecção.

Um exemplo real deste reaproveitamento acontece em países como o Reino Unido e a Itália, onde as águas residuárias passam por um tratamento terciário, aplicando o APA e depois são utilizadas na agricultura. Nestes países a utilização de desinfetantes a base de cloro se tornam inviáveis, logo, que o nível máximo de trihalometanos na água para reuso é de 0,03 mg/L segundo a legislação local. (NURIZZO *et al.*, 2005; FALSANISI *et al.*, 2006; ROSSI *et al.*, 2007).

A desinfecção com o cloro, certamente é a mais praticada, porém a formação de subprodutos potencialmente carcinogênicos como os trihalometanos, incentiva a pesquisa de desinfetantes alternativos que substituam seu emprego.

Dentro desta perspectiva esta pesquisa implica em um estudo específico do desinfetante alternativo APA, analisando vários parâmetros relevantes como eficiência, estabilidade e formação de subprodutos, evitando expor a população a riscos.

Este trabalho tem como objetivo o estudo do APA, um oxidante amplamente utilizado em sínteses químicas, no branqueamento do papel, na medicina, na indústria alimentícia para limpeza de equipamentos e mais recentemente na área de saneamento ambiental. Sua eficiência como desinfetante e até mesmo como esterilizante já é conhecida, porém, estes parâmetros mesmo que imprescindíveis não devem ser os únicos a serem considerados para a desinfecção do efluente proposto.

Nestas condições, o APA necessita inicialmente de informações que possibilitem determinar sua concentração residual através de um método confiável e prever por quanto tempo ele se manterá no efluente. Em um segundo momento, cabe identificar os possíveis subprodutos gerados, nos quais o APA pode agir como um precursor ou ainda como um catalisador.

A interpretação desses resultados, certamente, contribuirá no avanço das pesquisas relacionadas ao saneamento ambiental, principalmente no que se refere a desinfecção de efluentes de estações de tratamento de esgoto para reuso.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Avaliar em escala laboratorial a potencialidade do ácido peracético (APA) na desinfecção de efluente gerado em sistema UASB/RALF seguido de lagoa de polimento no tratamento de esgoto sanitário.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar diferentes métodos analíticos para determinação de APA residual;
- Analisar a influência das condições físico-químicas do efluente na eficiência de desinfecção com APA;
- Observar a interação do APA com as condições físico-químicas do efluente;
- Investigar o tempo de permanência do APA neste efluente através de estudos cinéticos;
- Verificar a formação de alguns possíveis subprodutos provenientes da desinfecção do efluente com APA.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 9 apresenta de forma esquemática os procedimentos realizados neste trabalho.

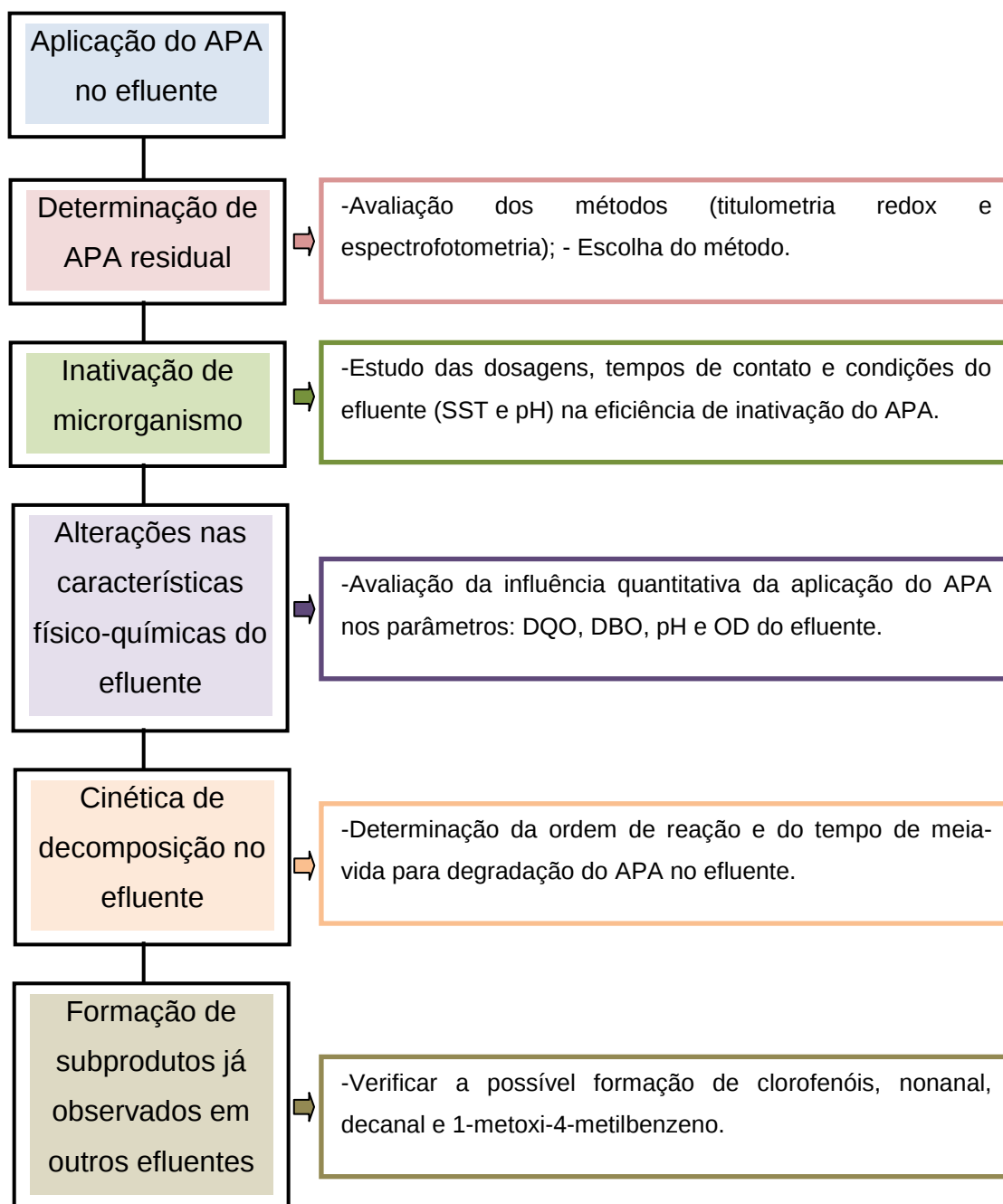


Figura 9 – Fluxograma de Procedimentos.

#### 4.1 Métodos para determinação de APA residual

Para a determinação do APA residual foram testados quatro métodos, dos quais três empregaram a titulometria redox e um a espectrofotometria no visível. As metodologias aplicadas foram adaptadas para determinações de APA em concentrações entre 0,1 a 10 mg/L, utilizando titulantes mais diluídos e uma quantidade maior de amostra. Os testes foram realizados com a adição do APA em água destilada, mantendo as amostras a 5°C para evitar a decomposição espontânea do APA. A concentração teórica das amostras foi considerada como real para comparação dos métodos titulométricos e para construção da curva analítica do método espectrofotométrico.

O APA utilizado nos ensaios foi o de concentração 15% (m/v), fabricado pela Peróxidos do Brasil (PROXITANE® 1512). A solução padrão de 1000 mg/L foi preparada a partir de 6 mL de APA 15%, diluídos em um balão volumétrico de 1L, utilizando água destilada por osmose reversa. Sendo assim, cada mL da solução padrão correspondeu a 1mg de APA.

Para identificação do melhor método para determinação do APA residual os testes não foram realizados diretamente no efluente, isso porque a presença de interferentes e o consumo do desinfetante na oxidação dos microrganismos impossibilitam um valor referencial para comparação dos métodos.

A fim de evitar a interferência de outros oxidantes, provenientes da própria metodologia adotada e da amostra, os métodos utilizados necessitaram de um procedimento inicial com uma amostra sem APA (branco), para que o consumo do oxidante interferente pudesse ser descontado sem prejudicar o resultado final da concentração do APA.

##### 4.1.1 Determinação de APA residual por Titulometria Redox

Os três métodos titulométricos fundamentaram-se em duas etapas, a primeira correspondente a neutralização do peróxido de hidrogênio, na qual foram utilizados individualmente: sulfato de cério amoniacal  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99% VETEC), permanganato de potássio,  $(\text{KMnO}_4)$ , 99% SYNTH) e catalase de fígado bovino em pó (SIGMA). Na segunda etapa, o APA foi determinado utilizando a

iodometria para cada um dos métodos preliminares citados anteriormente. Os ensaios foram realizados em quadruplicata, para as concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 mg/L de APA, sendo as titulações realizadas sob contínua agitação da amostra, utilizando bureta automática (Digimax) e titulantes padronizados.

As alíquotas das amostras utilizadas para as titulações variaram conforme o método e a concentração de APA na amostra, a Tabela 6 apresenta de forma esquemática o procedimento para cada concentração.

Tabela 6 – Esquema de procedimentos.

| 1ª Etapa: neutralização do peróxido de hidrogênio                                                          | APA (mg/L) | Volume de amostra (mL) | 2ª Etapa: determinação do APA                                                                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KMnO <sub>4</sub> (0,01 mol/L)                                                                             | 0,1        | 500                    | Iodometria: 10 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 mol/L)*, 1 mL KI (10%), amido como indicador e Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,01 mol/L) como titulante. |
|                                                                                                            | 0,5        | 200                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 1,0        | 200                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 5,0        | 200                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 10,0       | 200                    |                                                                                                                                                                                  |
| Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (0,02 mol/L) - indicador ortofenatrolina | 0,1        | 200                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 0,5        | 100                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 1,0        | 50                     |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 5,0        | 50                     |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 10,0       | 50                     |                                                                                                                                                                                  |
| 5 mL de Catalase (~700 unidades /mL) e 10 mL de solução tampão de fosfato pH 5,5                           | 0,1        | 500                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 0,5        | 200                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 1,0        | 200                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 5,0        | 200                    |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                            | 10,0       | 200                    |                                                                                                                                                                                  |

\* Para o método com catalase utilizou-se solução mista de ácido sulfúrico (6 mol/L) e 0,18 g molibdato de amônio (catalisador).

#### 4.1.1.1 Método empregando Catalase / Iodometria

Na iodometria os íons iodeto exercem uma ação redutora sobre sistemas fortemente oxidantes, com a formação de quantidade equivalente de iodo. O iodo liberado é então titulado com uma solução-padrão de tiosulfato de sódio (BACCAN *et al.*, 2006).

O método iodométrico com catalase foi baseado na metodologia proposta por Falsanisi *et al.* (2006) para determinação de APA, neste método foram utilizados volumes variáveis de amostra, conforme a concentração de APA a ser medida (Tabela 6).

A determinação por iodometria ocorre de acordo com as reações 5 e 6:



Foram adicionados a cada amostra 10 mL de solução tampão em pH 5,5 de fosfato (4 mM de fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 98% NUCLEAR), 0,034 mM de fosfato de sódio dibásico dodecahidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 99% NUCLEAR), 0,0021 mM de EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99% BIOTEC)) e 5 mL de catalase, aproximadamente 760 unidades/mL recém preparada, homogeneizando-as por 20 segundos, para que ocorresse a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. Na sequência foram acrescentados 10 mL de uma solução mista de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98% FMAIA) 6 mol/L e molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – SYNTH) 0,18 g/L e 1 mL de iodeto de potássio (KI, 99,5% SYNTH) 10%. Para finalizar, a solução foi titulada com tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99% BIOTEC) 0,01 mol/L, utilizando 1 mL de amido solúvel (COLLEMAN) 0,5% como indicador.

A concentração de APA foi calculada pela Equação 1:

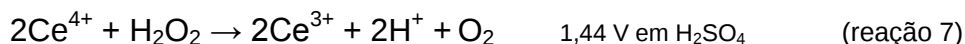
$$[\text{APA}] = (\text{V}_T \times 3800 \times 0,01) / \text{V}_A \quad (\text{Equação 1})$$

Onde,  $\text{V}_T$  é o volume de tiosulfato de sódio gasto em mL e  $\text{V}_A$  é o volume de amostra em mL.

O fabricante da catalase de fígado bovino (SIGMA) descreve que em pH 7 e temperatura de 25°C uma unidade de catalase decompõe 1  $\mu\text{mol}$  de peróxido de hidrogênio por minuto, sendo esta uma condição ótima. Como este procedimento ocorre em condições de pH ácido (5,5) uma quantidade maior de catalase foi adicionada. Testes preliminares com Sulfato de Cério foram realizados para confirmar a ausência de peróxido de hidrogênio na concentração de catalase aplicada.

#### 4.1.1.2 Método empregando Cerimetria / Iodometria

A metodologia aplicada para o método cerimétrico/iodométrico foi uma adaptação do procedimento descrito pelo fabricante do APA 15% (PROXITANE®). A determinação do peróxido de hidrogênio por cerimetria é dada pela reação 7:



O  $\text{Ce}^{4+}$  é amarelo e o  $\text{Ce}^{3+}$  incolor, porém, esta mudança de cor não é suficientemente visível para que o cério seja o seu próprio indicador.

Neste ensaio foram colocados em um béquer: 500 mL de ácido sulfúrico (1 mol/L), resfriado a uma temperatura de 5°C, 20 gotas de ferroin e sulfato de cério amoniacal (0,02 mol/L), até que a coloração da solução passe de laranja para azul.

Desta solução foram transferidos 10 mL para um erlenmeyer com a amostra a ser determinada, conforme a Tabela 6, posteriormente, a solução foi titulada com sulfato de cério amoniacal (0,02 mol/L) até a coloração passar de laranja para azul (quase incolor). Anotando o volume gasto  $V_{T1}$ .

Na sequência foram adicionados 1 mL de iodeto de potássio (10%) e 1 mL da solução de amido, então a amostra foi titulada com tiossulfato de sódio (0,01 mol/L) até a coloração passar de marron para laranja. Anotando o volume gasto  $V_{T2}$ .

A concentração de peróxido de hidrogênio e de APA presentes na amostra, foram expressas, conforme as Equações 2 e 3:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = (V_{T1} \times 17008 \times 0,02) / V_A \quad (\text{Equação 2})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOOH}] = (V_{T2} \times 38000 \times 0,01) / V_A \quad (\text{Equação 3})$$

Onde,  $V_{T1}$  é o volume de Sulfato de Cério amoniacal gasto em mL;  $V_{T2}$  é o volume de Tiossulfato de Sódio gasto em mL e  $V_A$  é o volume de amostra em mL.

#### 4.1.1.3 Método empregando Permanganometria / Iodometria

Este método, também sugerido pela PROXITANE®, determinou o peróxido de hidrogênio residual através da permanganometria (reação 8) e o APA por iodometria.



O permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) é um oxidante forte de cor violeta intensa. Em soluções fortemente ácidas ele é reduzido a  $\text{Mn}^{2+}$ , incolor, servindo como seu próprio indicador. O ponto final é considerado como sendo a primeira aparição persistente da cor rosa pálida do  $\text{MnO}^{4-}$ .

Para este ensaio utilizou-se a mesmo procedimento realizado para cerimetria/iodometria, substituindo o sulfato de cério amoniacal pelo permanganato de potássio (0,01 mol/L), esta metodologia também foi uma adaptação do método proposto pelo fabricante do APA no Brasil. Para os cálculos de concentração dos oxidantes utilizaram-se as equações 4 e 5:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = (V_{T1} \times 17008 \times 0,05) / V_A \quad (\text{Equação 4})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOOH}] = (V_{T2} \times 38000 \times 0,01) / V_A \quad (\text{Equação 5})$$

Onde,  $V_{T1}$  é o volume de Permanganato de potássio gasto em mL;  $V_{T2}$  é o volume de Tiossulfato de Sódio gasto em mL e  $V_A$  é o volume de amostra em mL.

#### 4.1.2 Determinação de APA residual por Espectrofotometria no visível

De acordo com Harris (2001) a espectrofotometria é qualquer processo que utiliza a luz para medir as concentrações químicas. A absorção molecular na região do visível do espectro, 380 a 780 nm, depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada (fóton) e conduz à passagem dos elétrons de orbitais no estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado.

A absorção de luz é normalmente medida pela absorvância (A), a qual é proporcional a concentração das espécies absorventes numa solução diluída de acordo com a Lei de Beer (Equação 6):

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (\text{Equação 6})$$

Onde, C é a concentração da amostra;  $\epsilon$  é a Absortividade molar e b é o caminho óptico (cubeta).

O método espectrofotométrico foi realizado em espectrofotômetro Hach DR 2800, utilizando uma cubeta com passo óptico de 1 cm.

A curva analítica foi traçada com valores de absorbâncias relativas às concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 mg/L de APA, sendo as soluções de APA recém preparadas e mantidas à 5°C.

O método espectrofotométrico utilizou o cromóforo N,N-dietil-p-fenilenodiamina – DPD ( $(C_2H_5)_2C_6H_4NH_2$ , 97% ALDRICH), o qual na presença do oxidante apresenta uma coloração avermelhada, utilizando como catalisador o iodeto de potássio. Este cromóforo reage com outros oxidantes como o peróxido de hidrogênio e o cloro, por isso a catalase foi utilizada para decompor o peróxido de hidrogênio contido nas amostras.

A metodologia adotada foi baseada no procedimento descrito por Falsanisi *et al.* (2006), onde 10 mL de amostra foram adicionados a 2 mL de catalase 50mg/L, e em seguida adicionados 0,5 mL de uma solução contendo: 0,037 mmol/L de  $H_2SO_4$ , 0,54 mmol/L de EDTA e 0,061 mmol/L de DPD e 0,5 mL de solução tampão pH 6,5 de fosfato (0,18 mmol/L de fosfato de hidrogênio dissódico dihidratado, 0,34 mmol/L de  $KH_2PO_4$ ,  $0,074 \cdot 10^{-6}$  mol/L de  $HgCl_2$  e 0,0060 mmol/L KI). A leitura foi realizada no comprimento de onda de 530 nm.

## 4.2 Estudos com o efluente

Após avaliar a melhor forma de determinação do APA para o estudo em questão, iniciou-se os experimentos utilizando o efluente. A caracterização do efluente bruto foi realizada à cada coleta, sendo todos os experimentos, incluindo a caracterização realizados com no máximo 12 horas após a coleta.

#### 4.2.1 Caracterização do efluente

Para aplicação do APA foi utilizado o efluente final da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Rio das Antas, localizada no município de Irati/PR, a qual é operada pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR). Esta estação opera desde 1990 e atende a uma população de aproximadamente 40 mil habitantes, totalizando uma vazão de  $50 \text{ L.s}^{-1}$ .

A ETE Rio das Antas possui tratamento primário, gradeamento e desarenador, e tratamento secundário composto por reatores UASB e RALF, seguida de lagoa facultativa e unidade de secagem de lodo (Figura 10). O efluente final desta ETE atende aos padrões limites de DBO (90 mg/L) e DQO (225 mg/L), conforme estipulado pela Resolução SEMA nº 021/09.

Os parâmetros selecionados para caracterização do efluente (Tabela 7) definem um perfil geral da amostra a ser utilizada, possibilitando avaliar a possível interferência do APA nas suas características físico-químicas como, por exemplo, DQO e DBO.

A metodologia adotada para a caracterização do efluente segue a descrição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999).

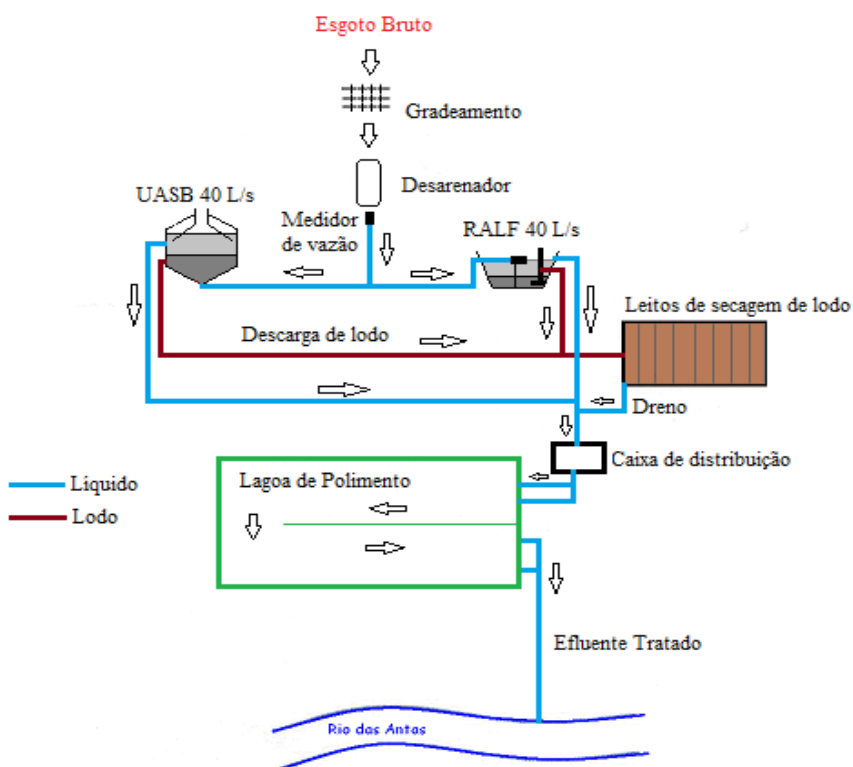


Figura 10 – Fluxograma da ETE Rio das Antas, Irati/PR.

Tabela 7 – Parâmetros analisados para caracterização do efluente.

| Parâmetro                                            | Método                     |
|------------------------------------------------------|----------------------------|
| OD                                                   | Oximétrico                 |
| DBO (5 dias)                                         | Oximétrico                 |
| DQO                                                  | Espectrofotométrico (Vis)  |
| FÓSFORO TOTAL                                        | Espectrofotométrico (Vis)  |
| NITROGÊNIO AMONÍACAL                                 | Destilação / Titulométrico |
| pH                                                   | Potenciométrico            |
| SÓLIDOS TOTAIS                                       | Gravimétrico               |
| SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS                             | Filtração / Gravimétrico   |
| SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS                           | Gravimétrico               |
| TURBIDEZ                                             | Nefelométrico              |
| MICROBIOLÓGICO (Coliformes Totais e <i>E. coli</i> ) | Membranas Filtrantes       |
| CLORETO                                              | Titulometria               |

#### 4.2.2 Desinfecção do efluente com APA

Para o estudo da desinfecção do efluente com APA foram realizados ensaios variando: tempo de contato, dosagem de APA, presença de peróxido de hidrogênio, SST e pH. A eficiência do desinfetante de acordo com cada condição foi avaliada através da inativação de dois indicadores de contaminação *E. coli* e Coliformes totais.

A mudança nas condições físico-químicas do efluente, decorrentes da desinfecção com APA foram avaliadas através de quatro parâmetros: DQO, OD, pH e DBO. Comparando os resultados obtidos antes e depois da aplicação do APA.

##### 4.2.2.1 Desinfecção do efluente variando a dosagem aplicada de APA e o tempo de contato

Inicialmente, os ensaios avaliaram a eficiência do APA variando a dosagem do oxidante e o tempo de contato, nesta etapa as dosagens testadas foram de 1; 5 e 10 mg/L nos tempos de contato de 5, 10 e 20 minutos para cada dosagem.

Para desinfecção do efluente aplicou-se cada dosagem de APA em 1L de amostra, sob agitação. Após o tempo de contato estipulado foram retiradas duas alíquotas de cada uma das dosagens, sendo uma para determinação do residual, o qual foi imediatamente determinado por cerimetria/iodometria e outra para exame bacteriológico, onde foi adicionado 0,1 mL de Tiosulfato de Sódio 3% para cada 100 mL de amostra, a fim de interromper ação desinfetante do APA.

Para análise bacteriológica utilizou-se a técnica da filtração em membranas, na qual foram filtrados 100 mL da amostra desinfetada, através de uma membrana de nitrato celulose estéril com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ , sendo a mesma disposta em placas de Petri contendo o meio de cultura seletivo e diferencial *Chromocult Coliform Agar* (MERK) e incubadas à 36°C por 24h. Para que a contagem das colônias fosse possível a amostra foi incubada em várias diluições, isto porque, placas com um grande número de colônias impossibilitam a contagem.

#### **4.2.2.2 Desinfecção do efluente variando a dosagem de APA**

Neste ensaio o tempo de contato foi fixado em 20 minutos, e a dosagem de APA foi aplicada em 6 concentrações diferentes: 5; 10; 15; 20; 25 e 30 mg/L. Após a desinfecção do efluente o residual de APA foi determinado por cerimetria/iodometria e a eficiência da desinfecção determinada pelo exame bacteriológico por filtração em membranas com no item anterior (4.2.2.1).

#### **4.2.2.3 Participação do Peróxido de Hidrogênio na desinfecção do efluente com APA**

Para avaliar a participação do peróxido de hidrogênio na desinfecção com APA foram realizados dois ensaios comparativos, um neutralizando o peróxido de hidrogênio e outro não. Para isto foram utilizadas duas alíquotas de 100 mL de amostra contendo APA 10 mg/L, sendo uma com 20 mL de catalase (50 mg/L) e a outra sem catalase, o tempo de contato foi de 20 minutos. Após a desinfecção o APA e o peróxido de hidrogênio residual foram determinados por cerimetria/iodometria e o exame bacteriológico foi realizado como no item (4.2.2.1).

#### **4.2.2.4 A Influência dos Sólidos Suspensos Totais na desinfecção do efluente com APA**

Para simular diferentes condições de SST do efluente foram utilizadas duas porosidades de membranas: uma 1,2  $\mu\text{m}$  (MICROPORE) e outra com 28  $\mu\text{m}$

(QUALITY). A dosagem de APA utilizada foi de 10mg/L com tempo de contato de 20 minutos. O exame bacteriológico foi realizado antes e depois da filtração para avaliar a eficiência do oxidante, considerando que parte dos microrganismos fica retido no filtro e não faz parte da eficiência de desinfecção do APA. Para este ensaio além da determinação do APA residual por cerimetria/iodometria e do exame bacteriológico, foi realizada a análise de SST por gravimetria.

#### **4.2.2.5 A influência do pH na desinfecção do efluente com APA**

A eficiência de desinfecção do APA foi testada em 7 faixas de pH: 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 10. Os valores de pH ácido foram controlados com a adição de ácido sulfúrico (Fmaia) 0,1 mol/L e os valores de pH alcalino através da adição de hidróxido de sódio (Biotec) 0,1 mol/L. O exame bacteriológico, por membranas filtrantes, foi realizado antes e depois da aplicação do APA, pois a mudança do pH pode afetar no crescimento bacteriano. A determinação do APA residual foi realizada por cerimetria/iodometria em cada uma das faixas de pH.

#### **4.2.2.6 A influência da desinfecção com APA na DQO, no OD, no pH e na DBO do efluente**

Para os ensaios de DQO, OD e pH foram aplicadas 13 dosagens de APA no efluente (5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 e 100 mg/L), sendo cada parâmetro avaliado de forma individual.

A DQO foi determinada pelo método espectrofotométrico, através da reação química do material orgânico da amostra, particulado ou dissolvido, com o dicromato de potássio em ácido sulfúrico. Neste método adicionaram-se em uma cubeta: 2,5 mL de amostra, 3,5 mL da solução de digestão (10,12 g sulfato de prata em 1L de ácido sulfúrico concentrado) e 1,5 mL da solução cromófora (ácido sulfúrico 12 mol/L, 33,3 g de sulfato de mercúrio e 10,2 g de Dicromato de Potássio). Posteriormente, a amostra foi digerida em digestor BR750 BIOTECH por 2 horas à 148°C. A leitura foi realizada em espectrofotômetro HACH DR 2800 no comprimento de onda de 620 nm, assim que a amostra atingiu a temperatura ambiente. Através

da curva analítica, previamente traçada, foram obtidos os valores da DQO em mg de O<sub>2</sub>/L.

Para medição do OD as amostras foram colocadas em frascos de DBO, vagarosamente, para que os valores de OD não fossem alterados. As medidas foram realizadas com oxímetro ORION, 5 minutos após a adição do APA. O equipamento foi calibrado através da saturação de água no ar, conforme recomendado pelo fabricante.

As leituras de pH foram realizadas com eletrodo de referência prata-cloreto de prata em um potenciômetro PHTEC, com compensador de temperatura.

A determinação da DBO foi realizada apenas com a dosagem de 10 mg/L de APA utilizando o método oximétrico (oxímetro ORION). O resultado deste parâmetro foi obtido fazendo a leitura do OD inicial da amostra e subtraindo o OD final, onde esta diferença corresponde a DBO do efluente. O OD final foi medido 5 dias depois da primeira leitura, neste período a amostra ficou incubada à 19°C (incubadora ALFAKIT) em frasco específico para DBO. Para este efluente utilizou-se uma diluição de 1:5, sendo utilizados 60 mL de amostra e 240 mL de água de diluição (Solução aquosa contendo: solução tampão de fosfato pH 7, cloreto férrico, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio).

#### **4.3 Cinética de decomposição do APA no efluente**

Este ensaio foi realizado por espectrofotometria no visível como descrito anteriormente no item 4.1.2. Depois de traçada a curva analítica o APA foi determinado continuamente, em uma amostra do efluente contendo 10mg/L de APA, até que não houvesse residual do oxidante. Para evitar a interferência do cloro e outros oxidantes do próprio efluente uma amostra contendo o efluente sem APA foi utilizado como referência e descontado de cada leitura.

#### **4.4 Determinação de Subprodutos provenientes da desinfecção com APA**

Através de resultados obtidos por Monarca *et al.* (2004) e Nurizzo *et al.* (2005) foram selecionados os subprodutos que poderiam estar presentes no efluente em estudo após a aplicação do APA, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 – Subprodutos da desinfecção com APA observados por Monarca *et al.* (2004) e Nurizzo *et al.* (2005).

|                      | <b>Subprodutos</b>      |
|----------------------|-------------------------|
| Aldeídos             | Nonanal e decanal       |
| Fenóis               | Clorofenol              |
| Derivados de benzeno | 1-metoxi-4-metilbenzeno |

A partir destes compostos os métodos de determinação desses subprodutos foram estabelecidos.

As análises foram realizadas por laboratório particular utilizando um cromatógrafo HP 5890 com detector de ionização de chama FID.

Para determinação dos aldeídos (nonanal e decanal), foi utilizada coluna capilar DB5 - 30 m x 0,25 mm de sílica e gás de arraste conforme a Tabela 9. A rampa de operação foi de 35°C por 2 minutos, 12° C/min, por 5 minutos e 10°C/min até 265°C por 12 minutos. Com temperatura do injetor de 200°C, e do detector de 250°C (temperatura máxima de 250°C).

Tabela 9 – Gás de arraste para determinação de nonanal e decanal.

| <b>Gás alto grau de pureza (4.5 / 4.7)</b> | <b>Vazão (mL / min)</b> |
|--------------------------------------------|-------------------------|
| Hidrogênio                                 | 15 – 25                 |
| Ar sintético                               | 250 – 300               |
| Nitrogênio                                 | 6 – 8                   |

A determinação do 1-metoxi-4-metilbenzeno e dos clorofenóis, foi realizada com em coluna cromatográfica DB 624 J&W SCIENTIFIC 30 m x 0,5 mm /FILM 3,0 micro, utilizando gás de arraste conforme a Tabela 10. A rampa inicial de operação foi de 45°C por 3 minutos e 8°C/min até 220°C por 15 minutos. Com temperatura do injetor de 180°C, e do detector de 200°C (temperatura máxima de 250°C).

Tabela 10 – Gás de arraste para determinação de 1-metoxi-4-metilbenzeno e clorofenóis.

| <b>Gás alto grau de pureza (4.5 / 4.7)</b> | <b>Vazão (mL / min)</b> |
|--------------------------------------------|-------------------------|
| Hidrogênio                                 | 30 – 40                 |
| Ar sintético                               | 250 – 300               |
| Nitrogênio                                 | 6 – 8                   |

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Determinação de APA por Titulometria Redox

Embora os métodos titulométricos venham sendo substituídos por metodologias mais rápidas e sensíveis, um levantamento realizado por Terra e Rossi (2005), observou que a titulometria ainda é citada como método oficial de análise por 17% dos métodos descritos pela 16ª Edição dos Métodos Oficiais de Análises da Association of Official Analytical Chemists, de 1997. Esta organização internacional valida e aprova métodos para análises de alimentos, medicamentos e produtos agrícolas há 120 anos e nesta edição descreveu mais de 2000 métodos. Além disso, a utilização de metodologias mais simples como a titulometria são mais condizentes com as estruturas disponíveis aos operadores das ETE.

A titulometria redox é comumente utilizada para determinação de oxidantes como o APA e o peróxido de hidrogênio, porém, sua aplicação é geralmente realizada em concentrações relativamente altas destes oxidantes (acima de 50 mg/L). Desta forma, a utilização destes métodos na determinação do APA residual em efluentes necessita de adaptações para que continuem a serem empregados. O aumento do volume das amostras e a utilização de titulantes mais diluídos são adaptações comuns nos métodos titulométricos, contudo, nem sempre são suficientes para adequação do método.

Os resultados comparativos empregando os três métodos de titulometria redox para determinação de diferentes concentrações de APA são apresentados na Tabela 11. Para esta primeira comparação utilizou-se APA aplicado em água destilada e ensaios em quadruplicata.

Tabela 11 – Determinação de APA em água destilada: Comparação dos resultados obtidos através dos métodos de titulometria redox.

|                                      | Concentração de APA (mg/L) ( $\bar{y} \pm sd$ ) |                 |                 |                 |                  |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Concentração Teórica                 | 0,10                                            | 0,50            | 1,00            | 5,00            | 10,00            |
| Método Permanganométrico/Iodométrico | 0,70 $\pm$ 0,14                                 | 1,07 $\pm$ 0,03 | 1,65 $\pm$ 0,29 | 5,96 $\pm$ 0,50 | 10,98 $\pm$ 0,51 |
| Método Cerimétrico/Iodométrico       | 0,13 $\pm$ 0,01                                 | 0,52 $\pm$ 0,06 | 1,05 $\pm$ 0,06 | 5,26 $\pm$ 0,20 | 10,15 $\pm$ 0,51 |
| Método Iodométrico (com catalase)    | 0,07 $\pm$ 0,01                                 | 0,39 $\pm$ 0,01 | 0,98 $\pm$ 0,06 | 4,68 $\pm$ 0,26 | 8,94 $\pm$ 0,40  |

$\bar{y}$  = média aritmética; sd = desvio padrão.

Os ensaios comparativos utilizando os métodos de titulometria redox demonstraram que para determinações de APA em concentrações entre 0,1 e 10 mg/L a metodologia adotada contribui diretamente na exatidão dos resultados.

Avaliando as condições deste ensaio a concentração de APA é superestimada quando a primeira etapa da titulação, neste caso a permanganometria, não decompõe completamente o peróxido de hidrogênio da amostra, ou seja, o ponto de viragem é erroneamente atingido. Então, o peróxido age como interferente, consumindo o tiosulfato de sódio utilizado como titulante na segunda etapa (iodometria). Essa desvantagem é comum na determinação de amostras em baixas concentrações utilizando a permanganometria, onde o indicador é o próprio titulante.

A cerimetria/iodometria apresentou os resultados mais próximos aos esperados em todas as concentrações, o que neste estudo tornou-o o método titulométrico mais adequado para determinação do APA.

A exatidão do método pode ser atribuída à redução completa do  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  em soluções ácidas. Outra vantagem da cerimetria é a estabilidade do titulante, o qual requer padronizações mais esporádicas diferentemente da permanganometria (SKOOG *et al.*, 2006).

A titulometria redox é baseada em reações de oxirredução entre o analito e o titulante, por isso, a distinção das duas espécies oxidantes, peróxido de hidrogênio e APA só foi possível, devido aos diferentes potenciais de oxidação que apresentam. Como o peróxido de hidrogênio, ao contrário do APA, apresenta potencial de oxidação suficiente para reduzir, em meio ácido, o íon  $Ce^{+4}$  a  $Ce^{+3}$ , assim como, o íon  $Mn^{+7}$  a  $Mn^{+2}$ , a cerimetria e a permanganometria podem ser utilizadas para determinar o peróxido de hidrogênio sem interferência do APA.

Como o método iodométrico não é capaz de diferenciar as espécies, pois ambas são reduzidas pelo íon iodeto, o APA somente pode ser determinado por iodometria sem a presença do peróxido de hidrogênio. Por esta razão os métodos cerimétricos e permanganométricos são etapas preliminares dos procedimentos titulométricos combinados.

O método iodométrico, o qual utiliza a catalase, apresentou resultados inferiores aos esperados, isto porque, esta enzima utilizada para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio, pode decompor parte do APA (ADEDIRAN e LAMBEIR, 1989; WAGNER *et al.*, 2002; SHIKISHIMA, 2008).

Outra desvantagem do método iodométrico é que o peróxido de hidrogênio e o APA não podem ser determinados na mesma amostra, diferentemente dos outros dois métodos titulométricos testados.

Os métodos titulométricos foram realizados em pH próximo a 1, exceto o método iodométrico com catalase, no qual utilizou-se a solução tampão pH 5,5.

Dudley e Williams (1962) descrevem que a determinação do APA em meio fortemente ácido contribui para que o equilíbrio entre o APA e peróxido de hidrogênio ocorram, ocasionando uma variação das concentrações destas espécies durante a medição. Esta interferência é controlada quando a titulação é realizada à temperaturas inferiores a 10°C.

A Figura 11 demonstra a comparação dos resultados graficamente.

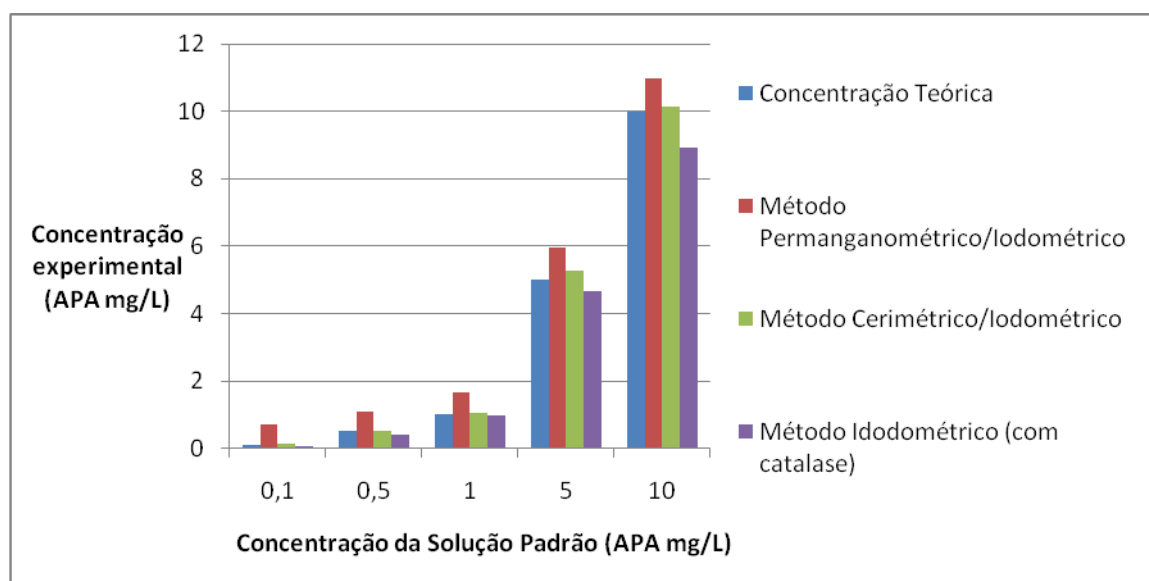


Figura 11 – Comparação dos métodos de titulometria redox.

Em uma análise estatística aplicando o Teste-t, com grau de confiança de 95%, foi possível observar se as diferenças entre as médias amostrais e o valor real foram significativas (OTTO, 1999). Através da Equação (7) foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 12:

$$t = \frac{|\bar{y} - \mu|}{s} \sqrt{n}$$

(Equação 7)

Onde,  $\bar{y}$  é a média aritmética;  $\mu$  é o valor real representado pela concentração teórica;  $s$  é o desvio padrão e  $n$  é o número de repetições.

Tabela 12 – Análise estatística dos resultados obtidos pelos métodos titulométricos aplicando o Teste-t.

| Método                        | Valores de t obtidos |             |             |             |             |
|-------------------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Concentrações teóricas (mg/L) | 0,1                  | 0,5         | 1,0         | 5,0         | 10,0        |
| Permanganométrico/Iodométrico | 8,57                 | 38,00       | 4,48        | 3,84        | 3,84        |
| Cerimétrico/Iodométrico       | 4,00                 | <b>0,67</b> | <b>1,67</b> | <b>2,6</b>  | <b>0,59</b> |
| Iodométrico com catalase      | 6,00                 | 22,00       | <b>0,67</b> | <b>2,46</b> | 5,3         |

Os valores de  $t$  calculados são comparados com o valor de  $t_{\text{tabelado}}$  correspondente a uma amostragem com 4 repetições ( $f=3$ ) e intervalo de confiança de 95% ( $\alpha=0,05$ ). De acordo com a distribuição-t, nestas condições, o valor de  $t_{\text{tabelado}}$  é de 3,182 (*two-sided*), sendo assim os valores abaixo de  $t_{\text{tabelado}}$  são considerados como diferenças não significativas, estes valores são apresentados em negrito na Tabela 12.

O método permanganométrico/iodométrico apresentou médias com diferenças significativas aos reais, em todas as concentrações medidas, e embora economicamente mais viável não atendeu de forma satisfatória a determinação do APA em baixas concentrações. Com o método cerimétrico/iodométrico obteve-se resultados com diferenças não significativas aos reais entre 0,5 e 10 mg/L, sendo este o método com maior faixa de aplicação de acordo os resultados obtidos. No método iodométrico com catalase observou-se que as concentrações entre 1 e 5 mg/L não apresentaram médias com diferenças significativas aos valores reais, podendo este método ser utilizado para medições nesta faixa de concentração.

Para concentrações abaixo de 0,5 mg/L nenhum dos métodos de titulometria redox utilizados puderam ser recomendados.

Em 1962, Dudley e Williams compararam a cerimetria e a iodometria clássica para determinação do APA. No trabalho destes autores a iodometria foi utilizada para determinar as duas espécies (APA e peróxido de hidrogênio), considerando a velocidade de reação de cada uma delas para distingui-las. Os autores observaram que a reprodutibilidade dos ensaios com o método iodométrico

foi maior, porém conforme o procedimento descrito por eles não foi possível reproduzir-lo nas concentrações em estudo.

Os valores obtidos pelo método cerimétrico por Dudley e Williams (1962) foram ligeiramente menores que os obtidos através da iodometria, sugerindo que a cerimetria poderia hidrolisar as moléculas de APA subestimando os resultados. Porém esta ocorrência não foi observada nos valores apresentados na Tabela 11.

A partir das observações realizadas em amostras com água destilada, pôde-se iniciar a determinação do APA aplicado diretamente no efluente.

### 5.1.1 Aplicação dos métodos titulométricos na determinação do APA no efluente

O consumo do APA no efluente decorre não só da inativação dos microrganismos como também da oxidação da matéria orgânica do efluente, e da decomposição espontânea do APA catalisada por componentes do próprio efluente, como, por exemplo, os metais (FALSANISI *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2008).

Utilizando uma dosagem de 10 mg/L de APA e tempo de contato de 20 minutos comparou-se os três métodos titulométricos testados anteriormente, na determinação do APA aplicado no efluente. Os resultados obtidos são demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Determinação de APA no efluente: Comparação dos resultados obtidos através dos métodos de titulometria redox.

|                                      | Concentração de APA (mg/L) |
|--------------------------------------|----------------------------|
| Método Permanganométrico/Iodométrico | 8,0                        |
| Método Cerimétrico/Iodométrico       | 6,9                        |
| Método Iodométrico (com catalase)    | 6,39                       |

Como previsto na Tabela 11, os métodos cerimétrico/iodométrico e iodométrico com catalase obtiveram valores próximos, enquanto o método permanganométrico/iodométrico, resultou em um valor superior a 1mg/L de APA comparado aos demais métodos.

Estes resultados comparativos demonstraram que os métodos titulométricos redox utilizados em água destilada apresentaram comportamento semelhante quando aplicados no efluente.

A inibição dos interferentes realizada por uma leitura prévia do efluente sem APA contribui para esta similaridade, assim, o volume de titulante consumido pelos interferentes pôde ser descontado, não prejudicando o valor real do APA.

A prova da aplicabilidade destes métodos pode ser observada em estudos atuais com o APA por: Rossi *et al.* (2007) onde o método iodométrico foi utilizado para padronização do APA comercial 15% antes de aplicá-lo no efluente. Lazarova *et al.* (1998) e Falsanisi *et al.* (2006), utilizaram o método iodométrico para determinação do APA residual em esgoto, enquanto Muela *et al.* (1998) e ZHAO *et al.* (2008) utilizaram a permanganometria/iodometria. No entanto, nenhum dos autores descreveu as concentrações obtidas.

Embora a determinação do APA seja frequentemente realizada em trabalhos de desinfecção, não é comum observar estes valores descritos na literatura. Esta omissão dos valores de APA residual pode ser compreendida pela suposição de que o APA, diferentemente do cloro, não é potencialmente precursor de subprodutos (SANCHEZ-RUIZ *et al.*, 1995).

Sendo assim, os métodos avaliados não puderam ser comparados com valores já obtidos por outros autores, porém através dos resultados obtidos o método cerimétrico/iodométrico apresentou resultados coerentes na determinação do APA, tanto em água quanto no efluente.

Embora a cerimetria/iodometria possa ser utilizada de forma satisfatória para determinação do APA acima de 0,5 mg/L, a espectrofotometria é o método mais empregado atualmente na mensuração do APA residual. Por isso, o resultado do estudo do método espectrofotométrico e a sua comparação com alguns métodos titulométricos são apresentados a seguir.

## **5.2 Determinação de APA por Espectrofotometria no visível (com DPD)**

As determinações por espectrofotometria é comumente utilizada em técnicas analíticas por sua sensibilidade à custo relativamente baixos. Segundo Rocha e Teixeira (2004), cerca de 40.000 ocorrências relacionadas à espectrofotometria foram observadas no banco de dados do "Analytical Abstracts".

Neste trabalho a espectrofotometria no visível foi empregada para determinação do APA, utilizando o DPD, um cromóforo amplamente utilizado na determinação do cloro residual.

A curva analítica utilizada para determinação do APA foi traçada conforme a Figura 12.

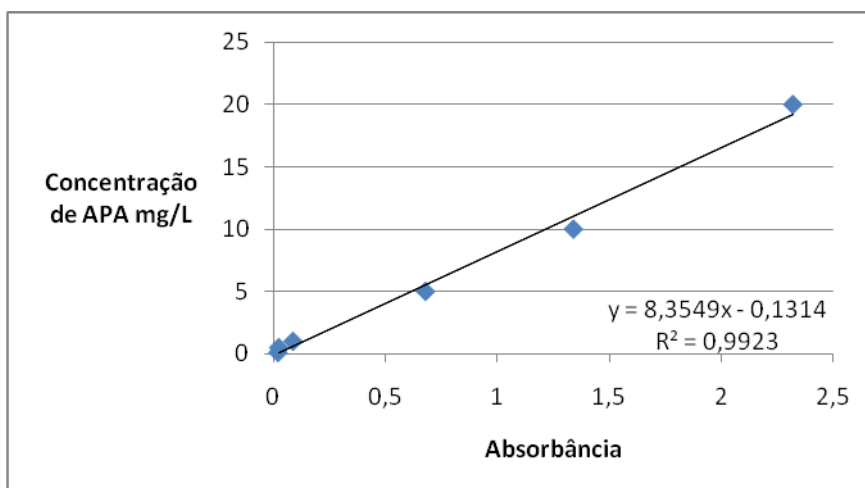


Figura 12 – Correlação entre as concentrações de APA e absorbância no comprimento de onda de 530 nm.

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos através do método DPD comparando-os com o método de titulometria redox que também utiliza a catalase para inibição do peróxido de hidrogênio.

Tabela 14 – Determinação de APA em água destilada: Comparação entre o método DPD e o Iodométrico com catalase.

|                                   | Concentração de APA (mg/L) |             |             |             |             |
|-----------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Concentração Teórica              | 0,10                       | 0,50        | 1,00        | 5,00        | 10,00       |
| Método DPD                        | 0,15 ± 0,06                | 0,39 ± 0,12 | 0,88 ± 0,09 | 4,82 ± 0,26 | 9,45 ± 0,53 |
| Método Iodométrico (com catalase) | 0,07 ± 0,01                | 0,39 ± 0,01 | 0,98 ± 0,06 | 4,68 ± 0,26 | 8,94 ± 0,40 |

O método espectrofotométrico utilizando o DPD, assim como o método iodométrico com catalase, apresentaram resultados inferiores aos teóricos reafirmando a decomposição do APA pela catalase.

Através da análise estatística utilizando a Equação 7, citada anteriormente, foi possível avaliar se as diferenças entre as médias obtidas e os valores reais foram significativas. A Tabela 15 apresenta os valores a serem comparados com o valor de  $t_{\text{tabelado}} = 3,182$  (para  $f = 3$  e  $\alpha = 0,05$ ).

Tabela 15 – Análise estatística dos resultados obtidos pelo método espectrofotométrico aplicando o Teste-t.

|        | Concentrações teóricas de APA mg/L |      |      |      |       |
|--------|------------------------------------|------|------|------|-------|
|        | 0,10                               | 0,50 | 1,00 | 5,00 | 10,00 |
| Método | Valores de t calculado             |      |      |      |       |
| DPD    | 1,67                               | 1,83 | 2,67 | 1,38 | 2,08  |

De acordo com os valores de  $t_{\text{calculado}}$  observou-se que para todas as concentrações testadas o método DPD não apresentou diferenças significativas ( $>3,182$ ) em relação às concentrações reais. Portanto, este método pode ser empregado para determinações de APA na faixa de 0,1 a 10 mg/L.

A aplicação desta metodologia para determinação do APA no efluente é descrita na sequência.

### 5.2.1 Aplicação do método DPD na determinação do APA no efluente

A utilização do método DPD para determinação do APA em esgoto é citado por vários autores como: *Veschetti et al.* (2003); *Sartori* (2004); *Crebelli et al.* (2005); *Falsanisi et al.* (2006) e (2008); *Costa* (2007); *Rossi et al.* (2007); *Santoro et al.* (2007). Alguns determinaram o APA isoladamente utilizando a catalase, enquanto outros quantificaram o APA e o peróxido de hidrogênio conjuntamente, de acordo com o objetivo de cada trabalho.

A Tabela 16 apresenta o resultado obtido através do método DPD na determinação do APA no efluente em estudo. Para uma comparação com os métodos titulométricos abordados anteriormente, a determinação do APA foi realizada por outros dois métodos utilizando a mesma amostra.

Tabela 16 – Determinação de APA no efluente: Comparação entre o método DPD e os métodos iodométrico com catalase e cerimétrico/iodométrico.

| Método                  |              | Residual APA (mg/L) |
|-------------------------|--------------|---------------------|
| DPD                     | Com catalase | 5,64                |
| Iodométrico             | Com catalase | 5,88                |
| Cerimétrico/Iodométrico | Sem catalase | 6,04                |

Aplicando 10mg/L de APA no efluente em um tempo de contato de 20 minutos, observou-se que a mensuração do APA residual utilizando o método espectrofotométrico DPD apresentou o resultado esperado, ou seja, próximo ao iodométrico com catalase.

Em comparação com o método cerimétrico/iodométrico, o método DPD apresentou-se em conformidade com a Tabela 15, demonstrando um comportamento semelhante tanto na água destilada quanto no efluente.

A média de APA consumido durante a desinfecção foi próxima a 4 mg/L. Souza (2006) utilizando o método DDPD, através do kit comercial, obteve valores de  $1,53 \pm 0,5$  mg/L de APA consumidos durante a desinfecção em água. Sartori (2004) e Costa (2007) observaram um consumo próximo de 9 mg/L utilizando dosagens de 10 mg/L de APA em efluente sanitário com DQO acima de 200 mg/L. Nos três casos a densidade populacional de microrganismos era semelhante ao do efluente em estudo.

Esta comparação permite constatar que a previsão do consumo de APA na desinfecção não depende especificamente da densidade de microrganismos, mas sim de um conjunto de fatores que se referem a constituição do efluente em estudo, tornando imprescindível a prática da determinação de APA residual para evitar dosagens equivocadas.

### 5.3 Seleção dos métodos para determinação de APA residual

Dos quatro métodos testados, o cerimétrico/iodométrico e o espectrofotométrico com DPD foram os que apresentaram melhores resultados para determinação do APA de acordo com a análise estatística.

A comparação das médias obtidas para cada um destes dois métodos pode ser realizada através de duas análises estatísticas: o Teste-t estendido e o Teste-F (OTTO, 1999), conforme as Equações 8, 9 e 10.

Considerando que:  $F = s_1^2/s_2^2$  e  $F_{\text{tabelado}} = 9,28$  ( $\alpha = 0,05$ ;  $f_1$  e  $f_2 = 3$ ). Tem-se:

Se  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ :

$$t = \frac{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}{s_d} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (\text{Equação 8})$$

Se  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ :

$$t = \frac{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (\text{Equação 9})$$

Sendo:

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde,  $\bar{y}$  é a média aritmética;  $s$  é o desvio padrão e  $n$  é o número de repetições.

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos através destas equações.

Tabela 17: Análise estatística para comparação dos dois melhores métodos.

|                                | Concentração Teórica   |             |             |             |              |
|--------------------------------|------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
|                                | 0,10                   | 0,50        | 1,00        | 5,00        | 10,00        |
| Método Cerimétrico/Iodométrico | 0,13 ± 0,01            | 0,52 ± 0,06 | 1,05 ± 0,06 | 5,26 ± 0,20 | 10,15 ± 0,51 |
| Método DPD                     | 0,15 ± 0,06            | 0,39 ± 0,12 | 0,88 ± 0,09 | 4,82 ± 0,26 | 9,45 ± 0,53  |
| Métodos comparados             | Valores de t calculado |             |             |             |              |
| DPD x Cerimétrico/Iodométrico  | 1,5                    | 0,99        | 0,65        | 0,43        | 0,06         |

Os valores de  $t_{\text{calculado}}$  devem ser menores que  $t_{\text{tabelado}} = 2,447$  ( $f=6$  e  $\alpha = 0,05$ ) para que as diferenças entre as médias possam ser consideradas provenientes de erros aleatórios em um intervalo de confiança de 95%. Desta forma pôde-se observar que os dois métodos apresentaram médias com diferenças não significativas.

Neste caso optou-se pela utilização do método cerimétrico/iodométrico para determinação do APA residual nos ensaios de desinfecção, pois a concentração de peróxido de hidrogênio também seria obtida.

Para os ensaios cinéticos o método DPD foi utilizado por apresentar resultados com maior rapidez e por ser um método mais seguro para leituras em concentrações inferiores a 0,5 mg/L de APA.

#### 5.4 O APA na desinfecção do efluente sanitário

Depois de avaliar os melhores métodos para determinação do APA foram iniciados os estudos referentes às condições do efluente em estudo.

A caracterização físico-química do efluente foi realizada em sete coletas em datas diferentes, e apresentou valores estáveis em todos os parâmetros analisados, exceto para série de sólidos e cor. A Tabela 18 apresenta os valores médios resultantes das caracterizações.

Tabela 18 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos analisados no efluente.

| Parâmetro                                 | Resultado ( $\bar{y} \pm sd$ ) |
|-------------------------------------------|--------------------------------|
| Nitrogênio Amoniacal (mg/L)               | 31 $\pm$ 6                     |
| Fósforo Total (mg/L)                      | 4,2 $\pm$ 0,3                  |
| ST (mg/L)                                 | 361 $\pm$ 76                   |
| SDT (mg/L)                                | 347 $\pm$ 49                   |
| SST (mg/L)                                | 54 $\pm$ 29                    |
| Alcalinidade (mg de CaCO <sub>3</sub> /L) | 44 $\pm$ 9                     |
| Turbidez (NTU)                            | 22 $\pm$ 4                     |
| Cor Aparente (uC)                         | 476 $\pm$ 54                   |
| Cor Verdadeira (uC)                       | 212 $\pm$ 8                    |
| pH                                        | 7,6 $\pm$ 0,15                 |
| DQO (mg/L)                                | 131 $\pm$ 37                   |
| DBO (mg/L)                                | 22 $\pm$ 3                     |
| E. coli (UFC/100mL)                       | 10 <sup>5</sup>                |
| Coliformes Totais (UFC/100mL)             | 10 <sup>6</sup>                |
| Cloreto (mg/L)                            | 173                            |
| OD (mg/L)                                 | 4,1 $\pm$ 0,5                  |

$\bar{y}$  = média aritmética; sd = desvio padrão.

Os valores médios destes parâmetros fornecem um diagnóstico geral das condições do efluente em estudo, contudo, os parâmetros mais relevantes para os ensaios de desinfecção foram mencionados na parte inferior de cada tabela para que possíveis interferentes pudessem ser observados.

A análise preliminar da eficiência do APA na desinfecção do efluente foi realizada utilizando três diferentes dosagens de APA, cada uma delas com três tempos de contato, conforme demonstra a Tabela 19.

Tabela 19 – Desinfecção com APA variando dosagem e tempo de contato.

| Oxidantes                 |                                                      | Tempo de contato (min) | <i>E. coli</i> (UFC/100mL) | CT (UFC/100mL)   | Residual     |                                         |
|---------------------------|------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------|--------------|-----------------------------------------|
| [APA] <sub>0</sub> (mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mg/L) |                        |                            |                  | [APA] (mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L) |
| 0                         | 0                                                    | 0                      | $6 \cdot 10^5$             | $2,1 \cdot 10^3$ | 0            | 0                                       |
| 1                         | 1,5                                                  | 5                      | $4 \cdot 10^5$             | $4 \cdot 10^5$   | 0,27         | 1,02                                    |
|                           |                                                      | 10                     | $4 \cdot 10^5$             | $7 \cdot 10^5$   | 0,10         | 0,66                                    |
|                           |                                                      | 20                     | $1 \cdot 10^5$             | $3 \cdot 10^5$   | 0,10         | 0,42                                    |
| 5                         | 7,7                                                  | 5                      | $1,3 \cdot 10^4$           | $7 \cdot 10^4$   | 4,65         | 5,48                                    |
|                           |                                                      | 10                     | $5 \cdot 10^2$             | $3 \cdot 10^3$   | 4,31         | 5,36                                    |
|                           |                                                      | 20                     | $3 \cdot 10^2$             | $2 \cdot 10^3$   | 4,13         | 4,15                                    |
| 10                        | 15,4                                                 | 5                      | $5 \cdot 10^2$             | $3 \cdot 10^3$   | 8,96         | 11,86                                   |
|                           |                                                      | 10                     | $4 \cdot 10^2$             | $1 \cdot 10^3$   | 8,34         | 11,08                                   |
|                           |                                                      | 20                     | $4 \cdot 10^2$             | $1 \cdot 10^3$   | 7,86         | 9,93                                    |

Condições do efluente: pH= 7,57; Turbidez= 23,8 uT, SST= 54 mg/L.

A Figura 13 demonstra de forma comparativa as diferentes dosagens aplicadas e os resultados obtidos:

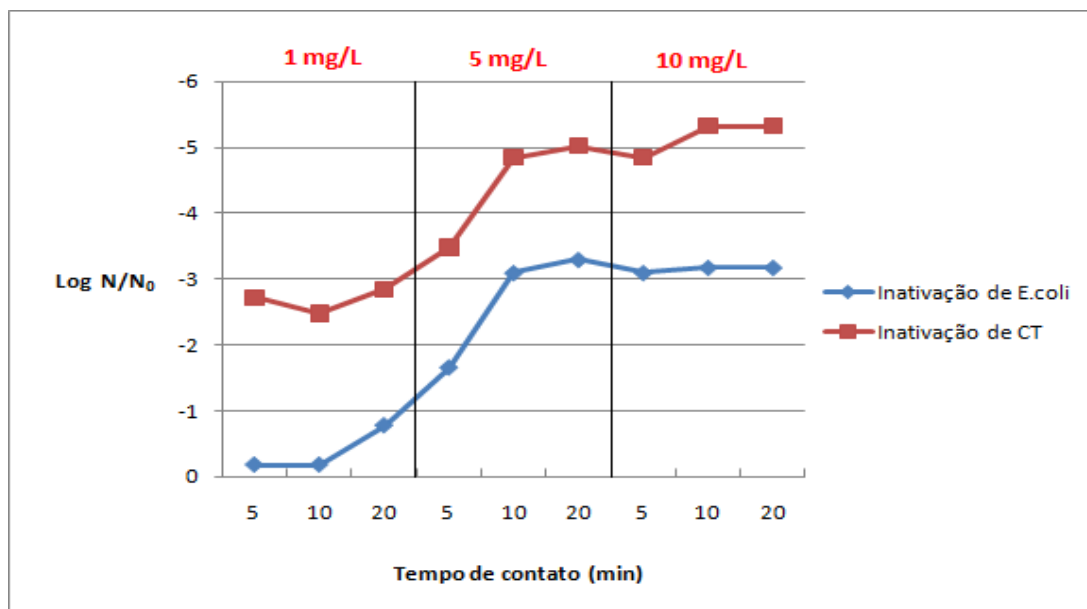


Figura 13 – Desinfecção com APA variando dosagens e tempos de contato.

De acordo com os resultados obtidos, dosagens superiores a 1mg/L de APA são necessárias para inativação de *E. coli*, contudo, nesta concentração a inativação de coliformes totais (CT) já é iniciada.

Stampi *et al.* (2002) observaram a inativação de 2 logs de *E. coli* aplicando 2 mg/L de APA por 20 minutos, em efluente sanitário secundário.

Morris (1993 *apud* KITIS, 2003) indica 5 mg/L de APA e tempo de contato de 20 minutos para inativação de 4 a 5 logs de coliformes totais na desinfecção de

efluente secundário. Os mesmos valores encontrados na tabela 19 para condições semelhantes.

A partir do tempo de contato de 10 minutos a dosagem de 5 mg/L de APA atingiu a mesma ordem logarítmica de inativação, tanto de *E. coli* quanto CT, que a dosagem de 10 mg/L. O aumento do tempo de contato na dosagem de 10 mg/L não contribuiu na eficiência de inativação dos microrganismos, com isso, pode-se observar que o tempo de contato não interfere significativamente na desinfecção do efluente quando o desinfetante está em concentrações maiores que as necessárias para desinfecção.

Rossi *et al.* (2007) também observaram que o tempo de contato tem maior influência em concentrações mais baixas de APA.

Aslari *et al.* (1992) avaliaram a concentração bactericida mínima de quatro desinfetantes na desinfecção: APA, peróxido de hidrogênio, formaldeído e cloro. Com relação a inativação de *E. coli* em água o desempenho do APA não apresentou-se dependente do tempo de contato, diferentemente dos outros desinfetantes. O cloro, por exemplo, obteve a concentração bactericida mínima de 6 mg/L para um tempo de contato de 5 minutos, aumentando o tempo de contato para 3 horas a concentração bactericida mínima decaiu para 0,048 mg/L de cloro. No caso do APA, a concentração bactericida mínima requerida de 3 mg/L foi a mesma em tempos de contato de 30 minutos até 7 horas, quando o teste foi finalizado.

A concentração do APA residual nas dosagens de 5 e 10 mg/L demonstraram que a inativação dos microrganismos não é limitada apenas pelo consumo completo do desinfetante, visto que, a inativação cessou mesmo havendo APA disponível no efluente. Porém ensaios com dosagens mais altas foram realizados, conforme a Tabela 20, os quais confirmaram os resultados anteriores.

Tabela 20 – Desinfecção com APA em diferentes dosagens e com tempo de contato de 20 minutos.

| Oxidantes                 |                                                      | Tempo de contato (min.) | <i>E. coli</i> (UFC/100mL) | CT (UFC/100mL)   | Residual     |                                         |
|---------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------|--------------|-----------------------------------------|
| [APA] <sub>0</sub> (mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mg/L) |                         |                            |                  | [APA] (mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L) |
| 0                         | 0                                                    | 0                       | $1,7 \cdot 10^6$           | $5,2 \cdot 10^6$ | 0            | 0                                       |
| 5                         | 7,7                                                  | 20                      | $4 \cdot 10^2$             | $5,3 \cdot 10^3$ | 1,91         | 3,97                                    |
| 10                        | 15,4                                                 | 20                      | $3 \cdot 10^2$             | $2,4 \cdot 10^3$ | 5,13         | 10,23                                   |
| 15                        | 23,1                                                 | 20                      | $2 \cdot 10^2$             | $1,4 \cdot 10^3$ | 11,29        | 14,81                                   |
| 20                        | 30,8                                                 | 20                      | $3 \cdot 10^2$             | $3,8 \cdot 10^3$ | 14,50        | 21,07                                   |
| 25                        | 38,5                                                 | 20                      | $2 \cdot 10^2$             | $2 \cdot 10^3$   | 19,02        | 24,99                                   |
| 30                        | 46,2                                                 | 20                      | $2 \cdot 10^2$             | $2 \cdot 10^3$   | 25,36        | 30,95                                   |

Condições do efluente: pH= 7,38; Turbidez= 26,9 uT; SST= 56 mg/L; ST= 474 mg/L.

Falsanisi *et al.* (2006) utilizando 31 mg/L de APA e mesmo tempo de contato, obtiveram mesmo log de inativação de *E. coli* em um efluente com SST, fósforo total, nitrogênio amoniacal, pH, OD e densidade de microrganismos bem próximos ao efluente em estudo.

A Figura 14 demonstra de forma mais clara os resultados expressos pela Tabela 20:

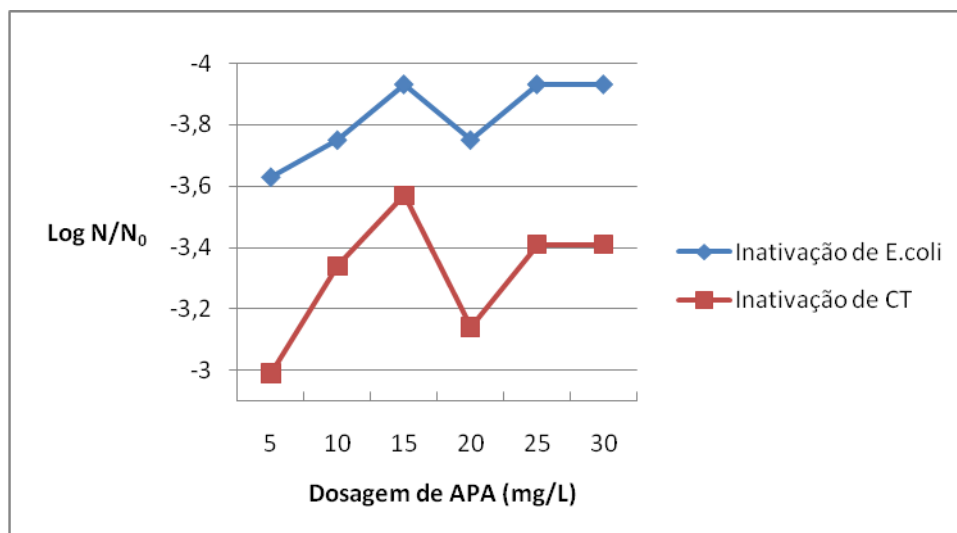


Figura 14 – Inativação de *E. coli* e CT conforme a dosagem de APA.

Os ensaios foram realizados com tempo de contato fixo de 20 minutos, este tempo pode ser indicado para desinfecção de efluente sanitário com dióxido de cloro (STAMPI *et al.*, 2002; LAPOLLI *et al.*, 2005), sendo assim, as mesmas dimensões do tanque de contato poderiam ser utilizadas tanto para o cloro como para o APA.

A utilização de tanques de contato com tempos menores que 20 minutos não são comuns, em Curitiba um estudo realizado na Instalação Piloto da PUC-PR, em conjunto com a ETE Belém da SANEPAR, utilizou hipoclorito de sódio como desinfetante em tempos de contato de aproximadamente 40 minutos. Os tanques foram projetados para uma vazão de 250 L/h, o que atenderia uma população equivalente a 44 mil habitantes (AISSE *et al.*, 2005).

Embora tempos de contato de 5 e 10 minutos já fossem suficientes para dosagens acima de 5 mg/L, as condições estruturais devem ser consideradas, desta forma tanques já existentes podem ser utilizados diminuindo os custos para implantação do APA como desinfetante.

Quanto aos resultados obtidos as dosagens de 5 a 30 mg/L obtiveram a mesma ordem logarítmica de inativação, tendo variação inferior a 0,3 log na inativação de *E. coli* e de 0,6 log de CT. Esta variação pode ser atribuída as dosagens aplicadas, como também, na variação populacional da amostra, visto que variações nestas proporções são observadas em ensaios de repetibilidade onde a variação ocorre mesmo em condições de dosagem, tempo de contato e efluentes iguais.

Na dosagem de 10 mg/L de APA a inativação de *E. coli* foi de aproximadamente 3 logs, esta mesma eficiência foi observada por Lazarova *et al.* (1998) na desinfecção de esgoto.

A Tabela 21 apresenta os valores consumidos de APA e peróxido de hidrogênio durante os ensaios de desinfecção demonstrados na Tabela 20. Com estes resultados é possível avaliar que um valor médio de consumo de APA pode ser calculado, ou seja, o consumo de APA demonstra uma relação maior com as condições do efluente do que com sua concentração inicial, ao contrário do peróxido de hidrogênio.

Tabela 21 – Consumo de APA e Peróxido de Hidrogênio durante a desinfecção.

|           | APA                          |                           |                | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                           |                                                      |                  |
|-----------|------------------------------|---------------------------|----------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------|
|           | [APA] <sub>0</sub><br>(mg/L) | [APA] (mg/L)<br>consumido | %<br>consumida | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub><br>(mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)<br>consumido | %<br>consumida   |
| Dosagem 1 | 5                            | 3,09                      | 62%            | 7,7                                                     | 3,73                                                 | 48%              |
| Dosagem 2 | 10                           | 4,87                      | 49%            | 15,4                                                    | 5,17                                                 | 34%              |
| Dosagem 3 | 15                           | 3,71                      | 25%            | 23,1                                                    | 8,29                                                 | 36%              |
| Dosagem 4 | 20                           | 5,5                       | 27%            | 30,8                                                    | 9,73                                                 | 32%              |
| Dosagem 5 | 25                           | 5,98                      | 24%            | 38,5                                                    | 13,51                                                | 36%              |
| Dosagem 6 | 30                           | 4,64                      | 16%            | 46,2                                                    | 15,25                                                | 33%              |
|           |                              | <b>Média 4,63 ± 1</b>     |                |                                                         |                                                      | <b>Média 36%</b> |

Avaliando as dosagens utilizadas selecionou-se a dosagem de 10 mg/L de APA e o tempo de contato de 20 minutos para prosseguir com os estudos de desinfecção com o APA. Esta dosagem foi utilizada para garantir que o APA estivesse em uma concentração suficiente mesmo que o efluente apresentasse condições físicoquímicas e microbiológicas que requeressem maiores doses de desinfetante, embora a maioria destas condições seja normalmente constante neste efluente.

Falsanisi *et al.* (2006), na Itália, utilizaram dosagens de 1,5 a 8,5 mg/L de APA para desinfecção de efluente secundário de ETE, e 21 a 40 mg/L para

desinfecção de efluente primário. Porém as condições físico-químicas e bacteriológicas do efluente secundário em estudo se assemelham as características apresentadas pelo efluente primário da ETE italiana.

#### 5.4.1 Participação do Peróxido de Hidrogênio na desinfecção com APA

Considerando que tanto o peróxido de hidrogênio quanto o APA apresentam propriedades desinfetantes, o efeito da eficiência individual ou em conjunto dessas substâncias faz-se importante. Wagner *et al.* (2002) levantaram a hipótese de que o peróxido de hidrogênio contribuiria na eficiência de desinfecção com APA, porém não realizou ensaios que comprovassem este sinergismo.

A fim de investigar este efeito, a inativação de microrganismos foi avaliada na presença e na ausência do peróxido de hidrogênio, utilizando a catalase como inibidora deste oxidante.

A Tabela 22 mostra os resultados obtidos em duas condições diferentes de SST no efluente.

Tabela 22 – Estudo da participação do peróxido de hidrogênio na desinfecção com APA em um tempo de contato de 20 minutos.

| Ensaio 1 ( SST 38 mg/L)      |                                                         |                               |                     | Ensaio 2 ( SST 28 mg/L)      |                                                         |                               |                     |
|------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| [APA] <sub>0</sub><br>(mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub><br>(mg/L) | <i>E. coli</i><br>(UFC/100mL) | CT<br>(UFC/100mL)   | [APA] <sub>0</sub><br>(mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub><br>(mg/L) | <i>E. coli</i><br>(UFC/100mL) | CT<br>(UFC/100mL)   |
| 0                            | 0                                                       | 1.10 <sup>5</sup>             | 1,7.10 <sup>6</sup> | 0                            | 0                                                       | 2,3.10 <sup>5</sup>           | 3,9.10 <sup>6</sup> |
| 10                           | 0                                                       | 1.10 <sup>1</sup>             | 3.10 <sup>2</sup>   | 10                           | 0                                                       | < 1                           | 2,8.10 <sup>3</sup> |
| 10                           | 15,4                                                    | 2.10 <sup>1</sup>             | 4.10 <sup>2</sup>   | 10                           | 15,4                                                    | < 1                           | 1,2.10 <sup>3</sup> |

De acordo com os resultados obtidos a participação do peróxido de hidrogênio não contribuiu significativamente na eficiência de inativação dos microrganismos, visto que a pequena variação nos logs de remoção pode ser remetida a uma variação amostral.

Aslari *et al.* (1992) utilizando 12 mg/L de APA obteve a mesma eficiência de inativação que 3125 mg/L de peróxido de hidrogênio, ou seja, 260 vezes maior que a concentração de APA. Quando utilizados de forma combinada a mesma eficiência de inativação foi obtida com 3 mg/L de APA e 390 mg/L de peróxido de hidrogênio. Portanto, o sinergismo entre os oxidantes ocorreu em proporções de peróxido de hidrogênio 130 vezes maior que a concentração do APA.

Com isso contata-se que embora o sinergismo entre o APA e o peróxido de hidrogênio exista, a proporção das dosagens em estudo não é suficiente para desencadear este sinergismo entre os desinfetantes. Atribuindo totalmente ao APA a eficiência de inativação nas concentrações em estudo.

#### 5.4.2 A Influência do SST na desinfecção com APA

Após observar os ensaios de desinfecção realizados anteriormente pode-se perceber que a inativação dos microrganismos cessa mesmo com excesso de desinfetante. Desta forma, prosseguiu-se os estudos com APA, mas agora investigando as características físico-químicas do efluente que interferem na desinfecção com APA. O primeiro destes fatores a ser investigado é o SST.

As bactérias coliformes podem estar no efluente de duas formas: associadas ao material particulado ou dispersas na solução. Segundo Sanchez-Ruiz *et al.* (1995), o APA pode ser aplicado em efluentes com valores de SST até 100 mg/L. Isto porque, o aumento do SST colabora para que uma maior parte das bactérias esteja associada ao material particulado no efluente, com isso, a demanda de desinfetante aumenta, e a eficiência de inativação dos microrganismos diminui por estarem protegidos pelos sólidos suspensos (SANCHEZ-RUIZ *et al.*, 1995; LAZAROVA *et al.*, 1998; FALSANISI *et al.*, 2008).

Este comportamento pôde ser observado na desinfecção com APA comparando diferentes condições de SST no efluente. A Tabela 23 demonstra tanto o decréscimo da eficiência do APA com o aumento do SST, como o maior consumo do desinfetante, sendo que em SST superiores a 50 mg/L o consumo de APA foi 50% maior.

Tabela 23 – Influência do SST na desinfecção e no consumo de APA.

| SST<br>(mg/L) | Sem APA                       |                     | APA (10 mg/L)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15,4 mg/L)<br>(Tempo de contato 20 min) |                     | Residual        |                                            |
|---------------|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------------------------------|
|               | <i>E. coli</i><br>(UFC/100mL) | CT<br>(UFC/100mL)   | <i>E. coli</i><br>(UFC/100mL)                                                        | CT<br>(UFC/100mL)   | [APA]<br>(mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]<br>(mg/L) |
| 28            | 2,3.10 <sup>5</sup>           | 3,9.10 <sup>6</sup> | < 1                                                                                  | 1,2.10 <sup>3</sup> | 7,18            | 9,15                                       |
| 38            | 1.10 <sup>5</sup>             | 1,7.10 <sup>6</sup> | 2.10 <sup>1</sup>                                                                    | 4.10 <sup>2</sup>   | 7,66            | 10,17                                      |
| 56            | 1,7.10 <sup>6</sup>           | 5,2.10 <sup>6</sup> | 3.10 <sup>2</sup>                                                                    | 2,4.10 <sup>3</sup> | 5,13            | 10,23                                      |
| 96            | 5.10 <sup>4</sup>             | 2,3.10 <sup>6</sup> | 1.10 <sup>2</sup>                                                                    | 1,5.10 <sup>3</sup> | 4,30            | 9,87                                       |

Lazarova *et al.* (1998) observaram que SST até 10 mg/L aumentam a demanda de APA para inativação dos microrganismo, a partir de 10 até 40 mg/L o impacto causado pelos sólidos em suspensão se torna constante, ou seja, mesmo com o aumento do oxidante não há acréscimo da eficiência de inativação.

Sartori (2004) não observou influência do SST na desinfecção com APA (5, 10 e 15 mg/L) em efluente sanitário com SST entre 43 e 107 mg/L. Stampi *et al.* (2001) também não observaram esta influência em efluente secundário com SST médio de 17 mg/L, utilizando dosagens próximas de 2mg/L de APA. Em outro trabalho STAMPI *et al.* (2002) observaram influência de SST (média de 25 mg/L) no mesmo tipo de efluente utilizando as mesmas dosagens de APA.

Sobsey (1989 *apud* SARTORI, 2004) justifica esta variação quanto a influência ou não do SST na desinfecção, com a dependência do tipo da partícula e da associação entre o material em suspensão e o microrganismo.

Nas condições de SST mais baixos a eficiência de inativação do APA foi maior em relação a *E. coli* do que em CT. A Figura 15 apresenta esta eficiência considerando os logs de remoção para *E. coli* e CT.

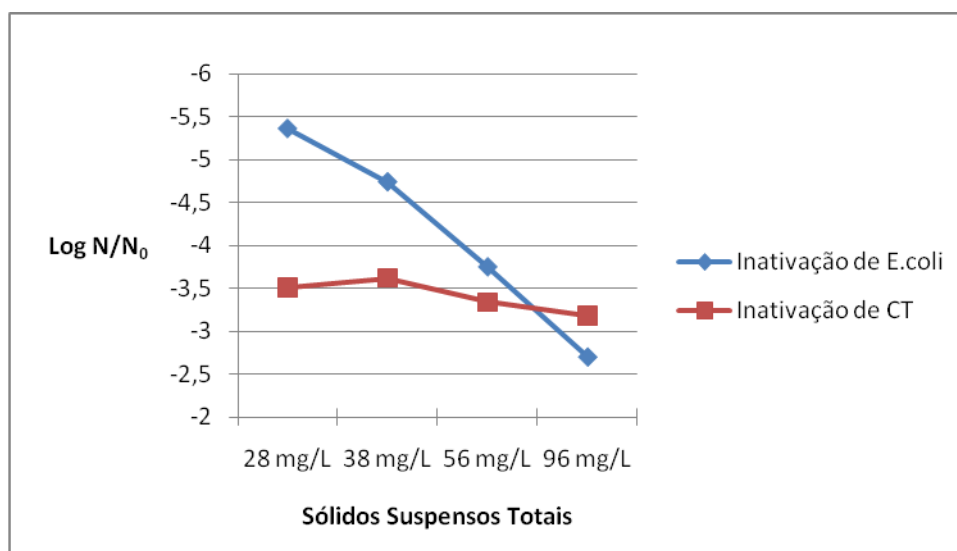


Figura 15 – Eficiência de desinfecção do APA em condições de SST diferentes.

Para observar a associação das bactérias coliformes no material particulado foram realizados ensaios com duas porosidades micrométricas de membrana, conforme a Tabela 24.

Tabela 24 – Ensaios de desinfecção com efluente filtrado.

|                                            | Sem APA                       |                   | 10 mg/L de APA (20 min)       |                   |
|--------------------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
|                                            | <i>E. coli</i><br>(UFC/100mL) | CT<br>(UFC/100mL) | <i>E. coli</i><br>(UFC/100mL) | CT<br>(UFC/100mL) |
| Efluente Bruto - SST 96 mg/L               | $5.10^4$                      | $2,3.10^0$        | $1.10^2$                      | $1,5.10^5$        |
| Filtrado (membrana 28µm) – SST 20 mg/L     | $7,9.10^4$                    | $2.10^5$          | $1,3.10^2$                    | $4,4.10^2$        |
| Filtrado (membrana 1,2 µm) – SST <0,1 mg/L | $2,3.10^3$                    | $8,6.10^3$        | 1                             | $1,1.10^1$        |

A membrana de 28µm avalia a quantidade de microrganismo protegidos por partículas relativamente grandes, nesta amostra, apenas os coliformes totais estavam associados a estas partículas maiores, correspondendo a 91% da população de CT.

Para os parâmetros de qualidade da água os sólidos suspensos correspondem ao material particulado retido em membrana de 1,2 µm (METCALF e EDDY, 1991). A partir desta filtração é possível estimar o número de microrganismos associados ao material particulado.

De acordo com a Tabela 24 observou-se que nesta amostra 95,4% da população de *E.coli* está no material particulado, assim como 99,6% dos coliformes totais.

No entanto, mesmo com a retirada de todo SST a desinfecção com APA não foi total, obtendo-se apenas um aumento na inativação de ambos os indicadores de contaminação.

A cor do efluente está relacionada aos sólidos dissolvidos no efluente (<1,2 µm) e segundo Souza (2006) não interfere na desinfecção utilizando o APA.

Embora estes ensaios confirmem a influência do SST na desinfecção com APA, evidenciou-se também que este não é o único fator que interfere na eficiência de inativação do desinfetante, o que leva a questionar outros parâmetros como o pH.

#### 5.4.3 A influência do pH na desinfecção com APA

O estudo da influência do pH na desinfecção do efluente com APA teve como propósito encontrar uma faixa de pH onde a desinfecção fosse mais efetiva. Na Tabela 25 pode-se observar o comportamento do APA em cada faixa de pH estudada e sua eficiência de inativação correspondente.

Tabela 25 – Influência do pH na desinfecção com APA.

| Sem APA         |                               |                     | 10 mg/L de APA – 20 minutos   |                     |                                                  |                        |
|-----------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------|------------------------|
| pH              | <i>E. coli</i><br>(UFC/100mL) | CT<br>(UFC/100mL)   | <i>E. coli</i><br>(UFC/100mL) | CT<br>(UFC/100mL)   | Residual<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L) | Residual<br>APA (mg/L) |
| 7,75<br>(Bruto) | 7.10 <sup>4</sup>             | 6.10 <sup>5</sup>   | -                             | -                   | -                                                | -                      |
| 4               | 4.10 <sup>5</sup>             | 6.10 <sup>5</sup>   | 2                             | 1.10 <sup>3</sup>   | 11,92                                            | 7,25                   |
| 5               | 4.10 <sup>5</sup>             | 6.10 <sup>5</sup>   | < 1                           | 5.10 <sup>2</sup>   | 10,89                                            | 6,84                   |
| 6               | 4.10 <sup>5</sup>             | 6.10 <sup>5</sup>   | < 1                           | 7.10 <sup>2</sup>   | 10,29                                            | 7,18                   |
| 7               | 4.10 <sup>5</sup>             | 6.10 <sup>5</sup>   | < 1                           | 8.10 <sup>2</sup>   | 9,27                                             | 7,18                   |
| 8               | 7,4.10 <sup>4</sup>           | 3,1.10 <sup>5</sup> | 4                             | 8.10 <sup>2</sup>   | 9,15                                             | 6,70                   |
| 9               | 6,7.10 <sup>3</sup>           | 2,9.10 <sup>5</sup> | 3.10 <sup>1</sup>             | 1,4.10 <sup>3</sup> | 7,34                                             | 5,13                   |
| 10              | 5,4.10 <sup>3</sup>           | 2,6.10 <sup>5</sup> | 7.10 <sup>3</sup>             | 1,6.10 <sup>4</sup> | 5,96                                             | 5,13                   |

Condições do efluente: Turbidez= 16,8 uT; SST= 28 mg/L; ST= 306 mg/L; Alcalinidade= 38 mg/L.

Nos valores de pH entre 4,0 e 8,0, as eficiências de inativação foram melhores, indo de acordo com os resultados obtidos por Sanchez-Ruiz *et al.* (1995), onde observaram uma maior eficiência do APA em faixas de pH de neutro à ácido.

A maior quantidade de APA residual foram nos ensaios com pH abaixo de 7,0, onde o ácido sulfúrico foi adicionado, isto porque a adição do ácido sulfúrico catalisa o equilíbrio entre a mistura: ácido acético, peróxido de hidrogênio e APA, impedindo sua decomposição (BLOCK, 2001; ZHAO *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2008). A ausência do ácido sulfúrico nas faixas de pH alcalino não impedem a decomposição do APA e por isso apresentaram residual menor.

Além disso, o APA em pH alcalino se encontra principalmente na forma dissociada, não ativa, visto que seu pK<sub>a</sub> é de 8,2 (SANCHEZ-RUIZ *et al.*, 1995).

Baldry e French (1989b) obtiveram resultados parecidos quando investigaram a dosagem mínima de APA para inativação de *E. coli*, na água, em três diferentes valores de pH, 5, 7 e 9. As dosagens obtidas pelos autores foi correspondente a remoção de 2 logs de inativação e exigiram a menor dosagem de APA em condições de pH 7 (10 a 15 mg/L de APA). Em condições de pH 5 o consumo de APA variou entre 20 e 25 mg/L, enquanto que em pH 9 a concentração de APA consumida foi de 100 a 150 mg/L.

Sanchez-Ruiz *et al.* (1995) utilizando uma dosagem de 10 mg/L e tempo de contato de 15 minutos em pH 10, observaram uma baixa eficiência de inativação na desinfecção de coliforme total em esgoto, aproximadamente de 0,1 log.

O crescimento microbiológico foi afetado pelo pH mesmo sem a adição do APA. Isto porque, a variação do crescimento microbiológico relacionada ao pH se deve a faixa de tolerância específica de cada microrganismo, a *E. coli* tem como pH

ótimo de crescimento valores entre 6,0 e 7,0, com uma faixa de tolerância entre 4,4 e 8,5.

Munro *et al.* (1994 *apud* SANCHEZ-RUIZ *et al.*, 1995) observaram que a *E. coli* quando submetida a algum tipo de estresse (oxidativo, pH, osmótico, temperatura e falta de nutrientes) e inoculada em água do mar esterilizada teve um aumento populacional em relação aos microrganismos não estressados. Neste caso, as condições de pH acima de 8,5 ultrapassou a faixa de tolerância admitida pela *E. coli* e esse estresse causado pelo aumento excessivo de pH pode ter ocasionado o aumento populacional deste microrganismo no efluente, independente da aplicação do APA.

Através dos resultados obtidos constatou-se que embora a eficiência do APA tenha sido melhor em pH 5, a acidificação do efluente em estudo não colaborou de forma significativa para desinfecção com APA. Neste caso a desinfecção pôde ser realizada no pH natural e a acidificação do efluente só seria indicada em faixas de pH acima de 9 o que não é comum em efluentes sanitários tratados.

### 5.5 Influência da aplicação de APA na DQO, no OD, no pH e na DBO do efluente

Após o estudo da influência da qualidade do efluente na desinfecção com APA, faz-se necessário uma investigação contrária, na qual tem-se como objetivo avaliar as alterações provocadas no efluente com a aplicação do APA.

Neste ensaio foram analisados quatro parâmetros relevantes à qualidade da água, sendo investigadas as possíveis alterações quantitativas com a aplicação do APA. A Tabela 26 apresenta três destes parâmetros relacionando o seu comportamento em diferentes dosagens de APA em um tempo de contato de 20 minutos.

Tabela 26 – Influência da aplicação do APA no OD, na DQO e no pH do efluente.

(continua)

| Dosagem APA (mg/L) | OD (23°C) (mg/L) | DQO (mg/L) | Ph   |
|--------------------|------------------|------------|------|
| 0                  | 4,5              | 158        | 7,55 |
| 5                  | 6,0              | 170        | 7,38 |
| 10                 | 7,3              | 190        | 7,24 |
| 15                 | 7,4              | 198        | 7,11 |
| 20                 | 8,1              | 222        | 6,99 |
| 25                 | 8,3              | 236        | 6,89 |

| (conclusão)        |                  |            |      |
|--------------------|------------------|------------|------|
| Dosagem APA (mg/L) | OD (23°C) (mg/L) | DQO (mg/L) | pH   |
| 30                 | 9,7              | 246        | 6,83 |
| 40                 | 9,8              | 261        | 6,68 |
| 50                 | 10,5             | 285        | 6,57 |
| 60                 | 11,6             | 302        | 6,50 |
| 70                 | 12,8             | 325        | 6,46 |
| 80                 | 14,2             | 348        | 6,37 |
| 90                 | 14,5             | 362        | 6,26 |
| 100                | 15,1             | 390        | 6,18 |

Condições do efluente: Turbidez= 16,8 uT; SST= 28 mg/L; ST= 306 mg/L; Alcalinidade= 34 mg/L.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 26 verificou-se que a aplicação do APA resultou em um aumento médio da DQO de 15% a cada 10 mg/L de APA aplicado, como demonstrado na Figura 16.

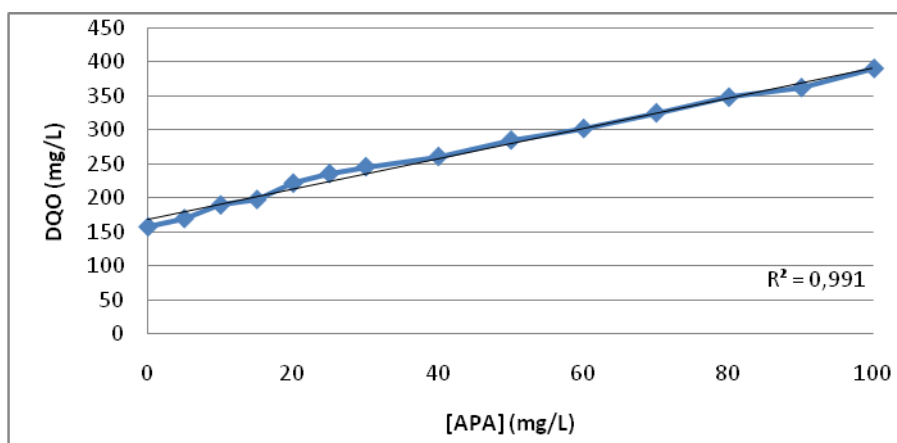


Figura 16 – Variação da DQO para diferentes dosagens de APA.

Sartori (2004) e Costa (2007) também observaram o aumento da DQO em efluentes secundários de esgoto sanitário com a aplicação do APA. Nos resultados obtidos por Sartori o aumento médio da DQO foi de 10% com a aplicação de APA 10 mg/L.

Souza (2006) observou o aumento da matéria orgânica proveniente de APA através da determinação de carbono orgânico total (COT). Lazarova *et al.* (1998) utilizaram o mesmo parâmetro e obtiveram valores três vezes maior que a concentração inicial de COT depois da aplicação de 10 mg/L de APA em esgoto.

Resultados contrários foram obtidos por Baldry (1995), onde a DQO diminuiu de 52,2 para 44,7 mg/L, aplicando 5mg/L de APA em um esgoto urbano tratado.

Considerando que o acréscimo da matéria orgânica em efluentes sanitários tem como maior impacto o aumento no consumo do oxigênio dissolvido pelas

bactérias decompositoras, o aumento da carga orgânica decorrente da utilização do APA como desinfetante pode ser amenizado pela sua própria capacidade de oxigenar o efluente.

Os resultados obtidos para o OD (Tabela 26) demonstraram que a aplicação do APA contribuiu expressivamente para o aumento do OD do efluente. Para a dosagem de 30 mg/L de APA a concentração de OD atingiu a saturação, enquanto as dosagens a partir de 40 mg/L implicaram em uma supersaturação do efluente.

A linearidade do aumento de OD em função da dosagem de APA no efluente é melhor representada na Figura 17.

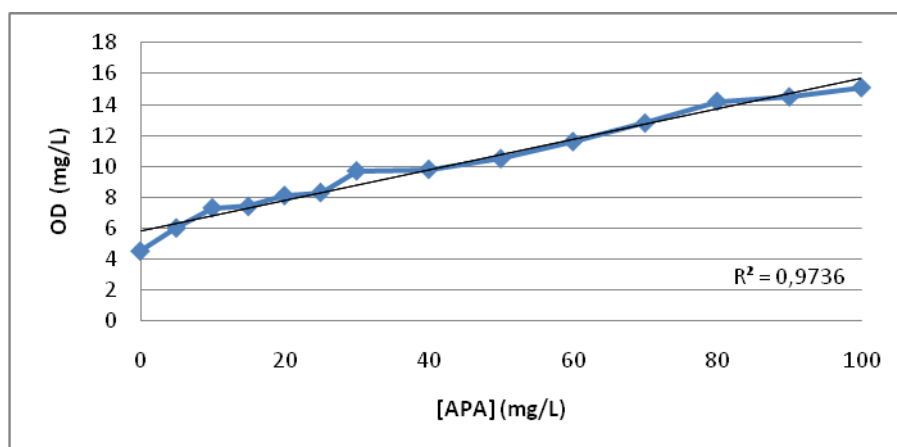


Figura 17 – Aumento do OD para diferentes dosagens de APA.

A liberação do oxigênio para o efluente se deve à decomposição do APA e do peróxido de hidrogênio, como mostram, respectivamente, as reações 9 e 10:



Outra possível forma de liberação de oxigênio é pela redução do nitrato a nitrogênio gasoso, reação 11, (SPERLING, 2005) onde os íons  $\text{H}^+$  podem ser fornecidos pela ionização do ácido acético ou peracético.



Como o OD é um parâmetro de grande relevância para a qualidade dos corpos d'água, o lançamento de efluentes com elevada concentração de OD pode significar uma vantagem adicional (além da inativação de microrganismos) ao uso do APA como desinfetante de efluentes.

A variação do pH neste efluente não ultrapassou o limite definido pela resolução CONAMA 357/05, que é de pH 6,0 a 9,0, isto porque, sendo o APA um ácido fraco e aliado a alcalinidade do efluente o pH não foi bruscamente afetado.

Sartori (2004) e Souza (2006) também não observaram mudanças significativas do pH com a aplicação do APA, em efluente secundário de ETE e em água, respectivamente.

Para avaliação da influência do APA na DBO foi utilizada a dosagem de 10 mg/L de APA, e o resultado obtido é apresentado na Tabela 27.

Tabela 27 – Influência da aplicação de APA na DBO do efluente.

| Amostra                   | DBO (mg/L) |
|---------------------------|------------|
| Efluente Bruto            | 22,6       |
| Efluente com APA (10mg/L) | 20,8       |

Condições do efluente: Turbidez= 20 uT; ST= 324 mg/L; DQO= 105 mg/L; OD= 4,18 mg/L; pH=7,7.

Com a dosagem de 10 mg/L de APA não houve uma variação significativa na DBO do efluente, o que demonstra que o APA não apresentou efeito negativo às bactérias decompositoras. A sensível diminuição da DBO pode indicar uma possível oxidação da matéria biodegradável através do APA, porém dosagens mais altas devem ser testadas para confirmar esta propriedade.

Stampi *et al.* (2001) utilizando uma dosagem de 1,5 a 2 mg/L de APA para desinfecção de efluente secundário, também observaram uma diminuição na DBO do efluente de 41 para 36 mg/L. Estes mesmos autores também observaram que o aumento da DBO diminui a eficiência de inativação de bactérias utilizando o APA.

Baldry (1995) observou a diminuição da DBO em um efluente de esgoto urbano de 23 para 16 mg/L, aplicando 5 mg/L de APA.

Lazarova *et al.* (1998) determinaram o carbono orgânico biodegradável dissolvido (BDOC) em esgoto desinfetado com 5 mg/L de APA, obtendo uma concentração quatro vezes maior que a inicial. Este parâmetro tem relação direta com a DBO, porém a análise de DBO não foi realizada pelos autores.

O que pode justificar o aumento da BDOC, com a adição do APA, obtido por Lazaro *et al.* (1998), sem afetar a DBO do efluente é o aumento do OD proporcionado pelo APA. A Tabela 26 apresenta o aumento do OD do efluente com a aplicação do APA, após 5 minutos de contato, no entanto, a liberação de oxigênio após este tempo pode ter continuado o que contribuiria para valores de DBO inferiores.

Avaliando os quatro parâmetros pode-se observar que a utilização do APA requer mais cuidados quanto ao aumento da matéria orgânica, sendo assim, a aplicação do APA em efluentes com DQO alta não é recomendada, e mesmo em efluentes com DQO baixa, dosagens até 10 mg/L seriam ideais. Os demais parâmetros apresentaram condições favoráveis em relação ao APA neste efluente.

## 5.6 Cinética de degradação do APA no efluente

A cinética de degradação do desinfetante é um estudo muito importante na química ambiental, isto porque, esta informação permite estimar seu tempo de permanência no ambiente.

Este ensaio foi realizado utilizando a dosagem de 10 mg/L de APA a fim de acompanhar sua velocidade de degradação no efluente a 25°C, conforme a Tabela 28.

Tabela 28 – Degradação do APA no efluente à 25°C.

(continua)

| Ensaio 1 (SST=38 mg/L) |            | Ensaio 2 (SST=28 mg/L) |            |
|------------------------|------------|------------------------|------------|
| Tempo (min)            | [APA] mg/L | Tempo (min)            | [APA] mg/L |
| 0                      | 8,39       | 0                      | 8,37       |
| 2                      | 7,86       | 2                      | 6,86       |
| 3                      | 7,78       | 3                      | 6,61       |
| 5                      | 6,97       | 4                      | 6,84       |
| 6                      | 6,80       | 6                      | 6,11       |
| 10                     | 6,59       | 8                      | 6,24       |
| 12                     | 6,30       | 10                     | 5,87       |
| 14                     | 6,18       | 13                     | 5,60       |
| 16                     | 6,22       | 15                     | 5,59       |
| 18                     | 6,16       | 20                     | 5,33       |
| 22                     | 5,89       | 30                     | 4,86       |
| 23                     | 5,67       | 40                     | 4,49       |
| 25                     | 5,58       | 60                     | 3,85       |
| 27                     | 5,47       | 90                     | 3,17       |
| 29                     | 5,35       | 145                    | 2,14       |

(conclusão)

| Ensaio 1 (SST=38 mg/L) |            | Ensaio 2 (SST=28 mg/L) |            |
|------------------------|------------|------------------------|------------|
| Tempo (min)            | [APA] mg/L | Tempo (min)            | [APA] mg/L |
| 31                     | 5,29       | 180                    | 1,78       |
| 35                     | 5,21       | 210                    | 1,42       |
| 36                     | 5,13       | 281                    | 0,51       |
| 40                     | 4,97       | 310                    | 0,50       |
| 45                     | 4,78       | 312                    | 0,44       |
| 50                     | 4,35       | 334                    | 0,42       |
| 60                     | 4,23       | 360                    | 0,33       |
| 90                     | 3,61       | 396                    | 0,14       |
| 120                    | 2,96       |                        |            |
| 150                    | 2,39       |                        |            |
| 180                    | 2,15       |                        |            |

Para verificar a ordem da reação, a primeira etapa foi o cálculo prevendo uma reação de primeira ordem, então, o gráfico com o logaritmo natural (ln) da concentração do APA em função do tempo foi plotado, utilizando os valores do ensaio 2, conforme a Figura 18.

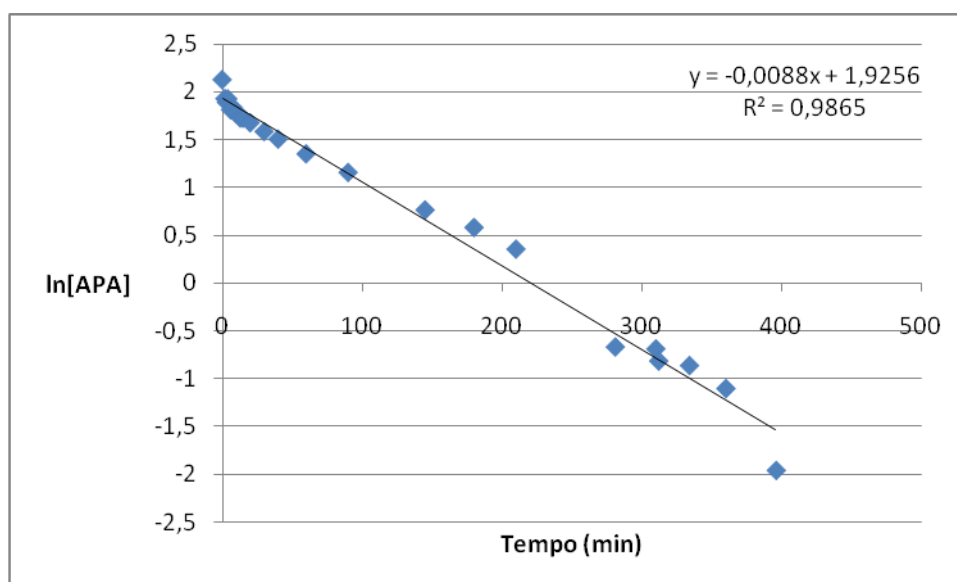


Figura 18 – Determinação da ordem da reação – 1ª ordem.

Na segunda etapa os cálculos para uma reação de segunda ordem foi realizado utilizando os valores de  $[1/(\text{concentração do APA})]$  em função do tempo, conforme a figura 19.

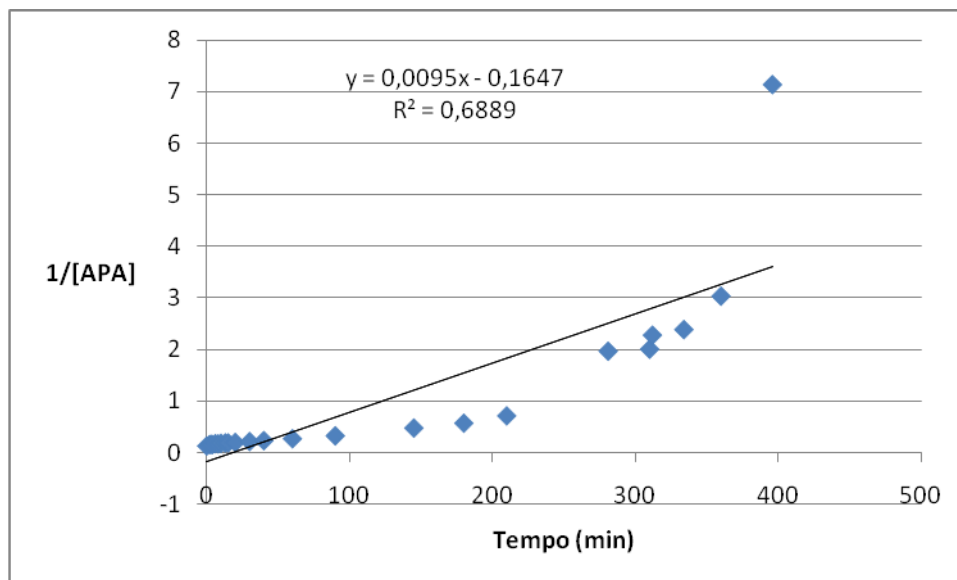


Figura 19 – Determinação da ordem da reação – 2ª ordem.

Através dos gráficos foi possível observar que a reação de decomposição do APA no efluente em estudo é de primeira ordem, pois apresentou um  $R^2$  mais próximo de 1. Sendo assim, a plotagem do logaritmo natural da concentração de APA em função do tempo apresentou uma maior linearidade, isto é, a concentração do APA decresceu exponencialmente com o tempo, diferentemente das reações de segunda ordem, as quais mantêm concentrações baixas de reagentes por um longo período de tempo, podendo muitas vezes acarretar em problemas ambientais.

Com os resultados obtidos pode-se definir a Lei de Velocidade Integrada da reação, que por ser de primeira ordem é dada pela Equação 11.

$$[C]_t = [C]_0 \cdot e^{-kt} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde, a constante de velocidade  $k$ , correspondente a inclinação da reta, que neste caso é igual a 0,0088, considerando o tempo em minutos e a concentração de APA em mg/L. Desta forma é possível estimar a concentração do APA neste efluente em um tempo qualquer, desde que a concentração inicial seja conhecida.

A equação proposta por Rossi *et al.* (2007) representa melhor o comportamento cinético do APA, onde a concentração inicial do APA é a dosagem aplicada ( $C_0$ ) menos o consumo oxidativo inicial ( $D$ ), como representa a Equação 12.

$$[C]_t = [C_0 - D] \cdot e^{-kt} \quad (\text{Equação 12})$$

Rossi *et al.* (2007) obtiveram resultados parecidos tanto em água de torneira como em efluente secundário de ETE.

Koubec (1964 *apud* ZHAO *et al.*, 2008) e obteve uma reação de segunda ordem quando investigou a decomposição do APA em água destilada. ZHAO *et al.* (2008) também obtiveram uma reação de segunda ordem ao investigar a decomposição espontânea do APA em meio ácido.

Em condições salinas Shikishima *et al.* (2008) obtiveram uma reação de primeira ordem, o que pode indicar que a presença de íons cloreto no efluente pode ter contribuído para que a degradação do APA no efluente tenha sido de primeira ordem.

Outra informação importante fornecida pela constante de velocidade é o tempo de meia-vida, ou seja, o tempo necessário para que metade da dosagem de APA aplicada seja decomposta. Para uma reação de primeira ordem, como é o caso da degradação do APA no efluente, a equação é expressa por:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (\text{Equação 13})$$

Sendo assim, o tempo de meia-vida estimado para decomposição do APA no efluente em estudo é de aproximadamente 79 minutos.

Rossi *et al.* (2007) estimaram o tempo de meia-vida do APA em água de torneira e obtiveram  $t_{1/2} = 100$  minutos. Sendo que a concentração inicial do APA diminuiu 25 a 30% em 60 minutos.

Em comparação com os dados de Rossi *et al.* (2007) pode-se observar um decréscimo próximo de 20% no tempo de meia-vida do APA quando aplicado no efluente, podendo ser atribuído ao consumo durante a desinfecção e a oxidação da matéria orgânica.

No efluente em estudo aproximadamente 16% do APA foi consumido de forma imediata a sua aplicação.

De um ponto de vista ambiental o comportamento cinético apresentado pelo APA no efluente em estudo é positivo, visto que a permanência deste oxidante por muito tempo no efluente poderia contribuir para formação de subprodutos mesmo que em concentrações baixas.

## 5.7 Determinação de possíveis subprodutos da desinfecção com APA

A partir de resultados obtidos por outros autores, selecionou-se alguns possíveis subprodutos a serem determinados após aplicação do APA no efluente em estudo. A Tabela 29 apresenta estas substâncias e os resultados obtidos através das análises cromatográficas.

Tabela 29 – Determinação de alguns Subprodutos da desinfecção com APA.

| Subprodutos Analisados  | Efluente (SST= 38 mg/L) |             |
|-------------------------|-------------------------|-------------|
|                         | Sem APA                 | APA 10 mg/L |
| Nonanal                 | < 0,1                   | < 0,1       |
| Decanal                 | < 0,1                   | < 0,1       |
| Clorofenol              | 2,5                     | 2,1         |
| 1-metoxi-4-metilbenzeno | < 0,1                   | < 0,1       |

A aplicação do APA no efluente não resultou na formação de nenhuma das substâncias determinadas, contrariando os resultados obtidos por Monarca *et al.* (2004).

A redução de clorofenol obtida não pode ser afirmada, logo que a variação pode ter sido amostral, neste caso, mais ensaios devem ser feitos para confirmá-la. Sendo assim, os valores de clorofenol obtidos vão de acordo com a afirmação de Booth e Lester (1995), a qual descarta a possibilidade do APA oxidar os íons cloreto a ácido hipocloroso e formar os clorofenóis.

A não detecção destas substâncias é uma resposta positiva para utilização do APA na desinfecção de efluentes, porém a determinação de subprodutos é um estudo muito amplo que exigirá pesquisas mais específicas.

## 6 CONCLUSÃO

Avaliando os resultados obtidos conclui-se que:

- Para determinação da concentração residual de APA entre 0,5 e 10 mg/L, em efluentes sanitários, tanto o método cerimétrico/iodométrico quanto o método DPD satisfazem este objetivo. Sendo a diferença entre os métodos tolerável para esta finalidade.
- Para concentrações de APA residual entre 0,1 e 0,5 mg/L, apenas o método espectrofotométrico utilizando o DPD pôde ser recomendado.
- Independente do método adotado a determinação de oxidantes interferentes deve ser realizada utilizando uma amostra do efluente sem APA.
- Nos ensaios de desinfecção com APA o tempo de contato contribuiu para inativação de microrganismos em dosagens até 5 mg/L.
- A inativação de microrganismos não foi limitada apenas pela dosagem do desinfetante, além disso, sua eficiência de inativação aumentou com a diminuição dos SST e em condições de pH ácido à neutro.
- A não inativação total dos microrganismos mesmo com a remoção dos SST dá indícios de que partículas coloidais menores que  $1,2\mu\text{m}$  podem proteger os microrganismos em estudo, visto que apresentam dimensões até  $0,45\mu\text{m}$ .
- A aplicação do APA em dosagens comumente utilizadas para desinfecção (até 10 mg/L) não alteraram de forma significativa as características físico-químicas do efluente, principalmente em relação ao pH.
- Em dosagens altas de APA, superiores a 20 mg/L, o aumento da DQO pode ser superior a 30%, podendo comprometer a eficiência de remoção de matéria orgânica da ETE, o que requer controle de sua aplicação.

- O aumento superior a 60% de oxigênio dissolvido no efluente, com a aplicação de APA 10 mg/L, contribui para qualidade do efluente e dá indícios de que a carga orgânica biodegradável, gerada pelo APA, acaba sendo equilibrada com a liberação de oxigênio. O que refletiram na conservação dos valores da DBO.
- A permanência do APA no efluente em estudo foi de aproximadamente 6h e 30min para a dosagem de 10mg/L, um tempo relativamente curto, o que pode ser visto como um fator ambientalmente positivo. Porém a possibilidade de recrescimento bacteriano após a degradação total do APA não pode ser descartado.
- A cinética de degradação do APA no efluente em estudo foi de primeira ordem, e o tempo de meia-vida inferior a 80 minutos.
- Embora a formação dos subprodutos: nonanal, decanal, clorofenol e 1-metoxi-4-metilbenzeno, não tenham sido observados com a aplicação de APA neste efluente, estudos mais amplos como a formação de outros possíveis subprodutos e ensaios de toxicidade devem ser realizados para garantir a viabilidade de sua utilização.
- Os resultados obtidos por este trabalho apontam vários fatores positivos que justificariam testes em escala piloto, onde o monitoramento deste desinfetante poderia ser realizado de forma mais efetiva.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEDIRAN, S. A.; LAMBEIR, A. Kinetics of the reaction of compound II of horseradish peroxidase with hydrogen peroxide to form compound III. **Eur. J. Biochem.** n.186, 1989, p. 571 -576.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **J. Photochem. Photobio., C.**, Rev. 6, 2005, p. 264-273.

AISSE, M. M.; LOBATO, M. B.; JURGENSEN, D. desinfecção de efluentes utilizando hipoclorito gerado "*in-loco*". **Anais.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, MS, 2005. ABES, 13p. (II-378).

APHA / AWWA / WEF. **Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater.** 20<sup>th</sup> ed. APHA (American Public Health Association) CD-ROM. USA, 1998.

ASLARI, A.; ROQUES, C.; MICHEL, G. Bactericidal properties of peracetic acid and hydrogen peroxide, alone and in combination, and chlorine and formaldehyde against bacterial water strains. **Can. J. Microbiol.** Vol. 38, 1992. p. 635-643.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; BARONE, J. S.; GODINHO O. E. S. Química Analítica Quantitativa Elementar. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

BALDRY, M. G. C; CAVADORE, A.; FRENCH, M. S.; MASSA, G.; RODRIGUES, L. M.; SCHIRCH, P. F. T.; THREADGOLD, T. L. Effluent disinfection in warm climates with peracetic acid. **Wat. Sci. Tech.**, v. 31, n. 5-6, 1995, p. 161-164.

BALDRY, M. G. C.; FRASER J. A. L. **Disinfection with peroxygens.** Em: Payne KR, editor. Industrial biocides. Nova York: John Wiley & Sons, 1988. p. 91-116

BALDRY, M. G. C; FRENCH, M. S. Activity of peracetic acid against sewage indicator organisms. **Wat. Sci. Tech.**, v. 21, 1989b, p. 1747-1749.

BALDRY, M. G. C; FRENCH, M. S. Disinfection of sewage effluent with peracetic acid. **Wat. Sci. Tech.**, v. 21, n. 3, 1989a, p. 203-206.

BALDRY, M. G. C; FRENCH, M. S.; SLATER, D. The activity of peracetic acid on sewage indicator bacteria and viruses. **Wat. Sci. Tech.**, v. 24, n. 2, 1991, p. 353-357.

BLOCK, S. S. Disinfection, Sterilization, and Preservation. 5th ed. Philadelphia: Lippincott William & Wilkins, 2001. 1481 p.

BOOTH, R. A.; LESTER, J. N. The potential formation of halogenated by-products during peracetic acid treatment of final sewage effluent. **Water Res.**, v. 29, n.7, 1995, p. 1793– 1801.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em: 23 jun. 2010.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. São Paulo: **Quím. Nova**, v. 24, n.6, 2001.

CHEMetrics®. **Métodos Analíticos**. Precision Laboratories Ltda. Disponível em:<[www.precisionlabs.com.br/dwn/metodologia\\_kits\\_chemetrics.pdf](http://www.precisionlabs.com.br/dwn/metodologia_kits_chemetrics.pdf) >. Acessado em: 17 mar. 2011.

COSTA, J. B. **Avaliação ecotoxicológica de efluente de tratamento secundário de esgoto sanitário após desinfecção com ácido peracético, cloro, ozônio, radiação ultravioleta**. São Carlos, 2007.178 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.

CREBELLI, R.; CONTI, L.; MONARCA, D.; FERETTI, D.; ZERBINI, I.; ZANI, E. V.; CUTILLI, D.; OTTAVIANI, M. Genotoxicity of the disinfection by-products resulting from peracetic acid- or hypochlorite- disinfected sewage wastewater. **Water Res.**, nº 39, 2005. p.1105-1113

DANIEL, L. A. (Coord.). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. 1ª ed. Rio de Janeiro: PROSAB/FINEP, ABES, 2001.

DELL'ERBA, A.; FALSANISI, D.; LIBERTI, L.; NOTARNICOLA, M.; SANTORO, D. Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. Elsevier **Desalination**, nº 215, 2007, p. 177–186.

DIAS, L; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S.; CAVALLINI, G. S. Desinfecção do Efluente Final da ETE Rio das Antas utilizando Ácido Peracético. **Anais**. Recife, PE: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental de 20 a 25 de Setembro 2009, ABES.

DUDLEY, B. S.; WILLIAMS, P. L. **The analysis of solutions of per-acids and hydrogen peroxide**. Research Laboratory, London, v. 87, 1962, p. 653-657.

DUMITRU, R.; VON GUNTEN, U.; MOCAN, A.; CHIRA, R. SIEGFRIED, B.; KOVACS, M. H.; VANCEA, S. Trihalomethane formation during water disinfection in four water supplies in the Somes river basin in Romania. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, nº 16, 2009. p. 55-65.

FALSANISI, D.; GEHR, R.; SANTORO, D.; DELL'ERBA, A.; NOTARNICOLA, M.; LIBERTI, L. Kinetics of PAA Demand and its Implications on Disinfection of Wastewaters. **Water Qual. Res. J. Can.**, v. 41, n.4, 2006, p. 398-409.

FALSANISI, D.; GEHR, R.; LIBERTI, L.; NOTARNICOLA, M. Effect of Suspended Particles on Disinfection of a Physicochemical Municipal Wastewater with Peracetic Acid. **Water Qual. Res. J. Can.**, v. 43, n.1, 2008, p. 47-54.

GRASSO, D. (*et al.*). **Wastewater Disinfection**. Manual of Practice FD-10. Water Environment Federation. USA. 1996.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/pnsb.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2009.

JOLIYET-GOUGEON, A.; BRAUX, A. S.; SAUVAGER, F.; ARTURO-SCHAAN, M.; CORMIER, M. Influence of peracetic acid on Escherichia coli H10407 strain in laboratory microcosms. **Can. J. Microbiol.**, v. 42, 1996, p. 60-65.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4. ed. Belo Horizonte: Segrac Editora, v. 1, 2005. p. 819-920.

KITIS, M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. **Environ. Int.**, v. 30, 2004, p. 47-55.

KOIVUNEN J.; HEINONEN-TANSKI, H. Peracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary treated municipal wastewaters. **Water Res.**, v. 39, 2005, 4445-4453.

LAPOLLI, F. R.; HASSEMER, M. E. N.; CAMARGO, J. G.; DAMÁSIO, D. L.; LOBO-RECIO, M. A. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro. Artigo Técnico. **Eng. sanit. ambient.** v.10, n. 3, 2005, p. 200-208

LAZAROVA, V.; JANEX, M. L.; FIKSDAL, L.; OBERG, C.; BARCINA, I. Pommeypuy M. Advanced wastewater disinfection technologies: short and long term efficiency. **Wat. Sci. Tech.**, v. 38, n. 12, 1998, p. 109-117.

LIBERTI L.; NOTARNICOLA M.; Advanced treatment and disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture. **Wat. Sci. Technol.**, v. 40, 1999, p. 235– 245.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engeneering, Treatment, Disposal and Reuse.** 3<sup>rd</sup> ed. New York: Mc Graw Hill, 1991, 1334p.

MONARCA, S.; , ZANI, C.; RICHARDSON, S.; THRUSTON, A. D.; MORETTI, M.; FERETTI, D.; VILLARINI, M. A new approach to evaluating the toxicity and genotoxicity of disinfected drinking water. **Water Res.**, v. 38, 2004, p. 3809-3819.

MUELA, A.; SANTORUM, P.; ARANA, I.; GARCIA-BRINGAS J. M.; BARCINA, I. Discharge of disinfected wastewater in recipient aquatic systems: fate of allochthonous bacterial and autochthonous protozoa populations. **J. Applied Microb.**, v. 85, 1998, p. 263–270.

NURIZZO, C.; ANTONELLI, M.; PROFAIZER, M.; ROMELE, L. By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents. **Desalination**, n. 176, 2005. p. 241-253.

OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry.** Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1999.

PÁDUA, V. L.; AVELINO, F. F.; NUNES, L. M. S.; NASCIMENTO, R. F.; REGIS ESPÍNDOLA FREIRE, R. E. Avaliação da potencialidade de remoção de trialometanos por aeração. **Anais.** Joinville, SC: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 14 a 19 de Setembro 2003, ABES.

PARANÁ. Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SEMA. **Resolução nº 021 de 22 de abril de 2009.** Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Disponível em: <[http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao\\_](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_)

ambiental/Legislacao\_estadual/RESOLUCOES/RESOLUCAO\_SEMA\_21\_2009\_LICENCIAMENTO\_PADROES\_AMBIENTAIS\_SANEAMENTO.pdf>. Acesso em: 03 mai. 2010.

PROXITANE ® 1512. Solvay Peróxidos do Brasil Ltda. Disponível em: <<http://www.peroxidos.com.br/>>. Acesso em: 30 mai. 09 e 19 ago. 2010.

RAJALA-MUSTONEN, R. L.; TOIVOLA, P. S.; HEINONEN-TANSKI, H. Effect of peracetic acid and UV irradiation on the inactivation of coliphages in wastewater. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, n. 11, 1997, p. 237-241.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Quím. Nova**, v. 27 n. 5, 2004, p. 807- 812.

ROSSI, S.; ANTONELLI, M.; MEZZANOFTE, V.; NARIZZO, C. Peracetic Acid Disinfection: A Feasible Alternative to Wastewater Chlorination. **Water Environ. Res.**, v. 79, n. 4, 2007, p. 341-350.

SANCHEZ-RUIZ, C.; MARTINEZ-ROYANO, S.; TEJERO-MONZON, I. An evaluation of the efficiency and impact of raw wastewater disinfection with peracetic acid prior to ocean discharge. **Wat. Sci Tech.**, v. 32, n. 7: 1995, p. 159-166.

SANTORO, D. GEHR, R.; BARTRAND T. A.; LIBERTI, L.; NOTARNICOLA, M.; DELL'ERBA, A.; FALSANISI, D.; HAAS, C. N. Wastewater Disinfection by Peracetic Acid: Assessment of Models, for Tracking Residual Measurements and Inactivation. **Water Environ. Res.**, v. 79, n. 7, 2007, p. 775-787.

SARTORI, L. (2004). **Adequação da qualidade microbiológica de efluentes secundários de esgoto sanitário pela aplicação dos desinfetantes ozônio, permanganato de potássio e ácido peracético**. São Carlos, 2004. 202 p. Tese (Dourado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SHIKISHIMA, R.T.K.; RIBEIRO, W.B.; KUNIGK, L. Estudo da influência da salinidade e temperatura na cinética da decomposição de soluções de ácido peracético em água salina. **Anais**. Rio de Janeiro: 48º Congresso Brasileiro de Química, 2008.

SIGMA. **Enzymatic Assay of Catalase (1994)**. Disponível em: <[http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/General\\_Information/2/catalase.Par.0001.File.dat/catalase.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/General_Information/2/catalase.Par.0001.File.dat/catalase.pdf)> Acesso em: 22 jul. 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. CROUCH, S. R. **Fundamentos da Química Analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SINGER, P. C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. **Wat. Sci. Tech.**, v. 40, n. 9, 1999, p. 25-30.

SPERLING, M. V. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG, 2005. p.36-37.

SOUZA, J. B. **Avaliação de Métodos para desinfecção de água, empregando cloro, ácido peracético, ozônio e o processo de desinfecção combinado cloro/ozônio**. Tese. Doutorado em Hidráulica e Saneamento, São Carlos, 2006.

STAMPI, S.; DE LUCA, G.; ZANETTI, F. Evaluation of the efficiency of peracetic acid in the disinfection of sewage effluents. **J. App. Microbiol.** n. 91, 2001, p. 833-838.

STAMPI, S.; DE LUCA G.; ONORATO, M.; AMBROGIANI, E.; ZANETTI, F. Peracetic acid as an alternative wastewater disinfectant to chlorine dioxide. **J. App. Microbiol.** n. 93, 2002, p. 725-731.

TERRA, J.; ROSSI, A. V. Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais. **Quím. Nova**. v. 28, n.1, 2005, p. 166-171.

UNESCO. **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre a Avaliação dos Recursos Hídricos**: A água em um planeta em transformação. 2008.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Guidance Manual**. Alternative Disinfectants and Oxidants. Office of Water. Washington, DC. 1999.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Guidance Manual**. Ultraviolet Disinfection. Office of Water. Washington, DC. 2003.

VESCHETTI, E.; CUTILLI, D.; BONADONNA, L. ; BRIANCESCO, R.; MARTINI, C.; CECCHINI, G.; ANASTASI, P.; OTTAVIANI, M. Pilot-plant comparative study of peracetic acid and sodium hypochlorite wastewater disinfection. **Water Res.**, v. 37, 2003, 78–94.

VOGEL, A.I. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e tratamento de esgotos**. 3<sup>a</sup> ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

WAGNER, M.; BRUMELIS, D.; GEHR, R. Disinfection of Wastewater by Hydrogen Peroxide or Peracetic Acid: Development off Procedures for Measurement of Residual Disinfectant and Application to a Physicochemically Treated Municipal Effluent. **Water Environ. Res.**, v. 74, n. 1, 2002, p. 33-50.

ZHAO, X.; CHENG, K.; HAO, J.; LIU, D. Preparation of Peracetic Acid from Hydrogen Peroxide, Part II: Kinetics for Spontaneous Decomposition of Peracetic Acid in the Liquid Phase. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 284, 2008, p. 58-68.

ZHAO, X.; ZHANG, T.; ZHOU, Y.; LIU, D. Preparation of Peracetic Acid from Hydrogen Peroxide, Part I: Kinetics for Peracetic Acid Synthesis and Hydrolysis. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 271, 2007, p. 246-252.