



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental

Dário Souza Santos

AVALIAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO NA INATIVAÇÃO DE
ÁGUAS PLUVIAIS CONTAMINADAS POR ESGOTO DOMÉSTICO

Rio de Janeiro

2018



UFRJ

Dário Souza Santos

AVALIAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO NA INATIVAÇÃO DE
ÁGUAS PLUVIAIS CONTAMINADAS POR ESGOTO DOMÉSTICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Isaac Volschan Jr.,

Co-orientador: Luiz Alberto César Teixeira

Rio de Janeiro

2018

Santos, Dário Souza.

AVALIAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO NA INATIVAÇÃO DE
ÁGUAS PLUVIAIS CONTAMINADAS POR ESGOTO DOMÉSTICO /
Dário Souza Santos. – 2018

f. 118: il. 30 cm

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia
Ambiental, Rio de Janeiro, 2018.

Orientadores: Isaac Volschan Jr., Luiz Alberto César Teixeira

1. Desinfecção. 2. Ácido Peracético. 3. Águas Pluviais. 4.
Saneamento. I. Volschan Jr., Isaac. II. Universidade Federal do Rio de
Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III Avaliação Do Ácido
Peracético Na Inativação De Águas Pluviais Contaminadas Por Esgoto
Doméstico



UFRJ

AVALIAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO NA INATIVAÇÃO DE
ÁGUAS PLUVIAIS CONTAMINADAS POR ESGOTO DOMÉSTICO

Dário Souza Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Isaac Volschan Jr.,

Co-orientador: Luiz Alberto César Teixeira

Aprovado pela Banca:

Lídia Yokoyama, D. Sc – EQ/UFRJ

Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc – EQ/UFRJ

Iene Christie Figueiredo, D.Sc – PEA/UFRJ

Rio de Janeiro

2018

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus avôs e avós que conseguiram oferecer condições melhores para seus filhos e netos, até os dias de hoje. Sem eles este trabalho não teria sido possível.

Agradeço aos meus pais por todo o apoio incondicional e por terem acreditado em mim. Aos meus tios Marco, Cristina, Ricardo e Jaqueline que me apoiaram, incentivaram, ajudaram financeiramente e sempre acreditaram em mim, sempre serei grato por isso.

Agradeço à equipe do Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA), do Departamento de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (Drhima) da UFRJ: Maria Cristina, Maria Aparecida, Darlise e Éder, muito obrigado pela disposição e dedicação na realização dos ensaios experimentais. Sem vocês não este trabalho não existiria.

Ao meu orientador e professor Isaac Volschan por ter aceitado o convite de me orientar, pelas valiosas aulas e orientações importantíssimas para a realização deste trabalho. Também agradeço ao meu co-orientador professor Luiz Teixeira por ter aceitado o convite de co-orientar este trabalho, ter disponibilizado material e pela essencial correção e excelentes sugestões, muito obrigado aos dois.

Às professoras Lídia Yokoyama e Magali Christe da Escola de Química da UFRJ pelas excelentes aulas e disposição em me auxiliar na realização deste trabalho.

Aos colegas do Programa de Engenharia Ambiental da UFRJ pelo companheirismo e incentivo.

Agradeço à equipe da Fundação Rio-Águas, em especial ao engenheiro Luiz Fonseca por ter disponibilizado informações sobre a área de estudo e ao funcionário Ezequiel por me auxiliar nas coletas das amostras.

Por fim agradeço a compreensão, o apoio, críticas, sugestões, incentivo e o amor recebidos pela minha namorada Aline Demantova, principal motivo de eu estar aqui hoje.

Dedicatória

Dedico este trabalho à todas as pessoas que sofrem constantemente com a falta de saneamento básico e suas falhas.

“Numa paisagem tropical, nossos olhos captam tudo, exceto os seres humanos. Eles captam o solo seco, a opúncia, a palmeira e a montanha distante, mas nunca o camponês carpindo seu terreno. Ele é da mesma cor da terra e muito menos interessante de olhar.” (George Orwell)

RESUMO

SANTOS, Dário. **Avaliação do Ácido Peracético na Inativação de Águas Pluviais Contaminadas por Esgoto Doméstico**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Este trabalho objetivou avaliar a eficiência do ácido peracético na desinfecção de efluentes pluviais contaminados por esgotos domésticos. Em escala global procura-se um substituto aos compostos clorados utilizados na desinfecção de efluentes, que seja eficaz e inócuo ao meio ambiente. Cada vez mais, o ácido peracético vem sendo utilizado como potencial substituto à tradicional cloração no tratamento de efluentes devido à sua rápida degradabilidade. Diversos países, como Estados Unidos, Itália, Canadá e entre outros estão criando leis cada vez mais restritivas sobre a concentração máxima dos subprodutos resultantes da desinfecção por meio da cloração. No Brasil, apesar de ser adotado o sistema separador, existe uma grande parcela de efluentes domésticos que são descartados diretamente nas galerias pluviais que contribuem para uma série de impactos ambientais. Neste trabalho avaliou-se a eficiência da desinfecção do microrganismo *Escherichia Coli* por meio da aplicação de diferentes dosagens (2, 5 e 10 mg/L) de ácido peracético em diferentes tempos de contato (2, 5 e 10 minutos) em quatro amostras coletadas em diferentes pontos do sistema de drenagem urbana da cidade do Rio de Janeiro. Os ensaios foram realizados em bancada, buscando simular as condições encontradas dentro das galerias pluviais. Foram avaliados os parâmetros físico-químicos das amostras, assim como a colimetria previamente à desinfecção e a cada combinação entre dosagem vs tempo de contato. Os resultados foram bastante satisfatórios, atingindo-se remoções de 5 un. log com 10 mg/L de ácido peracético com apenas 2 minutos de tempo de contato e estão ilustrados em figuras e tabelas. Com os dados obtidos foi possível caracterizar, de uma maneira geral, os efluentes resultantes da drenagem urbana assim como dosagens econômicas de ácido peracético.

Palavras-chave: Ácido peracético, desinfecção, efluentes pluviais, drenagem urbana, poluição urbana.

ABSTRACT

SANTOS, Dário. **Avaliação do Ácido Peracético na Inativação de Águas Pluviais Contaminadas por Esgoto Doméstico**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

This work proposes to evaluate the efficiency of peracetic acid in the disinfection of stormwater runoffs contaminated by domestic sewage. On a global scale, a substitute for the chlorinated compounds used in the disinfection of effluents is sought, which is efficient and innocuous to the environment. Peracetic acid is increasingly being used as a potential substitute for traditional chlorination in the treatment of effluents due to its rapid degradability. Several countries, such as the United States, Italy, Canada and others, are creating increasingly restrictive laws on the maximum concentration of by-products resulting from disinfection through chlorination. In Brazil, despite the adoption of the separator system, there is a large amount of domestic effluents that are discarded directly in the stormwater drainage systems that contribute to a series of environmental impacts. In this work the efficiency of the disinfection of the *Escherichia coli* microorganism was evaluated by applying different dosages (2, 5 and 10 mg / L) of peracetic acid at different contact times (2, 5 and 10 minutes) in four samples collected in different points of the urban drainage system of the city of Rio de Janeiro. The tests were performed on bench scale, trying to simulate the conditions found in the stormwater galleries. The physicochemical parameters of the samples were evaluated, as well as the colimetry prior to disinfection and each combination of dosing vs contact time. The results were very satisfactory, with removals of 5. log with 10 mg / L peracetic acid with only 2 minutes of contact time and are shown in figures and tables. With the results it was possible to characterize, in a general way, the effluents resulting from urban drainage as well as economic dosages of peracetic acid.

Key words: Peracetic acid, disinfection, stormwater, urban drainage systems, urban pollution.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	12
ÍNDICE DE FIGURAS	13
LISTA DE SIGLAS	15
1. Introdução	17
2. Objetivos.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
3. Revisão Bibliográfica.....	20
3.1. Problemática.....	20
3.1.1 Métodos Tradicionais de Desinfecção	29
3.1.2 Peróxido de Hidrogênio	30
3.1.3 Ácido Peracético	33
3.1.4 Histórico do APA - Trajetória.....	35
3.1.5 Contexto Atual.....	38
3.2 Mecanismo de Ação	42
3.3 Propriedades Físico-Químicas	45
3.4 Fatores que Influenciam a Desinfecção	49
3.4.1 Sólidos Totais	50
3.4.2 Matéria Orgânica e Metais	51
3.4.3 Dosagem e Tempo de Contato	52
3.4.4 Resistência e Inativação	53
3.4.5 Qualidade da Água Após a Desinfecção	57
3.4.6 Potencial Hidrogeniônico	57
3.5 Toxicidade.....	58
3.6 Oxidação de Compostos Persistentes	63
3.7 Riscos.....	65

4	Metodologia	67
4.1	Área de Estudo	67
4.2	Procedimento Experimental	75
4.3	Ácido Peracético.....	77
4.4	Metodologia Analítica.....	77
4.4.1	Ácido Peracético Residual	77
4.4.2	Colimetria	80
4.4.3	pH.....	81
4.4.4	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	81
4.4.5	Sólidos	81
4.4.6	Turbidez	82
4.4.7	Fe ²⁺	83
4.4.8	Cloretos e Salinidade	83
4.4.9	Cor.....	84
4.4.10	Demanda Química de Oxigênio.....	85
4.4.11	Carbono Orgânico Total.....	85
5	Resultados	86
5.1	Caracterização do Efluente.....	86
5.2	Desempenho do APA na inativação de <i>E. coli</i>	87
5.3	Sólidos	97
5.4	DBO e DQO	99
5.5	Carbono Orgânico	100
5.6	Cor e Turbidez	101
5.7	Fe ²⁺	102
5.8	Cloretos e Salinidade	103
5.9	pH.....	104

6	Considerações Finais.....	105
	Referências	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais doenças de veiculação hídrica (Souza & Daniel, 2006).....	23
Tabela 2: Níveis de qualidade. Número mais provável (NMP) por 100 mL de amostra (Brasil, 2000).	24
Tabela 3: Níveis de qualidade na Europa. Número mais provável (NMP) por 100 mL de amostra (EC, 2006).	25
Tabela 4: Critérios de qualidade da água recomendados para uso recreacional (traduzido de U.S., 2012).	26
Tabela 5: Propriedades do APA a 15% m/m (Peróxidos do Brasil, 2004)	46
Tabela 6: Influência do pH nas reações de decomposição do APA.....	48
Tabela 7: Decaimento do APA em diferentes águas e pH (Shikishima, 2009).....	49
Tabela 8: Toxicidade aguda do APA e do Hipoclorito de Sódio (adaptado de Bell <i>et al</i> , 2015).	61
Tabela 9: Toxicidade crônica do APA (adaptado de Block <i>et al</i> , 2009).....	62
Tabela 10: DBPs e atividade do estrogênio, adaptado de: Block <i>et al</i> (2015).	65
Tabela 11: Limites permitidos de APA segundo legislações (Bell <i>et al</i> , 2015).	66
Tabela 12: Superfície, uso do solo e área de abrangência na sub bacia.	71
Tabela 13: Dados meteorológicos da estação Forte de Copacabana.....	75
Tabela 14: Composição do PROXITANE® 1512.	77
Tabela 15: Parâmetros físico-químicos e colimetria por amostra bruta.....	86
Tabela 16: Remoções média para cada dosagem e tempo de contato das amostras como um todo.	94
Tabela 17: Parâmetros relacionados à matéria orgânica. Relação Sólidos totais fixos e voláteis.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Vista de corte esquematizando um sistema de interceptação em tempo seco. Fonte: Fadel & Dornelles (2015).	21
Figura 2:mistura quaternário solução de APA(Fonte: Bell & Wylie, 2016)....	34
Figura 3: Provável estrutura do ácido peracético (Brasileiro <i>et al</i>, 2001).....	34
Figura 4: Reação homolítica em cadeia do APA (Fonte: Flores <i>et al</i>, 2014)....	43
Figura 5: Estágios de inativação (Fonte: Flores <i>et al</i>, 2014).	44
Figura 6: Equações de decomposição das soluções de APA (Yuan <i>et al</i>, 1977 apud ECETOC, 2001).	46
Figura 7: Decomposição espontânea do APA (Koubek <i>et al</i>, 1963 apud Brasileiro <i>et al</i>, 2001).	46
Figura 8: Hidrólise do ácido peracético (Fonte: Zhao <i>et al</i>, 2007).	47
Figura 9: Decaimento do APA em solução comercial (300 mg/L) sem a presença de contaminante orgânico Fonte: Sueli, 2010.	47
Figura 10: Ilustração esquemática das camadas celulares de diferentes microrganismos (traduzida). Fonte: Seier-Petersen (2013).	55
Figura 11:Localização dos pontos de coleta.	68
Figura 12: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 01.	70
Figura 13: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 02.	70
Figura 14: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 03.	70
Figura 15: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 04.	70
Figura 16: Acúmulo de resíduos sólidos em galeria pluvial. Localizado próximo ao Ponto 1 de coleta.	76
Figura 12: Produtos da reação do DPD com cloro (análogos ao APA) (Fonte: Hach, 2015).	78
Figura 13: Espectro de absorção do corante de Würster (DPD) (Fonte: Hach, 2015).	79

Figura 14: Envelope fabricado pela Hatch contendo o DPD (Fonte: Hach, 2015).	79
Figura 20: Inativação de <i>Escherichia Coli</i> por dosagem de APA na amostra 1.	87
Figura 28: Inativação de <i>Escherichia Coli</i> por dosagem de APA na amostra 2.	88
Figura 29: Inativação de <i>Escherichia Coli</i> por dosagem de APA na amostra 3.	89
Figura 23: Inativação de <i>Escherichia Coli</i> por dosagem de APA na amostra 4.	90
Figura 24: Inativação de <i>E. Coli</i> por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 2 min.	91
Figura 25: Inativação de <i>E. Coli</i> por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 5 min.	92
Figura 26: Inativação de <i>E. Coli</i> por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 10 min.	93
Figura 27: Inativação de <i>E. Coli</i> sobre as amostras agrupadas.	95
Figura 28: Regressão de Kernel das remoções de <i>E. Coli</i> nas amostras 1, 2 e 3.	97
Figura 29: Concentração de sólidos nas amostras brutas.	99
Figura 30: Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio por amostra bruta.	100
Figura 31: Concentrações de Carbono Orgânico e Inorgânico Totais por amostra.	101
Figura 32: Cor e Turbidez por amostra bruta.	102
Figura 33: Concentração de íon ferroso (Fe^{2+}) por amostra.	103
Figura 34: Concentração de Cloretos e Salinidade por amostra bruta.	104
Figura 35: Potencial Hidrogeniônico por amostra bruta.	105

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira De Normas Técnicas
AHAs	Ácidos Haloacéticos
AOX	Compostos Orgânicos Halogenados Adsorvíveis
APA	Ácido Peracético
APHA	<i>American Public Health Association</i>
BID	Banco Interamericano De Desenvolvimento
CEDAE	Companhia Estadual De Águas E Esgotos Do Rio De Janeiro
CENO	Nível (concentração) de Efeito Não Observável
CNI	Confederação Nacional Das Indústrias
CONAMA	Conselho Nacional Do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CSOs	<i>Combined Sewer Overflows</i>
DBPs	<i>Disinfection By Products</i>
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
<i>E. Coli</i>	<i>Escherichia Coli</i>
EC₅₀	Efeito Observado Sobre 50 % Da População
EDCs	Compostos Disruptores Endócrinos
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETE	Estação De Tratamento De Esgotos Ou Efluentes
FDA	<i>Food And Drug Administration</i>
HP	Peróxido De Hidrogênio
IBGE	Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística
IC₅₀	Concentração Que Inibe Uma Função Biológica Específica Em 50% Da População
INEA	Instituto Estadual Do Meio Ambiente Do Rio De Janeiro
LC₅₀	Dose letal para 50 % da população

LOEC	Nível (concentração) que apresenta significado estatístico relacionado a um tempo de exposição
M	Molar
NMP	Número Mais Provável
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial Da Saúde
PAB	<i>Particle Associated Bacteria</i>
pKa	Constante De Acidez
ppb	Parte Por Bilhão
ppm	Parte Por Milhão
PPO	Polifenol Oxidase
SNIS	Sistema Nacional De Informações Sobre Saneamento
SOD	Superóxido Dismutase
SS	Sólidos Suspensos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
THMs	Trihalometanos
TOX	Compostos Halogenados Orgânicos Totais
TTHMs	Trihalometanos Totais
U.V	Ultra Violeta
ufc	Unidade Formadora De Colônia
UNESCO	Organização Das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
μM	Micromolar

1. Introdução

A histórica falta de investimento em saneamento pelos municípios brasileiros e o crescimento urbano desordenado conceberam problemas imensuráveis à qualidade e saúde ambiental de incontáveis sistemas ambientais. Segundo o Diagnóstico do Sistema de Esgotamento Sanitário elaborado em 2012 pela prefeitura do Rio de Janeiro existe uma implementação pouco integrada dos serviços de saneamento, o que compromete o funcionamento do sistema como um todo. Em grande parte do território delimitado pela cidade do Rio de Janeiro existem áreas que apresentam índices de atendimento pela rede de esgotamento significativamente inferiores à média do município. Isso caracteriza uma falta de articulação entre estado e município, visto que a implantação dos projetos de rede e estações de tratamento de esgotos são realizados por entidades pertencentes a esses níveis administrativos.

Dados disponibilizados na última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008 indicaram que, no Brasil, 94,4 % dos municípios participantes da pesquisa possuem ruas pavimentadas e destes, 76,5% possuem sistemas de drenagem subterrâneos (IBGE, 2010). Em contraste, a média de atendimento no ano de 2015 nas regiões urbanas, por redes de esgotamento sanitário é 58%, sendo que destes, apenas 74% receberam o tratamento adequado (SNIS, 2017). Esses dados indicam que no Brasil existe uma notável disparidade entre a abrangência dos serviços de água e esgoto prestados, onde predomina um sistema de afastamento de dejetos com disposição final ambientalmente inadequada.

Do ponto de vista da saúde pública, é evidente que existe a presença de bactérias patogênicas nos efluentes urbanos que podem causar uma série de doenças frequentemente associadas a esses indicadores. Os custos dessas enfermidades, causadas pela falta ou incompletude de sistemas de saneamento, são frequentemente abordados em estudos assim como os custos de implantação de uma solução definitiva. A UNESCO classifica as consequências do descarte inadequado de efluentes em três grupos: (1) efeitos nocivos a saúde humana; (2) impactos ambientais negativos e (3) repercussões adversas nas atividades econômicas. (WWAP, 2017).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), para cada R\$ 100 milhões investidos em saneamento uma ordem R\$ 980 milhões são gerados em benefícios econômicos. Infelizmente estudos elaborados pela Confederação Nacional da Indústrias (CNI) demonstram que, entre os anos de 2007 e 2014, o setor de saneamento no Brasil

recebeu apenas 10% do montante total de investimento em infraestrutura no país. Estima-se que para atingir a meta fixada pelo Plano Nacional de Saneamento Básico, cujo alvo é a universalização do saneamento em 20 anos, o investimento necessário seria na ordem de R\$ 300 bilhões, equivalente a 15 bilhões por ano. Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), os investimentos nessa área para os anos de 2013, 2014 e 2015 foram na ordem de 10,45, 12,20 e 12,17 bilhões de reais, respectivamente. É notável a diferença entre as metas orçadas e os níveis efetivos investidos (SNIS, 2017).

As questões detrás da situação brasileira aparentam não ser apenas no âmbito financeiro. Prodanoff (2006) explica que a poluição gerada pelas enxurradas urbanas apresenta fortes impactos nos corpos receptores, frequentemente associado às atividades de uso e ocupação do solo. Portanto, seria necessário um monitoramento biológico e análise da qualidade dos sedimentos transportados pelas enxurradas urbanas para melhor compreensão dessa problemática.

Não é objetivo deste trabalho analisar a problemática da urbanização da cidade do Rio de Janeiro, mas é conveniente destacar o ponto de vista de Miceli (2011) no qual as cidades são um produto histórico-social, concentradoras e reprodutoras de uma série de aspectos da sociedade (econômicos, políticos, culturais e entre outros).

É evidente a que a ocupação e uso do solo na cidade do Rio de Janeiro, historicamente e atualmente, dá-se de maneira desordenada. Os parágrafos abaixo descrevem brevemente o contexto histórico do saneamento na cidade do Rio de Janeiro e estão disponíveis no Plano Municipal de Saneamento Básico da Cidade do Rio de Janeiro disponibilizado pela prefeitura da cidade.

Por volta dos anos 1930, a ocupação urbana intensificou-se devido ao programa de reforma urbana e saneamento promovido na gestão do Prefeito Pereira Passos. Esse período caracterizou-se por grandes transformações que modernizaram e embelezaram as ruas da cidade, incentivaram a atividade industrial e a construção de diversos edifícios que mudara significativamente a paisagem. Esse programa acabou expulsando parte da população dos cortiços da área central.

Deixadas de lado pelo poder público, as montanhas e as margens dos corpos d'água tornaram-se a destinação preferencial da ocupação irregular na cidade. A origem das favelas teve sua raiz em dois focos de tensão que afetaram o Rio de Janeiro no final do século XIX: a crise habitacional, fruto da política de

combate às habitações coletivas, e a crise política no período de transição entre o Império e a República.

Entre 1940 e 1960 consolidaram-se os grandes problemas urbanísticos da cidade, então em pleno processo de “metropolização”. Esse processo agravou-se devido à ausência de uma política de transportes que facilitasse o acesso dos pobres aos locais de trabalho e pela adoção de uma rígida legislação edilícia aplicada a toda cidade, o que acabou inviabilizando a ocupação dos subúrbios pelos mais pobres.

Se por um lado o poder público condenava as habitações coletivas e insalubres existentes no centro da Cidade, por outro ignorava os assentamentos irregulares e o adensamento das favelas (Fundação Rio-Águas, 2015, pag. 13).

A concepção do sistema e tratamento de esgotos elaborado na década de 70 para a cidade do Rio de Janeiro priorizou a construção de redes de esgotos que descartavam os efluentes diretamente nos oceanos (Lima, 2006).

Em 1992 a definição da concepção do sistema de esgotamento e tratamento de esgotos, que fazia parte de um programa de saneamento básico da bacia de Guanabara, teve como referência o Plano Diretor de Esgotamento Sanitário do Rio de Janeiro (SANERIO) elaborado na década de 70. Segundo Lima (2006), essa opção foi implantada por orientação do BID (Banco Interamericano de Desenvolvimento) devido às restrições orçamentárias. O projeto visava minimizar os problemas de saúde pública sob uma lógica de afastamento dos dejetos da fonte geradora. Nesse período era exigido que as estações de tratamento de esgotos (ETEs), quando existentes, deveriam apresentar apenas tratamento a nível primário. Essa opção disponibilizaria uma melhoria a curto prazo resultando no aumento do número de ETEs, pois o custo unitário diminuiria, e teoricamente futuras expansões estruturais poderiam incorporar etapas adicionais de tratamento. Evidentemente a contaminação não foi solucionada, mas apenas passada adiante.

Esperava-se que a construção de redes de esgoto não acompanhada de estações de tratamento fosse melhorar as condições de saúde pública da população, justificando o aumento da carga sobre a baía de Guanabara e a deterioração da sua qualidade da água. Porém atualmente nota-se um cenário de calamidade. Segundo relatório anual de 2016 da companhia responsável pelos serviços de saneamento na cidade (Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro – CEDAE), aproximadamente 32% da população atendida pela rede de abastecimento de água possui coleta de esgoto.

O seguinte trabalho discute a respeito do ácido peracético com enfoque na desinfecção de efluentes provenientes das galerias pluviais, o qual é constituído pela mistura de esgotos domésticos com escoamento superficial resultante de chuvas. Este trabalho foi estruturado em 6 capítulos, sendo que o primeiro capítulo traz à tona a problemática que justifica a necessidade da utilização do ácido peracético. O segundo capítulo descreve o objetivo geral e específico desta dissertação. O terceiro capítulo descreve os princípios ativos do ácido peracético, a sua história até os dias atuais, as suas propriedades físico-químicas e os aspectos ambientais. O quarto capítulo descreve a metodologia utilizada, desde à caracterização da área de influência do ponto de coleta das amostras até os métodos e materiais utilizados nas análises em laboratório. Por fim o quinto capítulo apresenta os resultados e o sexto capítulo a discussão sobre os mesmos, objetivando responder se o ácido peracético é eficiente para o tipo de efluente em específico.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho do ácido peracético na inativação de *E. Coli* em águas de pluviais contaminadas por esgotos encontradas nas galerias de drenagem urbana.

Objetivos Específicos

- I. Avaliar o desempenho do APA na inativação de *E. coli*, considerando a dosagem de desinfectante e o tempo de contato.
- II. Avaliar a influência de parâmetros de qualidade das águas pluviais sobre o desempenho do APA na inativação de *E. coli*.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Problemática

No Brasil, a maioria dos sistemas separadores absolutos de esgotamento sanitário não atingiram a eficiência projetada. Nossas redes de drenagem de águas pluviais acabam por atuar como partes de um sistema misto (também chamado combinado ou unitário),

escoando esgoto pluvial¹ e doméstico. Esse tipo de sistema (Figura 1) demanda rígidas condições de controle necessitando coletores em tempo seco² e extravasores, os quais são dimensionados, principalmente, em função dos regimes de chuvas da região.

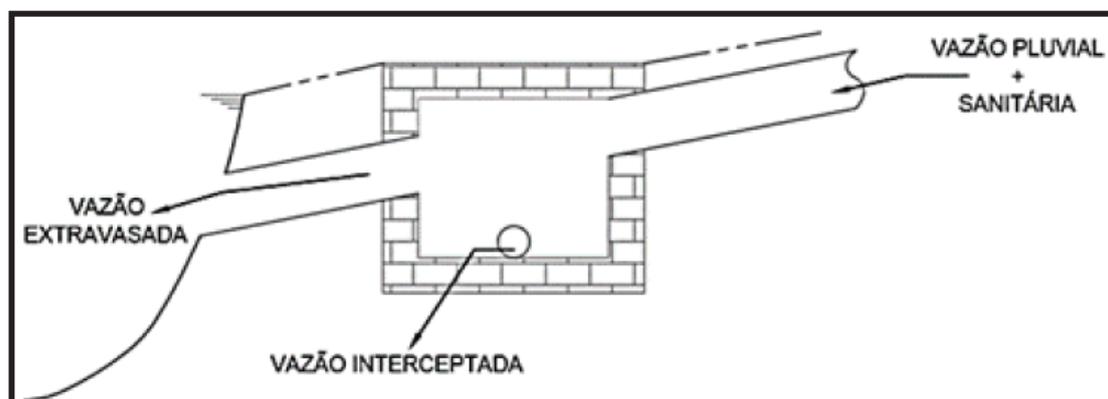


Figura 1: Vista de corte esquematizando um sistema de interceptação em tempo seco. Fonte: Fadel & Dornelles (2015).

A adoção de sistemas combinados, comumente associados aos países de clima temperado, envolve a incorporação de tanques de detenção. Neles existem comportas instaladas nas entradas e saídas, objetivando controlar as vazões de afluentes e efluentes. Sistemas de telemetria podem ser acoplados aos tanques de detenção, os quais enviam dados referentes à chuva, escoamento, níveis do sistema e parâmetros de qualidade da água dentro dos tanques (Cembrano *et al*, 2004).

É possível aproveitar o curto espaço de tempo que o efluente permanece dentro dos tanques de detenção para realizar etapas de pré-tratamento, como por exemplo a desinfecção. Coyle *et al* (2014) relatam que as tecnologias tradicionais de desinfecção, como cloração, radiação U.V. e ozonização possuem muitas limitações e desvantagens no tratamento de efluentes de sistemas combinados (elevado consumo de energia, questões de segurança, subprodutos tóxicos, tempo de contato elevado e entre outras questões). Além disso a alta variação na composição e o elevado volume de escoamento para esse tipo de efluente demandam um desinfectante de fácil manuseio, baixo custo, efetivo e de rápida inativação de microrganismos. Os autores propõem a utilização do ácido peracético como um possível candidato no pré-tratamento dos efluentes de sistemas

¹ Águas pluviais que escoam pela superfície urbana direcionadas às galerias pluviais. Muitas vezes estão contaminados por efluentes domésticos e industriais.

² Interceptadores projetados para coletar a vazão de efluentes nas galerias pluviais na ausência e níveis estimados de chuvas.

combinados devido à sua estabilidade, segurança, facilidade de manuseio, rápida degradação e baixa toxicidade.

Fadel & Dornelles (2015) relatam que, nas cidades brasileiras, frequentemente ocorrem adaptações nos sistemas pluviais para que as estruturas atuem como sistemas mistos. Inclusive, devido à falta de recursos, algumas prefeituras têm permitido o transporte de efluentes por meio das redes de drenagem. Isso contamina e compromete os sistemas pluviais porque eles não são projetados para atingir as condições necessárias no escoamento de esgotos domésticos, como por exemplo a autolimpeza e resistência à corrosão por sulfetos.

Pinto & Cavassola (2011) relatam experiências no Brasil com sistemas separadores cuja capacidade de suporte é muito maior do que a demanda. Os usuários simplesmente não são conectados à rede. Isso torna os sistemas ociosos, resultando baixo custo-benefício. Além disso os autores afirmam que a carga de poluentes dos esgotos pluviais, resultante dos primeiros minutos de chuva, são maiores do que as do próprio esgoto doméstico.

No estudo elaborado por Fadel & Dornelles (2015) a interceptação de esgoto doméstico atingiu um nível de 85%, considerado um ótimo indicativo da concepção desse sistema dada a problemática do saneamento no Brasil. Entretanto ainda há de se considerar que o restante da carga de poluentes será direcionado aos corpos hídricos, sendo ele intensificado pelas chuvas intensas (típicas do clima tropical). Por isso surge a necessidade de medidas de controle adicionais, como por exemplo a desinfecção *in situ*, objetivando minimizar o potencial de poluição remanescente.

De acordo com o Instituto Estadual do Meio Ambiente do Rio de Janeiro (INEA) os lançamentos marítimos, efetivos ou potenciais, são os principais responsáveis pela perda na qualidade das águas recreacionais. Essa poluição difusa acaba por contaminar os corpos receptores, sejam eles rios, lagoas ou mares, colocando a população que entra em contato direto ou indireto com esses meios sob risco de contrair doenças como por exemplo: cólera, febre tifoide, hepatite A; além de outros males causados pela contaminação por bactérias, vírus e protozoários, conforme descrito na tabela 1.

Tabela 1: Principais doenças de veiculação hídrica (Souza & Daniel, 2006).

Bactéria	Vírus	Protozoário
Cólera	Poliomielite	Amebíase
Febre tifóide	Hepatites A e E	Giardíase
Febre paratifóide	Enterovirose	Criptosporidiose
Salmonelose	Rotavirose	Toxoplasmose
Shigelose	Adenovirose	
Yersiniose	Gastroenteropatia pelo agente	
Enterise campilobacteriana	Nornwalk	
Infecção por <i>E. coli</i> (EHEC)	Moléstia de Coxsackie	
Leptospirose		

Recentemente, em 2014, análises indicaram a presença da “superbactéria” *Klebsiella pneumoniae Carbapenemase* (KPC³), em águas recreacionais consideradas como pontos turísticos mundialmente conhecidos e de alto valor imobiliário na cidade do Rio de Janeiro (Menezes, 2014). Apesar da presença de bactérias em corpos d’água ser considerada normal, a presença de KPC indica uma anormalidade alarmante: a presença de esgoto hospitalar diretamente despejado em galerias pluviais. As galerias de cintura, que tem como função a captação do esgoto em tempo seco nas galerias pluviais, não são suficientes para garantir prevenção à contaminação dos corpos hídricos receptores, pois em eventos chuvosos ocorrem extravasamentos.

O contato direto dos usuários, como por exemplo na natação, no mergulho e no esqui aquático, pode proporcionar vias de transmissão aos agentes infecciosos tais como: vírus, bactérias, fungos e parasitas por meio da exposição de mucosas e do tecido cutâneo das pessoas que utilizam essas águas para fins recreacionais. Por isso fez-se necessária a criação de instrumentos que avaliem a qualidade das águas em relação ao seu nível de balneabilidade.

³Bactéria geneticamente modificada em ambiente hospitalar e resistente à antibióticos.

Os indicadores de balneabilidade das águas para usos recreacionais servem para proteger a saúde e o bem-estar humano. No Brasil os critérios de balneabilidade estão definidos na legislação pela CONAMA 274, que define se as águas destinadas à balneabilidade serão classificadas como própria e imprópria. A categoria própria à balneabilidade é subdividida em níveis de qualidade em função da quantidade de coliformes termotolerantes, *Escherichia coli* e *enterococcus*, quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras obtidas em cada uma das cinco semanas anteriores, colhidas no mesmo local, atingirem os seguintes valores relacionados na tabela 2.

Tabela 2: Níveis de qualidade. Número mais provável (NMP) por 100 mL de amostra (Brasil, 2000).

	Colif. Termotolerantes	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus</i>
Excelente	250	200	25
Muito boa	500	400	50
Satisfatória	1000	800	100

Esses índices são aplicados para as águas doces, salobras e salinas, exceto o nível de enterococcus que se aplica somente às águas marinhas. As águas que não se enquadram nesses valores limites são consideradas impróprias. Caso o valor obtido na última amostragem for superior a 2500 coliformes termotolerantes, 2000 *Escherichia coli* ou a 400 enterococcus, a água será considerada imprópria. Essa medida tem um aspecto preventivo, pois caso 80% das amostras estejam dentro dos conformes a água poderia ser considerada isenta de riscos, sendo que ainda poderia existir uma elevada contagem de patogênicos.

Os coliformes são bactérias aeróbicas ou anaeróbicas facultativas, gram-negativas, não formadoras de endósporos, do tipo bastonete, que fermentam a lactose. Nem todos os coliformes são bactérias entéricas, sendo comumente encontrados em plantas e nos solos, por isso os padrões de qualidade da água especificam a identificação dos coliformes fecais. A *E. coli* é o coliforme fecal predominante, constituindo a maior parcela da população bacteriana intestinal humana (Tortora; Funke; Case, 2010).

Os coliformes não são patogênicos por si só, embora alguns os sejam, entretanto não seria prático procurar somente patógenos nas águas pois a sua descoberta seria tardia e surtos de doenças poderiam ocorrer, além da provável distribuição desses organismos

em pequenos números possibilitando a não inclusão dos mesmos nas amostras testadas. Por isso os testes e os parâmetros visam organismos indicadores específicos, sendo importante que estes indiquem efetivamente se existe contaminação por resíduos humanos (Tortora; Funke; Case, 2010).

O enquadramento dos corpos d'água em classes de uso em relação a sua qualidade está definido na resolução 357 de 2005 do CONAMA. Segundo a lei, as águas são classificadas segundo a salinidade, citadas anteriormente, e enquadradas de acordo com os parâmetros físico-químicos e biológicos. Defende-se que os efluentes infectados com microrganismos patogênicos somente poderão ser lançados após tratamento especial (Brasil, 2005).

Nos países europeus os padrões de balneabilidade para as águas interiores estão definidos na lei *EC Directive 2006/7/EC* cujos valores toleráveis de microrganismos indicadores estão listados na tabela 3. Nota-se que apesar dos níveis de qualidade serem próximos a legislação brasileira é mais restritiva.

Tabela 3: Níveis de qualidade na Europa. Número mais provável (NMP) por 100 mL de amostra (EC, 2006).

Parâmetro	Excelente	Bom	Suficiente
<i>Enterococcus</i>	200 ^a	400 ^a	330 ^b
<i>E. coli</i>	500 ^a	1.000 ^a	900 ^b

^aBaseado em percentil de 90%

^bBaseado em percentil de 95%

Nos Estados Unidos o índice de qualidade da água referente à balneabilidade é denominado *Recreational Water Quality Criteria*. Regularmente a agência americana de proteção ambiental (EPA) revisa e publica estudos relacionados à patógenos e seus indicadores com o objetivo de proteger a saúde humana no uso das águas recreacionais. O órgão responsável tem restringido os valores de enquadramento dos níveis de qualidade. Em 2012 a EPA recomendou que os estados efetuem uma avaliação de risco relacionados à índices de contração de doenças para que cada estado determine quais serão os níveis mais apropriados para suas águas territoriais. Em linhas gerais a EPA considera que o contato primário estará seguro se a presença de *E. coli* e *enterococcus* não ultrapassar os seguintes valores (tabela 4):

Tabela 4: Critérios de qualidade da água recomendados para uso recreacional (traduzido de U.S., 2012).

Critério	Taxa Epidemiológica Estimada (NGI ¹):36/1000 usuários de contato primário		Ou	Taxa Epidemiológica Estimada (NGI ¹):32/1000 usuários de contato primário	
	Magnitude			Magnitude	
Indicador	Média geométrica (ufc/100 mL)	Limite estatístico (ufc/100 mL)		Média geométrica (ufc/100 mL)	Limite estatístico (ufc/100 mL)
<i>Enterococci</i>	35	130		30	110
<i>E. coli</i>	126	410		100	320

¹Risco de doença gastrointestinal com sintomas parciais.

A poluição difusa ocorre pela ação das águas da chuva ao carregarem a poluição que se encontra espalhada pela superfície da área de drenagem em direção aos corpos receptores. O entendimento da acumulação de poluentes e seus efeitos individuais nas bacias urbanas é um problema de alta complexidade. Entretanto o conhecimento qualitativo das prováveis fontes permite que as áreas críticas sejam delimitadas, auxiliando na gestão das medidas de controle sobre os impactos desses poluentes (Prodanoff, 2005).

Prodanoff (2005) relacionou as principais fontes de poluição dentro das bacias urbanas, sendo elas:

- i. Pavimentação das Ruas: Componentes provenientes da degradação das superfícies de rolamento. O material agregado possui maior representatividade seguido dos materiais de enchimento e de substâncias aplicadas à superfície. A quantidade de poluentes dependerá da idade, tipo, clima e tráfego.
- ii. Motores dos veículos: Lançamento ou derramamento de combustíveis e lubrificantes, partículas dos pneus e fluidos de freio, emissões da combustão nos escapamentos, produtos da corrosão e partes que despençam dos veículos. Esses

materiais depositam-se sobre a superfície do pavimento e são carreados pelo escoamento superficial.

- iii. Deposição Atmosférica: Os poluentes resultantes de processos naturais ou antropogênicos liberados como matéria, ou energia, tornando a atmosfera contaminada ou poluída que se depositam na forma de poeira.
- iv. Vegetação: Todas as formas de plantas (folhas, gramas, galhos e etc) que se depositam na área urbana podem adicionar carga orgânica e interferir nas condições hidráulicas dos sistemas de drenagem da bacia.
- v. Superfície do solo: As coberturas e usos do solo possuem influência sobre a qualidade da água resultante do escoamento superficial.
- vi. Resíduos Sólidos: A parcela não orgânica e de lenta biodegradação dos resíduos de origem doméstica (plástico, vidro, metal, papel e etc) tendem a se aglutinarem nas grades dos bueiros e tubulações das galerias de drenagem. Essa casualidade proporciona a formação de blocos de resíduos, os quais tendem a se depositar nos leitos, agravando o assoreamento no sistema como um todo.
- vii. Áreas em construção: As áreas em desenvolvimento urbano (loteamentos, casas, prédios, grandes projetos e etc) envolvem a elevada movimentação de solo e agregados. A erosão do solo resultante dessas atividades pode gerar descargas de metais pesados e matéria orgânica impactando a vida aquática nos ambientes inseridos na área de influência, além de aumentar a deposição de sedimentos no sistema.
- viii. Despejos: Todas as substâncias que são despejadas dentro da bacia urbana podem tornar-se poluentes do sistema, sendo elas: rejeitos, sedimentos, entulhos, agroquímicos, despejos industriais e inclusive hospitalares.

A problemática das águas residuárias expande-se além da gestão das águas, ela possui influência sobre o meio ambiente e organismos, podendo impactar diretamente questões econômicas em países emergentes e desenvolvidos. Reconhece-se que as águas residuárias são ricas em nutrientes (metais e matéria orgânica) além da própria água em si e por isso constituem um recurso valioso e indispensável a qualquer economia que seja, e quando gerida corretamente torna-se um dos pilares da economia circular (WWAP, 2017).

Os benefícios em potencial da valorização das águas residuárias vão além das questões de saúde pública/ambiental, eles englobam a produção de alimentos e energia assim como as mudanças climáticas e sua mitigação. Porém, para se atingir o potencial máximo de reaproveitamento dessas águas deve-se primordialmente torná-la segura a todos os organismos vivos. Segundo um relatório da UNESCO (WWAP, 2017), é estimado que, a nível mundial, apenas 26% dos sistemas urbanos e, 34% dos sistemas rurais de esgotamento e tratamento sanitário efetivamente impedem o contato humano ao longo de todo o sistema. Isso significa que a existência de sistemas de esgotamento, por si só, não é garantia de prevenção às doenças de veiculação hídrica.

A precária qualidade da água em pontos notáveis no Rio de Janeiro indica que os efeitos das soluções sugeridas, e implementadas, tendem a surgir tardiamente, ou até mesmo nem surtam os efeitos desejados. Sendo assim o presente estudo propõe uma solução intermediária que objetiva minimizar a problemática da contaminação por organismos patogênicos dos corpos hídricos, enquanto uma solução infra estrutural definitiva não seja consolidada.

A proposta é aplicar dosagens de ácido peracético diretamente nas estruturas de interceptação em tempo seco (Figura 1), em situações onde houver extravasamento da sua capacidade de suporte. Tal aplicação visa a desinfecção dos efluentes, promovendo o melhoramento na qualidade e saúde ambiental dos sistemas que recebem essa carga de efluentes. O uso do ácido peracético (APA) como substituto à cloração tem apresentado resultados satisfatórios na eficiência de inativação dos microrganismos e facilidade de aplicação.

Volschan *et al* (2017) atingiram resultados bastante positivos aplicando dosagens de ácido peracético diretamente em acessos (poços de visita e inspeção) à rede de drenagem nos entornos da Lagoa Rodrigo de Freitas e Marina da Glória, localizados no município do Rio de Janeiro. Durante trinta dias foram realizadas dosagens de APA mantendo como condição de controle concentrações residuais inferiores a 1 mg/L distantes 450 m do ponto de aplicação.

Bell *et al* (2015) relatam que, à época, dezenas de estações de tratamento de efluentes nos Estados Unidos estariam realizando testes em escala piloto para implementar o APA nas etapas de desinfecção. Os autores também citam três estações que já implementaram o ácido peracético nas suas operações como substituto à cloração.

Segundo (Cooper, 2017), as baixas dosagem requeridas de ácido peracético indicam uma ótima relação custo-eficiência arrolada aos custos de manutenção e operação das ETEs.

O método de desinfecção mais utilizado há décadas, o qual se baseia na aplicação de compostos clorados, produz subprodutos tóxicos à vida aquática, os quais incluem os trialometanos (THMs). Nos últimos anos, a crescente pressão exercida pela sociedade e pelos órgãos controladores têm aumentado as restrições sobre os limites admissíveis do cloro residual, sendo em muitos casos necessárias etapas de descloração que diminuem o seu custo-benefício. Como consequência, novas alternativas de desinfecção estão sendo colocadas em prática.

3.1.1 Métodos Tradicionais de Desinfecção

Os desinfetantes que possuem mecanismo de desinfecção baseado na liberação de oxigênio ativo são chamados de oxidantes. Os oxidantes são adicionados nas etapas de tratamento de águas e efluentes principalmente para realização da desinfecção. Entretanto existem outros usos, como a remoção de zooglea (bulking filamentosos), oxidação de espécies inorgânicas (metais, sulfetos e amônia) e compostos recalcitrantes (Kitis, 2004; APHA 1999).

Os métodos de desinfecção mais utilizados em efluentes domésticos são a cloração, radiação U.V. e a ozonização. Esses métodos possuem características operacionais específicas que tornam complexas e onerosas a sua aplicabilidade em galerias pluviais, como por exemplo as propriedades físico-químicas dos efluentes no caso da radiação U.V., o elevado custo tecnológico da ozonização e a formação de subprodutos pela cloração.

Uma das soluções para o controle da formação de THMs, ácidos haloacéticos (AHAs), e demais derivados clorados é a substituição do cloro por outros oxidantes. Entretanto, Souza (2006) afirma que inevitavelmente todos os oxidantes produzem subprodutos pois nas reações de oxi-redução nada é destruído ou criado.

O desinfetante mais utilizado no tratamento dos CSOs são os baseados em compostos clorados, que são bastante efetivos contra os microrganismos encontrados nesses efluentes. Entretanto, além da citada problemática dos subprodutos tóxicos, os derivados do cloro possuem taxas de degradação elevadas durante o armazenamento e

são sensíveis a mudanças no pH. Essas características os tornam menos apropriados para os CSOs devido à elevada variabilidade na composição desses efluentes (McFadden, 2017).

Apesar da técnica de desinfecção por radiação U.V. não ser muito utilizada no tratamento de CSOs, existem estudos em escala piloto que demonstram que o elevado teor de sólidos presentes nesse tipo de efluente é um empecilho significativo na sua eficiência, devido à associação dos microrganismos com as partículas sólidas que atuam como uma barreira de proteção contra a radiação. Geralmente o método de desinfecção por radiação U.V. possui custos mais elevados do que a cloração, porém necessita de uma análise detalhada comparando os custos resultantes da descloração e impactos ambientais (U.S., 2015).

A ozonização é bastante utilizada na desinfecção de água para abastecimento e, em menor escala, na desinfecção de efluentes. O ozônio deve ser gerado *on site* devido à sua instabilidade e decomposição a oxigênio rapidamente após a sua geração, que exige correntes de 6 a 20 kilovolts que atravessam uma câmara rica em oxigênio. Entretanto o ozônio é um forte oxidante e virucida, sendo mais eficiente do que o cloro. Assim como o APA os residuais da ozonização são inofensivos devido à sua rápida degradação. A sua principal desvantagem é a complexidade da tecnologia comparada aos outros métodos citados e pelo aumento do custo em efluentes com elevados teores de sólidos e matéria orgânica (U.S., 1999).

Não foi objetivo deste trabalho comparar os diferentes métodos de desinfecção aplicados em esgotos pluviais. A seguir será descrito com maior detalhamento a trajetória e os mecanismos de desinfecção do ácido peracético, em conjunto com o peróxido de hidrogênio devido às suas atuações conjuntas.

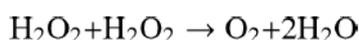
3.1.2 Peróxido de Hidrogênio

Antes de abordar o ácido peracético é preciso compreender o composto químico que potencializa, por meio de uma interação sinérgica, o seu efeito biocida. O peróxido de hidrogênio (HP), representado pela fórmula H_2O_2 foi descoberto em meados do século XIX e é considerado o desinfetante e conservante da natureza. Ele é encontrado naturalmente no leite e no mel, contribuindo para a sua preservação. Além disso ele pode ser encontrado na mucosa das nossas bocas, nos protegendo contra microrganismos patogênicos (Block *et al*, 2001).

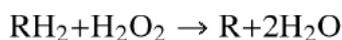
Durante 2 bilhões de anos os organismos que habitavam a Terra eram anaeróbios e nesse período os processos fotossintéticos continuamente liberaram oxigênio para atmosfera até atingir os níveis que conhecemos hoje. Conseqüentemente, os microrganismos desenvolveram mecanismos para incorporar o oxigênio ao seu metabolismo, e ao mesmo tempo desenvolveram mecanismos de defesa aos seus efeitos nocivos. O oxigênio molecular reage rapidamente com radicais orgânicos podendo ser encontrado na forma de superóxido e peróxido de hidrogênio, que são mutagênicos e oxidantes mais potentes do que o próprio oxigênio. Essas espécies são geradas rotineiramente nas células aeróbias quando o oxigênio molecular captura elétrons de enzimas redox, sendo a sua elevada toxicidade proveniente da reação com as enzimas defensivas (Imlay, 2008; Liu, Bauer & Imlay, 2011).

No ano de 1900, Oscar Loew relatou que os organismos complexos possuem proteínas capazes de degradar o HP em oxigênio e água (equação 1). Nessa época desconhecia-se quais eram as proteínas capazes de catalisar essa reação e Loew as denominou como “catalase”. Também foram descobertas proteínas de outras classes capazes de reduzir os elementos, ao invés de dismutá-los, denominadas peroxidases. Hoje em dia sabe-se que existe uma ampla variedade de enzimas que decompõe as espécies reativas de oxigênio, como a superóxido dismutase (SOD), polifenol oxidase (PPO) e entre outras (equação 2) (Mishra & Imlay, 2012).

Equação 1



Equação 2



Na década de 1980 os pesquisadores perceberam que o HP atravessa a membrana celular de maneira muito rápida, e teoricamente o equilíbrio entre os meios internos e externos seria atingido quase que instantaneamente. Com isso concluiu-se que a catalase age como um “dreno” na depleção do HP, atuando no equilíbrio dinâmico entre as concentrações por ação mássica (Mishra & Imlay, 2012).

Apesar do HP poder ser produzido em concentrações de até 98%, ele é comercializado na forma de soluções aquosas das mais variadas concentrações. As reações que envolvem o peróxido de hidrogênio podem ser descritas em 4 categorias:

(1) decomposição em oxigênio; (2) redução/oxidação da água; (3) transferência do grupo peróxido e (4) formação de compostos de adição (Wagner *et al*, 2002).

Acredita-se que o radical hidroxila, produto da reação entre o radical superóxido (O_2^-) e o HP, é um dos oxidantes mais fortes já conhecidos. Devido a sua elevadíssima reatividade, ele consegue atacar membranas lipídicas, material genético e outros constituintes essenciais às células. Os fagócitos (células brancas presentes no sangue que protegem o corpo humano contra infecções) agem pela ação do HP presente nos próprios fagócitos, que somente não se autodestroem devido a proteção proporcionada pelas enzimas catalase e peroxidase, as quais são produzidas por virtualmente todos os microrganismos sob stress oxidativo, incluindo a *Escherichia coli*. Nas células que estão sob essa condição, concentrações de 1 $\mu\text{mol/L}$ H_2O_2 podem oxidar o ferro livre e gerar radical hidroxila (reação Fenton: equações 3 e 4) que danifica o DNA das células (Clarck, 1952; Block *et al*, 2001; Legget *et al*, 2015).



O nível de atividade enzimática nas *E. coli* é suficiente para levar as concentrações de superóxidos, em estado estacionário, à faixa de concentração nanomolar (10^{-9} mol/L) e concentrações de HP a 10^{-8} mol/L. Liu, Bauer & Imlay afirmam que essas concentrações são baixas o suficiente para não causarem danos à estrutura das células. Entretanto o HP pode ser altamente nocivo as células, basta que as concentrações externas possibilitem uma penetração em alta taxa (Liu, Bauer & Imlay, 2011).

O peróxido de hidrogênio pode ser produzido quando o oxigênio reage com metais e tióis (compostos organossulfurados) presentes na interface entre os organismos aeróbios e anaeróbios. Nesse sítio os metais reduzidos e espécies sulfurosas encontram o oxigênio dissolvido (OD) nas águas, ocorrendo reações de oxidação produzindo O_2 e HP. Mishra & Imlay (2012) descrevem o mundo bacteriano como um campo de batalha em que as armas escolhidas são o O_2 e o H_2O_2 . Ambas espécies são mutagênicas, porém apenas o HP consegue atravessar as camadas lipídicas com taxas semelhantes às da água. Quando a concentração molar de HP no meio excede 0,2 $\mu\text{mol/L}$ a taxa de formação endógena da *E. coli* é superada, ocorrendo a inversão do sentido das concentrações no estado estacionário. (Liu, Bauer & Imlay, 2011; Mishra & Imlay, 2012).

As bactérias anaeróbias são mais sensíveis ao HP pois não produzem catalase, que rompe as ligações de peróxido. Estudos descritos por Legget *et al* (2015) relatam que é provável que o HP, quando combinado com o APA, remove a proteína existente na camada de revestimento dos esporos, sendo ela a principal barreira contra o APA, diminuindo o tempo de contato necessário para ocorrer a inativação. Esse revestimento pode agir como uma armadura reativa, reagindo com os agentes de oxidação e neutralizando-os antes que penetrem os esporos. Apesar disso o HP possui efetiva capacidade de inativação contra uma ampla gama de organismos como: bactérias, leveduras (fungos unicelulares), fungos, vírus e esporos (Block *et al*, 2001; Legget *et al*, 2015).

O radical hidroxila reage rapidamente no meio celular e a sua taxa de reação é próxima à velocidade de difusão molecular. Para as *E. coli* concentrações inferiores a 1 $\mu\text{mol/L}$ (equivalente a 0,034 mg/L) de HP são suficientes causar danos irreparáveis no DNA. Apesar do transporte do hidróxido de hidrogênio através da membrana plasmática ser do tipo passivo a sua taxa é controlada pela taxa de conversão desse substrato pelas enzimas Ahp (peroxidase) e catalase. Durante a respiração celular a peroxidase elimina o superóxido no meio celular enquanto que a catalase expulsa o HP (Imlay, 2008; Mishra & Imlay, 2012; Seier-Petersen, 2013).

O peróxido de hidrogênio teve um histórico de aprovação e rejeição como agente de desinfecção. Nos últimos anos a descoberta da virtual ausência de efeitos colaterais aos seres humanos viabilizou a sua atuação nas mais diversas aplicações, como esterilizante de embalagens de alimentos, equipamentos médicos e no controle de microrganismos em piscinas e parques aquáticos. Entretanto o HP pode ser facilmente destruído pelo calor e pela ação enzimática. Com isso buscou-se produzir um composto semelhante ao HP, que possua as suas propriedades germicidas e inócuas, assim como a sua solubilidade infinita em água, porém imune à desativação pelas enzimas catalase e peroxidase. Esse composto, inexistente na natureza, é o ácido peracético.

3.1.3 Ácido Peracético

Ácido peracético (CH_3COOH) é o peróxido do ácido acético. O seu poder de oxidação é maior do que o do dióxido de cloro ou cloro. A sua forma comercial é composta pelo equilíbrio da mistura quaternária entre o ácido acético¹, peróxido de hidrogênio², ácido peracético³ e água⁴. Todas as soluções de APA são incolores, possuem

um odor pungente semelhante ao vinagre e solúveis em solventes polares, aromáticos e acetatos.

Ele é classificado como ácido percarboxílico e possui pKa a 25°C igual a 8,2, enquanto que o ácido acético¹ possui pKa igual 4,76. Essa diferença ocorre pela tendência do APA em formar uma ligação de hidrogênio intramolecular (figura 3), e também pela redução do efeito indutivo do grupo acila sobre o H⁺ devido à ligação com um segundo átomo de oxigênio.

O APA combina as características do oxigênio ativo de um peróxido ligado à uma molécula de ácido acético e pertence à classe dos peróxidos orgânicos (compostos químicos feitos pelo homem). Ele é comercializado em uma solução com APA a 15% por motivos de estabilidade química e segurança a explosões (Block, 2001; Brasileiro *et al*, 2001; Kitis, 2004; E.U. 2015; ECHA, 2016;).

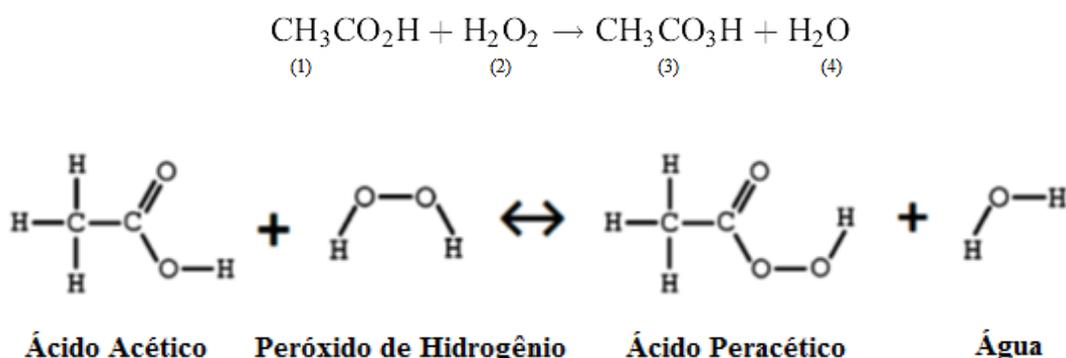


Figura 2:mistura quaternário solução de APA(Fonte: Bell & Wylie, 2016).

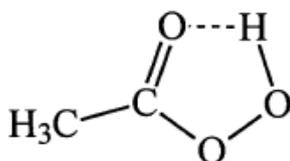


Figura 3: Provável estrutura do ácido peracético (Brasileiro *et al*, 2001).

A combinação do ácido peracético com peróxido de hidrogênio é sinérgica, sendo ativa na presença de matéria orgânica. O seu efeito biocida é mais potente quando comparado ao HP, sendo efetivo contra uma ampla gama de microrganismos mesmo quando dosado a baixas concentrações, sob condições de baixas temperaturas e na presença de matéria orgânica (Block, 2001). Os ácidos percarboxílicos podem ser

produzidos por diferentes métodos que envolvem a reação de peróxido de hidrogênio com o ácido de interesse. As soluções de APA são produzidas por três métodos industriais: (1) produto da reação entre ácido acético e HP com presença de um ácido atuando como catalisador (geralmente ácido sulfúrico), geralmente obtêm-se APA a 40%; (2) por meio destilação da mistura de equilíbrio entre ácido acético e HP obtendo uma solução aquosa com APA e concentrações menores de HP e ácido acético. A solução “destilada” geralmente comercializada contendo 25 a 40% de APA, (3) pela oxidação de etanal na presença de um solvente, produzindo uma solução com aproximadamente 25% de APA (ECETOC, 2001).

3.1.4 Histórico do APA - Trajetória

Os biocidas são compostos químicos capazes de eliminar ou inibir microrganismos. Eles são definidos como substâncias ativas em solução com outras substâncias, ativas ou não, que possuem o potencial de: destruir, inviabilizar, tornar inofensivo, prevenir a ação ou exercer controle sobre organismos perigosos por meios químicos ou biológicos. Os compostos biocidas são usados há séculos pelo homem, que os descobriu por meio de abordagem empírica. Por exemplo, os egípcios utilizavam natrão⁴, óleos e bálsamos na mumificação e os persas dispunham de vasilhames de cobre e prata para armazenamento de água potável (Seier-Petersen, 2013).

Os primeiros estudos citando as propriedades desinfetantes do APA foram publicados por Freer e Novy, em 1902, que notaram a “excelente desinfecção e poder de desinfecção em condições frias do ácido peracético”, porém a sua disponibilidade comercial somente tornou-se viável após a possibilidade de fabricação de peróxido de hidrogênio a 90%. A partir da década de 1940 estudos sobre a aplicabilidade do APA relacionada à sua eficiência na inativação de microrganismos tem sido relatada por diversos autores. (Block, 2001).

Hutchings e Xenozes em 1949 demonstraram que o APA foi o germicida mais potente entre 23 agentes analisados contra os esporos de *Bacillus thermoacidurans*. Logo

⁴Mineral constituído de carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

em seguida, em 1951, Greenspan e MacKellar descobriram o poder bactericida, fungicida e esporocida do APA quando altamente diluído (Block, 2001).

A sua poderosa ação antimicrobiana em baixas temperaturas somada à ausência de compostos tóxicos residuais sempre foi bem aceita pela indústria de alimentos e bebidas. Ele também é muito utilizado nas áreas da saúde e industrial como desinfetante ou esterilizante aplicado em tanques de aço, vidro e ligas sem estanho e tubulações. Porém foi apenas no final da década de 1980 que a aplicação do APA na desinfecção de efluentes foi posta em prática. O interesse pela sua aplicabilidade em efluentes ganhou força após a descoberta que os resíduos gerados pela desinfecção (*disinfection by products* – DBPs) aparentemente não apresentam riscos ao meio ambiente (MetCalf & Eddy, 2003; WHO 2005; Bell *et al.*, 2015).

No Reino Unido durante a década de 1990 as pesquisas sobre os métodos de desinfecção fragmentaram-se. Diversos testes em campo foram realizados pelo país, assim como estudos em laboratórios, motivados pelo compromisso do secretário de meio ambiente em atender aos novos padrões de qualidade da água definidos pela legislação europeia (*European Community Bathing Water Directive*) e por influência do comitê de poluição de praias que publicou um relatório à época.

Constatou-se que o uso de desinfetantes químicos, como meio de atingir níveis satisfatórios de qualidade das águas possui a vantagem da sua implantação ser rápida e de baixo custo quando comparada com a usual técnica de descarte em emissários distantes da costa marítima. Muitos estudos foram realizados utilizando a cloração como agente de desinfecção, entretanto preocupações envolvendo os subprodutos, sua eficiência contra vírus e questões de segurança em alguns sistemas acarretaram no interesse por outros agentes de desinfecção de alta eficiência, como o APA (NRA, 1993).

Em 2000 a Agência de Proteção Ambiental norte americana (*Environmental Protection Agency* – EPA) liberou um relatório permitindo a utilização do APA como agente de desinfecção em efluentes provenientes do extravasamento de sistemas combinados (*combined sewer overflows* – CSOs) justificado pela ausência de DBPs, além de outros atributos que serão descritos no capítulo a seguir.

Os fenômenos de CSOs ocorrem em países que utilizam sistemas unitários de esgotamento e drenagem urbana quando o escoamento dessas águas excede a capacidade hidráulica das estações de tratamento de efluentes ou dos sistemas de transporte. Quando

esse extravasamento acontece o escoamento excedente é despejado nos corpos hídricos. O efluente característico desses sistemas geralmente é uma mistura, em proporções variáveis, entre esgoto doméstico, águas urbanas (escoamento superficial), efluentes industriais/comerciais e sólidos particulados (U.S., 2000a).

A descarga desses efluentes pode conter uma ampla gama de poluentes incluindo microrganismos patogênicos (bactérias, vírus e cistos) e compostos químicos nocivos aos sistemas aquáticos. Durante anos os compostos clorados foram os desinfetantes utilizados nos sistemas de desinfecção devido à sua alta eficiência de inativação de microrganismos aliado a um baixo custo operacional. Entretanto os CSOs possuem características que interferem negativamente na sua eficiência. Sendo elas (U.S., 2000a):

- Intermitência dos eventos de extravasamento com elevada variação na vazão, dificultando a aplicação de dosagens ótimas;
- Elevada concentração de Sólidos Suspensos (SS);
- Elevada variação na temperatura (países de clima temperado) e na densidade bacteriana;
- Formação de DBPs;
- Geralmente são descartados em áreas remotas que demandam sistemas automatizados de dosagens;

No Brasil a concepção do sistema de esgotamento é do tipo separador, onde os esgotos são transportados às estações de tratamento em tubulações dedicadas exclusivamente a essa função, enquanto as galerias pluviais são projetadas para transportar exclusivamente as águas urbanas. Na prática, conforme os dados descritos anteriormente, grande parte dessas galerias acabam por transportar esgotos combinados às águas urbanas, fenômeno esse que torna os parâmetros desses efluentes semelhantes aos CSOs dos países de clima temperado.

Devido às características citadas, associada a uma crescente preocupação sobre os impactos dos DBPs na saúde e segurança, surge a necessidade de substituição do Hipoclorito de Sódio (NaClO) por um desinfetante menos impactante ao meio ambiente e com capacidade de resiliência às condições adversas. Diferentes métodos de desinfecção foram desenvolvidos e avaliados como potenciais substitutos à tradicional cloração, inclusive a utilização de dióxido de cloro (cloro em sua forma gasosa).

No final da década de 1980 e durante a década 1990 Baldry *et al* (1995) investigaram a eficiência de inativação do APA contra vírus e bactérias em efluentes domésticos. Nessa época foi reconhecido que os microrganismos causam uma série de problemas em instalações hidráulicas os quais incluem: corrosão induzida por microrganismos, colmatação em filtros e trocadores de calor, aspersores e torres de resfriamento e doenças causadas pela bactéria *Legionella*. Os resultados obtidos por Baldry *et al* (1995) foram positivos na erradicação de microrganismos nos sistemas de resfriamento por meio de dosagens de 10 mg/L de APA com 20 minutos de tempo de contato (Block *et al*, 2001).

Ainda nesse mesmo período foram elaboradas uma série de estudos avaliando a eficiência do APA na inativação de bactérias e vírus presentes em esgotos e águas residuárias. Os testes foram positivamente conclusivos, eliminando virtualmente toda a concentração de coliformes presentes no efluente, inclusive na presença de elevada concentração de matéria orgânica. Também foi abordada a questão da eficiência do APA em clima tropical e foi descoberto que a sua atividade de inativação é amplificada em climas quentes (Baldry *et al*, 1995).

A Administração Americana de Drogas e Alimentos (*American Food and Drug Administration – FDA*), em 1986, aprovou a utilização do desinfetante P-3-oxonia[®] active a base de ácido peracético e peróxido de hidrogênio na indústria agroalimentar. Pouco tempo depois, em 1988, a EPA registrou o APA e o Departamento de Agricultura Americano (*U.S. Department of Agriculture – USDA*) aprovou a sua liberação para uso agrícola (Block, 2001).

Hoje em dia, desde os anos 2000, uma série de instalações voltadas ao tratamento de efluentes estão utilizando o APA previamente ao descarte final dos seus efluentes e diversos estudos de casos com resultados promissores foram publicados (Stampi *et al*, 2001; Atasi *et al*, 2001; Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005; Silva *et al*, 2012; Andreoli *et al*, 2013; Bell *et al*, 2015; Chhetri *et al*, 2014; Souza & Daniel, 2014).

3.1.5 Contexto Atual

Há tempos os DBPs são reconhecidos como uma problemática relevante, especialmente nas águas voltadas ao abastecimento da população e principalmente agora que a prática do reuso das águas residuárias tem recebido um enfoque maior,

especialmente nos países europeus que estão colocando em prática os princípios da economia circular⁵.

Embora não existam dúvidas sobre a elevada eficiência e baixo custo das tecnologias de cloração, a problemática da toxicidade dos DBPs (além da própria ecotoxicidade do cloro ativo residual em corpos receptores) tem cada vez mais demandado etapas de descloração pós desinfecção, o que aumenta significativamente os custos operacionais. O processo de descloração pode ser realizado por meios físicos, como decomposição catalisada por carvão ativado, ou por meios químicos, pela adição de dióxido de enxofre e sais sulfitos. A decomposição sobre carvão é um método eficaz, porém possui custo elevado quando comparado a outros métodos, sendo indicada somente quando o objetivo é a remoção total de cloro residual. Os métodos químicos podem apresentar elevada complexidade quando o objetivo é atingir valores de cloro residual próximos à zero, e superdoses de sulfito podem formar sulfatos consumindo e reduzindo a concentração de oxigênio dissolvido e diminuindo o pH da solução (U.S., 2000b).

Recentemente, em 2010, o Canadá atualizou a sua legislação federal restringindo a concentração (nos corpos d'água) de cloro total residual em 0,02 mg/L. Já nos EUA os limites permitidos variam em função do critério de qualidade da água e do fator de diluição da estação de tratamento e correspondem a aproximadamente 0,015 mg/L. No Brasil, a CONAMA 357, que estabelece os padrões de lançamentos de efluentes, define que o cloro residual total e livre deve ter concentrações máximas de 0,01 mg/L e mais restritiva para os trihalometanos (por exemplo: 0,1 µg/L de 2-Clorofenol).

A legislação italiana restringiu os limites permissíveis de THMs nas águas de reuso e recuperação, permitindo uma concentração máxima para os aldeídos totais de 0,5 mg/L e 0,03 mg/L para os trihalometanos totais (TTHMs). Esses limites são aplicáveis à todas as águas de reuso (urbanas, industriais, irrigação) inclusive às redes de distribuição e corpos hídricos de baixa vazão (Nurizzo *et al*, 2005).

A desinfecção das águas no reuso é um fator chave nas questões hídricas. Um desinfetante que produza concentrações virtualmente nulas de trihalometanos tem atraído cada vez mais interesse. Em 2015 a Comissão Europeia lançou um Relatório de Avaliação (*Assesment Report*) com o objetivo de sustentar a decisão do Comitê de Produtos Biocidas

⁵ Sistema econômico caracterizado pela restauração e regeneração dos recursos de maneira cíclica e contínua.

(*Biocidal Products Committee – BPC*) que aprovou o uso do ácido peracético em 6 diferentes categorias (*products type – PT*), sendo elas (EU, 2015):

- PT 1: Higiene Humana;
- PT 2: Desinfetantes e algicidas sem finalidade de aplicação direta em humanos e animais (aplica-se à esgotos e efluentes);
- PT 3: Higiene veterinária;
- PT 4: Áreas de produção e consumo de alimentos;
- PT 5: Água potável;
- PT 6: Preservação de produtos durante estocagem.

Nos Estados Unidos uma série de instalações de tratamento de efluentes já estão utilizando o ácido peracético em substituição aos processos tradicionais de desinfecção. Na cidade de Memphis obteve-se resultados satisfatórios na inativação de *E. coli* em efluentes oriundos da estação de tratamento de efluentes domésticos e industriais, que são caracterizados pela elevada variação nos seus parâmetros (Block *et al*, 2015a).

Em New Orleans avaliou-se a eficiência de desinfecção do APA e a formação de DBPs no tratamento de efluentes gerados pela base naval de Mayport. Os resultados atingidos foram satisfatórios, eliminando mais de 3 unidades log de coliformes fecais e *enterococcus*. Também foi ressaltado nesse estudo que não houve formação detectável de trialometanos em todos os testes realizados e quando prolongou-se o tempo de contato, as concentrações dos produtos residuais caíram para valores próximos a zero (Au *et al*, 2016).

O sistema combinado de drenagem e esgotamento em Baby Creek, inserido na cidade de Detroit, diferencia-se dos sistemas combinados comuns pois não possui uma bacia de retenção. Com isso, o sistema de desinfecção dos escoamentos de eventos extremos é realizado dentro das próprias galerias de esgotamento que os descartam no rio Rouge. Esse corpo d'água passou por um plano de recuperação ambiental que envolveu a desinfecção dos efluentes despejados com aplicação do ácido peracético em substituição ao método tradicional de cloração.

Atasi *et al* (2001), dentro desse sistema, elaboraram um estudo que avaliou a eficiência de diferentes métodos de inativação de coliformes totais (hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, APA e Bromato de sódio). Para a maioria dos eventos de CSO, passado o escoamento inicial, 5 mg/L de APA foi suficiente para atingir inativação de coliformes

fecais maior do que 3 un. Para o efluente em tempo seco e pertencentes a parcela final dos eventos de CSO 10 mg/L de APA com 10 minutos de tempo de contato atingiram a meta de desinfecção.

Outros exemplos de instalações que utilizam o ácido peracético em escala real são as estações de St. Augustine, localizada no estado da Flórida, onde o objetivo foi reduzir a formação de bromodiclorometano, considerado um composto carcinogênico e delimitado pela National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES). Em Metro Vancouver, no Canadá, os gestores da estação de tratamento de efluentes de Northwest Langley adotaram o ácido peracético como agente de desinfecção motivados pelos limites cada vez mais restritivos das concentrações residuais de compostos clorados (Bel *et al*, 2015).

No ano de 2016 a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) em parceria com empresas da área tecnológica e industrial iniciaram um estudo avaliando a eficiência do ácido peracético na desinfecção dos extravasamentos de sistemas combinados do sistema de esgotamento do distrito de Cincinnati. Essa pesquisa é motivada pela característica do ácido peracético em ser ambientalmente inócuo (Patterson *et al*, 2016).

Em Guaratuba no Paraná, Andreoli *et al* (2013) realizaram um estudo avaliando a eficiência de desinfecção do ácido peracético aplicado de maneira emergencial diretamente em galerias pluviais que recebem ligação clandestinas de esgoto. A praia de Brejatuba que fica à jusante dessas galerias foi considerada inapropriada para uso recreacional, pois 20% das amostras analisadas indicaram má condições na qualidade da água.

Com o objetivo de avaliar o desempenho do ácido peracético nas águas de uso recreacional, Volschan *et al* (2017) realizaram um projeto em escala real na cidade do Rio de Janeiro. Conforme citado anteriormente, dosagens de ácido peracético foram aplicadas em cinco pontos pertencentes às galerias de drenagem situadas no entorno da Marina da Glória e Lagoa Rodrigo de Freitas. Dosagens de APA foram aplicadas objetivando manter concentrações residuais superiores a zero e ≤ 1 mg/L. Nessas condições o ácido peracético atingiu remoções médias de 4 un. log e até 6 un. log em algumas amostras, o que diminuiu a concentração média de *E. Coli* para 14 NMP/100 mL.

3.2 Mecanismo de Ação

Os agentes de desinfecção podem atuar na inativação dos microrganismos por diferentes mecanismos. Geralmente nas células vivas existem inúmeros alvos possíveis, os quais podem ser: (a) enzimas (responsáveis pelos processos metabólicos); (b) membrana citoplasmática (mantém a integridade da estrutura celular, controla a passagem de substâncias e é local de reações enzimáticas) e (c) parede celular (proporciona rigidez e resistência mecânica e participa de processos fisiológicos). Sendo assim uma lesão em qualquer desses níveis pode acarretar a morte do microrganismo (Schmidell *et al* 2007 apud Sueli, 2010).

Não existe um consenso geral sobre o mecanismo de ação do APA sobre os microrganismos, porém acredita-se que o oxigênio ativo do APA age por meio da desnaturação de proteínas, afetando a capacidade osmótica da membrana citoplasmática dos microrganismos, rompendo a parede celular e quebrando ligações tióis (-SH) e de enxofre (S-S) em proteínas, enzimas e metabólitos. A inativação de vírus por meio da aplicação do APA também foi relatada em estudos, e acredita-se que o seu mecanismo de inativação ocorre pela danificação da estrutura superficial dos vírus, como o revestimento proteico das células hospedeiras (Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005; Souza & Daniel, 2005; Luukkonen *et al*, 2014).

Estudos comparando as eficiências na inativação de *E. coli* entre APA e HP indicaram que, na inativação de 99,9% de *E. coli*, 5 mg/L de APA com 4 min de tempo de contato foram eficazes, enquanto que para o HP foi necessário 160 mg/L e 150 min. A hipótese proposta por Flores *et al* (2014) para a elevada taxa de oxidação do APA considera a ruptura homolítica do APA proposta por Bach *et al* (1996), confirmada posteriormente por Rokhina *et al* (2010), que descreve a ocorrência da reação conforme a figura abaixo:

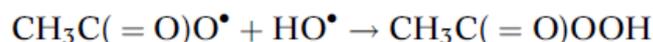
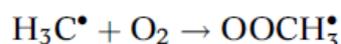
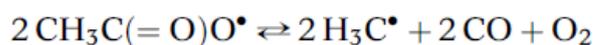
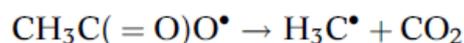
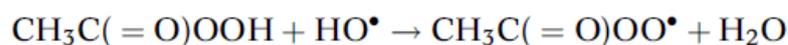
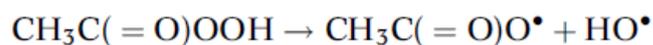


Figura 4: Reação homolítica em cadeia do APA (Fonte: Flores *et al*, 2014).

A taxa de oxidação do APA é majoritariamente controlada pela primeira reação, que representa a etapa inicial da homólise do ácido peracético, pois é nela que o radical OH^\bullet é formado. Apesar de todas as espécies de radicais serem princípio ativo, o OH^\bullet ainda é o mais contributivo na oxidação, seguido pela radical $\text{H}_3\text{C}^\bullet$. Para essas reações ocorrerem é necessária a presença de um catalisador semelhante os catalisadores usualmente encontrados em reações do tipo Fenton (íons metálicos ou semicondutores). Dependendo da estrutura do contaminante orgânico podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, semelhantes às encontradas nos processos oxidativos avançados, tais como: abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical. É importante ressaltar que as concentrações de Fe^{2+} intra e extracelular podem viabilizar as reações, e inclusive traços de metais de transição também podem induzir essas reações. Assim como a maioria dos ácidos orgânicos, o APA é um ácido fraco e por isso é mais ativo na parte ácida do equilíbrio, porém com poder biocida pouco prejudicado na faixa de pH alcalino (McDonnell & Russel, 1999; Block, 2001; Flores *et al*, 2014).

Apesar do efeito biocida do APA ser muito superior ao do HP, quando combinados a dosagem requerida do APA diminui significativamente. Estudos elaborados por Flores *et al* (2014) obtiveram reduções na dosagem de APA em aproximadamente 64% na inativação de 99,9% de *E. coli* e o tempo de contato demandado diminuiu em 2,76 vezes entre o APA comercial (APA 15% v/v; HP 20%; ácido acético 25% e água 40%) e APA com ausência de HP (inibição por meio da catalase). Uma das importantes vantagens do ácido peracético é que ele oxida a catalase e outras enzimas essenciais às células, prejudicando as vias metabólicas e o transporte ativo entre as membranas das concentrações dos solutos intracelulares (Flores *et al*, 2014; Kitis 2004).

O ácido peracético é o maior responsável pelo efeito biocida dessas soluções, porém a sua relação sinérgica com o HP não deve ser desprezada. Legget *et al* (2015) confirmaram essa surpreendente sinergia (não é comum observar esse efeito em agentes que atuam sobre o mesmo sítio celular). Acredita-se que o H₂O₂, quando aplicado previamente ao APA, exerce a degradação não letal de proteínas presente membrana superficial dos esporos, facilitando a passagem do ácido peracético no meio. Entretanto quando juntos em solução o efeito biocida do HP é potencializado pela rápida ação do APA em neutralizar o sistema de proteção das células. A figura 5 esquematiza os dois estágios de inativação propostos por Flores *et al* (2014), onde *B* significa bactéria.

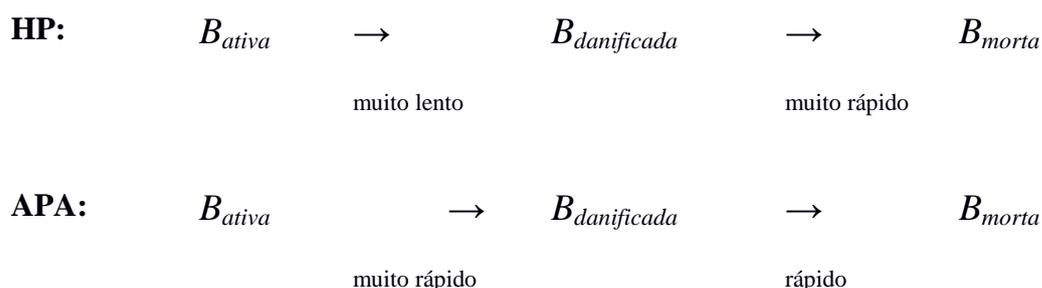


Figura 5: Estágios de inativação (Fonte: Flores *et al*, 2014).

No primeiro estágio o APA ataca as células rapidamente facilitando o subsequente ataque pelo HP. No segundo estágio a bactéria encontra-se danificada porém ainda não estando na forma de lisado (produto da lise celular). Nele o HP e o APA atuam em conjunto, proporcionando uma morte rápida com taxas de inativação mais elevadas do que encontradas com APA sozinho (Flores *et al*, 2014).

3.3 Propriedades Físico-Químicas

Os produtos resultantes da decomposição do APA são: ácido acético, peróxido de hidrogênio, oxigênio e água. A decomposição do ácido peracético pode ocorrer de três maneiras: decomposição espontânea (Figura 7), hidrólise e decomposição catalisada por metal de transição. O processo de decomposição do APA é fortemente exotérmico, liberando elevado volume de oxigênio, podendo ela ser iniciada por temperaturas elevadas, elevado pH e presença de metais de transição ou até mesmo por compostos orgânicos (Kitis, 2004; ECHA 2016; ECETOC, 2001).

Ambos os HP e APA decompõem-se rapidamente em ambientes com presença de matéria orgânica, não ocorrendo a bioacumulação. Essa característica é reforçada pelo baixo coeficiente de partição do APA ($\log P_{ow} = -0,52$). Essas propriedades podem ser positivas do ponto de vista ambiental pois, caso ocorram elevadas concentrações de APA residual elas rapidamente iriam degradar-se (ECETOC, 2001).

Estudos realizados por Cavallini (2012b), em que a degradação do APA em efluentes domésticos foi avaliada, indicaram que a concentração do APA em função do tempo apresentou maior linearidade no logaritmo natural. Isso indica que a concentração do APA decresceu exponencialmente com o tempo, diferenciando-se das reações de segunda ordem, onde a concentração residual persiste no meio por períodos prolongados, mesmo em baixas concentrações, indicando possíveis problemas ambientais.

As propriedades do APA comercial utilizado neste estudo estão descritas na tabela abaixo (tabela 5).

Tabela 5: Propriedades do APA a 15% m/m (Peróxidos do Brasil, 2004)

Propriedade	Valor, unidade, descrição
pH	< 1
Solubilidade	Miscível em todas as proporções com Água. Solúvel em solventes orgânicos polares. Ligeiramente solúvel em solventes aromáticos.
Aparência	Claro, líquido incolor.
Odor	Pungente
Ponto de ebulição	Não aplicável
Inflamabilidade	Não aplicável
Perigo de explosão	Não aplicável
Densidade	1,12 g/cm ³
Coefficiente de partição (n-octanol/água)	log P o/w: -1,25

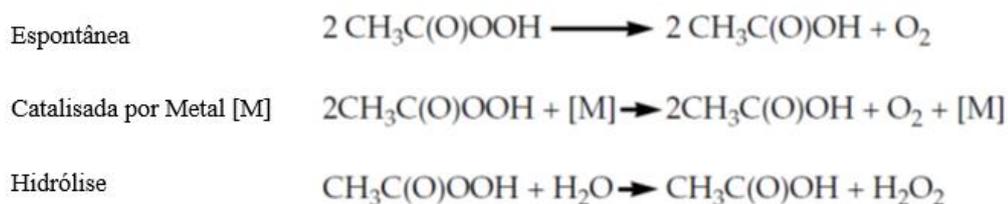


Figura 6: Equações de decomposição das soluções de APA (Yuan *et al*, 1977 apud ECETOC, 2001).

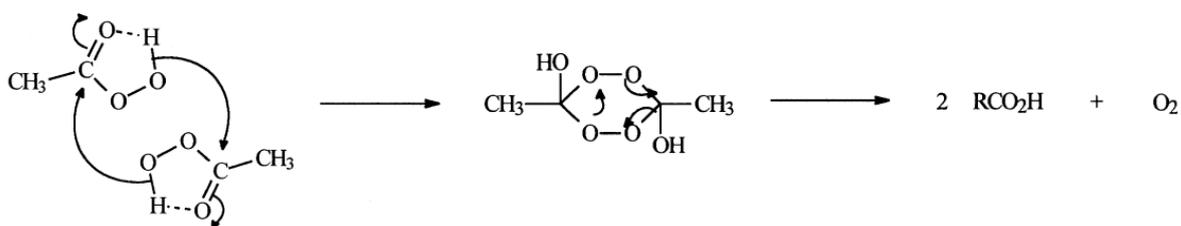


Figura 7: Decomposição espontânea do APA (Koubek *et al*, 1963 apud Brasileiro *et al*, 2001).

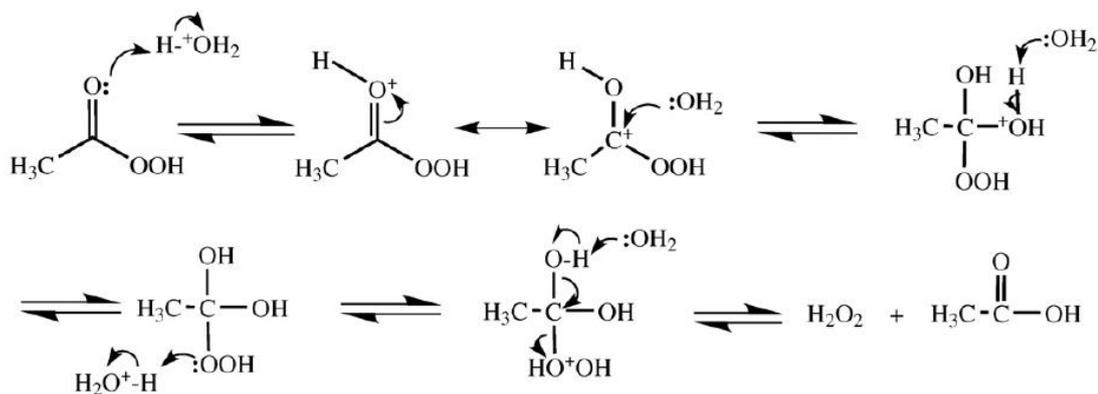


Figura 8: Hidrólise do ácido peracético (Fonte: Zhao *et al*, 2007).

As soluções de APA são instáveis. Soluções a 40% perdem 1 a 2% dos seus princípios ativos mensalmente, sendo essa perda mais significativa em função do fator de diluição. Soluções a 1% perdem metade do seu poder de ação por hidrólise em 6 dias. Geralmente o prazo de validade das soluções comerciais é de aproximadamente um ano. Estudos demonstram que a taxa de decomposição do APA, a 25°C atinge um valor máximo de $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol.s}$ em pH igual a 8,2 (corresponde ao pK_a) e diminui com o aumento do pH (tabela 6) (Kitis, 2004; Block 1991, Nascimento *et al*, 2003, Kunigk *et al*, 2001 apud Sueli 2010; Shikishima, 2009).

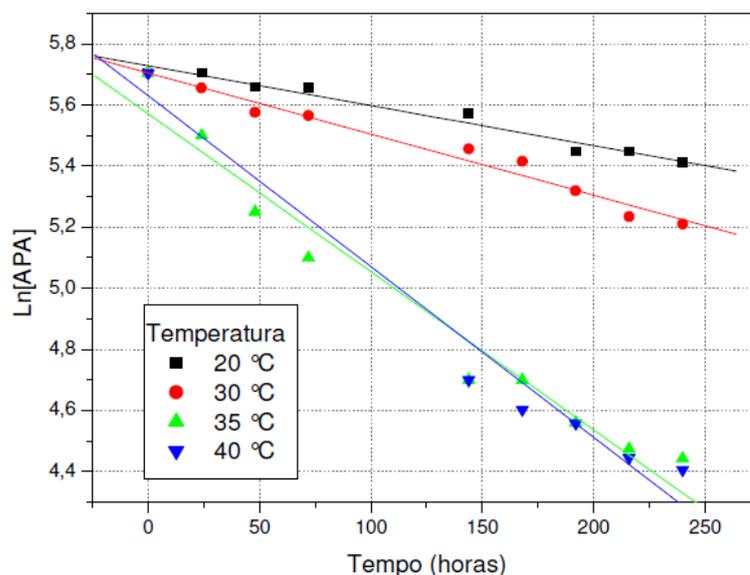


Figura 9: Decaimento do APA em solução comercial (300 mg/L) sem a presença de contaminante orgânico Fonte: Sueli, 2010.

Shikishima (2009) relata o estudo de Koubek *et al* (1963) sugerindo que a taxa determinante do estado de transição do APA é formada pela espécie não dissociada de

$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ e por uma espécie dissociada (CH_3CO_3^-) cujo o mecanismo de decomposição proposto envolve um ataque nucleofílico de um ânion perácido em uma molécula do perácido, que na ausência de um agente quelante torna-se uma reação essencialmente de primeira ordem.

Tabela 6: Influência do pH nas reações de decomposição do APA

Tipo de reação	pH	Produto obtido
*Decomposição espontânea	5,5 a 8,2	Ácido acético e oxigênio
**Hidrólise	5,5 a 8,2	Ácido acético e peróxido de hidrogênio
**Decomposição espontânea e hidrólise	8,2 a 9	Ácido acético, oxigênio e peróxido de hidrogênio

Fonte: *Swern, 1970; Yuan, 1997; **Zhang *et al*, 1998 apud Sueli, 2010.

Chhetri *et al* (2014) concluíram que a decomposição natural do APA em efluentes de sistemas combinados (águas pluviais com 5% de efluente doméstico) é lenta, 22% após 300 min a $7,81 \text{ mgL}^{-1}$ e 2% em 180 min a $1,19 \text{ mgL}^{-1}$. Foi notado que a degradação inicial aumenta com a matriz densidade do efluente, sendo ela estável nas faixas neutras e ácidas de pH. Também foi relatada uma degradação de 91% do APA a $2,2 \text{ mgL}^{-1}$ após 240 min em água do mar. Os autores relatam que existe um pequeno consumo inicial do APA ($\Delta t < 1 \text{ min}$) que aumenta conforme a matriz densidade do efluente. Em dosagens de $8,46 \text{ mgL}^{-1}$ de APA em CSO (15% de efluente) 11% de APA foram consumidos.

Shikishima (2009) organizou em uma tabela (tabela 7) dados disponíveis em estudos sobre a influência do tipo de água e de pH na degradação do APA. Esses dados demonstram uma degradação de 98% e 95% em água do mar após 24 horas com concentrações iniciais de 20 e 10 mg/L de APA, respectivamente. Ao estudar a cinética de decomposição do APA em meio salino, a autora descreve que essa reação é de primeira ordem com constantes de velocidade crescentes com o aumento do pH, sendo essa decomposição menor quanto maior for a concentração do APA e que as temperaturas entre 20 e 30° C não afetam a constante de velocidade.

Os dados demonstrados indicam que a taxa de degradação das soluções de APA é maior em água salina quando comparado em água doce, e também que a concentração de sedimentos acelera proporcionalmente a taxa de degradação (Shikishima, 2009).

Tabela 7: Decaimento do APA em diferentes águas e pH (Shikishima, 2009).

Tipo de Água	pH	Concentração nominal	Concentração medida (mg/L)			
		APA (mg/L)	Dia 0	Dia 1	Dia 2	Dia 4
Água desmineralizada	5	20	19,1	16,7	16	13,7
Água potável	6	20	18,8	1	0	NA
Água do mar	7	20	18,5	0,5	0	NA
Água desmineralizada	5	10	12	8,3	7,9	6,4
Água potável	6	10	10,3	0,5	0	NA
Água do mar	7	10	12,1	0,5	0	NA

Chhetri *et al* (2014) avaliaram os perfis de concentrações do ácido peracético em efluentes provenientes de sistemas combinados (CSOs) representando os perfis de concentração do APA no tempo para as 3 diferentes diluições e valores de pH entre 5,18 e 8. Os autores concluíram que a decomposição natural do APA é lenta (22% após 300 min a 7,81 mg/L e 2% em 180 min a 1.19 mg/L). Foi notado que a degradação inicial aumenta com a densidade de matéria no efluente (orgânica e inorgânica), sendo ela estável nas faixas neutras e ácidas de pH. Também foi avaliada uma degradação de 91% do APA a 2,2 mg/L após 240 min em água do mar.

Devido ao elevadíssimo risco de explosão do ácido peracético puro (100%), a realização de ensaios experimentais é tecnicamente impossível. Geralmente é comum encontrar nas soluções de equilíbrio do APA estabilizantes e catalisadores, que inclusive são considerados como parte integrante do produto comercial. Os princípios ativos (substâncias biologicamente ativas) do ácido peracético podem incluir o ácido sulfúrico, como catalisador (máximo de 10 g/kg), e como estabilizantes o ácido etidrônico (máximo de 14 g/kg) e o ácido dipocílico (máximo 1,6 g/kg) em soluções aquosas (EU, 2016).

3.4 Fatores que Influenciam a Desinfecção

A desinfecção é um processo menos rigoroso do que a esterilização. Ela geralmente envolve um agente químico na forma líquida a temperatura ambiente. Na

desinfecção não é objetivo remover 100% dos microrganismos, e sim a inativação dos patógenos considerados mais prejudiciais ou de interesse (Schmidell *et al*, 2007).

Diversos fatores intrínsecos e extrínsecos podem influenciar na eficiência dos agentes de desinfecção. A eficiência relacionada às propriedades inerentes do APA dependem do organismo alvo, pois existe uma ampla variedade de microrganismos com estruturas diferenciadas (por exemplo as bactérias gram positivas e negativas), enquanto que os fatores extrínsecos dependem das condições do meio, por exemplo a concentração de matéria orgânica (composição dos sólidos).

Os subitens a seguir reúnem informações sobre os principais parâmetros físico-químicos que podem afetar a eficiência do ácido peracético.

3.4.1 Sólidos Totais

Os sólidos suspensos totais (SST) geralmente estão entre os principais parâmetros culpados pela baixa eficiência de desinfecção por meio de processos químicos (cloro, ozônio e APA) e físicos (ultravioleta) porque as bactérias nadantes, que estão dispersas no efluente, estão sujeitas a um contato direto mais acessível com o agente de desinfecção, enquanto que as bactérias associadas às partículas (*particle-associated bacteria* – PAB) estão protegidas e podem resistir à elevadas doses de desinfetantes. Por convenção as partículas sólidas que fornecem essa proteção associativa são aquelas com dimensões superiores à 10 µm (Falsanisi *et al*, 2008).

O estudo elaborado por Falsanisi *et al* (2008) evidência que o tamanho das partículas sólidas suspensas possui significativa influencia na desinfecção. Nesse estudo os autores relataram que as partículas sólidas maiores do que 120 µm diminuíram a eficiência de desinfecção em 1,3 un. log e as partículas com dimensões entre 10 µm e 120 µm reduziram em 0,6 un. log. Estudos elaborados por Cavallini (2012b) demonstraram que o consumo de APA em efluentes com SST maiores que 50 mg/L aumentou em 1,5 vezes. Alguns autores afirmam que a desinfecção com APA só é eficiente em efluentes com concentrações de sólidos suspensos totais até 100 mg/L (Cavallini, 2011).

McFadden *et al* (2017) relatam que a correlação entre os diâmetros dos sólidos suspensos e a eficiência na desinfecção ainda é um campo que precisa ser melhor estudado. Os autores avaliaram a influência dos SST na eficiência de desinfecção do hipoclorito de sódio e do ácido peracético em CSOs. Nesse estudo concluiu-se que o APA

foi mais eficiente para todas as frações sólidas avaliadas e diferentemente dos estudos anteriores o diâmetro das partículas sólidas demonstrou pouca influência sobre a eficiência de inativação do APA, enquanto que para o hipoclorito o impacto foi bastante significativo.

3.4.2 Matéria Orgânica e Metais

Efluentes com elevada DQO e presença elevada de metais, como por exemplo efluentes oriundos de tratamento físico-químico, demandam maiores dosagens de APA para desinfecção. Gher *et al* (2003) relatam estudos afirmando que, para esse tipo de efluente, aplicações superiores a 6 mg/L seriam necessárias para atingir 9.000 CFU/100 mL de coliformes, justificada pela elevada DQO, sólidos suspensos e concentrações férricas (Gehr *et al*, 2003).

Esse aumento no consumo de APA ocorre devido à oxidação da matéria orgânica, que inclui os poluentes persistentes ou recalcitrantes, e pelo efeito catalisador que os metais exercem na decomposição espontânea de peróxidos. Devido a esse fato é comum a adição de agentes complexantes que impedem as reações entre os peróxidos e íons metálicos. O ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) é considerado um dos agentes mais eficazes para reduzir os íons metálicos livres, sendo que essa decomposição é predominante em condições de pH neutro ou alcalino. Porém, em meio fortemente ácido o DTPA pode ser oxidado pelos peróxidos, gerando um efeito contrário à inibição do consumo de APA, além de aumentar a taxa de degradação espontânea por favorecimento à hidrólise (Cavallini, 2011; Falsanisi *et al*, 2008).

Falsanisi *et al* (2008) modelaram a cinética de reação do ácido peracético em efluentes oriundos de tratamento físico-químico com elevador teor de Fe^{3+} e encontraram uma equação de segunda ordem modificada ao invés de uma esperada equação de primeira ordem. Eles justificam que essa concentração excessiva de íons metálicos foi suficiente para causar tamanha variação no consumo de APA.

Os peróxidos são extremamente reativos. Se a concentração de matéria orgânica for baixa a reação de desinfecção será rápida, fazendo com que as reações de desinfecção após 30 minutos sejam insignificantes. Entretanto se as dosagens de APA foram altas o suficiente para suprir a demanda da matéria orgânica, é possível que a desinfecção

aconteça em longos períodos, inclusive disponibilizando concentrações de ácido peracético residuais (Gehr *et al*, 2003).

3.4.3 Dosagem e Tempo de Contato

Apesar dessas particularidades os fatores mais influentes sobre a eficiência de inativação são a dosagem e o tempo de contato. Luukkonen *et al* (2014) relatam que a eficiência de desinfecção é mais dependente da dosagem em relação ao tempo de contato. Estudos indicam que a maior porcentagem de inativação ocorre nos primeiros 10 min. Há um consenso geral de que a dosagem é o principal fator determinante na eficiência da inativação e geralmente aplica-se concentrações de APA muito maiores do que a dose letal aos microrganismos (Luukkonen *et al*, 2015; Kitis, 2004; Wagner *et al*, 2002).

Porém os pesquisadores recomendam que a demanda inicial de APA deve ser levada em consideração nos cálculos das dosagens de peróxido. Como esperado a demanda de APA depende de diversos fatores, tais como teor de sólidos, presença de metais, carbono orgânico dissolvido, e também pela densidade inicial de coliformes e pelos padrões de qualidade da água (Gher *et al*, 2002).

Apesar desses fatores, Stampi *et al* (2001) afirmam que, do ponto de vista biológico, o processo de desinfecção por meio do ácido peracético é mais fácil de gerenciar do que outros métodos usuais e que bons resultados podem ser obtidos nos esgotos pluviais. Atasi *et al* (2001) afirmam que o controle de desinfecção é limitado pela variação da demanda química em eventos de chuva, sendo esse um fator chave nos processos de controle da eficiência (Atasi *et al*, 2001).

Block *et al* (2015) afirmam que os parâmetros do efluente que podem influenciar na performance do APA são: teor de matéria orgânica, metais reduzidos, DBO, DQO e SST. Os parâmetros: cor, DQO e potencial redox (ORP) podem ser utilizados como parâmetros de controle na dosagem do APA conforme descrito no estudo realizados pelos autores, no qual foram criados algoritmos utilizados no controle da dosagem de APA.

Sueli (2010) pontua que a escolha de um método analítico que possibilite determinar as concentrações dos reagentes e dos produtos envolvidos nas reações de consumo do ácido peracético, em função do tempo, é o grande desafio para atingir-se as dosagens ideais, supondo-se que o efeito biocida do APA depende diretamente da sua concentração e do tempo de contato a curto prazo.

Um bom exemplo da baixa dependência do ácido peracético em relação ao tempo de contato é a comparação dessa relação com a do cloro. Um estudo específico sobre a inativação de *E. coli* em água obteve como concentração mínima de cloro igual a 6 mg/L com tempo de contato de 5 minutos, e quando prolongou-se esse tempo para 3 horas a dosagem necessária de cloro diminui para 0,048 mg/L. No mesmo estudo a concentração mínima de APA foi de 3 mg/L tanto para 30 minutos como para 7 horas de tempo de contato (Aslari *et al*, 1992 apud Cavalini, 2012b).

3.4.4 Resistência e Inativação

O uso generalizado de biocidas nos últimos anos trouxe à tona a preocupação sobre o possível desenvolvimento de resistência nas bactérias por meio do aumento na taxa de mutação dos microrganismos e pela transferência horizontal⁶ de genes. Pouco é conhecido sobre os potenciais efeitos dessa resistência, porém os indícios da sua existência são evidentes. Acredita-se que incorreta dosagem do agente biocida pode levar a presença de concentrações residuais pequenas, expondo as bactérias a concentrações sub-inibitórias (Seier-Petersen, 2013).

Seier-Petersen (2013) examinou se bactérias isoladas (*S. aureus*) tornariam-se menos suscetíveis aos biocidas usados no seu ambiente e se isso poderia induzir a produção de bactérias clones resistentes à biocidas devido à co-seleção⁷ (Zhang *et al*, 2017). Os estudos de Seier-Petersen (2013) indicaram que a adição de HP e APA aumentaram significativamente a taxa de mutação das bactérias, entre 5 a 15 e 3 a 8 vezes, respectivamente. Isso indica que a exposição a concentrações sub-inibitórias desses agentes induz ao desenvolvimento de resistência ao HP e APA.

Seier-Petersen (2013) também alerta que, em relação aos biocidas, não existe um método bem estabelecido que avalie a susceptibilidade dos microrganismos à resistência. Ele afirma que o termo “resistência” é utilizado indiscriminadamente na literatura e se

⁶Processo em que um organismo transfere material genético para outra célula que não é sua descendente.

⁷Pressão exercida por uma condição ambiental adversa que confere resistência suficiente a todos os mecanismos de desinfecção.

refere à reduzida susceptibilidade ou tolerância aos biocidas e não à ineficiência de desinfecção.

O relatório de avaliação do ácido peracético concernente a sua liberação no mercado europeu (E.U., 2016) justifica que devido ao seu modo de ação muito inespecífico é muito improvável que o desenvolvimento da resistência aconteça. Sendo assim a necessidade da criação de estratégias de controle do uso de APA não é prioritária, entretanto ainda é recomendado o princípio geral de alternar o uso entre agentes de desinfecção com diferentes mecanismos de ação.

Conforme descrito anteriormente, os biocidas atuam em diferentes sítios celulares e o surgimento de resistência à desinfecção causada pela modificação de sítios celulares, ou pela “esquiva” de rotas metabólicas é considerado um fenômeno raro. Conseqüentemente o mecanismo geral de resistência é adquirido por meio do decréscimo da concentração do agente biocida no meio intracelular até atingir um nível inofensivo ao microrganismo, sendo esse mecanismo adquirido ou intrínseco. A resistência intrínseca refere-se a propriedade natural da célula, enquanto que a adquirida refere-se àquela resultante da aquisição de componentes genéticos ou às mutações (Seier-Petersen, 2013).

Acredita-se que o mecanismo com maior influência na resistência aos agentes biocidas é membrana celular que controla a entrada dos agentes no interior da célula. A sensibilidade à inativação varia significativamente entre diferentes microrganismos. Acredita-se que a composição e estrutura química das camadas celulares é o fator responsável. As bactérias gram-negativas são geralmente menos sensíveis aos biocidas do que as gram-positivas devido a barreira extra proporcionada por uma membrana adicional. A figura 9 demonstra a composição das membranas celulares de diferentes organismos (Seier-Petersen, 2013).

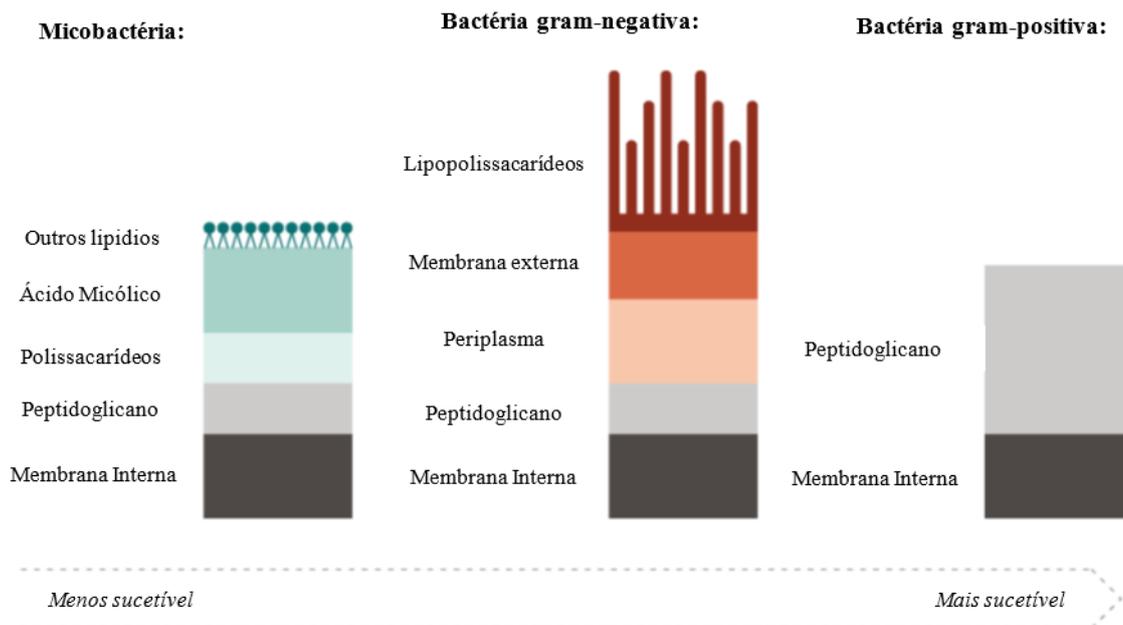


Figura 10: Ilustração esquemática das camadas celulares de diferentes microrganismos (traduzida). Fonte: Seier-Petersen (2013).

Assim como todos os agentes de desinfecção, o ácido peracético possui diferentes eficiências que dependem do tipo de organismo alvo. Ambos os microrganismos *E. coli* e o colífago MS-2 possuem resistências similares ao APA, porém poliovírus, echovírus e coxsackievírus são significativamente mais resistentes. Diferentes bacteriófagos apresentam uma vasta variabilidade na resistência ao APA. Estudos relatados por Gehr *et al* (2003) demonstram que, em um mesmo efluente, dosagens de 10 mg/L de APA com 120 minutos de tempo de contato reduziram o bacteriófago ϕ x 174 em 7,5 un. log, enquanto que 5 mg/L de APA foram necessários para reduzir 3,5 un. log do colífago MS-2 (Gehr *et al*, 2003).

Atasi *et al* (2001) elaboraram um estudo que avaliou a eficiência de diferentes métodos de inativação de coliformes totais (hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, APA e Brometo de sódio) em diferentes momentos dos eventos de chuva e concluíram que: o ácido peracético é mais eficiente do que o hipoclorito de sódio; a sua ação de desinfecção ocorreu entre 5 a 10 min; e dosagens de 5 mg/L de APA atingiram mais de 3 un. log de inativação de coliformes fecais.

Diversos estudos (Atasi *et al*, 2001; Stampi *et al*, 2001; Gehra *et al*, 2003; Kitis, 2004; Souza & Daniel, 2005; Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005; Dias *et al*, 2009; Cavallini *et al*, 2012a; Cavallini *et al*, 2012b; Silva *et al*, 2012; Andreoli *et al* 2013;

Chhetri *et al*, 2014; Coyle *et al*, 2014; Block *et al*, 2015a; Au *et al*, 2016) relatam valores de inativação de microrganismos (*Escherichia coli* e *enterococcus*) superiores a 3 unidades log em efluentes com contagem inicial na ordem de 10^2 a 10^6 MNP 100 mL^{-1} (média de 10^4 MNP 100 mL^{-1}), o que corresponde a uma diminuição de aproximadamente 90% em efluentes de origem doméstica (variados entre efluentes brutos ou após etapas de tratamento a níveis primários, secundários e terciários). Nesses estudos foram testadas dosagens variadas, entre 2 mg/L até 100 mg/L de APA, porém existe um consenso geral de que 2 a 15 mg/L são suficientes para atingir valores satisfatórios de desinfecção.

Stampi *et al* (2001) estudaram a eficiência do APA em efluentes domésticos brutos e após tratamento secundário com baixas dosagens de desinfetante aplicadas, entre 1,5 e 2 mg/L. Eles relataram que foram removidas 5 unidades log de coliformes totais e *Escherichia coli*, e que houve uma diminuição de *enterococcus* de 10^6 MNP/100 mL para 702 MNP/100 mL. O tratamento secundário ocorreu por meio de lodos ativados que disponibilizaram elevadas concentrações de OD e de sólidos suspensos. A estação de tratamento recebeu apenas efluentes domésticos.

No estudo citado acima notou-se que: (1) a eficiência do APA aumentou com a temperatura; (2) a eficiência do APA diminuiu com o aumento da DBO_5 ; (3) a taxa de inativação de *enterococcus* aumentou sutilmente com o aumento do pH, enquanto que os sólidos suspensos não demonstraram influência na eficiência de desinfecção, e a influência sobre o pH do efluente foi desprezível. Também foi relatado que, quanto maior for a concentração de microrganismos, maior é a eficiência de inativação do APA. Os autores concluem que o ácido peracético é indicado na desinfecção de efluentes secundários devido à baixa concentração de DBO_5 e que concentrações de sólidos suspensos em até 10 mg/L aumentam a demanda do APA, sendo essa demanda constante até 40 mg/L (Stampi *et al*, 2001).

O APA apresenta a desvantagem de, por ser um composto orgânico, aumentar a carga orgânica sobre o efluente e possibilitando o recrescimento bacteriano devido principalmente ao ácido acético, porém Antonelli *et al* (2016) relatam que esse recrescimento é insignificante. Em contrapartida, o estudo realizado por Cavallini (2012b) determinou que a aplicação do APA aumentou a DQO média em 15% a cada 10 mg/L dosado.

A autora não recomenda a sua aplicação em efluentes com elevada DQO, e naqueles com baixa DQO não ultrapassar dosagens superiores à 10 mg/L. Entretanto, como aspecto positivo, dosagens de 10 mg/L de APA resultaram em um aumento superior a 1,6 vezes o teor de oxigênio dissolvido no efluente, indicando um equilíbrio entre a carga orgânica adicional e oxigênio liberado que, segundo Cavallini (2012b), proporcionou a conservação da DBO.

3.4.5 Qualidade da Água Após a Desinfecção

Um fator que deve ser levado em consideração é a qualidade da água em que o efluente desinfetado será despejado, porque em ambientes bastantes alterados e impactados as possíveis alterações nos parâmetros físico-químicos tornam-se desprezíveis. Andreoli *et al* (2013) relatam que não encontraram alterações significativas nos parâmetros pH, condutividade, turbidez e sólidos suspensos possivelmente pelo impacto já existente no ecossistema.

Estudos elaborados por Lazarova *et al* (1998) demonstraram que a aplicação de 5 mg/L aumentou a concentração de carbono orgânico total (COT) em 1,5 vezes e 10 mg/L triplicou o COT. Esse aumento é justificado pela presença do ácido acético na composição do APA. Desinfetantes que são agentes de oxidação também elevam a DBO, além do COT, devido à capacidade de aumentar a biodegradabilidade de compostos orgânicos recalcitrantes presentes no efluente.

Nos ensaios realizados por Wagner *et al* (2002) em uma das amostras ocorreu o aumento na DBO. Esse aumento demonstrou-se insignificante devido à grande variabilidade desse parâmetro no efluente avaliado (efluente secundário - ETE), correspondendo a um aumento de 8% na DBO₅ em relação ao efluente bruto (Wagner *et al*, 2002).

3.4.6 Potencial Hidrogeniônico

Em relação ao pH, os estudos elaborados por Cavallini (2012b) indicam que a eficiência de inativação é melhor em faixa neutra e ácida de pH, nos valores entre 4 e 8, sendo baixa a perda de eficiência nessa faixa. Devido à sua forma biocida estar na fase não dissociada, quando em condições alcalinas a sua eficiência diminuiu devido à predominância da forma dissociada (Kitis, 2004).

Cavallini (2012b) avaliou se a acidificação do efluente exerce efeito significativo na eficiência de desinfecção com APA. A autora constatou que, apesar da eficiência ser melhor em pH 5, o efeito da acidificação não teve impacto significativo na desinfecção e foi constatado que a acidificação de efluentes domésticos, ou de sistemas combinados, seria desnecessária porque raramente encontra-se valores de pH acima de 9 nesses efluentes.

Diversos estudos avaliaram a influência do ácido peracético sobre o pH e existe um consenso geral que as alterações provocadas pelo uso de APA é muito baixa (Costa, 2007; Stampi *et al*, 2001). Estudos elaborados por Koivunen & Heinonen-Tanski (2005) demonstraram que a dosagem de 15 mg/L, em efluente primário de uma estação de tratamento de efluentes doméstico, diminuiu o pH em 0,52 unidades.

3.5 Toxicidade

Devido ao APA ser um oxidante forte, ele pode reagir com compostos orgânicos, tais como aminoácidos, fenóis, anilinas e outros aromáticos presentes nos efluentes domésticos. Há muito tempo é sabido que os processos de desinfecção tradicionais promovem a formação de sub-produtos tóxicos (DBPs) denominados aldeídos e fenóis halogenados, os quais possuem elementos do grupo dos halogênios. Os aldeídos são hepatoxinas até mesmo quando em baixas concentrações (Dell'Erba *et al*, 2007; Nurizzo *et al*, 2005).

Os microrganismos necessitam de uma ampla gama de elementos químicos presentes nos meios biológico e geológico. É no meio biológico que ocorrem os processos de síntese orgânica e decomposição dos elementos. O meio geológico (terrestre) é a principal fonte dos elementos químicos aos organismos, cuja movimentação é cíclica desde o meio físico aos organismos e retornando à esse. Kitis *et al* (2004) afirmam que a rápida decomposição dos subprodutos da desinfecção pelo APA indica que eles não alteram os ciclos geoquímicos.

A matéria orgânica presente em efluentes domésticos é composta por diferentes substâncias tais como amino ácidos, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos, os quais reagem livremente com oxidantes químicos (cloro, ozônio, APA, etc.) formando subprodutos, entretanto muito desses produtos não são considerados nocivos (Booth & Lester, 1994).

Muitos pesquisadores concluíram que a quantidade de DBPs formados pela dosagem de ácido peracético é muito baixa inclusive em ambiente salino onde a concentração de íons é mais elevada. A eletroquímica do APA permite a oxidação de brometos a ácido hipobromoso, o qual pode ser convertido a fenóis bromados, os quais incorporam-se na estrutura da matéria orgânica presente no meio (Dell'Erba *et al*, 2007).

Nurizzo *et al* (2005) avaliaram a formação de DBPs resultante da aplicação de APA em água de reuso aplicada à irrigação. Nesse estudo eles notaram que em dosagens entre 6 a 30 mg/L de APA o fenol pôde atuar como receptor de radicais livres. Em contrapartida, a adição de APA em soluções aquosas contendo ácidos húmicos enriquecidas com cloretos não proporcionou um aumento na produção de compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX) ou de halogenados orgânicos totais (TOX), sugerindo que os cloretos não são oxidados a HClO.

Entretanto Nurizzo *et al* (2005) observaram que, se a solução é rica em brometos, um aumento dos AOX e bromofórmios ocorre, indicando que o APA oxida brometos a HBrO, gerando subprodutos bromados. Os autores realizaram 2 ensaios variando as concentrações de brometos (1) e variando a concentração de COT (2) e concluíram que: (1) apesar da alta concentração de brometos, quando a quantidade de matéria orgânica é baixa, assim como o seu potencial de oxidação, não ocorre a formação de DBPs; (2) quanto maior for a concentração de carbono orgânico oxidável, em concentrações similares de brometos, maior é o aumento de DBPs, especialmente os aldeídos. Curiosamente não foi observado o aumento na formação de THMs. (Nurizzo *et al*, 2005).

Em contrapartida, existem relatos de águas com baixa concentração de COT porém com elevada absorvância que podem apresentar grande potencial de formação de subprodutos, assim como águas com elevado COT que podem apresentar baixo potencial de geração de subprodutos (cadeias simples, baixo grau de aromaticidade e instauração, densidade de grupos funcionais fenólicos) (Souza & Daniel, 2014).

Devido à solução de APA conter HP na sua composição, a toxicidade resultante é a soma das toxicidades inerentes das duas moléculas. A contribuição do HP à toxicidade não pode ser maior do que a toxicidade proporcionada pela solução, a não ser que a taxa de hidrólise do APA em HP seja o caminho principal da reação de decomposição e a taxa de hidrólise do ácido peracético supere a taxa de decomposição do HP. É possível que as concentrações de HP aumentem no tempo, atingindo potencial de toxicidade mais alto do

que o do APA residual, porém essa situação é muito improvável de ocorrer (Luukkonen 2014; Bell & Wyllie, 2016).

Booth *et al* (1994) avaliaram o potencial de formação de radicais livres por meio da detecção de fenóis halogenados pois, segundo os autores, o fenol é ideal para esse objetivo e a sua presença é frequente em efluentes domésticos. A formação de fenóis halogenados indica o potencial do APA em formar radicais livres e conseqüentemente a formação de outros compostos halogenados.

Nesse mesmo estudo Booth *et al* (1994) também avaliaram o potencial de formação de clorofenóis em amostras enriquecidas com cloreto e observaram que: o APA não oxidou cloretos a ácido hipocloroso, impossibilitando que as reações subseqüentes produzam compostos orgânicos clorados e residuais de radicais cloro em condições de não catálise. Devido a eletroquímica do ácido peracético não viabilizar a oxidação dos cloretos, o aumento na concentração de clorofenóis é conseqüência da reação halogenação por radicais livres catalisada pela matéria orgânica presente no efluente.

Os resultados descritos por Crathorne *et al* (1991) apud Booth *et al* (1994) confirmaram essa propriedade do ácido peracético. Os autores citados avaliaram a aplicação de APA em uma solução de ácidos húmicos enriquecida com cloretos e não encontraram concentrações significativas de halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) e de trihalometanos.

Entretanto o APA pode apresentar toxicidade aguda em espécies aquáticas independentemente dos seus níveis tróficos. Estudos realizados pelo Centro Europeu para Ecotoxicologia e Toxicologia de Químicos (*European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals* – ECETOC) relatam que o nível (concentração) de efeito não observável (CENO) do APA, em 120 horas de tempo de contato, para o organismo *Selenastrum capricornutum* foi de 0,13 mg/L e o EC₅₀ (efeito observado sobre 50 % da população) foi de 0,18 mg/L sobre o crescimento desses (ECETOC, 2001).

Nesse mesmo estudo o ácido peracético também apresentou toxicidade à *Daphnia magna*, sendo o EC₅₀, para 48 horas, entre 0,5 a 1 mg/L. Para os peixes em geral a toxicidade foi menor, para 96 horas o LC₅₀ (dose letal para 50 % da população) variou entre 0,9 a 3,3 mg/L. Esses resultados indicam que existe uma relação entre tamanho e sensibilidade dos microrganismos. Os microrganismos pequenos são mais suscetíveis devido a elevada razão superfície/massa que possibilita maiores taxas de entrada de

substâncias. Esse fenômeno pode estar relacionado à inespecificidade do modo de ação do APA, conforme descrita nos capítulos anteriores, a qual é relevante a todos os organismos (ECETOC, 2001).

Superdosagens de APA em condições controladas, ensaiadas em laboratório, demonstram-se como altamente tóxica às algas (*Selenastrum capricornutum*) e aos invertebrados aquáticos (*Daphnia magna*) e moderadamente a pouco tóxica aos peixes (Bell *et al*, 2015).

As tabelas abaixo foram extraídas dos estudos elaborados por Bell *et al* (2015) e Block *et al* (2009), as quais relacionam diferentes espécies com os níveis de toxicidade aguda (Tabela 8) e toxicidade crônica (Tabela 9) do APA e do Hipoclorito de Sódio. Onde as siglas correspondem à:

- EC50: Concentração da substância que gera um efeito observado em 50% da população teste;
- LC50: Concentração da substância que apresenta letalidade para 50% da população teste;
- IC50: Concentração da substância que inibe uma função biológica específica em 50% da população teste;
- CENO: A maior dose testada que não causa efeitos tóxicos aos organismos testados;
- LOEC: A menor dose testada a qual apresenta significado estatístico relacionada a um tempo de exposição.

Tabela 8: Toxicidade aguda do APA e do Hipoclorito de Sódio (adaptado de Bell *et al*, 2015).

Toxicidade Aguda		
LC50 96 horas		
Espécies	APA (15%)	Hipoclorito de Sódio (12%)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Truta-arco-íris)	0,53 - 1,6 mg/L	0,18 - 0,22 mg/L
<i>Lepomis macrochirus</i> (Bluegill)	1,1 - 3,3 mg/L	0,44 - 0,79 mg/L
<i>Salvelinus fontinalis</i> (Brook trout)	...	0,1 - 0,18 mg/L
<i>Lepomis cyanellus</i> (Green sunfish)	...	0,71 - 0,82 mg/L
<i>Brachydanio rerio</i> (Peixe zebra)	1,0 mg/L	...
EC50		
<i>Daphnia magna</i> (48 horas)	0,73 - 3,3 mg/L	0,033 - 0,048 mg/L

Toxicidade Aguda		
LC50 96 horas		
Espécies	APA (15%)	Hipoclorito de Sódio (12%)
<i>Selenastrum</i> (120 horas)	0,18 mg/L	Tóxico aos organismos aquáticos
<i>Mytilus sdulis</i> (48 horas)	0,27 mg/L	...
Algas (várias espécies, 72 a 96 horas)	0,7 - 16 mg/L	...
<i>Selenastrum capricornutum</i> (120 horas)	< 1 mg/L	...

As concentrações descritas na tabela 8 demonstram que: o APA é menos tóxico aos organismos quando comparado ao cloro, devido às maiores concentrações de ácido peracético serem necessárias para gerar o efeito resposta da toxicidade.

A tabela 9 relaciona os valores limites de toxicidade crônica do ácido peracético e faz parte do mesmo estudo elaborado por Block *et al* (2009). A partir da obtenção desses dados os autores concluíram que a concentração de APA, a nível residual, não oferece riscos aos ecossistemas e à vida aquática. Há de se destacar também que as dosagens de toxicidade do peracético são muito superiores às do cloro, indicando que o APA seria um bom substituto ao cloro porque é mais ambientalmente compatível.

Outro fator que deve ser levado em consideração, segundo Block *et al* (2009), é a grande diluição que ocorre no descarte dos efluentes nos corpos hídricos aliada ao rápido decaimento do APA residual. Isso faz com que as concentrações residuais práticas sejam inferiores às utilizadas no estudo de Block *et al* (2009).

Devido à meia vida do APA, em águas límpidas, ser aproximadamente 12 horas todos os organismos testados por Block *et al* (2009), com exceção das algas, foram expostos ao ácido peracético sob vazão com renovação contínua da mistura (exposição dinâmica).

Tabela 9: Toxicidade crônica do APA (adaptado de Block *et al*, 2009).

Toxicidade Crônica do Ácido Peracético (96 horas)				
Espécies	Procedimento e Efeito	LC50 ou IC50*	CENO	LOEC
<i>P. promelas</i> (Fathead minow)	Exposição dinâmica	1,16 mg/L	0,89 mg/L	1,62 mg/L
	Sobrevivência			

Toxicidade Crônica do Ácido Peracético (96 horas)				
Espécies	Procedimento e Efeito	LC50 ou IC50*	CENO	LOEC
<i>P. promelas</i> (Fathead minow)	Exposição dinâmica	1,19 mg/L	0,89 mg/L	1,62 mg/L
	Crescimento			
<i>C. dubia</i> (Pulga d'água)	Exposição dinâmica	0,86 mg/L	0,68 mg/L	1,45 mg/L
	Sobrevivência			
<i>C. dubia</i> (Pulga d'água)	Exposição estática	1,03 mg/L	0,68 mg/L	1,45 mg/L
	Crescimento			
<i>S. capricornutum</i> (Microalgas)	Exposição estática	0,44 mg/L	0,19 mg/L	0,38 mg/L
	Crescimento			
<i>A. flosaquae</i> (Cyanobactérias)	Exposição estática	0,49 mg/L	0,20 mg/L	0,40 mg/L
	Crescimento			

*Concentração de inibição ao crescimento.

Em relação à ligação com o câncer, estudos de diversas instituições: Agência Internacional Pesquisa sobre Cancêr (IARC), EPA, Programa Nacional Americano de Toxicologia, e outras, não consideram o APA carcinogênico (Dias *et al*, 2009). Um documento guia elaborado pela National Research Council (2010) sobre os valores orientadores de exposição aguda relatam estudos afirmando que o APA, após longos períodos de exposição (maiores do que 12 meses), induziram o desenvolvimento de tumores de pele em 10% dos roedores expostos; nenhum foi câncer.

3.6 Oxidação de Compostos Persistentes

Existem outros compostos perigosos à saúde além dos DBPs. Os compostos disruptores endócrinos (*endocrine disrupting compounds* – EDCs), fármacos e produtos utilizados na higiene pessoal podem causar sérios impactos nos corpos receptores e sistemas estuarinos, além da saúde humana propriamente dita.

Block *et al* (2015b) relatam que os EDCs são inseridos no meio ambiente por meio da descarga de efluentes (brutos ou tratados) quando não são completamente metabolizados (por exemplo estrogênio sintético), ou pela infiltração de choroume nas

águas subterrâneas (por exemplo bisfenol A⁸). Segundo os autores, interferências na normalidade dos ciclos endócrinos podem causar disfunções e câncer nos seres humanos.

É comum a presença de EDCs em itens de consumo, produtos industriais e farmacêuticos. O descarte de materiais contendo EDCs possibilita a migração desses compostos para as águas subterrâneas e mananciais de abastecimento humano, ou até mesmo entrando em contato direto com usuários em águas contaminadas. Block *et al* (2015) explicam que devido ao potencial impacto dos EDCs em concentrações relativamente baixas (< 1 ppb) nos processos hormonais, somada à baixa eficiência (ou nula) dos processos de remoção dos EDCs das águas, existe um potencial impacto bastante significativo dos EDCs nos corpos receptores e sistemas que recebem os efluentes contaminados.

O estudo preliminar de Block *et al* (2015b) indicou que o APA pode agir sobre os EDCs, reduzindo os seus potenciais impactos por meio da sua desativação. Nele os autores avaliaram 3 disruptores endócrinos objetivando representar a diversa gama de EDCs, sendo eles: 17-beta estradiol (E2, hormônio sexual e esteroide; compostos mais referenciado em estudos sobre EDCs e principal hormônio sexual feminino); 17-alfaeltinilestradiol (EE2, derivado do estradiol; um dos principais componentes dos contraceptivos hormonais; devido à grande utilização ele contribui substancialmente na contaminação por EDCs); e bisfenol A (BPA, composto sintético que estruturalmente se assemelha aos EDCs encontrados nos plásticos; pode bloquear receptores endócrinos e interferir na normalidade dos ciclos endócrinos).

Os autores utilizaram dosagens de 1, 5 e 10 mg/L de APA em água deionizada com presença de EDCs. Os resultados foram bastante significativos, com tempo de contato de 20 minutos atingiu-se uma redução na atividade dos EDCs superior a 90%. Nesse mesmo estudo também foi avaliada a eficiência do APA em efluentes domésticos. Com dosagens de 2 mg/L os autores conseguiram atingir o valor 200 ufc/100 mL estabelecido na legislação americana após 7 minutos de tempo de contato, e reduções de 2 a 3 un. log com tempo de contato de 19 minutos. Nesse efluente a dosagem de APA reduziu a atividade dos EDCs em 30%, enquanto que a cloração (7 mg/L) a aumentou em 149%.

⁸Bisfenol A: composto orgânico sintético utilizado na síntese de plásticos.

Sendo assim concluiu-se que, além dos benefícios da ausência na formação de THMs na desinfecção com ácido peracético, ainda existe o benefício da diminuição na atividade dos compostos que interferem nos ciclos endócrinos, enquanto que a cloração além de gerar DBPs ainda contribui para o aumento da atividade dos EDCs, conforme descrito na tabela 10 (Block *et al*, 2015b).

Tabela 10: DBPs e atividade do estrogênio, adaptado de: Block *et al* (2015).

DBPs	Amostras Brutas	APA dosado			Cloro dosado	
		2 mg/L (APA)	3 mg/L (APA)	5 mg/L (APA)	5 mg/L (Cl ₂)	10 mg/L (Cl ₂)
Bromoform (ppb)	<10	<10	<10	<10	30	70
Dibromochloromethane (ppb)	<5	<5	<5	<5	8.8	21
Estrogenicidade		Atividade			Atividade	
		Bruta	2 mg/L (APA)		Bruta	7 mg/L (Cl ₂)
		8,2	5,74		29,1	43,36
		Reduziu 30%			Aumentou 149%	

Bell *et al*, 2015 relatam que estudos recentes pela universidade de Tulane, ainda não publicados, demonstraram que o APA reduz a atividade de substâncias presentes nos efluentes que causam distúrbios no sistema endócrino dos humanos. Outro estudo realizado no condado de Gwinnett, Georgia, está testando a degradação de sete compostos específicos de hormônios por meio do APA, e obtiveram resultados de inativação de metade da concentração dos compostos: 4-androstene-3; 17-dione e estrone com tempo de contato de 30 min.

3.7 Riscos

Os efeitos adversos do ácido peracético em humanos estão limitados ao local de primeiro contato com o corpo. Não há uma relação clara entre os efeitos sistêmicos que o APA pode causar e o seu modo de ação devido à sua rápida degradação. Os efeitos mais observações nos animais são a corrosão e/ou irritação da pele e membranas, e eles dependem mais da concentração em relação ao tempo de exposição. OAPA pode causar

irritação ao trato respiratório como efeitos secundários às lesões superficiais, (ECHA, 2016).

O ácido peracético somente oferece riscos em concentrações muito além das aplicáveis e em tempos de exposição impossíveis, visto a sua alta cinética de degradação. A tabela abaixo foi adaptada de Bell *et al* (2015) e nela estão relacionadas as dosagens permitidas e concentrações residuais pela legislação americana (EPA) e canadense (*Health Canada Pest Management Regulation Agency – PRMA*) com os respectivos produtos aprovados para uso.

Tabela 11: Limites permitidos de APA segundo legislações (Bell *et al*, 2015).

Produto	VigorOx® WWT II	Proxitane® WW-12	BioSide™ HS 15%
N° Registro na EPA (ano)	65402-3 (2008)	68660-1 (2013)	63838-2 (2015)
Registro California	65408-8-AA (2012)	-	-
Dosagem permitida	0,5 - 15 mg/L	0,5 - 10 mg/L	0,5 - 10 mg/L
Residual permitido	< 1 mg/L	< 1 mg/L	≤ 1 mg/L
N° Registro na PRMA	31330	30676	-
Dosagem permitida	0,5 - 4 mg/L	< 2 mg/L	-
Residual permitido	< 1 mg/L	< 1 mg/L	-
Composição			
Ácido Peracético	15%	12%	15%
Peróxido de Hidrogênio	23%	19%	22%
Ácido Acético	0,16	0,2	0,15
Ácido Sulfúrico	< 1%	Não especificado	Não especificado
Água	0,45	Não especificado	Não especificado

Bell *et al* (2015) antecipam que os critérios da agência americana, sobre o APA, serão menos restritivos em relação aos critérios de qualidade da água estabelecidos em 1986 (*Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Chlorine*) pela EPA. Esses critérios, em águas doce, determinam que: existindo a possibilidade de uma espécie local

importante ser sensível ao cloro residual, a concentração média de 4 dias consecutivos não deve ultrapassar 11 µg/L mais de uma vez dentro de um intervalo de 3 anos, e a concentração média por hora não exceda 19 µg/L mais de uma vez, em média, a cada 3 anos. De maneira análoga, em ambientes salinos é inaceitável que a concentração média, de 4 dias consecutivos, de cloro residual ultrapasse 7,5 µg/L mais do que uma vez, em média, a cada 3 anos e a concentração média por hora não exceda 13 µg/L mais do que uma vez em média a cada 3 anos.

Devido à solução de APA conter HP na sua composição, a toxicidade resultante é a soma das toxicidades inerentes das duas moléculas. A contribuição do HP à toxicidade não pode ser maior do que a toxicidade proporcionada pela solução, a não ser que a taxa de hidrólise do APA em HP seja o caminho principal da reação de decomposição e a taxa de hidrólise do ácido peracético supere a taxa de decomposição do HP. É possível que as concentrações de HP aumentem no tempo, atingindo potencial de toxicidade mais alto do que o do APA residual, porém essa situação é muito improvável de ocorrer (Bell & Wyllie, 2016; Luukkonen 2014).

4 Metodologia

4.1 Área de Estudo

A cidade do Rio de Janeiro situa-se em área litorânea e caracteriza-se pela presença de formações montanhosas que separam as áreas das zonas de baixadas, criando um isolamento na circulação dos ventos e massas de ar. Isso proporciona uma complexidade climática, potencializada pelo desordenado e intenso processo de urbanização da cidade (Fundação Rio-Águas, 2015).

A região caracteriza-se pelo clima tropical quente e úmido com pequena variação anual de temperatura. A precipitação anual média varia entre 1.100 e 2.100 mm. A ocorrência de chuvas está associada às massas de ar Tropical Atlântica (quente e úmida) e Polar Atlântica (fria e seca) (Fundação Rio-Águas, 2015).

As localizações dos pontos de coleta, nas saídas das galerias pluviais, estão demarcadas na figura 11. Devido à variabilidade dos escoamentos (ausência ou existência), e buscando representar as diferentes áreas de drenagem, foram selecionados pontos de coletas em diferentes galerias, ao invés de um ponto de descarte fixo.

Segundo Prodanoff (2005) sobre as condições que caracterizam a poluição difusa, citando Novotny (1991):

é difícil o estabelecimento de padrões de qualidade para o lançamento do efluente, uma vez que a carga poluidora lançada varia com a intensidade e a duração do evento meteorológico, a extensão da área de produção naquele específico evento, e outros fatores que tornam a correlação vazão x carga poluidora praticamente impossível de ser estabelecida (PRODANOFF, 2005, pág. 24).

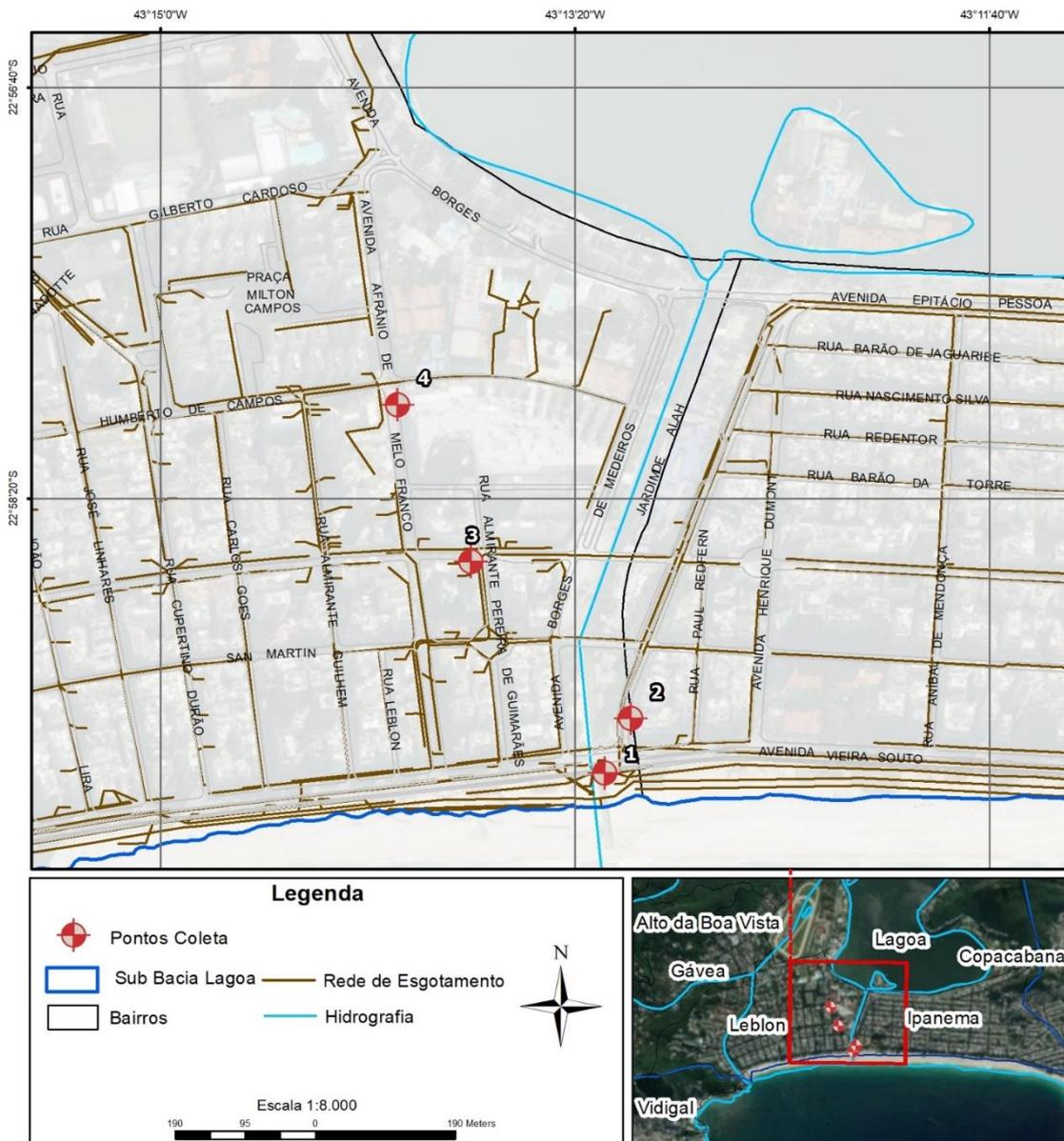


Figura 11: Localização dos pontos de coleta.

Devido à elevada variação dos parâmetros de qualidade das águas do escoamento superficial urbano, assim como da intensidade das precipitações, optou-se por avaliar a desinfecção do ácido em galerias que visualmente apresentassem diferentes condições de escoamento e de qualidade da água, conforme ilustrado nas figuras 12 a 15.



Figura 12: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 01.



Figura 13: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 02.



Figura 14: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 03.



Figura 15: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 04.

A superfície do solo da sub bacia Lagoa Rodrigo de Freitas é constituída predominantemente por cobertura arbórea e arbustiva (50,30%), seguida por áreas urbanizadas e recursos hídricos, devido à grande área da lagoa. Os dados de uso do solo

da sub bacia (figura 16 e tabela 12) foram adquiridos por meio da plataforma “Dados Abertos” do Instituto Pereira Passos (IPP) em parceria com a prefeitura do Rio de Janeiro e são referentes ao ano de 2017.

Tabela 12: Superfície, uso do solo e área de abrangência na sub bacia.

Superfície	Área (m²)	Fração
Afloramentos rochosos e depósitos sedimentares	729.411,83	3,08%
Corpos hídricos	2.254.475,37	9,52%
Favela	219.333,20	0,93%
Cobertura arbórea e arbustiva	11.908.509,28	50,30%
Áreas urbanizadas	8.564.903,26	36,17%
Total	23.676.632,93	100%

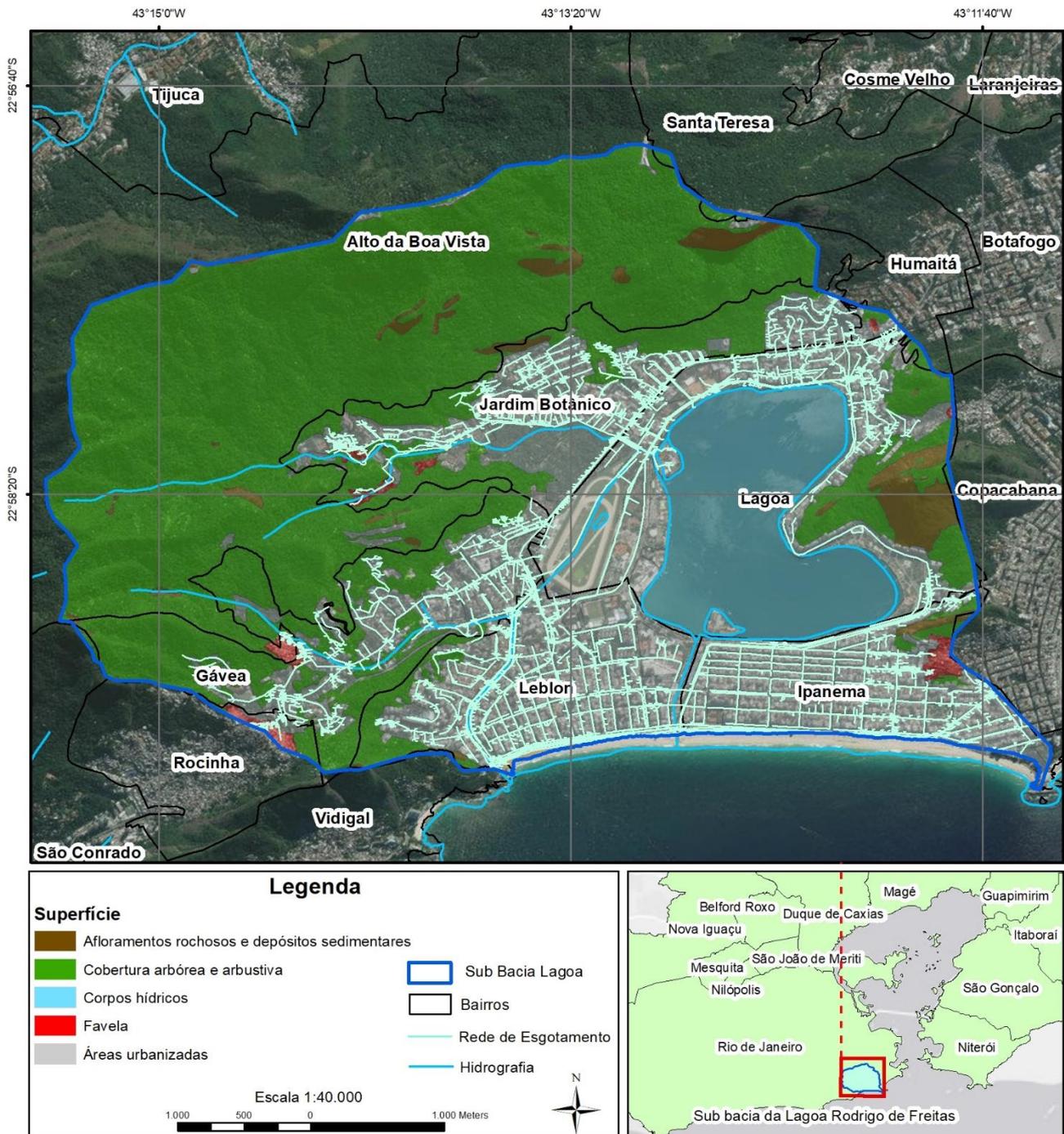


Figura 16: Superfície e uso do solo na sub bacia Lagoa.

A sub bacia em questão possui área total de 23,68 km² e abrange os bairros: Alto da Boa Vista (parcialmente); Jardim Botânico; Lagoa; Gávea; Leblon e Ipanema. Possui uma população total estimada em 168.218 habitantes segundo o Censo Demográfico 2010

do IBGE (Figura 17). O raster⁹ da densidade demográfica da área de estudo foi gerado a partir dos microdados do universo do Censo Demográfico 2010 (IBGE, 2016). As redes de esgotamento em operação obtidas foram através dos dados geográficos abertos do Programa de Saneamento Ambiental dos Municípios do Entorno da Baía de Guanabara (PSAM).

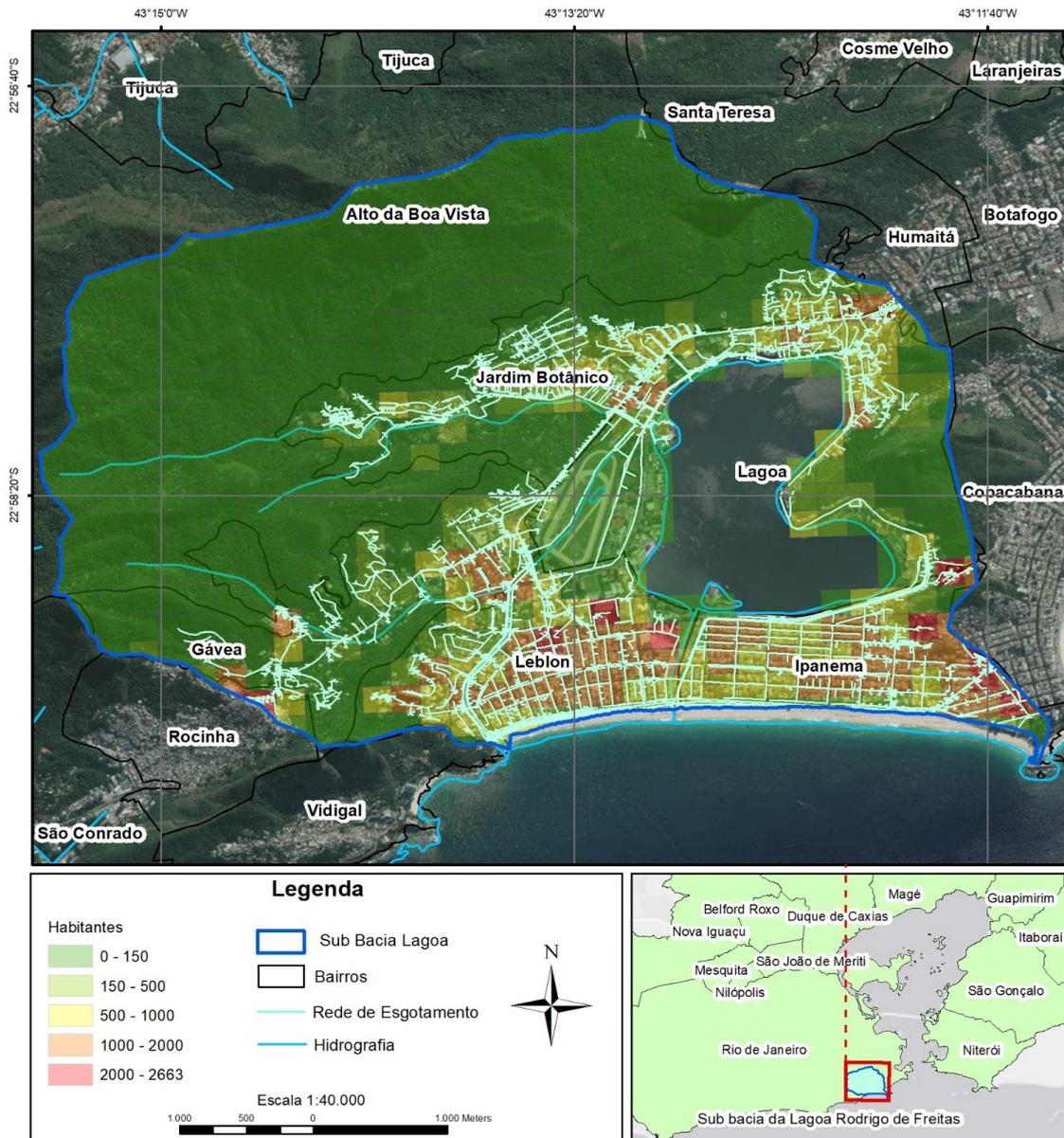


Figura 17:Malha demográfica e rede de esgotamento na sub-bacia Lagoa.

Apesar da maioria dos *pixels* do mapa de bits da sub bacia em questão possuírem rede de esgoto projetada, existem microrregiões nas quais não constam rede de esgoto.

⁹ raster (*bitmap*): imagem que contém a descrição de cada pixel.

Devido à elevada complexidade, a determinação do índice efetivo de coleta de esgoto na área de estudo não fora estimado, porém visitas à pontos de inspeção das galerias pluviais indicaram a ocorrência da ligação de esgoto nessas estruturas.

Embora essa região possua elevado valor imobiliário, a qual envolve bairros que arrecadam grande parcela de impostos da cidade, existe o descarte irregular de esgoto em galerias pluviais (Figuras 18 e 19).



Figura 18 Poço de Inspeção no Ponto de Coleta 2. Escrita “Águas Pluviais” na tampa.



Figura 19: Amostra do Ponto de Coleta 2 em bancada de laboratório.

A variação da intensidade das chuvas possui um impacto direto sobre a as taxas de escoamento, taxas de lavagem¹⁰ dos poluentes, erosão e suspensão de sedimentos e uma série de fenômenos que, de maneira complexa, determinam a distribuição dos poluentes e vazões no sistema (Prodanoff, 2005). Tendo isso em mente, as dosagens de APA escolhidas buscaram representar condições difíceis de desinfecção, em que as baixas dosagens com rápido tempo de contato estariam desfavorecidas.

Os dados meteorológicos listados na tabela 13 foram obtidos por meio do Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa (BDMEP) do Instituto Nacional de

¹⁰Escoamento superficial inicial causado por uma precipitação. Apresenta maior concentração de poluentes.

Meteorologia (INMET) e são referentes à estação automática Forte de Copacabana (latitude -22.988286° longitude -43.190436°) que emite dados horários. A estação distancia-se dos pontos de coleta em aproximadamente 2,7 km.

Tabela 13: Dados meteorológicos da estação Forte de Copacabana.

Ponto de Coleta	Data	P acumulada ¹ (mm)	Temperatura ² (°C)	Umidade Relativa do Ar ²
01	06/06/2018	1,00	21,51	75,19
02	12/06/2018	0	24,13	71,44
03	19/06/2018	6,40	20,89	81,04
04	26/06/2018	0	22,90	71,33

¹ Precipitação acumulada das últimas 48 horas.

² Média das últimas 48 horas.

Nota-se que nos períodos próximos as análises não houve quase nenhuma precipitação. Sendo assim, pode-se afirmar que os efluentes coletados poderiam ser: 1) águas pluviais que permaneceram no sistema após o fim de eventos chuvosos; 2) esgoto doméstico irregularmente despejado no sistema; 3) águas utilizadas na lavagem de superfícies; 4) mistura dos efluentes citados. No capítulo a seguir, serão apresentados os parâmetros físico-químicos e a colimetria das amostras coletadas.

4.2 Procedimento Experimental

Os ensaios realizados em laboratório buscaram representar as condições típicas dos escoamentos em galerias pluviais. Devido à alta complexidade das redes de drenagem em áreas com elevada densidade urbana *e.g.* redes antigas; comprimentos variáveis; condições precárias de escoamento (Figura 16) por acúmulos de resíduos, foram escolhidos 4 pontos diferentes de coleta. Os valores de tempo de contato (2, 5 e 10 minutos) adotados buscaram representar galerias com comprimentos de 180, 450 e 900 m.

Para melhores condições de controle, os experimentos foram realizados em escala de laboratório. A amostra coletada foi trazida para o laboratório e disposta em 3 jarros, cada um contendo 500 mL da amostra. Os recipientes foram posicionados no equipamento de testes de Jarro (*Jar-test*) com agitação mecânica de 50 rotações por minuto. Essa energia de mistura proporcionou um gradiente de velocidade de 37,5

correspondente à um escoamento típico das galerias pluviais com velocidade de 1,5 m/s. Os tempos de contato e o gradiente de velocidade foram escolhidos objetivando representar as condições que ocorrem dentro das galerias pluviais. Como o objetivo foi aplicar o APA diretamente nas galerias, o tempo de contato depende das suas extensões e das velocidades de escoamento dentro das galerias.

Durante vários dias a área de estudo foi percorrida para identificação de poços de visita nos quais pudessem ser coletadas amostras de águas pluviais. Entretanto, na maior parte dos poços avaliados, identificava-se a estagnação da água, inferindo incertezas quanto a idade das mesmas nas galerias. Como resultado somente em 4 poços foi identificada água corrente e ausência de resíduos, resultando em condições favoráveis ao escoamento das águas pluviais. Portanto, foram estes os 4 pontos selecionados para a coleta de amostras.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) pertencente ao Departamento de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (DRHIMA) com exceção da determinação do Carbono Orgânico e Inorgânico Total, o qual foi realizado no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) pertencente à Escola de Química. Ambos os laboratórios pertencem à Universidade Federal do Rio de Janeiro.



Figura 16: Acúmulo de resíduos sólidos em galeria pluvial. Localizado próximo ao Ponto 1 de coleta.

As dosagens de APA de 2, 5 e 10 mg/L basearam-se nos estudos de Atasi *et al* (2001); Bel *et al* (2015); Andreoli *et al* (2013); Flores *et al* (2014) e Cavallini (2012b). Optou-se pela utilização de baixas dosagens de ácido peracético para definição de uma dosagem ótima. Os parâmetros físico-químicos analisados nas amostras brutas (previamente à desinfecção) estão listados na tabela 15. Optou-se por avaliar esses

parâmetros devido a sua influência sobre a eficiência de desinfecção do ácido peracético. Infelizmente não foi possível realizar quantificação de trihalometanos.

4.3 Ácido Peracético

A solução contendo ácido peracético utilizada neste estudo foi o produto PROXITANE®1512 fornecida pela Peróxidos do Brasil Ltda. e, conforme descrito anteriormente, é composto por uma mistura quaternária, a qual está relacionada na tabela abaixo.

Tabela 14: Composição do PROXITANE® 1512.

Componentes	Fórmula	CAS n°	%
Ácido Peracético	CH ₃ COOOH	79-21-0	15
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	7722-84-1	23
Ácido Acético	CH ₃ COOH	64-19-7	16
Água	H ₂ O	7732-18-5	46

Para efeito de comparação, foram dosadas 3 concentrações diferentes de ácido peracético, sendo elas 2, 5 e 10 mg/L. As reações de desinfecção foram interrompidas imediatamente quando o tempo de contato atingiu 2, 5 e 10 minutos. Essa interrupção foi realizada por meio da aplicação de 100 mg/L de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) seguida pela dosagem de 50 mg/L de catalase devido à possibilidade do APA em degradar a enzima catalase. A neutralização das reações tem o objetivo impedir reações de desinfecção após o tempo de contato estabelecido. Devido à sinergia entre o ácido peracético e o peróxido de hidrogênio foi decidido que, para obter resultados mais concretos, o peróxido de hidrogênio também deveria ser degradado por meio da enzima catalase.

4.4 Metodologia Analítica

4.4.1 Ácido Peracético Residual

A determinação das concentrações residuais de ácido peracético foram determinadas por meio da espectrofotometria no visível. Para isso foi utilizado o equipamento espectrofotômetro modelo DR3800 da Hatch® configurado para rodar o programa 88 (*HR Total Chlorine – Hatch Method 10070*).

O método utilizado segue os requisitos preconizados pelo método 330.51 da EPA (*US EPA Method 330.51*) para determinação da concentração de cloro. Nele é adicionado iodeto de potássio (KI) em excesso. O ácido peracético oxida iodeto a iodo que oxida o cromóforo N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) gerando espécies de cor magenta. A intensidade da cor magenta será diretamente proporcional a concentração de ácido peracético na amostra, o qual pode ser determinado por fotometria (Hach, 2015).

Em faixa de pH neutro, o primeiro produto da oxidação é um semiquinona conhecido como corante de Würster. As espécies relativamente estáveis de radicais livres compõe a cor magenta neste método. A continuação da oxidação, esquematizada na figura 9, forma um instável e incolor composto de imina. Quando o DPD reage com pequenas quantidades de cloro, ou analogamente com o APA, em faixas de pH neutro, o corante de Würster é o principal produto da oxidação (Hach, 2015).

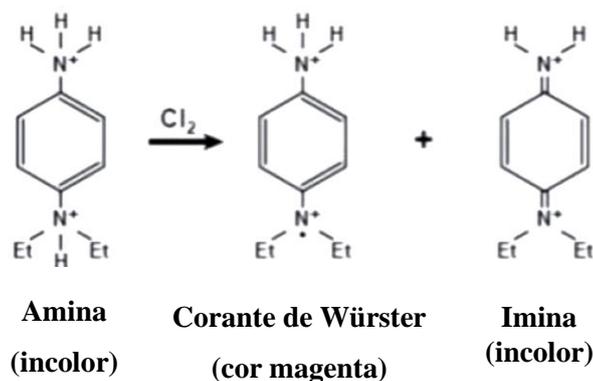


Figura 17: Produtos da reação do DPD com cloro (análogos ao APA) (Fonte: Hach, 2015).

Em níveis de oxidação mais elevados, a formação de iminas instáveis e incolores é favorecida, ocorrendo a descoloração da solução. O espectro de absorção do DPD (figura 10) possui 2 picos de máximo em 512 e 553 nm. O espectrofotômetro da Hach usa o comprimento de onda de 550 nm na medição por meio do DPD. Esse “vale” entre os picos minimiza a imprecisão nas medições (Hach, 2015).

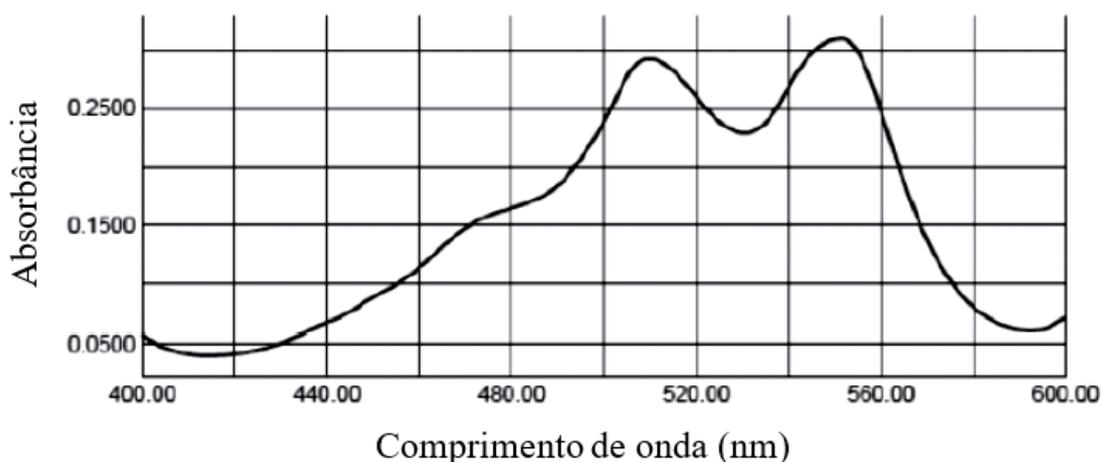


Figura 18: Espectro de absorção do corante de Würster (DPD) (Fonte: Hach, 2015).

O reagente DPD utilizado neste estudo foi a versão em pó fabricado pela Hach, denominado *DPD Total Chlorine Reagent Powder Pillow*, 25 mL, 100/pkg – Hach PN 1406499 ilustrado na figura 10. A forma em pó minimiza a degradação causada pela oxidação e ação microbiana e impede a oxidação pelo ar. Segundo a companhia, os reagentes combinados são formulados para prevenir a oxidação catalisada por metais. (Hach, 2015).



Figura 19: Envelope fabricado pela Hach contendo o DPD (Fonte: Hach, 2015).

O método baseia-se em reações químicas de oxidação-redução assim como todos os outros métodos analíticos para cloro e cloraminas na água. Devido à dependência do potencial de oxidação total das amostras analisadas existe interferência de outros agentes oxidantes além do cloro. Além disso os métodos são suscetíveis à interreferências dos

sólidos (turbidez), cor, compostos orgânicos e inorgânicos e à capacidade de tamponamento da amostra. Por causa disso não existe um método ideal para determinação de cloro ou de APA (Hach, 2015).

Devido à interferência dos oxidantes, de uma maneira geral, é possível aproveitar os métodos de determinação do cloro residual na determinação de outros oxidantes. Conforme descrito anteriormente, neste estudo foi utilizado a metodologia para determinação do cloro residual medidos em mg/L de Cl₂, o qual foi convertido a mg/L de APA multiplicando-se por um fator de 1,07 conforme sugerido pela fabricante do espectrofotômetro (equação 3).

Equação 3

$$mg/L\ APA = 1,07 \times mg/L\ Cl_2\ total$$

Os procedimentos realizados em laboratório, em ordem sequencial, foram:

- i. Leitura de 10 mL de água deionizada para marcação da concentração zero (branco);
- ii. Adição do reagente DPD em 10 mL da amostra com ácido peracético no frasco apropriado para leitura;
- iii. Agitação do frasco da amostra assegurando a sua total dissolução;
- iv. Leitura da amostra no equipamento passados 45 a 60 segundos após a adição do DPD

4.4.2 Colimetria

A determinação do número mais provável de *Escherichia coli* por 100 mL de amostra (NMP/100 mL), antes e após a desinfecção, foi determinada por meio do Colilert[®] seguindo a metodologia 9223 da APHA (1999). Nesse método a amostra é misturada com um reagente contendo beta-galactosidase, o qual é utilizado pelas bactérias para metabolizar orto-nitrofenil-galactopiranosídeo (ONPG) que possui coloração amarela (APHA, 1999).

A diferenciação da *E. coli* das demais bactérias ocorre pela sua capacidade de produzir beta-glicuronidase, que em presença de 4-metilumbeliferil-β-D-glucoronídeo (MUG) produz fluorescência quando exposto à luz ultravioleta (*op. cit.*). Deste modo os tubos são observados sob a luz ultravioleta e os quais apresentam fluorescência azul são

contabilizados como tubos positivos. A quantidade total de tubos positivos indica o NMP/100 mL de amostra conforme a tabela fornecida pelo fabricante.

4.4.3 pH

O potencial hidrogeniônico das amostras foi determinado por meio de eletrôdo de vidro com circuito potenciômetro conforme o método 4500-H⁺ B (*Electronic Method*) publicado pela *American Public Health Association* (APHA, 1999). Nele, a força eletromotriz produzida no eletrodo varia linearmente com o pH. O fabricante mede essa relação em soluções com diferentes potenciais de tamponamento e desenha-se a curva de pH de melhor ajuste, onde os valores de pH são determinados por extrapolação. Desse modo o aparelho indica, por meio de visor digital, o valor de pH da solução na qual o eletrodo está em contato (APHA, 1999).

4.4.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A determinação da demanda bioquímica de oxigênio é um teste empírico que determina a demanda de oxigênio do efluente. Essa demanda envolve o oxigênio utilizado na degradação da matéria orgânica (demanda carbonácea) e na oxidação de material inorgânico, como por exemplo sulfetos e íons ferrosos. Também pode ocorrer a demanda nitrogenada devido à oxidação do nitrogênio nas suas formas reduzidas.

A DBO para cada amostra bruta foi determinada por meio do método oximétrico seguindo as diretrizes do método 5210 B da APHA (1999). O resultado, expresso em mg/L, foi obtido pela diferença entre a concentração de oxigênio dissolvido inicial e final das amostras. O OD final foi medido após 5 dias de incubação da amostra a 19 °C em frasco específico para ensaio de DBO (*op. cit.*).

4.4.5 Sólidos

Os ensaios para determinação de sólidos seguiram a metodologia descrita no método 2540 B e 2540 D da APHA (1999). As análises foram realizadas apenas nos efluentes brutos com o objetivo de avaliar possíveis interferências dos sólidos na eficiência de desinfecção do ácido peracético.

Os sólidos totais representam a matéria residual que permanece no recipiente após evaporação e subsequente secagem da amostra em forno à elevada temperatura. Esse

parâmetro inclui: Sólidos Totais em Suspensão – SST (porção de sólidos totais retida em membrana filtrante com porosidade $\leq 2 \mu\text{m}$) e os Sólidos Dissolvidos Totais – SDT (porção de sólidos que atravessa o filtro) (*op. cit.*).

Os significados das concentrações medidas estão descritos abaixo, segundo Metcalf & Eddy (2002):

- Sólidos Totais (ST): Resíduo remanescente após a amostra ser evaporada e secada à temperatura entre 103 a 105°C;
- Sólidos Totais Fixos (STF): Resíduo remanescente após ignição à 500°C $\pm 50^\circ\text{C}$;
- Sólidos Totais Voláteis (STV): Sólidos que podem ser volatilizados e queimados quando os sólidos totais são queimados;
- Sólidos Suspensos Totais (SST): Parcela dos sólidos totais retidas na membrana filtrante após secagem à 105°C;
- Sólidos Suspenso Voláteis (SSV): Sólidos que podem ser volatizados e queimados quando os SST são queimados à 500°C $\pm 50^\circ\text{C}$.

Os sólidos voláteis são comumente associados à matéria orgânica, apesar de existir matéria orgânica que não sofre catálise sob altas temperaturas. Os sólidos totais, suspensos e dissolvidos (diferença entre totais e suspensos) envolvem as parcelas fixas e voláteis. A proporção entre os sólidos fixos e voláteis pode ser utilizada na quantificação da matéria orgânica presente nos efluentes (Metcalf & Eddy, 2002).

4.4.6 Turbidez

A turbidez é uma propriedade do líquido em dispersar ou absorver a luz incidente sem que aja mudanças na sua direção. Essa propriedade é causada pela matéria em suspensão e em fase coloidal (argila, sedimentos, matéria orgânica e inorgânica, plânctons e microrganismos) (*op. cit.*).

A turbidez representa a presença dos sólidos em suspensão no efluente, sendo eles constituídos por partículas inorgânicas (silte, argila e areia), partículas orgânicas e microrganismos (bactérias, planctos, algas e etc).

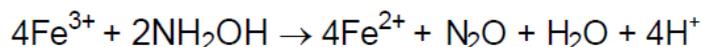
Os ensaios de turbidez foram realizados seguindo pelo método nefelométrico, o qual baseia-se na comparação entre a intensidade da luz dispersada pela amostra com a intensidade da luz de uma amostra referência. A metodologia utilizada seguiu as

orientações descritas no método 2130 B da APHA (1999) e foram realizadas previamente à desinfecção.

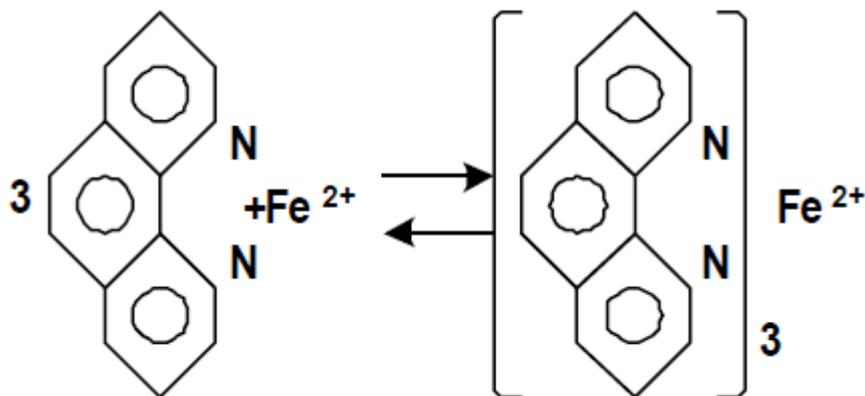
4.4.7 Fe²⁺

A determinação do teor de Fe²⁺ foi realizada por espectrofotometria por meio do método da fenantrolina seguindo o método 3500-Fe B da APHA (1999) e conforme preconizado pela SABESP na Norma Técnica NTS 010 (2001). O ferro é solubilizado, reduzido ao estado ferroso (equação 4) por ebulição com ácido de hidroxilamina e tratado com 1,10 fenantrolina em pH de 3,2 a 3,3. Cada três moléculas de fenantrolina quelatam um íon ferroso formando um complexo vermelho-alaranjado (equação 5). Essa solução colorida obedece a lei de Lambert-Beer sendo possível relacionar a absorvância com concentração (outras formas de íon ferro não reagem com a fenantrolina). O comprimento de onda é medido em 510 nm, o valor medido é comparado a uma curva de calibração e assim determina-se a concentração de Fe²⁺ na amostra em mg/L.

Equação 4



Equação 5



4.4.8 Cloretos e Salinidade

As concentrações de cloretos e salinidade foram determinadas pelo método 4.500 Cl B preconizado pela APHA (1999). Esse método baseia-se na liberação de iodo livre

presente em solução de iodeto de potássio (KI) com pH < 8 por meio do cloro. O iodo liberado é então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio.

Segundo Metcalf & Eddy (2002), os humanos excretam cerca de 6 g de cloretos por dia. Portanto, a presença de cloretos nas águas pode ser interpretada como um indicador da presença de efluentes domésticos. Por sua vez os sais dissolvidos (salinidade) abrangem outros íons além daqueles encontrados nos esgotos doméstico, podendo assim ser interpretados como indicadores da presença de efluentes industriais e águas utilizadas na limpeza de superfícies.

4.4.9 Cor

A cor está relacionada com a presença de sólidos dissolvidos, principalmente do material orgânico e inorgânico no estado coloidal. Entre os compostos orgânicos coloidais mais encontrados destacam-se os ácidos húmico e fúlvico, compostos naturais em decomposição como folhas e outros substratos, e a matéria coloidal presente nos esgotos sanitários, a qual corresponde à maioria da sua composição. Outros compostos inorgânicos também são capazes de produzir cor nos efluentes, como os óxidos de ferro e manganês que são encontrados em abundância em diversos tipos de solo (Metcalf & Eddy, 2003).

O termo cor representa a cor “verdadeira” da solução, sem considerar a turbidez. A presença de cor no efluente pode indicar a existência de íons metálicos, por exemplo ferro e manganês, matéria orgânica, microrganismos e outros organismos (APHA, 1999).

A determinação da cor das amostras, previamente à desinfecção, foi realizada por meio de espectrofotometria seguindo a metodologia 2110 C da APHA (1999). A cor da amostra filtrada é expressa por um conjunto de 3 parâmetros: (1) tonalidade (função do comprimento de onda “dominante”); (2) luminância (densidade da intensidade de luz refletida pela amostra) e (3) saturação (função da intensidade da luz e distribuição do espectro) (*op. cit.*).

A absorvância da amostra é então comparada com a absorvância de soluções cujas concentrações de platina e cobalto são conhecidas, sendo a medição em unidades de PtCo.

4.4.10 Demanda Química de Oxigênio

A determinação da DQO foi realizada por meio do método colorimétrico com refluxo fechado, seguindo a metodologia 5220 D da APHA (1999). Nela, a amostra é digerida por uma solução ácida forte com excesso conhecido de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Após a digestão o residual de $K_2Cr_2O_7$ é titulado com sulfato de amônia e ferro para determinar a quantidade de dicromato de potássio consumido e assim a matéria oxidável é medida em oxigênio equivalente (*op. cit.*).

4.4.11 Carbono Orgânico Total

Diferentemente da DBO e DQO, o COT depende do estado de oxidação da matéria orgânica carbonácea, não medindo a demanda de oxigênio de outros elementos orgânicos como nitrogênio, hidrogênio e compostos inorgânicos (APHA, 1999).

De acordo com APHA (1999), a medição do COT é de vital importância nas operações de tratamento de águas e efluentes, pois alguns compostos orgânicos podem reagir com os desinfetantes produzindo DBPs. A concentração do carbono orgânico total nas águas de abastecimento não deve ser maior do que 25.000 $\mu\text{g/L}$. É comum efluentes conterem concentrações de COT maiores do que 100 mg/L (como foi o caso da amostra coletada no ponto 03).

O teor de carbono orgânico total (COT) nas amostras foi determinado por meio do equipamento TOC-V CPN (Total Organic Carbon Analyzer) fabricado pela Shimadzu seguindo a metodologia 5310 da APHA (1999). Para determinar a quantidade de carbono orgânico, as moléculas contendo as ligações de carbono devem ser quebradas e convertidas a moléculas simples que possam ser medidas quantitativamente. O equipamento utiliza altas temperaturas (680°C), catalisadores, injeção de oxigênio, radiação U.V., oxidantes químicos objetivando converter o carbono orgânico em CO_2 .

O gás resultante da combustão é então sugado da amostra e encaminhado para um desumidificador eletrônico onde o gás é resfriado e desidratado. Em seguida os produtos da combustão atravessam, por arraste gasoso, um filtro de halogênio objetivando remover cloro e outros halogênios. Então a amostra é enviada para um analisador de infravermelho do tipo não dispersivo onde o CO_2 é detectado. Os resultados são expressos em mg/L de carbono total e carbono inorgânico total. Sendo assim pela diferença desses dois parâmetros é possível determinar o teor de carbono orgânico total.

5 Resultados

5.1 Caracterização do Efluente

Conforme esperado, os parâmetros físico-químicos variaram significativamente entre as amostras, assim como a concentração de *E. Coli*. Na tabela 15 estão relacionados os parâmetros para cada amostra previamente à desinfecção. Nota-se que as amostras 1 e 2 apresentaram parâmetros próximos aos valores típicos dos esgotos sanitários, sendo os valores da amostra 1 inferiores, possivelmente causado pela diluição resultante da mistura dos efluentes citados anteriormente. De uma maneira geral as amostras dos pontos 3 e 4 apresentaram bastante semelhança entre si.

Tabela 15: Parâmetros físico-químicos e colimetria por amostra bruta.

Parâmetros	P01	P02	P03	P04
pH	7,24	7,16	11,16	11,39
DBO (mg/L)	33,80	230,50	0,00	0,00
DQO (mg/L)	156,00	307,00	50,00	50,00
ST (mg/L)	260,00	376,60	126,60	106,60
STF (mg/L)	200,00	210,00	63,30	40,00
STV (mg/L)	60,00	166,60	63,30	66,60
SST (mg/L)	30,00	46,00	6,60	6,00
SSV (mg/L)	6,00	42,00	6,30	6,00
Fe ²⁺ (mg/L)	0,10	0,44	0,05	0
Cor (PtCo)	55	476	88	0
Turbidez (FAU)	11	105	19	2
COT (mg/L)	2,68	26,70	153,30*	14,79
CIT (mg/L)	11,89	32,80	8,82	6,04
Cloretos (mg/L)	74,90	59,90	35	12
Salinidade (mg/L)	123,7	98,90	57,80	19,80
Coli. Total (NMP/100 mL)	≥ 2.400.000	≥ 2.400.000	240.000	240.000
Escherichia Coli (NMP/100 mL)	≥ 2.400.000	≥ 2.400.000	1.100	9

*Erro experimental

5.2 Desempenho do APA na inativação de *E. coli*

As eficiências de inativação de *Escherichia Coli* em cada dosagem de APA para cada uma das 4 amostras estão ilustradas nas figuras 20 a 25. Os resultados estão expressos em unidade logarítmica e foram calculados pela diferença entre a contagem inicial (C_0) e final (C) de *Escherichia Coli* ($\log C_0/C$).

Pode-se notar que a eficiência para a amostra coletada no ponto 1 aumentou conforme a dosagem de ácido peracético e o tempo de contato. Nessa amostra 5 mg/L de APA com 10 minutos de tempo de contato foi o suficiente para atingir a eficiência máxima de desinfecção. Outra questão relevante foi que a eficiência de inativação para a dosagem de 2 mg/L foi próxima à eficiência da dosagem de 5 mg/L. Também destaca-se a inativação de 4,34 un. log na dosagem de 10 mg/L com apenas 2 minutos de tempo de contato (Figura 27). Sendo assim, para efluentes com parâmetros similares aos da amostra do Ponto 01 recomenda-se dosagens de 2 mg/L caso seja possível estabelecer intervalos tempo de contato próximos a 10 minutos. Caso não exista tempo suficiente recomenda-se a dosagem de 10 mg/L.

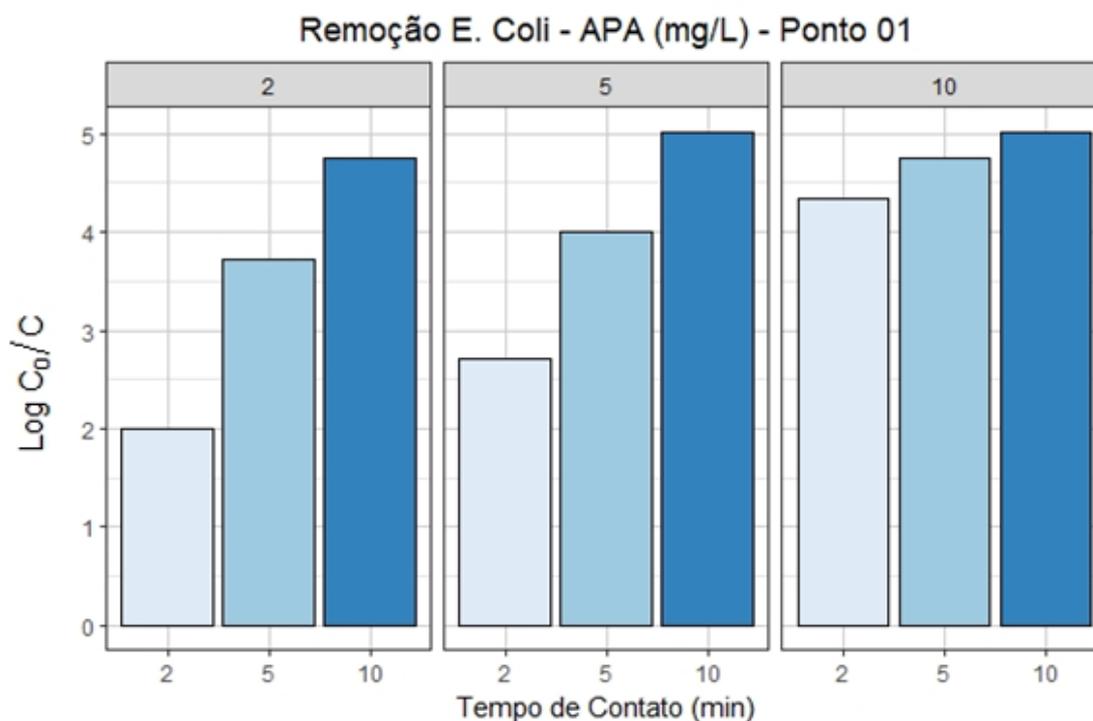


Figura 20: Inativação de *Escherichia Coli* por dosagem de APA na amostra 1.

As eficiências do APA na amostra coletada no ponto 2 foram constantes nas dosagens de 2 e 10 mg/L. Pode-se perceber que a maior inativação possível para 2 mg/L foi de 2 un. log indicando que todo o ácido peracético foi consumido em menos de 2 minutos. Como se observará no item 5.2, devido à elevada presença de matéria orgânica. A eficiência de inativação na dosagem de 5 mg/L foi inferior à atingida pela mesma dosagem na amostra 1 como esperado, entretanto a dosagem de 10 mg/L atingiu a inativação máxima com apenas 2 minutos de tempo de contato, superando a inativação da mesma dosagem na amostra 1 (Figura 21).

Falsanisi *et al* (2008) relatam que são as partículas sólidas com diâmetros superiores a 10 μm que fornecem proteção associativa às bactérias (PAB). Infelizmente os diâmetros das partículas sólidas não foram caracterizados.

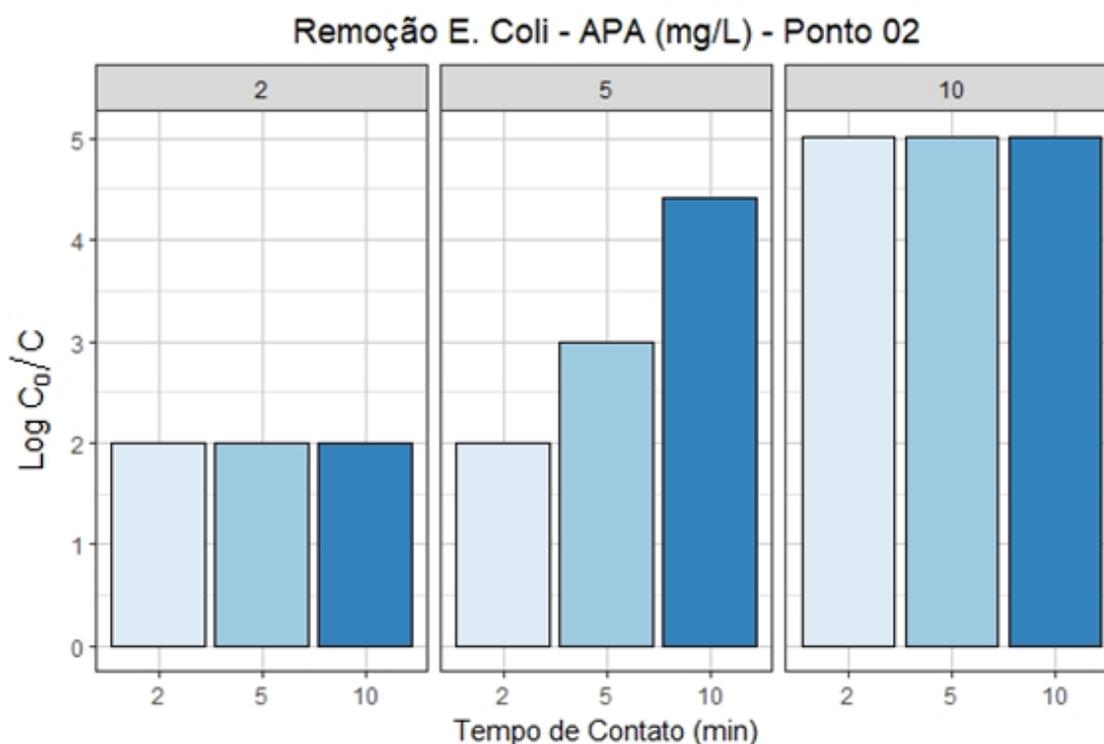


Figura 21: Inativação de Escherichia Coli por dosagem de APA na amostra 2.

Na amostra do ponto 3 a eficiência do ácido peracético variou em dois “níveis” (Figura 29). Nas dosagens de 2 mg/L a eficiência entre 2 e 5 minutos foram idênticas, sendo o mesmo valor atingido na dosagem de 5 mg/L em 2 minutos. Provavelmente devido à baixa contagem inicial de *E. Coli* (1.100 NMP/100mL) o valor máximo possível

de inativação nessa amostra é de aproximadamente 3 un. log. Para esse efluente 2 mg/L de ácido peracético com 10 minutos foi suficiente para atingir a inativação total de *E. Coli*, e 5 mg/L precisou de apenas 5 minutos para alcançar o mesmo resultado.

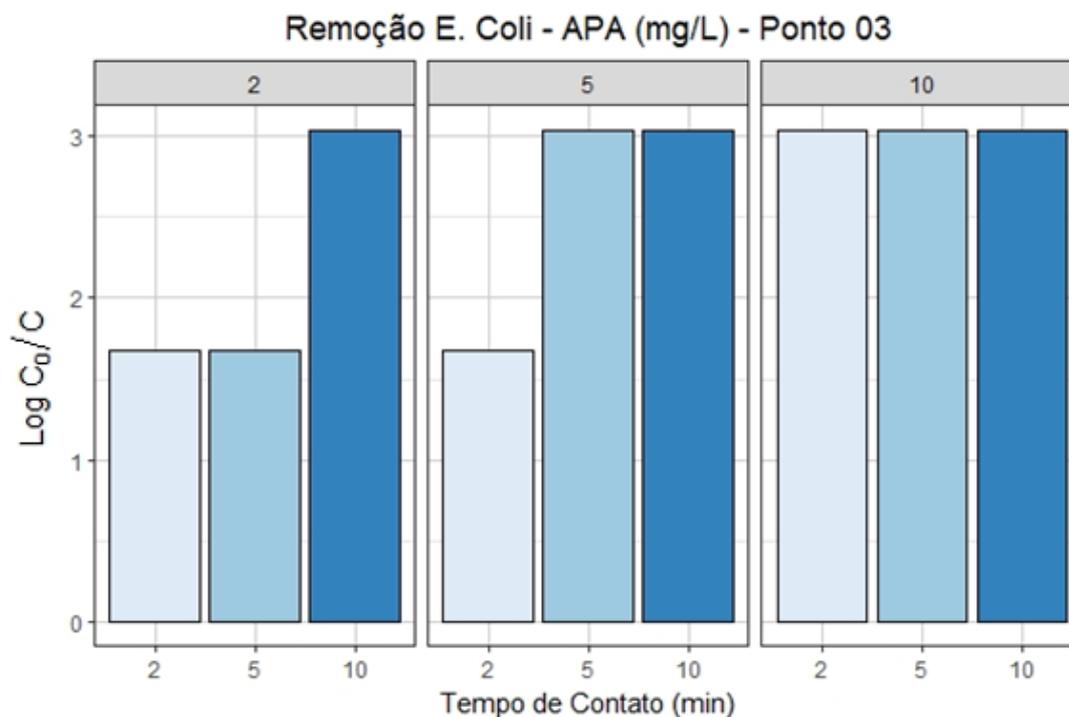


Figura 22: Inativação de Escherichia Coli por dosagem de APA na amostra 3.

A amostra do ponto 4 apresentou contagem muito baixa de *E. Coli* (9 NMP/100mL), sendo esse valor fora do limite de precisão do método de tubos múltiplos utilizados. Levando o ensaio adiante, a possível inativação máxima seria de aproximadamente 0,95 un. log (Figura 23). Nas dosagens de 2 e 5 mg/L ocorreram remoções nulas, essa peculiaridade ocorreu devido à metodologia dos tubos múltiplos baseada na distribuição de Poisson (distribuição de probabilidade de variável aleatória), com intervalo de confiança de 95%.

Devido ao elevado pH na amostra 3 pode ter ocorrido uma latência no fenômeno da inativação pois em condições de pH > 8, devido a presença do APA predominar na forma dissociada (Kitis, 2004).

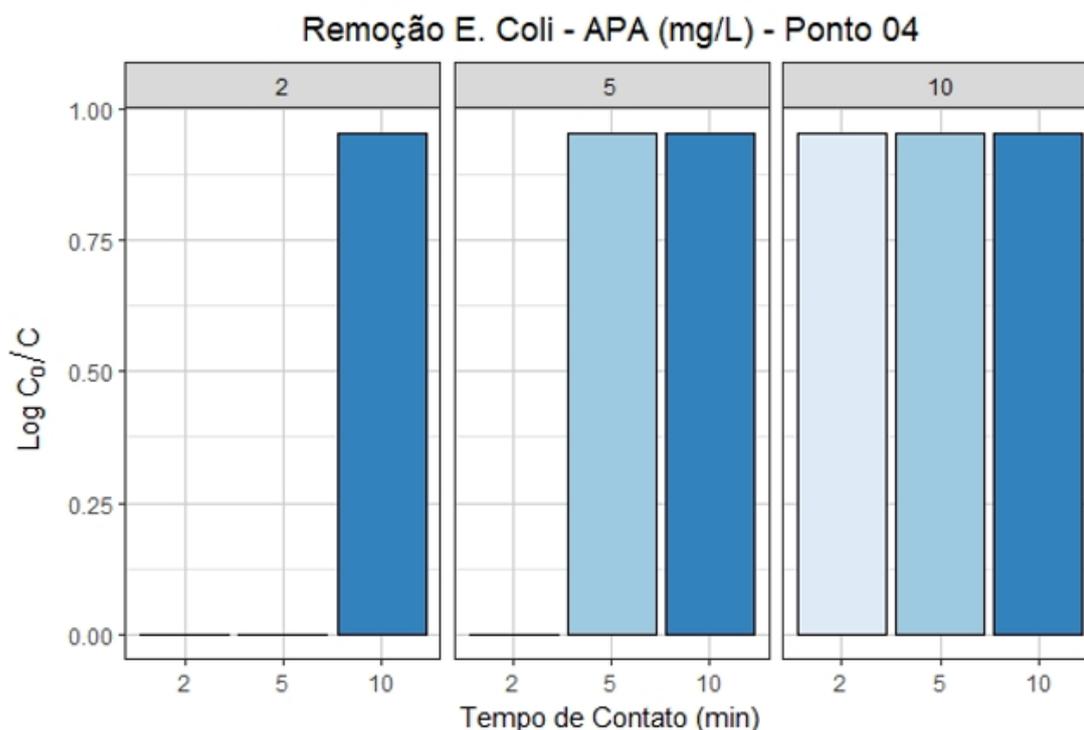


Figura 23: Inativação de Escherichia Coli por dosagem de APA na amostra 4.

Nas figuras a seguir as eficiências de cada dosagem, para cada tempo de contato (2, 5 e 10 min), estão esquematizadas em grupos para cada amostra para uma melhor visualização.

Pode-se notar que na amostra 1 (Figura 24) a dosagem de 5 mg/L atingiu maior eficiência em relação a mesma dosagem na amostra 2, porém a eficiência da dosagem de 10 mg/L foi maior na amostra 2. Na amostra 2 o tempo de contato de apenas 2 minutos foi suficiente para a dosagem de 10 mg/L atingir a inativação total de *E. Coli* possível, sendo que nas dosagens de 2 e 5 mg/L a inativação foi cerca de 2 un. log. Na amostra 3 o desempenho do APA foi semelhante, nela obteve-se uma inativação parcial com dosagens de 2 e 5 mg/L e uma inativação total de *E. Coli* com 10 mg/L.

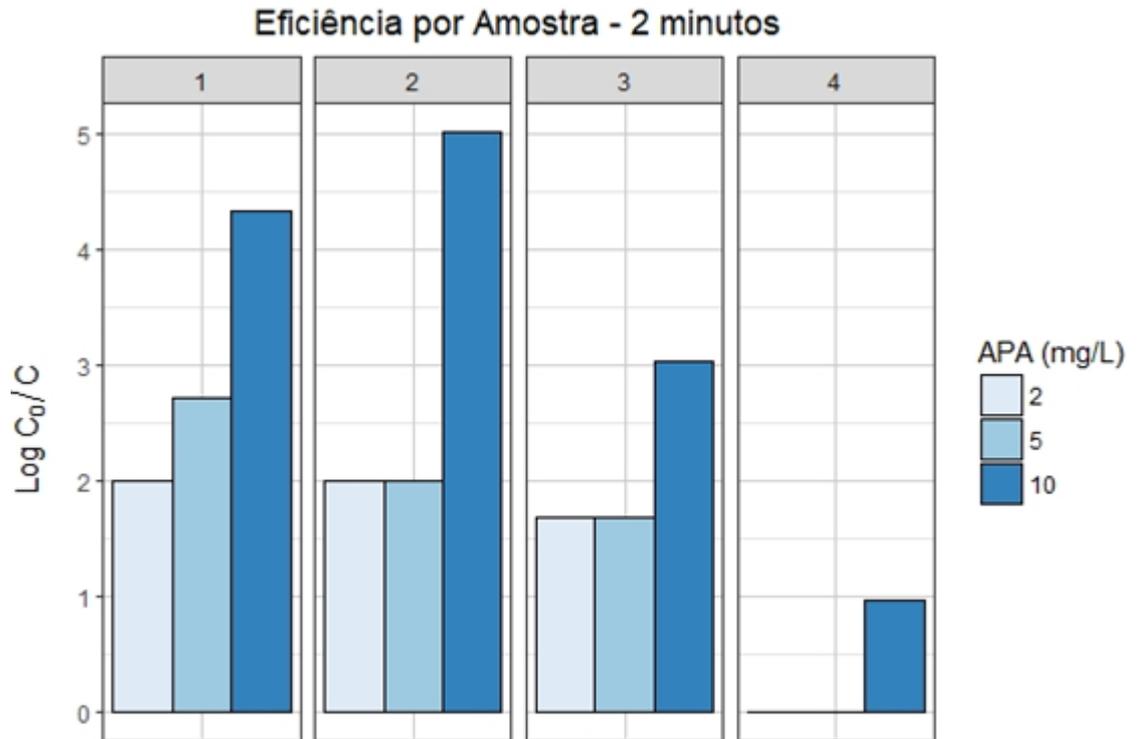


Figura 24: Inativação de *E. Coli* por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 2 min.

Quando aplicado tempo de contato igual a 5 minutos o desempenho do ácido peracético foi significativamente superior na amostra 1 comparado à amostra 2 nas dosagens de 2 e 5 mg/L, porém na dosagem de 10 mg/L a eficiência foi um pouco superior na amostra 2. Na amostra 3 as dosagens de 5 e 10 mg/L atingiram a eficiência máxima possível, com resultados semelhantes à amostra 2 quando aplicado 2 mg/L de APA (Figura 25). Nota-se que a eficiência da dosagem de 2 mg/L permaneceu constante nas amostras 2 e 3, indicando que os 2 mg/L de ácido peracético foram totalmente consumidos nos 2 primeiros minutos. Esse comportamento indica que as partículas sólidas nas amostras 2 e 3 apresentam menores diâmetros, o que facilitaria a oxidação da matéria orgânica pelo ácido peracético, corroborando com a hipótese sugerida anteriormente.

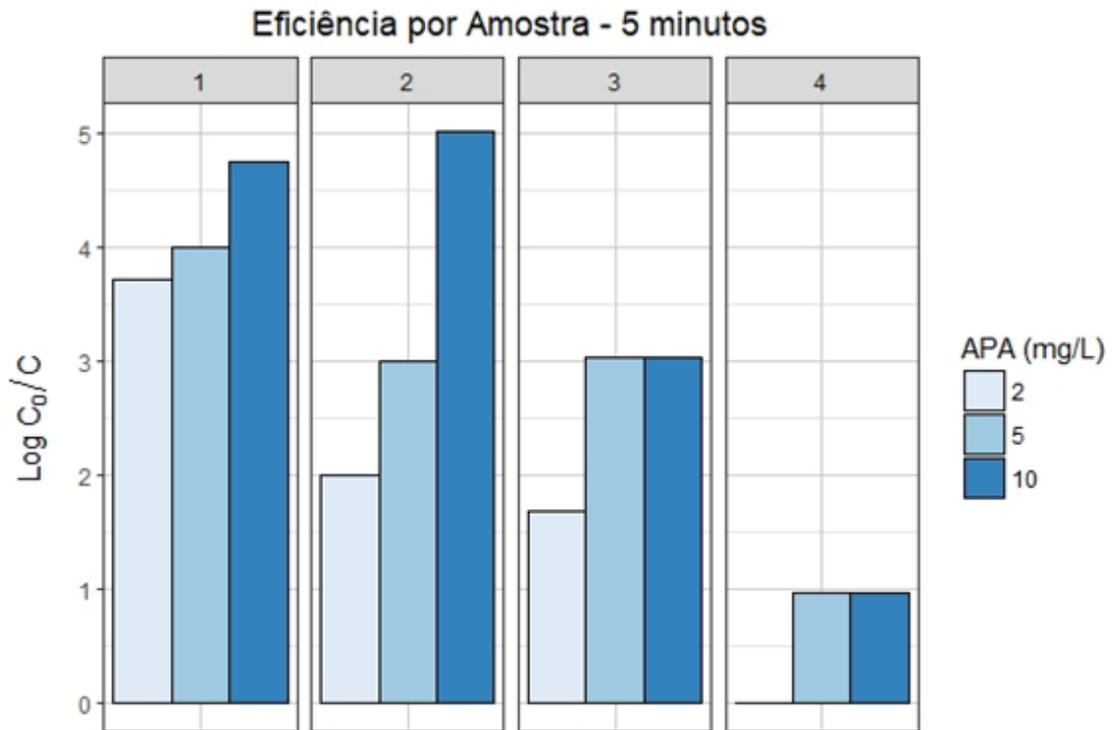


Figura 25: Inativação de *E. Coli* por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 5 min.

Quando medida a eficiência em tempo de contato igual a 10 minutos (Figura 26) as dosagens apresentaram desempenhos bastante bons, chegando a 5 un. log nas amostras 1 e 2, superiores aos resultados atingidos por Atasi *et al* (2001) e Andreoli *et al* (2013), no qual dosagens de 10 mg/L a 20 mg/L de APA removeram 3 un. log de *E. Coli* em efluentes de sistemas combinados, e por Au *et al* (2016), que atingiram inativação máxima de 3,65 un. log com 15 minutos de contato de APA (2, 3, 5 e 7 mg/L) em efluentes domésticos e industriais pós etapa de lodos ativados.

Na amostra 1 para todas as dosagens aplicadas a eficiência foi elevada, atingindo a inativação total de *E. Coli* nas dosagens de 5 e 10 mg/L, e quase total na dosagem de 2 mg/L. Na amostra 2 o desempenho aumentou significativamente entre as dosagens de 2 e 5 mg/L, e atingiu inativação total na dosagem de 10 mg/L. Nas amostras 3 e 4 (ausência virtual de *E. Coli*) todas as dosagens obtiveram o mesmo desempenho quando o tempo de contato foi igual a 10 minutos, devido à baixa contagem inicial de *E. Coli*. Vale destacar que a inativação máxima depende da contagem inicial de microrganismos, sendo

assim alguns estudos podem atingir valores menores de inativação. Isso não necessariamente implica na baixa eficiência do ácido peracético.

Por meio dessas informações é possível perceber que, em efluentes com pouca matéria orgânica (amostra 1), o tempo de contato possui maior influência na desinfecção, enquanto que, para efluentes maior presença de poluentes (amostra 2), a dosagem apresenta maior repercussão sobre a eficiência.

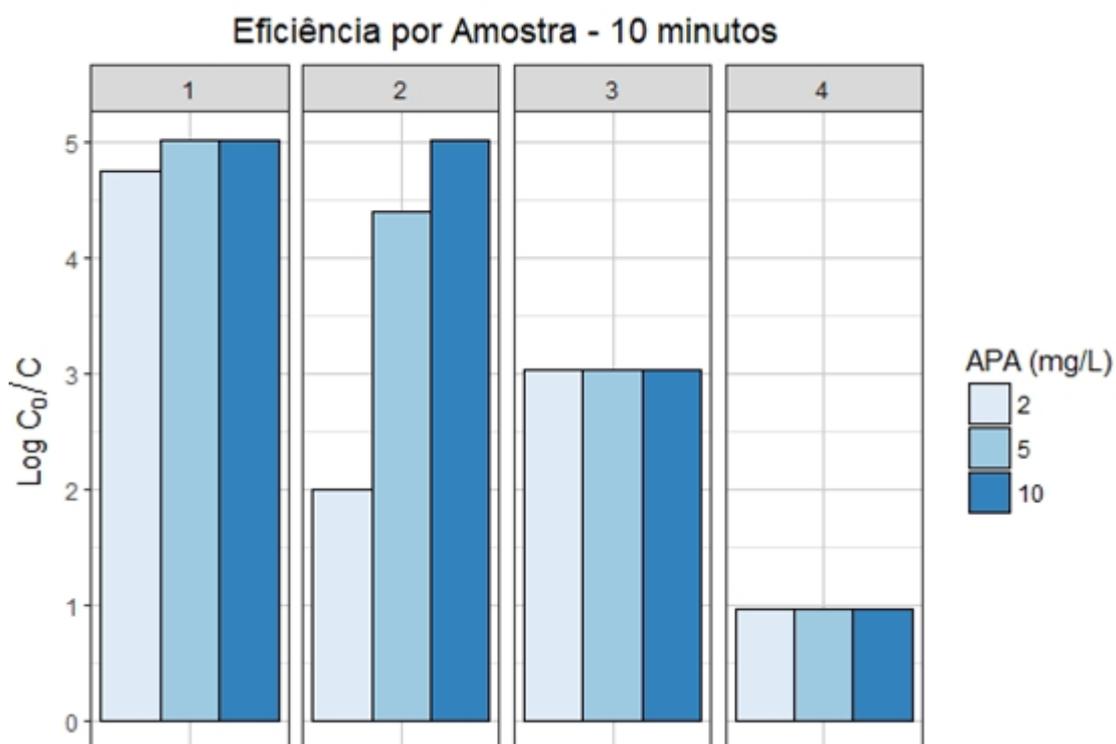


Figura 26: Inativação de E. Coli por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 10 min.

Na figura 27 estão ilustrados os resultados da eficiência do ácido peracético nas amostras como um todo em diagramas de caixa. Nela as remoções totais estão separadas por tempo de contato para cada dosagem. Observou-se que a eficiência do ácido peracético sobre as amostras como um todo aumentou com a dosagem e com o tempo de contato. Os diagramas de caixa para as dosagens de 10 mg/L apresentaram maior comprimento vertical em relação as outras dosagens, indicando maior variação entre os resultados (intensificada pela amostra 4).

Os diagramas de caixa para as dosagens de 2 e 5 mg/L com tempos de contato igual a 2 e 5 minutos apresentaram comprimentos verticais semelhantes, indicando maior congruência entre os resultados.

As eficiências médias para cada dosagem nas amostras como um todo estão listadas na tabela 16. Expressando os resultados de modo agrupado, constatou-se que a eficiência média das dosagens de 2 e 5 mg/L com tempo de contato igual a 2 minutos foram idênticas, com valor aproximado de 1,84 un. log e na dosagem de 10 mg/L com inativação média de 3,69 un. log.

Com tempo de contato igual a 5 minutos, a eficiência média da dosagem de 2 mg/L foi a mesma para o tempo de contato igual a 2 minutos, atingindo uma inativação média de 1,84 un. log. Na dosagem de 5 mg/L o valor médio de inativação foi de 3 un. log, indo ao encontro dos valores citados por Atasi *et al* (2001), Andreoli *et al* (2013) e Au *et al* (2016).

É comum expressar a concentração de um agente de desinfecção multiplicado pelo tempo de contato (concentração x tempo de contato - CT), resultando na unidade mg.min/L. Por meio dessa relação percebe-se que, para o universo das amostras analisadas, a dosagem teve mais influência sobre a desinfecção do que o tempo de contato. A dosagem de 2 mg/L em 10 minutos de exposição atingiu 1,84 un. log, enquanto a dosagem de 10 mg/L em 2 minutos (mesmo CT) atingiu 3.69 un. log, equivalente a uma inativação 70 vezes maior.

Tabela 16: Remoções média para cada dosagem e tempo de contato das amostras como um todo.

Dosagem (mg/L)	Tempo de contato (min)	Inativação (un. log)
2	2	1,84
2	5	1,84
2	10	2,52
5	2	1,84

Dosagem (mg/L)	Tempo de contato (min)	Inativação (un. log)
5	5	3,02
5	10	3,73
10	2	3,69
10	5	3,89
10	10	4,02

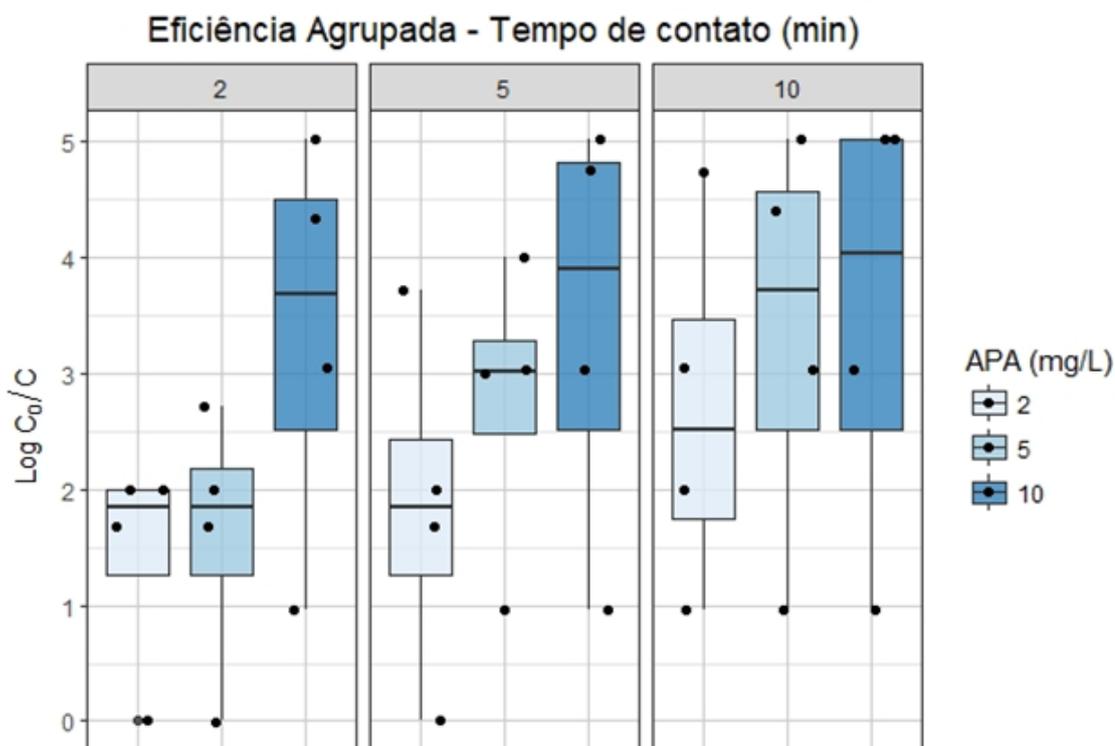


Figura 27: Inativação de *E. Coli* sobre as amostras agrupadas.

Na figura 28, abaixo, foram traçados modelos de regressão de Kernel (não-paramétricos) elaborados por meio do algoritmo da linguagem R. Foram utilizados todos os dados obtidos por amostra, objetivando investigar a relação entre a eficiência média das diferentes dosagens e a qualidade da água para cada amostra.

Ficou evidente a maior eficiência do ácido peracético nas amostras 1 e 3 em comparação a 2 devido à maior presença de poluentes nessa amostra, lembrando que a eficiência máxima na amostra 3 está limitada a 3 un. log. Os resultados para a amostra 4 não foram modelados devido à virtual ausência de coliformes.

A variação dos parâmetros físico-químicos, entre as 4 amostras, foi muito relevante para a avaliação da eficiência do APA. Block *et al* (2015) afirmam que os principais parâmetros que influenciam na performance do ácido peracético são: teor de matéria orgânica, metais, DBO, DQO e SST. Pode-se notar (tabela 15) que esses parâmetros variaram significativamente entre as amostras e que a amostra 2, cuja concentração de matéria orgânica foi maior, apresentou maior variação residual (representada pela mancha cinza – Figura 39)

As curvas modeladas indicam que houve uma maior taxa de inativação nos primeiros minutos do tempo de contato. Os modelos das amostras 2 e 3 mudaram de fase após aproximadamente 4 minutos de contato, apresentando o fenômeno de *tailing*¹¹. Cerf (1977) relata que quando duas populações homogêneas com resistências diferentes estão misturadas a curva de inativação ou sobrevivência, é bifásica.

Além dos diferentes parâmetros físico-químicos das amostras, pode ter existido diferença de resistência à inativação das bactérias presentes nas amostras. Cerf (1977) explica que, entre os microrganismos pertencentes à mesma cultura, existe uma diferença permanente de resistência. Em outras palavras, a maioria dos indivíduos apresenta resistência média, enquanto que a minoria apresenta baixa ou alta resistência à inativação. Essa teoria é chamada de ‘*theory of variable permanente resistance*’. Sendo assim acredita-se que um grupo de microrganismos tenha sobrevivido à desinfecção e a população tende a se estabilizar ao prolongar-se o tempo de contato (McFadden *et al*, 2017).

¹¹Representa as colônias que sobreviveram à desinfecção.

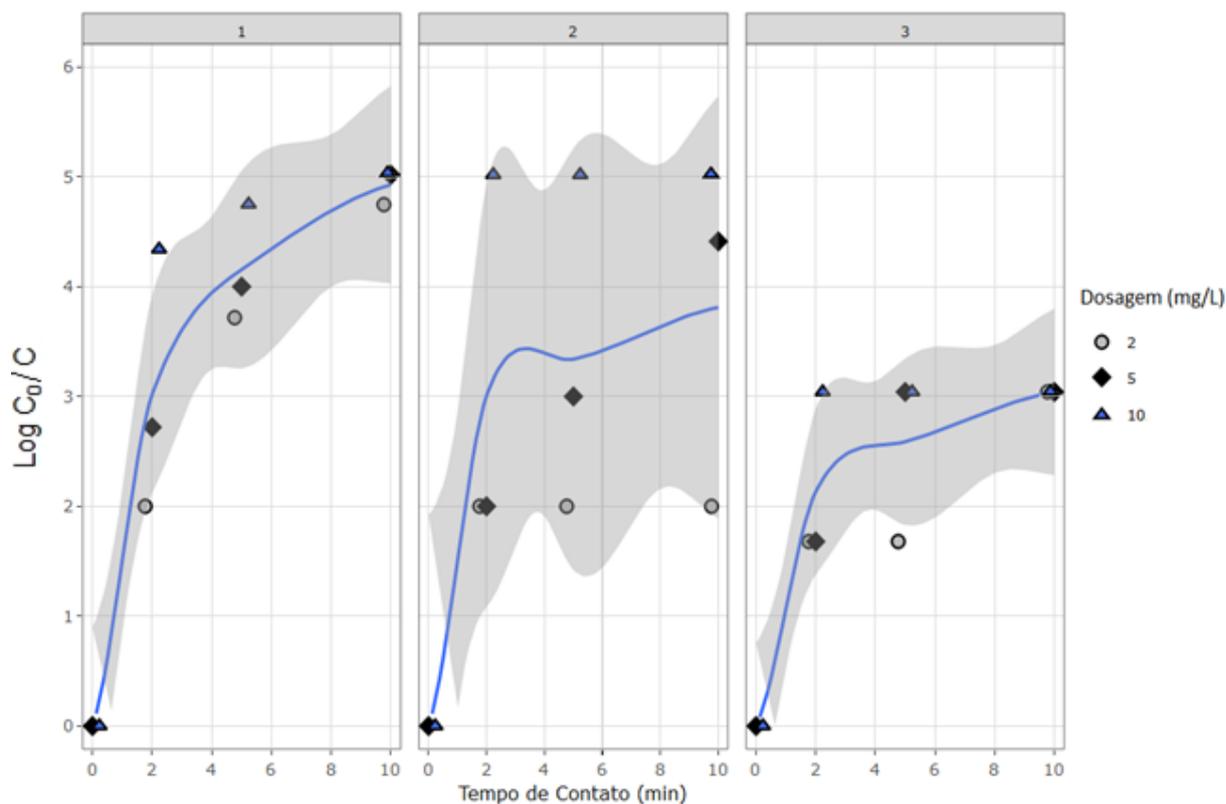


Figura 28: Regressão de Kernel das remoções de *E. Coli* nas amostras 1, 2 e 3.

As concentrações residuais de ácido peracético não foram superiores a 0,3 mg/L em todos os ensaios realizados, sendo que a grande maioria as concentrações residuais medidas no espectrofotômetro foram nulas, devido à um erro na metodologia utilizada. As amostras foram encaminhadas ao ensaio de espectrofotometria após a neutralização do ácido peracético por meio do tiosulfato, isso fez com que não houvesse APA residual para reagir com o DPD. Infelizmente isso só foi percebido após o término dos ensaios, tornando inviável a repetição dos experimentos.

5.3 Sólidos

Entre todas as amostras analisadas a amostra do ponto 2 foi a que apresentou maior concentração de sólidos. Comparando a eficiência do APA entre as amostras 1 e 2 pode-se notar que a eficiência de desinfecção foi significativamente superior na amostra 1 (Figura 27). Nas amostras 3 e 4 a eficiência do APA foi máxima em todas as dosagens com tempos de contato ≥ 10 minutos (Figura 26), nota-se que a concentração de sólidos

nessas amostras foi bastante inferior às outras. As concentrações de sólidos por amostra estão ilustradas na figura 29.

Apesar da elevada concentração de sólidos na amostra 2 a eficiência não foi baixa. A hipótese sugerida é que as bactérias na amostra 2 poderiam estar menos associadas a matéria orgânica do que as da amostra 1. Portanto mesmo que exista maior presença de matéria orgânica passível de ser consumida pelo APA, o que impactaria a eficiência, a maior exposição das bactérias ao ácido pode ter compensado a perda da eficiência causada pelo consumo da matéria orgânica.

Conforme citado anteriormente, o consumo de APA é mais elevado em efluentes com maiores concentrações de sólidos porque as bactérias podem associar-se às partículas sólidas, gerando uma barreira de proteção ao contato direto entre as bactérias e o ácido peracético. Entretanto, poderia se supor que o ácido peracético fosse capaz quebrar essas partículas sólidas associadas a partículas menores e de oxidar compostos recalcitrantes, porém isso reduz a concentração de ácido no meio, diminuindo o APA disponível para eliminação dos microrganismos (Falsanisi *et al*, 2008; Cavallini, 2011, Block *et al*, 2015).

Por meio da relação entre os sólidos totais fixos e voláteis (Tabela 17) é possível afirmar que a amostra 2 possui maior quantidade de matéria orgânica quando comparada a amostra 1. Essa relação corrobora com os valores medidos de DQO e DBO, cuja razão nas amostras 1 e 2 é 4,62 e 1,33 respectivamente.

Tabela 17: Parâmetros relacionados à matéria orgânica. Relação Sólidos totais fixos e voláteis.

Ponto	pH	¹ DBO	¹ DQO	¹ STF	¹ STV	STF/STV	¹ Fe ²⁺	Cor ²	Turbidez ³	¹ COT	¹ CIT
1	7,24	33,80	156,00	200,00	60,00	3,33	0,1	55	11	2,68	11,89
2	7,16	230,50	307,00	210,00	166,60	1,26	0,44	476	105	26,70	32,80
3	11,16	0,00	50,00	63,30	63,30	1,00	0,05	88	19	153,30*	8,82
4	11,39	0,00	50,00	40,00	66,60	0,60	ND	ND	2	14,79	6,04

¹Valor expresso em mg/L; ² Valor expresso em PtCo; ³ Valor expresso em FAU.

*Erro experimental.

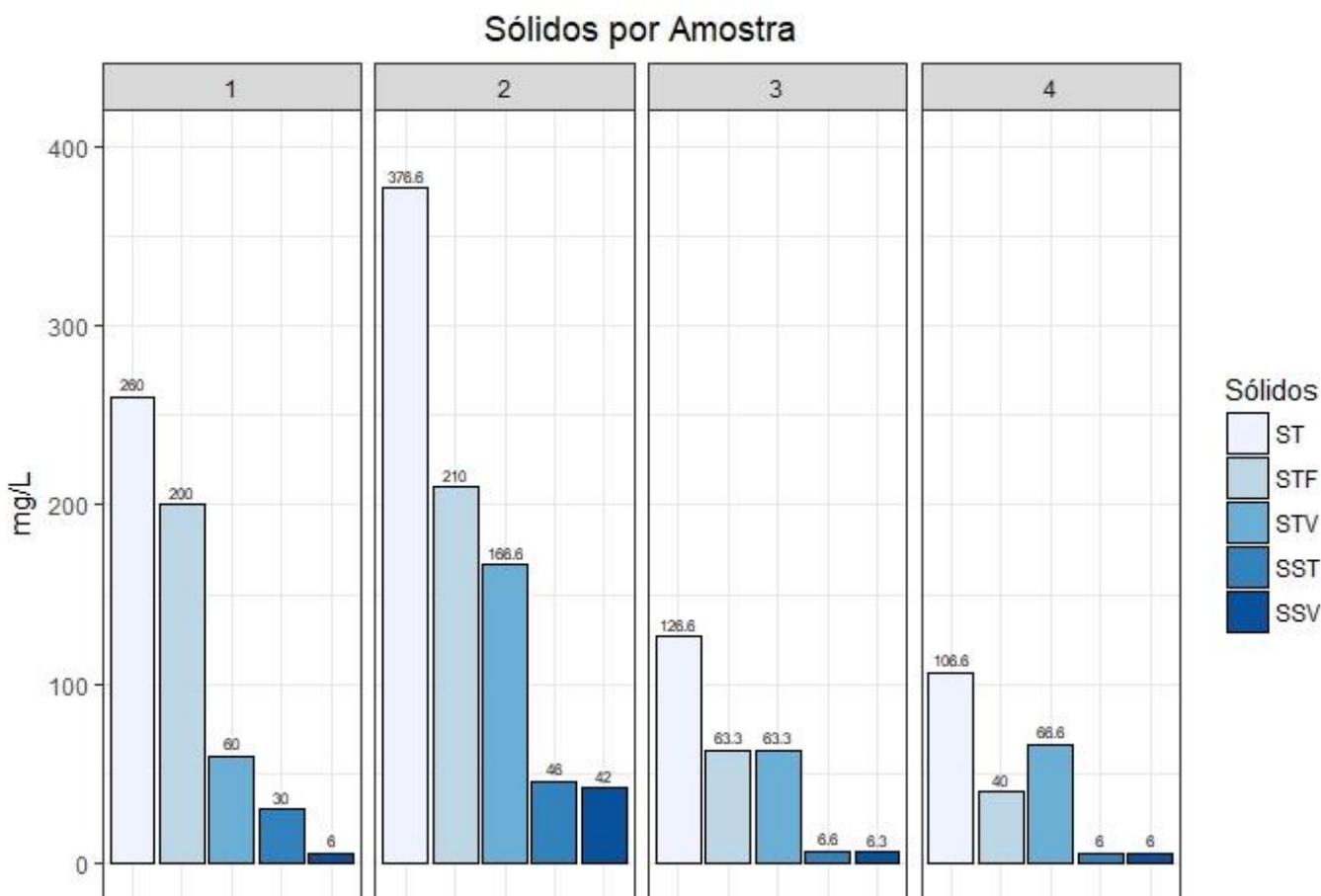


Figura 29: Concentração de sólidos nas amostras brutas.

5.4 DBO e DQO

A concentração de matéria orgânica, representada pelas demandas bioquímicas e químicas de oxigênio também foi notavelmente mais elevada na amostra 2, seguida pela amostra 1 que apresentou uma DBO cerca de 7 vezes menor. Ambas as amostras 3 e 4 apresentaram $DQO \leq 50$ mg/L inviabilizando a determinação da DBO por meio do método utilizado nesses efluentes (Figura 30). Conforme relatado anteriormente pode-se notar que, aparentemente, a amostra 2 apresenta maior potencial de biodegradabilidade comparada a amostra 1, possuindo uma relação $DQO/DBO \leq 2,5$.

Um fator que pode ter contribuído para uma menor eficiência, além da concentração de sólidos, da amostra 2 em relação a amostra 1, foi que o efluente da amostra 2 apresentou concentrações superiores de DQO e Fe^{2+} . Segundo Gher *et al* (2003) efluentes com elevada presença de DQO e metais demandam dosagens maiores de ácido

peracético. Devido às baixas dosagens de APA (≤ 10 mg/L) não foi possível afirmar que a demanda de ácido peracético foi maior na amostra 2 comparada às outras amostras pois todo o ácido foi consumido rapidamente, porém constatou-se uma menor eficiência de inativação.

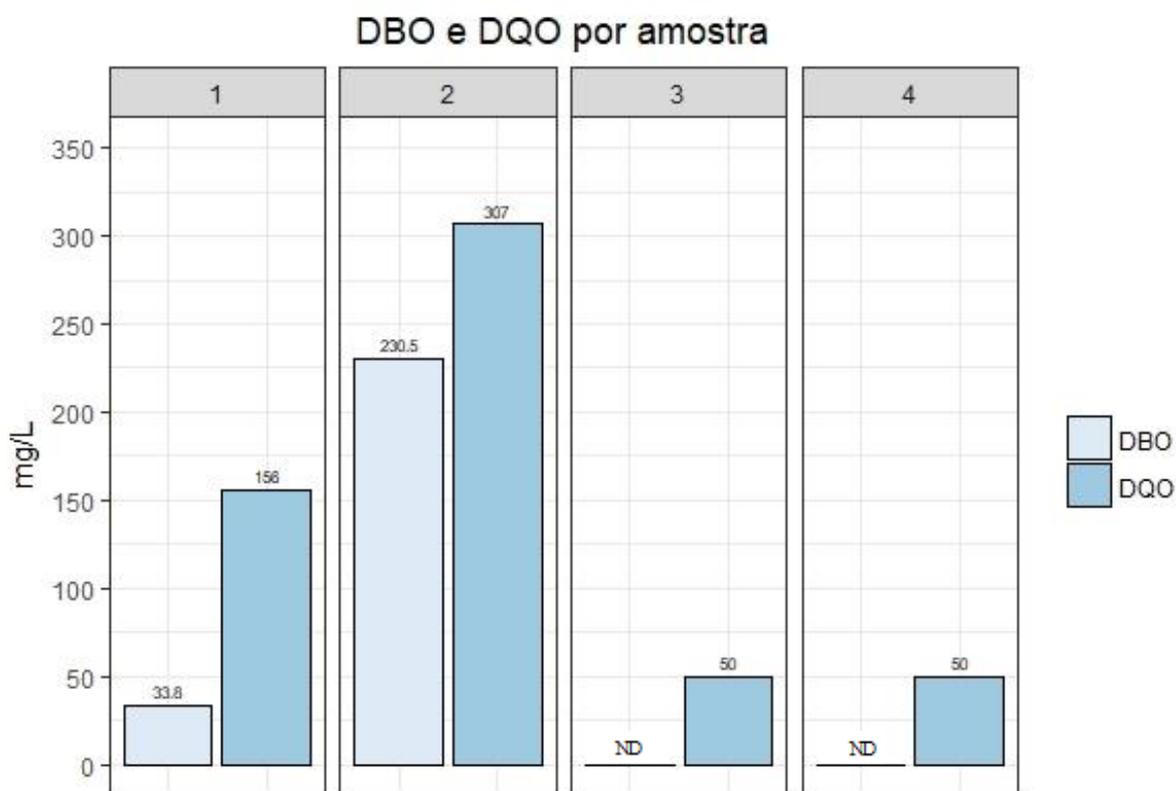
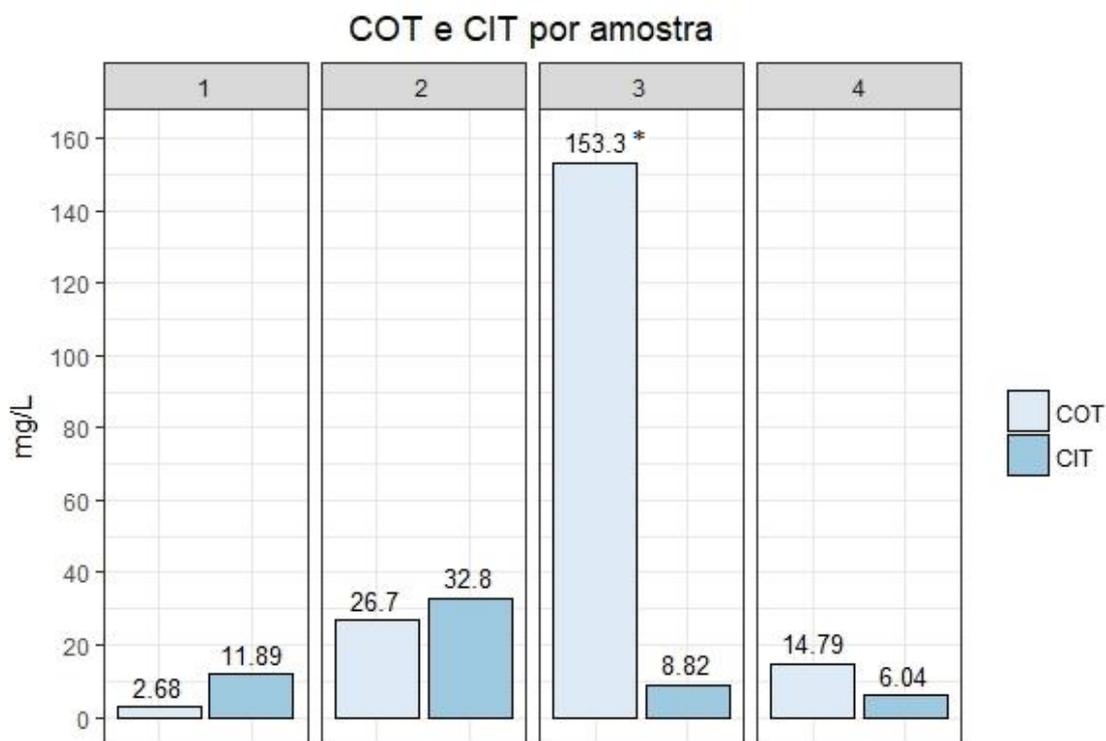


Figura 30: Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio por amostra bruta.

5.5 Carbono Orgânico

Supreendentemente a amostra 3 apresentou a maior concentração de carbono orgânico total (quase 6 vezes maior do que na amostra 2), e muito superior ao valor da DQO, além disso essa amostra quase possuiu a menor concentração de carbono inorgânico total entre as quatro amostras. Sendo assim foi considerado que houve um erro experimental na determinação do teor de carbono orgânico na amostra 3. A amostra 2 apresentou dez vezes a concentração de carbono orgânico total em relação a amostra 1 e três vezes a concentração de carbono inorgânico total. A amostra 4 apresentou o menor valor de carbono inorgânico e também, inesperadamente, apresentou uma concentração de carbono orgânico mais próxima à da amostra 2 (Figura 31).



***Erro amostral, não deve ser considerado para análise.**

Figura 31: Concentrações de Carbono Orgânico e Inorgânico Totais por amostra.

Apesar do erro analítico na concentração de COT na amostra 3 a eficiência do ácido peracético foi satisfatória, atingindo a inativação máxima nas dosagens de 5 e 10 mg/L com tempos de contato ≥ 5 minutos.

5.6 Cor e Turbidez

A turbidez pode ser considerada um dos parâmetros mais importantes no controle da desinfecção pois, conforme citado anteriormente, partículas com dimensões superiores à 10 μm oferecem proteção contra o agente de desinfecção.

Nota-se que as amostras 2 e 3 apresentaram os maiores valores de cor e turbidez entre as amostras analisadas (Figura 32). Esse fato é relevante porque as curvas de inativação de *E. Coli* vs tempo de contato (Figura 28) para essas amostras, apresentaram saturação (*tailing*) após 4 minutos. Enquanto que a curva da amostra 1 comportou-se de modo linear com indicação de *tailing* iminente.

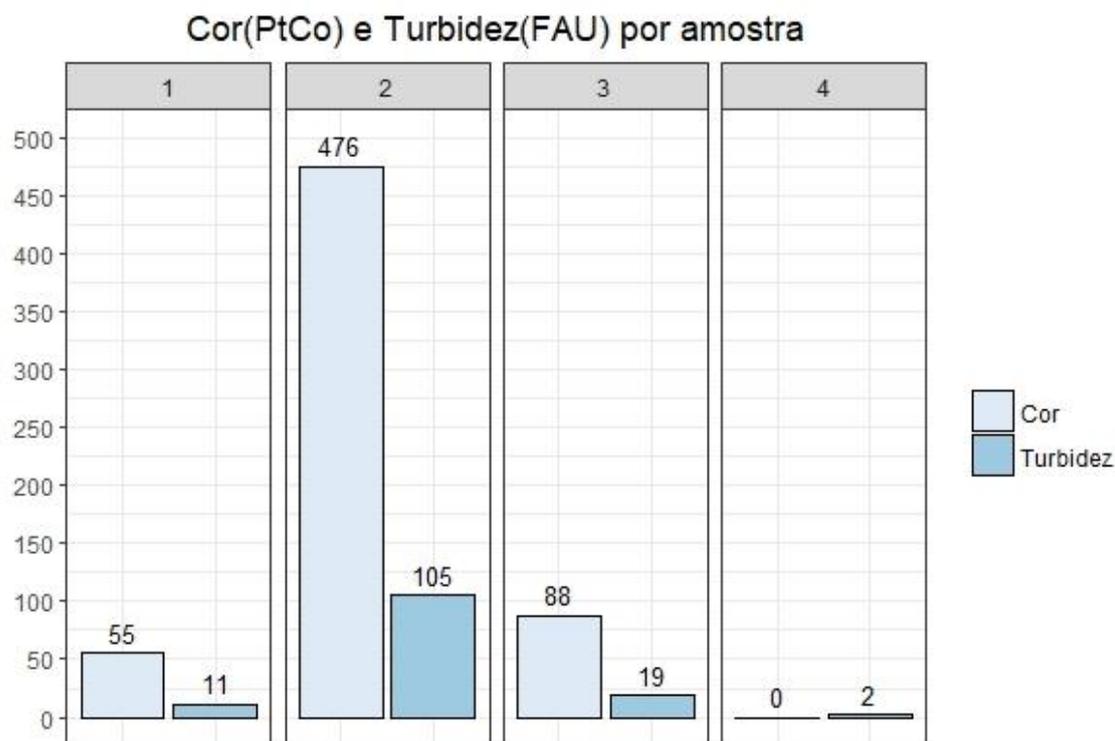


Figura 32: Cor e Turbidez por amostra bruta.

5.7 Fe²⁺

Entre as amostras analisadas a que apresentou maior concentração de Fe²⁺ foi a amostra 2. O valor do íon ferroso nessa amostra foi muito superior às outras, seguida da amostra 1 e pela amostra 3. A amostra 4 não apresentou indícios da presença de Fe²⁺ (Figura 33).

O ferro pode existir nas águas nos estados de oxidação Fe²⁺ e Fe³⁺, sendo o íon ferroso (Fe²⁺) mais solúvel do que o férrico (Fe³⁺). Essa característica faz com que o ferro na forma ferrosa possua maior relevância sobre os impactos dos efluentes e processos de tratamentos.

Conforme citado anteriormente, os íons de ferro podem interferir na cinética de reação do ácido peracético. Essa maior concentração de Fe²⁺ pode ter contribuído para uma menor eficiência do APA na amostra 2 em comparação com a amostra 1. Porém nas concentrações encontradas, e quando comparado ao teor de matéria orgânica nas amostras, esse consumo de APA causado pelo íon ferroso torna-se praticamente insignificante. Zhang *et al* (1998) avaliaram a decomposição do APA causada por 1 mg/L de Fe³⁺ e chegaram a um coeficiente de degradação de primeira ordem de $4,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, o qual sem adição de íon férrico foi de $2,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

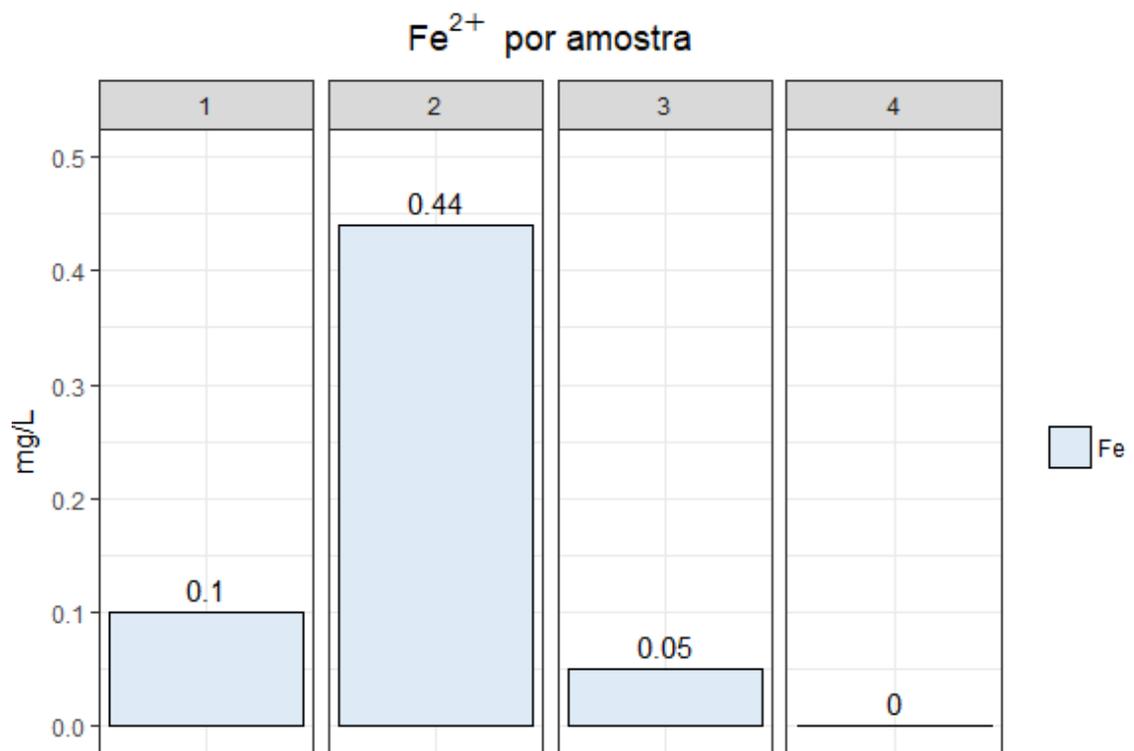


Figura 33: Concentração de íon ferroso (Fe²⁺) por amostra.

5.8 Cloretos e Salinidade

Os cloretos e salinidades medidos por amostra, medidos em mg/L, estão ilustrados na figura 34. Os cloretos representam a quantidade total de íons cloreto enquanto que a salinidade representa todos os sais presentes no efluente.

Curiosamente a amostra 1 apresentou maiores valores nas concentrações de cloretos e sais. Essa informação indica uma possível contaminação de origem não doméstica, indo ao encontro da interpretação afirmada anteriormente pois esse efluente apresenta baixa biodegradabilidade.

Shikishima (2009) relata estudos que demonstrando que o APA em águas salinas com salinidade média de 21.700 mg/L (21,7 PSU ou g/kg) possui meia vida de aproximadamente 4,5 horas. Sendo assim, considerando que a salinidade máxima entre as amostras analisadas foi quase 200 vezes inferior à das águas marinhas, e que o tempo de contato máximo foi de 10 minutos, não há indícios de interferência na eficiência do APA por conta dos sais presentes nas amostras.

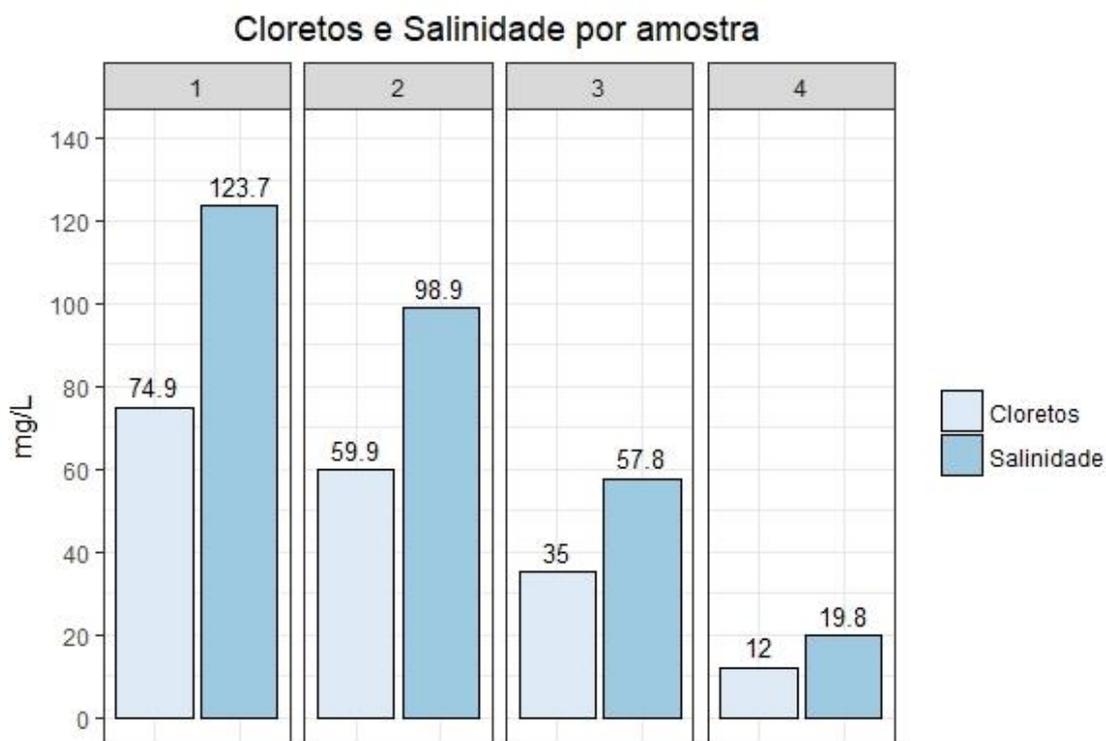


Figura 34: Concentração de Cloretos e Salinidade por amostra bruta.

5.9 pH

É possível dividir as amostras em 2 grupos de acordo com os valores de pH medidos. As amostras 1 e 2 apresentaram valores semelhantes, sendo eles respectivamente 7,24 e 7,16. Já as amostras 3 e 4 apresentaram valores de pH significativamente mais elevados, de 11,16 e 11,39 (Figura 35). Suspeita-se que o elevado valor do pH nas amostras 3 e 4 ocorreu devido à influência de um *shopping center* próximo aos pontos de coleta, que hipoteticamente despeja as águas de lavagem misturadas à produtos de limpeza nas galerias adjacentes aos pontos coletados.

Conforme citado anteriormente no subitem 3.7.6, o ácido peracético apresenta maior eficiência de desinfecção nas faixas neutra e ácida de pH. Consequentemente as amostras 3 e 4 apresentam condições desfavoráveis, pois a eficiência do APA diminuiu devido à predominância da forma dissociada. Nota-se que houve menor eficiência na amostra 3 em relação as amostras 1 e 2 nas dosagens de 2 mg/L de APA (Figura 28). Não é comum efluentes domésticos apresentarem pH acima de 9. Caso isso ocorra para esse efluentes indica-se a acidificação, objetivando aprimorar a eficiência do ácido peracético (Cavallini, 2012b).

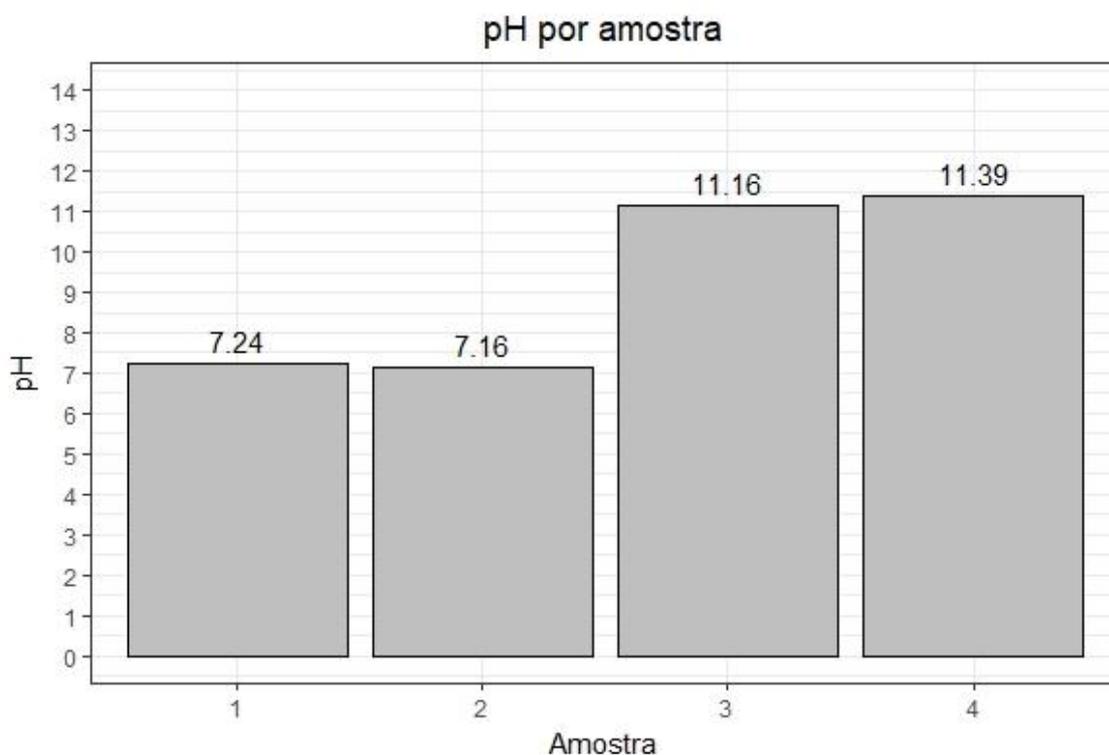


Figura 35: Potencial Hidrogeniônico por amostra bruta.

6 Considerações Finais

O objetivo geral de avaliar o desempenho do ácido peracético na desinfecção de efluentes pluviais contaminados por esgoto, simulando as condições hidráulicas típicas das encontradas nas galerias pluviais, foi bem-sucedido. As quatro amostras coletadas aleatoriamente conseguiram representar, de uma maneira geral, efluentes pluviais contaminados (esgotos pluviais), pois os parâmetros físico-químicos para cada um dos pontos de coleta, assim como a colimetria variaram significativamente entre si. Porém, para uma melhor correlação dos dados recomenda-se a análise sobre um número maior de amostras.

O ácido peracético apresentou ótimo desempenho na inativação de *E. coli* sobre as amostras analisadas em comparação com os estudos referenciados anteriormente. Em concentrações bastante baixas (2 mg/L) e com tempo de contato rápido (≤ 5 minutos), o APA atingiu remoções de 3,72 un. log de *E. coli* e, ao prolongar o tempo de contato para 10 minutos, 2 mg/L de APA conseguiu atingir quase 5 un. log. Aumentando a dosagem

para 10 mg/L com o mesmo tempo de contato de 5 minutos, a eficiência chegou a 4,75 un. log.

Pode-se concluir que o ácido peracético é um promissor desinfectante para os esgotos pluviais, os quais apresentam uma complexa matriz de poluentes. Neste estudo não foi objetivo determinar a influência isolada de cada parâmetro na eficiência de desinfecção do ácido peracético. Entretanto percebeu-se que o teor de matéria orgânica tem correlação direta sobre a eficiência, representado pelos parâmetros: DBO; DQO; Sólidos; COT; Cor e Turbidez, e a presença de íon ferroso contribuíram negativamente para a desinfecção, ratificado pela menor eficiência obtida na amostra 2 em comparação com as outras amostras. Para uma melhor avaliação da eficiência do ácido peracético recomenda-se a determinação dos diâmetros das partículas sólidas suspensas no efluente (Metcalf & Eddy, 2003).

A inativação mínima a ser atingida, objetivando enquadrar os efluentes amostrados no nível satisfatório da Resolução CONAMA 274/2000, seria de 4 un. log. Em efluentes com menor presença de poluentes, representado pela amostra do ponto 01, esse resultado foi alcançado com a dosagem de 5 mg/L com 5 minutos de tempo de contato, sendo que 2 mg/L atingiu 3,72 un. log também em 5 minutos. Sendo assim recomenda-se uma dosagem entre 2 e 5 mg/L com 5 minutos de tempo de contato nesse tipo de efluente.

Nos efluentes com maior concentração de poluentes, representado pela amostra do ponto 02, para atingir a remoção de 4 un. log a dosagem mínima seria de 5 mg/L com aproximadamente 10 minutos de tempo de contato. Nesse mesmo efluente, 10 mg/L com apenas 2 minutos atingiu 5 un. log. Portanto, caso exista tempo de percurso suficiente para a reação de desinfecção ocorrer durante 10 minutos dentro das galerias, recomenda-se dosagens de 5 mg/L, caso contrário, 10 mg/L seriam necessários para atingir o nível requerido.

Caso o efluente apresente concentração de microrganismos na ordem 1.000 NMP/100 mL e concentrações de poluentes como na amostra do ponto 03, onde seria necessário remover apenas 1 un. log, recomenda-se dosagens de 2 mg/L com tempo de contato entre 1 e 2 minutos. Infelizmente não foi possível determinar uma dosagem ótima única para todas as amostras, pois constatou-se que ela varia em função da qualidade do efluente a tratar.

Apesar da eficiência depender mais da dosagem em relação ao tempo de contato, assim como constam nos estudos de Luukkonen *et al* (2015), Kitis (2004) e Wagner *et al*, (2002), observou-se que em dosagens ≤ 5 mg/L a inativação aumentou significativamente com o tempo de contato, exceto nas dosagens de 10 mg/L, onde a eficiência foi praticamente constante no tempo.

Por questões analíticas não foi possível determinar o decaimento do ácido peracético em função do tempo de contato. As concentrações residuais de APA foram medidas em 2, 5 e 10 minutos e apresentaram valores ≤ 0.3 mg/L para todas as dosagens devido à uma falha na metodologia utilizada, ocasionada pela degradação do APA residual com tiosulfato de sódio nas amostras. Recomenda-se a utilização de concentrações maiores do que as utilizadas neste estudo, caso o objetivo seja estudar a cinética de degradação do ácido peracético em esgotos pluviais, pois o consumo de APA ocorre rapidamente em efluentes com elevada presença de matéria orgânica e salinidade.

As baixas concentrações residuais de APA indicam uma improvável toxicidade residual, pois ficaram muito abaixo dos níveis CENO, EC₅₀ e LC₅₀ relatados em ECETOC (2001). Entretanto, recomenda-se a determinação dos sub-produtos objetivando consolidar a segurança ambiental do ácido peracético como desinfectante.

Conclui-se neste trabalho que a eficiência do ácido peracético pode ser considerada estável perante a complexa variação dos parâmetros de qualidade dos esgotos pluviais. Constata-se que é possível atingir elevados níveis de desinfecção com dosagens relativamente baixas com tempo de contato superior a 2 minutos, disponível em galerias com extensões superiores a 180 metros (considerando uma velocidade de escoamento igual a 1,5 m/s).

Referências

APHA (American Public Health Association). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Water Works Association (AWWA), and Water Environment Federation (WEF)**. 20^a ed. (1999).

ANDREOLI, C.V.; SCHMITT, C.; CARNEIRO, C.; SOUZA, F. S. M.; PELLIZZARI, F.; KONDAGESKI, J. H.; MARQUES, P.H. Desinfecção Emergencial De Galeria Pluvial Pela Aplicação De Ácido Peracético E Sua Influência Na Bacia Do Rio Brejatuba - Guaratuba – Paraná. **Revista DAE**, nº193 (2013).

ANTONELLI, M.; TUROLLA, A.; MEZZANOTTE, V.; NURIZZO, C. Peracetic Acid for Secondary Effluent Disinfection: A Comprehensive Performance Assessment. **Water Science & Technology** (68.12), pp. 2638-2644 (2013).

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. **Canadian Journal of Microbiology**. vol. 38, pp. 635-643 (1992).

ATASI, K.; RABBAIG, M.; CHEN, C. Alternative Disinfectants Evaluations for Combine Sewage Overflow (CSO): Detroit Baby Creek CSO Case Study. **WEFTEC 2001**. Water Environment Federation. Detroit, 2001.

AU, K.; BLOCK, P.; OLLER, P.; McPHERSON, S. Peracetic Acid Wastewater Disinfection to Eliminate Formation of Disinfection By Products at U.S. Naval Mayport Station Wastewater Treatment Facility: Permitting, Trialing and Full Scale Implementation. **WEFTEC 2016**. Water Environment Federation. New Orleans, 2016.

BACH, R. D., AYALA, P. Y.; SCHLEGEL, H. B. A Reassessment Of The Bond Dissociation Energies Of Peroxides: An *ab Initio* Study. **Journal American Chemical Society** vol. 118, nº50, pp. 12758–12765 (1996). doi: 10.1021/ja961838i

BARBOSA, M. Y. U.; CAVALLINI, G. S.; SOUZA, J. B. Utilização Análise Do Conteúdo Orgânico De Amostras De Esgoto Sanitário Desinfetadas Com Ácido Peracético. **8º Encontro de Engenharia e Tecnologia de Campos Gerais** (2012).

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;

BELL, K.; BLOCK, P.; AMADOR, J. Peracetic Acid (PAA) Disinfection – Upgrading WWTPs to Reduce Ecosystem Toxicity. WEFTEC 2015. Water Environmental Federation. Chicago (2015).

BASU, O. D.; GATCHENE, C. Evaluating Peracetic Acid for Wastewater Disinfection. **Environmental Science & Engineering Magazine**, vol.22 n°4, ISSN-0835-605X (2009).

BELL, K.; BLOCK, P.; AMADOR, J. Peracetic Acid (PAA) Disinfection – Upgrading WWTPs to Reduce Ecosystem Toxicity. **WEFTEC 2015**. Water Environmental Federation. Chicago (2015).

BELL, K. & WYLIE, V. The Age Of Peracetic Acid — A Solution To Increasingly Challenging Regulations. **Water Online** (Guest Column) 2016.

BLOCK, S. S. **Disinfection, Sterilization, and Preservation**. Ed. Lippincott Williams and Wilkins. Philadelphia, 2001.

BLOCK, P.; MORGAN, S.; BELL, K.; STEWART, S. Control Strategies for PAA Wastewater Disinfection at WWTPs with Variable Effluent Quality. **WEFTEC 2015**. Water Environmental Federation. Chicago, 2015a.

BLOCK, D.; FISHER, P.; EVANS, K.; BRADBURY, N.; HOWARTH, J. Ecotoxicity of Peracetic Acid to Freshwater Fish, Macroinvertebrate, and Plant Species. **Proceedings of the Water Environment Federation** in Disinfection. pp. 833-839(7) (2009) doi: <https://doi.org/10.2175/193864709793847906>

BLOCK, P.; REIMERS, R.; XU, Y. Use of Peracetic Acid as a Wastewater Disinfectant to Eliminate the Formation of Chlorinated Disinfection By-products and Inhibit the Activity of Endocrine Disrupting Compounds. PeroxyChem. Tulane University (New Orleans, Louisiana), 2015b doi: 10.2175/193864715819555328

BOOTH, R. A. & LESTER, J. N. The Potencial Formation Of Halogenated By-Products During Peracetic Acid Treatment Of Final Sewage Effluent. **Water Research**. vol. 29, n° 7, pp. 1793-1801 (1994).

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução **CONAMA n° 274/00**, de 29 de novembro de 2000. – In: Resoluções, 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução **CONAMA nº 357/2005**. de 18 de março de 2005. – In: Resoluções, 2005.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILO-VELOSO, D. A Utilização De Perácidos Na Deslignificação E No Branqueamento De Polpas Celulósicas. **Quim. Nova**, vol. 24, nº. 6, pp. 819-829 (2001).

CAVALLINI, G. S.; CAMPOS, S. X.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S. Use Of Peracetic Acid In Disinfection Of Wastewater: A Review. **Seminário: Ciências Exatas e Tecnologias**, Londrina, v. 33, pp. 27-40, jan./jun. (2012a) doi: 10.5433/1679-0375.2012v33n1p27

CAVALLINI, G.; CAMPOS, S. X.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S. Evaluation of the Physical–Chemical Characteristics of Wastewater After Disinfection with Peracetic Acid. **Water, Air & Soil Pollution**. v. 224 (2012b) doi: 10.1007/s11270-013-1752-5

CAVALLINI, G. S. 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 de Mestrado**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. f.88 (2011).

CEMBRANO, G., QUEVEDO, J., SALAMERO, M., PUIG, V., FIGUERAS, J., AND MARTÍ, J. Optimal control of urban drainage systems. A case study. **Control Eng. Pract.**, 12, pp. 1–9. (2004). doi:10.1016/S0967-0661(02)00280-0

CERF, O. A REVIEW Tailing of Survival Curves of Bacterial Spores. **Journal of Applied Microbiology**, 42(1), 1-19. (1977).

Climates With Peracetic Acid. **Water Science Technology**. vol. 31, nº 5-6, pp. 161-164 (1995).

CHHETRI, R. K.; THORNBERG, D.; JESPER, G.; ROBIN, G.; ULRİK, R.; KUMARI, S. A; RASMUS, A. H. Chemical Disinfection Of Combined Sewer Overflow Waters Using Performic Acid Or Peracetic Acids. **Science of the Total Environment** vol. 490 pp.1065–1072 (2014) doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.079>

CLARK, J. B. Catalase Activity in *Escherichia Coli*. **Journal of Bacteriology**. Vol. 64, pp. 527-530 (1952).

CRATHORNE, B.; FAWELL, J.; IRVING, T. E.; HARRIS, N.; DENNY, S.; WHITMORE, T.; HORLH H.; RODDIE, B.; SMITH, D. J.; TAYLOR, L. Sewage Disinfection: By-Product Formation, Ecotoxicology And Microbiological Efficacy. **Water Research Centre**. Report n° 2727. Buckinghamshire (1991).

COSTA, J. B. Avaliação Ecotoxicológica de Efluente de Tratamento Secundário de Esgoto Sanitário Após Desinfecção com Ácido Peracético, Cloro e Radiação Ultravioleta. **Tese de Doutorado**. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos (2007).

COSTA, J. B.; RODGHER, S.; DANIEL, L. A.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Toxicity On Aquatic Organisms Exposed To Secondary Effluent Disinfected With Chlorine, Peracetic Acid, Ozone And UV Radiation. **Ecotoxicology**. v. 23, pp. 1803–1813 (2014) doi: 10.1007/s10646-014-1346-z

COYLE, E. E.; ORMSBEE, L. E.; BRION, G. M. Peracetic Acid as an Alternative Disinfection Technology for Wet Weather Flows. **Water Environment Research**. v. 86, n°8, pp. 687-697 (2014) PubMed PMID: 25306784.

CREBELLI, R.; CONTI, L.; MONARCA, S.; FERETTI, D.; ZERBINI, I.; ZAINI, C.; VESCHETTI, E.; CUTILLI, D.; OTTAVIANI, M. Genotoxicity Of The Disinfection By-Products Resulting From Peracetic Acid- Or Hypochlorite-Disinfected Sewage Wastewater. **Water Research** v.39, pp. 1105-1113 (2005).

DELL'ERBA, A.; FALSANISI, D.; LIBERTI, L.; NOTARNICOLA, M.; SANTORO, D. Disinfection By-Products Formation During Wastewater Disinfection With Peracetic Acid. **Desalination** v. 215, pp. 177–186 (2007).

DIAS, L. H. M.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S.; CAVALLINI, G. S. Modelo Experimental De Desinfecção De Esgoto Sanitário Usando Ácido Peracético. **Revista de Ciências Ambientais**. v.3, n°2, pp. 5-14 (2009).

EC. **Directive 2006/7/EC** of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC (2006).

ECETOC (European Centre For Ecotoxicology and Toxicology Of Chemicals) **JACC 040 : Peracetic Acid (CAS No. 79-21-0) and its Equilibrium Solution**. Brussels (2001) ISSN -0733-6339-40.

E.C.H.A (European Chemicals Agency). **Opinion of the Biocidal Products Comitee (BPC)**. Helsinki (2016).

E.U. European Parliament. Concerning the making available on the market and use of biocidal products. Evaluation of active Substances. Council of the European Union. **Regulation (EU) N° 528/2012**, Finlândia, 2015.

FADEL, A. W; DORNELLES, F. Eficiência Da Intercepção De Esgoto Sanitário Em Rede Pluvial Na Bacia Do Arroio Capivara – Porto Alegre/RS. In: **Revista Brasileira de Recursos Hídricos** vol. 20 n°.4, p. 970 – 979. Porto Alegre out./dez. (2015)

FALSANISI, D.; GEHR, R.; LIBERTI, L.; NOTARNICOLA, M. Effect of Suspended Particles on Disinfection of a Physicochemical Municipal Wastewater with Peracetic Acid. **Water Quality Research Journal of Canada**. vol. 43, n°1, pp. 47-54 (2008).

FITZPATRICK, J.; ESINER, S.; GORIS, S.; HUTCHINS, J.; O'BRYAN, C.; SMITH, B.; WEAVER, T. Opportunities to Protect Water Quality. **WEFTEC 2015** in Collection Systems. Water Environmental Federation. pp. 1-16 (2015). doi: <https://doi.org/10.2175/193864715819523224>

FLORES, M. J.; LESCANO, M. R.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E.; LABAS, M. D. A Novel Approach To Explain The Inactivation Mechanism Of Escherichia Coli Employing A Commercially Available Peracetic Acid. **Water Science & Technology** vol. 69.2, pp. 358-63 (2014) doi: 10.2166/wst.2013.721.

Fundação Rio-Águas. Plano Municipal de Saneamento Básico da Cidade do Rio de Janeiro. **Drenagem e Manejo de Águas Pluviais Urbanas**. Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro. pp. 192 (2015).

GEHR, R.; WAGNER, M.; VEERASUBRAMANIAN, P.; PAYMENT, P. Disinfection Efficiency Of Peracetic Acid, UV and Ozone After Enhanced Primary Treatment Of Municipal Wastewater. **Water Research**. vol. 37, pp. 4573–4586 (2003).

GRENIER, M.; NUTT, S. G.; DeLAURA, T. J.; SEGGEWISS, G. State of the Industry Update on the Use of Peracetic Acid for Municipal Wastewater Disinfection. **WEFTEC 2015**. Water Environmental Federation. Chicago, 2015.

HÉBERT, N.; GAGNÉ, F.; CEJKA, P.; BOUCHARD, B.; HAUSLER, R.; CYR, D. G.; BLAISE, C.; FOURNIER, M. Effects Of Ozone, Ultraviolet And Peracetic Acid Disinfection Of A Primary-Treated Municipal Effluent On The Immune System Of

Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*). **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**. v.148 pp. 122-127 (2008).

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Grade Estatística*. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Brasília, 2016.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico*. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Brasília, 2010.

IMLAY, J. A. Cellular defenses against superoxide and hydrogen peroxide. **National Institute of Health**. Vol 77, pp. 755-776. (2008). doi:10.1146/annurev.biochem.77.061606.161055.

KUNIGK, L.; GOMES, D. R.; FORTE, F.; VIDAL, K. P.; GOMES, L. F.; SOUSA, P. F. The Influence Of Temperature On The Decomposition Kinetics Of Peracetic Acid In Solutions. **Brazilian Journal Chemical Engineering**. v. 18, pp. 217-220. São Paulo (2001).

LEGGETT, M. J.; SCHWARZ, J. S.; BURKE, P. A.; MCDONNELL, G.; DENYER, S. P.; MAILLARD, J. Resistance To And Killing By The Sporicidal Microbiocide Peracetic Acid. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**. v.70, n° 3, pp. 773–779 (2015).

LIMA, E. C. R. Qualidade da Água da Baía de Guanabara e Saneamento: Uma Abordagem Sistêmica. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. p.186 (2006)

LIU, Y.; BAUER, S. C.; IMLAY, J. A. The YaaA Protein of the *Escherichia coli* OxyR Regulon Lessens Hydrogen Peroxide Toxicity by Diminishing the Amount of Intracellular Unincorporated Iron. **Journal of Bacteriology**. v.193, n°9, pp. 2186-2196. (2011).

LUUKKONEN T.; TEERINIEMI, J.; PROKKOLA, H.; RÄMÖ; LASSI, U. Chemical Aspects Of Peracetic Acid Based Wastewater Disinfection. **Water SA**. v. 40, pp. 73-80 (2014).

LUUKKONEN, T.; HEYNINCK, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U. Comparison Of Organic Peracids In Wastewater Treatment: Disinfection, Oxidation And Corrosion. **Water Research**. vol. 85, pp. 275-285 (2015).

KITIS, M. Disinfection Of Wastewater With Peracetic Acid: A Review. **Environment International**. v.30, pp. 47–55 (2004).

KOIVUNEN, J. & HEINONEN-TANSKI H. Peracetic Acid (PAA) Disinfection Of Primary, Secondary And Tertiary Treated Municipal Wastewaters. **Water Research**. v.39 pp. 4445-4453 (2005).

KOUBEK, E.; Ph.D Thesis; Brown University, 1964.

LAZAROVA, V.; JANEX, M. L.; FIKSDAL, L.; OBERG, C.; BARCINA, I.; POMMEPUY, M. Advanced Wastewater Disinfection Technologies: Short And Long Term Efficiency, **Water Science Technology**. v. 38, pp. 109-117 (1998).

McDONELL, G. & RUSSEL, D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. **Clinical Microbiology Reviews**. v. 12, n°1, pp. 147–179 (1999).

McFADDEN, M.; LOCONSOLE, J.; SCHOCKLING, A. J.; NERENBERG, R.; PAVISSICH, J. P. Comparing peracetic acid and hypochlorite for disinfection of combined sewer overflows: Effects of suspended-solids and pH, **Science of The Total Environment**, Volumes 599–600, Pages 533-539, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.179>. (2017).

MENEZES, MAÍRA. Superbactéria É Encontrada Em Rio Que Deságua Na Praia do Flamengo (RJ). **Portal Fiocruz**. Disponível em: <<https://portal.fiocruz.br/noticia/superbacteria-e-encontrada-em-rio-que-desagua-na-praia-do-flamengo-rj>> Acesso em: 13 de setembro de 2018.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, McGraw-Hill, 4ª Ed. Nova York (2003).

MICELLI, B. S. O Desenvolvimento do Espaço Urbano do Rio de Janeiro: Principais Observações a Partir do Paço da Cidade. In: **1º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CARTOGRAFIA HISTÓRICA**. Paraty, RJ (2011).

MISHRA, S.; IMLAY, J. Why Do Bacteria Use So Many Enzymes To Scavenge Hydrogen Peroxide? **National Institute of Health**. v.525, pp. 145-160. (2012). doi:10.1016/j.abb.2012.04.014.

NASCIMENTO, M. S.; SILVA, N.; CATANOZI, M.P.L.M.; SILVA, K. C. Avaliação Comparativa De Diferentes Desinfetantes Na Sanitização De Uva. **Brazilian Journal Food Technology**. v. 6, n°. 1, pp. 63-68 (2003).

NRA. Efficacy and Environmental Effects of Peracetic Acid as a Sewage Disinfectant. **National Rivers Authority R&D Project (Record 231/6/SW)**. – Bristol, U.K. (1993)

NURIZZO, C.; ANTONELLI, M.; PROFAIZER, M.; ROMELE, L. By-products In Surface And Reclaimed Water Disinfected With Various Agents. **Desalination**. v.176, pp. 241-253 (2005).

PATTERSON, C., V. NAMBOODIRI, DAN MURRAY, D. SCHUPP, B. SMITH, J. MAZIUK, AND B. FREEBORN. Peracetic Acid as a Green Disinfectant for Combined Sewer Overflows. Presented at Civil Engineering Conference in the ASIA Region - **ASCE**, Honolulu, HI, August 31 - September 02, 2016.

PAVISSICH, J. P.; McFADDEN, M.; SCHOCKLING, A., J.; LOCONSOLE, J.; SCHAEFER, R.; GREEK, A.; NERENBERG, R. Peracetic Acid (PAA) for Disinfection of Combined Sewer Overflows (CSOs): Effect of Suspended Solids Size on Bacterial Inactivation. **WEFTEC 2015**. Water Environmental Federation, Chicago, 2015.

PEROXIDOS DO BRASIL, Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ) Proxitane[®] 1512. **Peróxidos do Brasil Ltda**. DI0-FR-0141, rev.06 (2004).

PINTO, J. H. F.; CAVASSOLA, G. Universalização Do Esgotamento Sanitário? **Conselho em Revista - CREA/RS**, n. 83, p. 29, jul. 2011.

PRODANOFF, J., H., A. Avaliação da Poluição Difusa Gerada por Enxurradas em Meio Urbano. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. ff. 276 (2005).

ROKHINA, E.; MAKAROVA, K.; GOLOVINA, E. A.; VAN, H. A.; VIRKUTYTE, J. Free Radical Reaction Pathway, Thermochemistry of Peracetic Acid Homolysis, and Its Application for Phenol Degradation: Spectroscopic Study and Quantum Chemistry Calculations. **Environmental Science & Technology**. v. 44, pp. 6815–6821 (2010).

SCHMIDELL, W.; BORZANI, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E. **Biotecnologia Industrial**; Editora Edgard Blucher LTDA; v.2, p.19. São Paulo (2007).

SELER-PETERSEN, M. A. Development Of Bacterial Resistance To Biocides And Antimicrobial Agents As A Consequence Of Biocide Usage. **PhD Tesis**. National Food Institute (DTU Food). Technical University of Denmark, Denmark, 2013.

STAMPI, S.; DE LUCA, G.; ZANETTI, F. Evaluation Of The Efficiency Of Peracetic Acid In The Disinfection Of Sewage Effluents. **Journal of Applied Microbiology**. v.91, pp. 833-838 (2001)

SWER, D. E., “Organic Peroxides”,v.I, **John Wiley & Sons**, New York (1970), p. 362.

SANTORO, D.; GEHR, R.; BARTRAND, T.; LIBERTI, L.; NOTARNICOLA, M.; DELL'ERBA, A.; HAAS, C. Wastewater Disinfection By Peracetic Acid: Assessment Of Models For Tracking Residual Measurements And Inactivation. **Water Environment Research**. v.79, n°7, pp. 775-787 (2007).

SHIKISHIMA, R. T. K. Influência Do Ph, Temperatura E Salinidade Na Cinética De Decomposição De Soluções De Ácido Peracético Em Água Salina. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. São Caetano do Sul (2009).

SILVA, F. D.; VIDAL, C. M. S.; CAVALLINI, G. S.; LESS, F. R.; BONFIM, T. L.; Avaliação Da Potencialidade Do Uso De Ácido Peracético E Peróxido De Hidrogênio Na Desinfecção De Esgoto Sanitário. **8º Encontro de Engenharia e Tecnologia de Campos Gerais**. (2012).

SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento). **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2015**. SNSA/MCIDADES 212 p. (2017).

SOUZA, J. B. & DANIEL, L. A. Comparação Entre Hipoclorito De Sódio E De E Ácido Peracético Na Inativação E. Coli Na Inativação, Colifagos e *C. Perfringens* Em Água Com Elevada Concentração De Matéria Orgânica. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.10, n°2, pp. 111-117 (2006).

STAMPI, S.; DE LUCA, G.; ZANETTI, F. Evaluation Of The Efficiency Of Peracetic Acid In The Disinfection Of Sewage Effluents. **Journal of Applied Microbiology**, 91, 833-838 (2001).

SUELI, M. S. Estudo Da Cinética De Decomposição De Soluções De Ácido Peracético Contaminadas Com Material Orgânico. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. São Caetano do Sul (2010).

TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, CL. Microbiologia. 10. ed., Porto Alegre: editora **Artmed**, 2012.

U.S. Environmental Protection Agency, Combined Sewer Overflow Technology Fact Sheet: Alternative Disinfection Methods. **US EPA/832-F-99-033**. Washington, DC. (2000a).

- U.S. Environmental Protection Agency, Wastewater Technology Fact Sheet: Dechlorination. **US EPA/832-F-00-022**. Washington, DC. (2000b).
- U.S. Environmental Protection Agency, Recreational Water Quality Criteria. **Office of Water 820-F-12-058**. Washington, DC. (2012).
- U.S. Environmental Protection Agency. 21st Century Science Challenge for EPA's National Water Program: An Update to the National Water Program Research Strategy. **Office of Water (4304T) EPA 800-B-15-001** (2015).
- U.S. Environmental Protection Agency. Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection. **Office of Water EPA 832-F-99-063** (1999).
- VOLSCHAN JR., I.; FIGUEIREDO, I. C.; SANTOS, D. S. Effectiveness of Peracetic Acid on the Disinfection of Fecal Contaminated Stormwater: A Real Case in Rio de Janeiro City. In: **14th IWA International Conference on Urban Drainage - ICUD, 2017**, Prague (2017).
- WAGNER, M.; BRUMELIS, D.; GHER, R. Disinfection of Wastewater by Hydrogen Peroxide or Peracetic Acid: Development of Procedures for Measurement of Residual Disinfectant and Application to a Physicochemically Treated Municipal Effluent. **Water Environment Research**. v. 74, n^o1, pp. 33–50 (2002).
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2017. The United Nations World Water Development Report 2017. **Wastewater: The Untapped Resource**. UNESCO. Paris, (2017).
- YUAN, Z.; NI, Y.; VAN HEININGEN ARP. Kinetics of peracetic acid decomposition, part I: Spontaneous decomposition at typical pulp bleaching conditions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 75, pp. 37-41 (1977).
- ZHANG, X. -Z.; FRANCIS, R. C.; DUTTON, D. B.; HILL, R. T.; Tappi Pulp. **Conf., Montreal**, 1998.
- ZHANG, M.; CHEN, L.; YE, C.; YU, X. Co-Selection Of Antibiotic Resistance Via Copper Shock Loading On Bacteria From A Drinking Water Bio-Filter. **Environmental Pollution**. v. 233, pp. 132-141 (2017).

ZHAO, X.; ZHANG, T.; ZHOU, Y.; LIU, D. Preparation Of Peracetic Acid From Hydrogen Peroxide Part I: Kinetics For Peracetic Acid Synthesis And Hydrolysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 271 pp. 246–252 (2007)