

## **IX-024 - EFICIÊNCIA DO ÁCIDO PERACÉTICO NA DESINFECÇÃO DE EFLUENTES PLUVIAIS CONTAMINADOS POR ESGOTO DOMÉSTICO**

**Isaac Volschan Jr.<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil e Sanitarista. Prof. Titular. Depto. de Recursos Hídricos e Meio Ambiente da Escola Politécnica da UFRJ

**Dário Souza Santos**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental. Mestre em Engenharia Ambiental pelo Programa de Engenharia Ambiental (PEA), Escola Politécnica & Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Luiz Alberto César Teixeira**

Engenheiro, MSc, PhD, Professor Associado na PUC-Rio (Depto. Eng. Química e de Materiais); Consultor da Peróxidos do Brasil Ltda. (Grupo Solvay)

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Athos da Silveira Ramos, 149 – Bloco D/202 – Cidade Universitária – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21945-970 - Brasil - Tel: +55 (21) 3938-7982 - Fax: +55 (21) 3938-7994 - e-mail: [volschan@poli.ufrj.br](mailto:volschan@poli.ufrj.br)

### **RESUMO**

Mundialmente os compostos clorados utilizados na desinfecção de efluentes estão sendo substituídos por alternativas com menores impactos ambientais. Os efeitos toxicológicos causados à vida aquática pelos subprodutos gerados na desinfecção vêm ganhando relevância. Diversos países, como Estados Unidos, Itália, Canadá entre outros, estão criando leis mais restritivas sobre a concentração máxima permitida dos subprodutos resultantes da desinfecção por meio da cloração. O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a eficiência de inativação de *Escherichia coli* do ácido peracético, em diferentes dosagens e tempos de contato, sob as condições hidráulicas típicas das galerias pluviais da rede de drenagem das cidades brasileiras. O ácido peracético vem começando a substituir os compostos clorados na desinfecção de efluentes principalmente devido à sua rápida degradação e ausência de efeitos tóxicos. Os resultados deste trabalho são uma caracterização geral dos efluentes de drenagem urbana assim como a definição de dosagens de ácido peracético necessárias para que esses se enquadrem nos padrões estipulados pela legislação. No Brasil apesar da adoção de sistemas separadores, grande parte dos efluentes domésticos são descartados nas galerias pluviais causando uma série de impactos ambientais. Concluiu-se que o ácido peracético possui ótimo desempenho sobre esses efluentes atingindo remoções superiores a 3 un. log de *E. Coli* em menos de 5 minutos de tempo de contato em baixas dosagens (< 10 mg.L<sup>-1</sup>).

**PALAVRAS CHAVE:** Esgotos pluviais, ácido peracético, desinfecção, drenagem urbana.

### **INTRODUÇÃO**

A poluição gerada pelas enxurradas urbanas causa fortes impactos ambientais nos corpos receptores, estando elas diretamente associadas ao uso e ocupação do solo. Esses impactos ambientais são muito intensos nas cidades brasileiras, principalmente naquelas no qual a urbanização ocorreu de maneira desordenada, como na cidade do Rio de Janeiro. Nela as montanhas e margens de corpos d'água tornaram-se a destinação preferencial para ocupação irregular pela população mais pobre, desde os anos 1930 até os dias atuais (Prodanoff, 2006; Fundação Rio-Águas, 2015).

Segundo os dados da companhia responsável pelos serviços de saneamento do Rio de Janeiro, apenas 32% da população atendida possui coleta de esgoto. No Brasil, além da falta de redes de esgotamento sanitário faltam estações de tratamento de efluentes, 74% dos esgotos coletados recebem o tratamento mínimo contido na legislação (SNIS, 2017).

A UNESCO classifica as consequências do descarte inadequado de efluentes em três grupos: (1) efeitos nocivos à saúde humana; (2) impactos ambientais negativos e (3) repercussões adversas nas atividades econômicas. Estima-se que, a nível mundial, apenas 26% dos sistemas urbanos de esgotamento sanitário impedem efetivamente o contato humano ao longo do sistema, ou seja, a existência de sistemas de esgotamento sanitária não é garantia de prevenção às doenças de veiculação hídrica (WWAP, 2017).

Nas cidades brasileiras frequentemente ocorrem adaptações nos sistemas de drenagem urbana (exclusivamente projetados para as águas pluviais) para que eles atuem como sistemas mistos (esgotando águas pluviais e efluentes). 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 e corpos receptores, devido à alta concentração de microrganismos patogênicos nos esgotos pluviais, além dos poluentes carregados pelo escoamento superficial (Prodanoff, 2006, Fadel & Dornelles, 2015).

Recentemente, em 2014, análises indicaram a presença da “superbactéria” *Klebsiella pneumoniae Carbapenemase* (KPC<sup>1</sup>), 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 a alarmante presença de esgoto hospitalar diretamente despejado em galerias pluviais.

No estudo de caso elaborado por Fadel & Dornelles (2015), a interceptação de esgotos domésticos despejados irregularmente nas galerias pluviais desviou aproximadamente 85% da carga de efluentes sobre os corpos receptores. Entretanto a concepção desse sistema, denominado como “captação em tempo seco”, é análoga aos tanques de detenção dos sistemas combinados, que demandam rígidas condições de controle necessitando coletores em tempo seco e extravasores, os quais são dimensionados principalmente em função dos regimes de chuvas da região, estando suscetíveis a subdimensionamentos.

Objetivando mitigar os impactos causados pelos extravasamentos, e pelos efluentes que contornam a interceptação, sugere-se aproveitar o curto espaço de tempo que o efluente permanece dentro dos tanques de detenção e nas galerias pluviais para realizar etapas de pré-tratamento, como por exemplo a desinfecção.

A elevada variação na composição e o elevado volume de escoamento dos efluentes pluviais contaminados demandam um desinfetante de fácil manuseio, baixo custo, rápida inativação de microrganismos e que mantenha a sua eficiência constante mesmo durante a presença de alta carga de poluentes, como é o caso do ácido peracético (APA). Os métodos tradicionais de desinfecção, como a cloração, irradiação 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 (*disinfection by products* – DBPs), tempo de contato, elevados custos fixos e operacionais e eficiência variável) (Coyle et al, 2014; Bell et al, 2015).

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, com destaque nos países europeus que já estão colocando em prática os princípios da economia circular. 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 nos corpos receptores) tem cada vez mais demandado etapas de descloração pós desinfecção, o que aumenta significativamente os custos operacionais.

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 em situações onde houver extravasamento da sua capacidade de suporte. Tal aplicação visa à desinfecção dos efluentes, promovendo o melhoramento na qualidade e saúde ambiental dos sistemas que recebem essa carga de efluentes.

## **O ÁCIDO PERACÉTICO**

Apesar de ter sido primeiramente sintetizado no começo do século XX, o ácido peracético começou a ser aplicado na desinfecção de efluentes no final da década de 1980. Diversos estudos apontam os benefícios da utilização do APA, como por exemplo: consideráveis concentrações residuais são inofensivas à biota;

---

<sup>1</sup>Bactéria geneticamente modificada em ambiente hospitalar e resistente à antibióticos.

aproveitamento da infraestrutura existente (não necessita grandes alterações estruturais); alta eficiência (similar à do cloro); tempo de contato rápido; eficiência mais dependente da dosagem; não altera o pH do meio e mantém a eficiência em ampla faixa de pH (Kitis, 2004; Koivunen and Heinonen-Tanski, 2005; Dell'Erba et al, 2007; Cavallini et al, 2012; Luukkonen et al, 2014).

Ainda nesse mesmo período uma série de estudos foram elaborados 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). O ácido peracético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) é o peróxido do ácido acético. A sua forma comercial é composta pelo equilíbrio da mistura quaternária entre o ácido acético<sub>1</sub>, peróxido de hidrogênio<sub>2</sub>, ácido peracético<sub>3</sub> e água<sub>4</sub> (equação 1). Os produtos resultantes da decomposição do APA são os mesmos da sua composição: ácido acético, peróxido de hidrogênio, oxigênio e água (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).

Além disso 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).

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).

No ano 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.

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 Estados Unidos 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 devem 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 trihalometanos (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).

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, 2015). Na Itália, a desinfecção do esgoto tratado nas cidades de Roma e Milão também já é feita com ácido peracético, sendo que no caso de Milão a destinação do esgoto tratado é para reuso em irrigação agrícola.

## FATORES QUE INFLUENCIAM A DESINFECÇÃO

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) (Seier-Petersen, 2013).

Assim como nos outros métodos de desinfecção, a demanda de APA depende de diversos fatores, tais como teor de sólidos, presença de metais dissolvidos, carbono orgânico dissolvido, e também pela densidade inicial de coliformes e pelos padrões de qualidade da água. Por isso os pesquisadores recomendam que a demanda inicial de APA deve ser considerada nos cálculos das dosagens. Sobre o ponto de vista biológico, o processo de desinfecção por meio do ácido peracético é mais fácil de gerenciar do que outros métodos usuais e bons resultados podem ser obtidos nos esgotos pluviais. O controle da desinfecção é limitado pela variação da demanda química em eventos de chuva, sendo esse um fator chave nos processos de controle da eficiência (Stampi et al, 2001; Atasi et al, 2001; Gher et al, 2003).

O tamanho das partículas sólidas suspensas possui significativa influência na desinfecção. No estudo de Falsanisi et al (2008) as partículas sólidas maiores do que 120  $\mu\text{m}$  diminuíram a eficiência de desinfecção em 1,3 un. log e as partículas com dimensões entre 10  $\mu\text{m}$  e 120  $\mu\text{m}$  reduziram em 0,6 un. log. Cavallini (2012b) relata que concentrações de SST superiores a 50  $\text{mg.L}^{-1}$  aumentaram o consumo de APA em 1,5 vezes.

Apesar dessas particularidades os fatores mais influentes sobre a eficiência de inativação são a dosagem e o tempo de contato. A maior porcentagem de remoção ocorre nos primeiros 10 min de tempo de contato. Há um consenso geral de que a dosagem é o principal fator determinante na eficiência da inativação e geralmente são aplicadas concentrações de APA muito maiores do que a dose letal aos microrganismos (Wagner et al, 2002; Kitis, 2004 Luukkonen et al, 2015).

## EFICIÊNCIA SOBRE OS ESGOTOS PLUVIAIS

Diversos estudos (Atasi et al, 2001; Stampi et al, 2001; Gehr 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, 2015; Au et al, 2016) relatam valores de inativação de microrganismos (*Escherichia coli* e *enterococci*) superiores a 3 unidades log em efluentes com contagem inicial na ordem de  $10^2$  a  $10^6$  MNP 100  $\text{mL}^{-1}$  (média de  $10^4$  MNP 100  $\text{mL}^{-1}$ ), 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  $\text{mg.L}^{-1}$  até 100  $\text{mg.L}^{-1}$  de APA, porém existe um consenso geral de que 2 a 15  $\text{mg.L}^{-1}$  são suficientes para atingir valores satisfatórios de desinfecção.

Chhetri et al (2014) determinaram 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  $\text{mg.L}^{-1}$  e 2% em 180 min a 1.19  $\text{mg.L}^{-1}$ . 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  $\text{mg.L}^{-1}$  após 240 min em água do mar. Os autores relatam que existe um pequeno consumo inicial do APA ( $\Delta t < 1$  min) que aumenta conforme a matriz densidade do efluente. Em dosagens de 8,46  $\text{mg.L}^{-1}$  de APA em efluentes de sistemas combinados (*combined sewer overflow* – CSO a 15% de efluente) 11% de APA foram consumidos.

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 bromato de sódio). Para a maioria dos eventos de CSO, passado o escoamento inicial, 5  $\text{mg.L}^{-1}$  de APA foi suficiente para atingir níveis de 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  $\text{mg.L}^{-1}$  de APA com 10 minutos de tempo de contato atingiram a meta de desinfecção.

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 *enterococci*. Nesse estudo não houve formação detectável de THMs 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).

Volschan et al (2017) realizaram um projeto em escala real na cidade do Rio de Janeiro por ocasião dos Jogos Olímpicos e Paraolímpicos de 2016. Dosagens de ácido peracético foram aplicadas em cinco pontos pertencentes às galerias de drenagem situadas na Marina da Glória e Lagoa Rodrigo de Freitas. Dosagens de APA foram aplicadas diretamente nas estruturas, mantendo-se concentrações residuais superiores a zero e  $\leq 1$  mg.L<sup>-1</sup> nos pontos a jusante das galerias. 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<sup>-1</sup>.

## METODOLOGIA

A área de estudo situa-se na cidade do Rio de Janeiro pertencente a sub bacia de drenagem Lagoa Rodrigo de Freitas. A superfície do solo constitui-se predominantemente por cobertura arbórea e arbustiva (50,30%), seguida por áreas urbanizadas (36,18%) e corpos hídricos (9,52%) devido à grande área da lagoa. Os dados de uso do solo da sub bacia 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.

Devido à alta complexidade das redes de drenagem em áreas com elevada densidade urbana da cidade do Rio de Janeiro (e.g. redes antigas; comprimentos variáveis; condições precárias de escoamento) foram escolhidos 4 pontos diferentes de coleta. Os ensaios realizados em laboratório buscaram representar as condições típicas dos escoamentos em galerias pluviais. Os valores de tempo de contato (2, 5 e 10 minutos) adotados buscaram representar galerias com comprimentos de 180, 450 e 900 m. Utilizou-se um gradiente de velocidade de 37,5, o qual corresponde à um escoamento com velocidade de 1,5 m/s.

As dosagens de APA de 2, 5 e 10 mg.L<sup>-1</sup> 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 1. Optou-se por avaliar esses parâmetros devido a sua influência sobre a eficiência de desinfecção do ácido peracético. 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<sup>-1</sup> de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) seguida pela dosagem de 50 mg.L<sup>-1</sup> de catalase devido à possibilidade do APA neutralizar a enzima catalase. Por melhores condições de controle, os experimentos foram realizados em escala de laboratório. Todos os parâmetros físico-químicos e biológicos analisados foram realizados segundo os métodos publicados pela *American Public Health Association* (APHA, 1999).



**Tabela 1: Parâmetros físico-químicos e colimetria por amostra.**

Parâmetros	P01	P02	P03	P04
pH	7,24	7,16	11,16	11,39
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	33,80	230,50	0,00	0,00
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	156,00	307,00	50,00	50,00
ST (mg.L <sup>-1</sup> )	260,00	376,60	126,60	106,60
STF (mg.L <sup>-1</sup> )	200,00	210,00	63,30	40,00
STV (mg.L <sup>-1</sup> )	60,00	166,60	63,30	66,60
SST (mg.L <sup>-1</sup> )	30,00	46,00	6,60	6,00
SSV (mg.L <sup>-1</sup> )	6,00	42,00	6,30	6,00
Fe <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,10	0,44	0,05	0
Cor (PtCo)	55	476	88	0
Turbidez (FAU)	11	105	19	2
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	2,68	26,70	153,30*	14,79
CIT (mg.L <sup>-1</sup> )	11,89	32,80	8,82	6,04
Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )	74,90	59,90	35	12
Salinidade (mg.L <sup>-1</sup> )	123,7	98,90	57,80	19,80
Coli. Total (NMP.100 mL <sup>-1</sup> )	≥ 2.400.000	≥ 2.400.000	240.000	240.000
<i>Escherichia Coli</i> (NMP.100 mL <sup>-1</sup> )	≥ 2.400.000	≥ 2.400.000	1.100	9

**\*Erro experimental (não considerar)**

A solução contendo ácido peracético utilizada neste estudo foi o produto PROXITANE®1512 fornecida pela Peróxidos do Brasil Ltda. com a seguinte composição (tabela 2).

**Tabela 2: Composição do PROXITANE® 1512.**

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

Devido à elevada variação dos parâmetros de qualidade das águas do escoamento superficial urbano assim como da intensidade das precipitações, e buscando representar as diferentes áreas de drenagem optou-se por avaliar a desinfecção do ácido em galerias que visualmente apresentassem diferentes condições de escoamento e de qualidade da água (Figuras 1 a 4). As localizações dos 4 pontos de coleta estão ilustradas na figura 5.



**Figura 1: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 01.**



**Figura 2: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 02.**

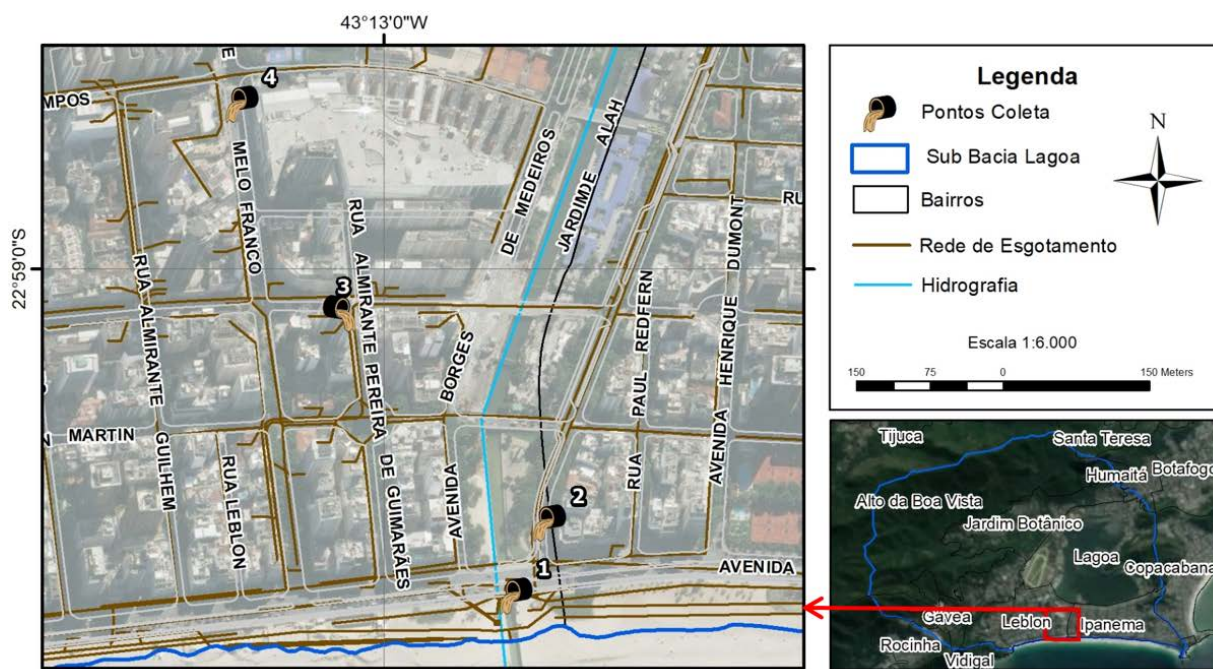


**Figura 3: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 03.**



**Figura 4: Vista poço de inspeção no Ponto de Coleta 04.**

Apesar da sub bacia em questão possuir rede de esgoto projetada e envolver bairros que arrecadam significativa parcela de impostos da cidade, existe o descarte irregular de esgoto nas galerias pluviais. Visitas aos poços de inspeção das galerias pluviais indicaram a ocorrência da ligação de esgoto nessas estruturas (Figura 3 e 4). Nos períodos próximos as análises não houve quase nenhuma precipitação. Sendo assim, pôde-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.



**Figura 5: Localização dos pontos de coleta.**

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre todas as amostras analisadas a amostra do ponto 2 foi a que apresentou maior concentração de sólidos. A eficiência de desinfecção foi significativamente superior na amostra 1. Na amostra 3 a eficiência do APA foi máxima em todas as dosagens com tempos de contato  $\geq 10$  minutos, não foi possível avaliar o desempenho na amostra 4 pois a contagem inicial de *E. Coli* foi próxima a zero.

Por meio da relação entre os sólidos totais fixos e voláteis 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. 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 a amostra 2 apresentou concentrações superiores de DQO e  $\text{Fe}^{2+}$ . Segundo Gher et al (2003) efluentes com elevada presença de DQO e metais demandam maiores dosagens de ácido peracético.

Devido às baixas dosagens de APA ( $\leq 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) não foi possível afirmar se a demanda de ácido peracético foi maior na amostra 2 comparada às outras amostras pois todo o ácido foi consumido rapidamente. Além disso as bactérias podem associar-se às partículas sólidas, gerando uma barreira de proteção ao contato direto entre as bactérias e o ácido peracético. Entretanto, o ácido peracético é capaz quebrar essas partículas sólidas associadas a partículas menores e de oxidar compostos recalcitrantes, porém isso consome a concentração de ácido no meio, diminuindo o APA disponível para eliminação dos microrganismos (Falsanisi et al, 2008; Cavallini, 2011, Block et al, 2015).

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 permanent 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).

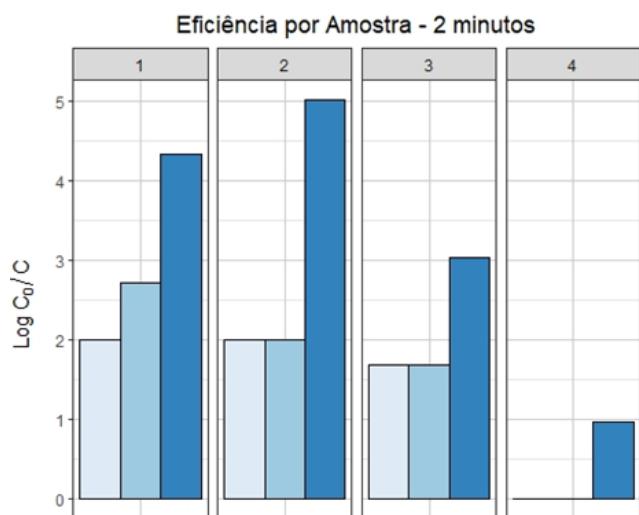
Os íons de ferro podem interferir na cinética de reação do ácido peracético. A maior concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  pode ter contribuído para uma menor eficiência do APA na amostra 2 em comparação com a amostra 1. Porém nas concentrações encontradas, e quando comparado ao teor de matéria orgânica nas amostras, esse consumo de



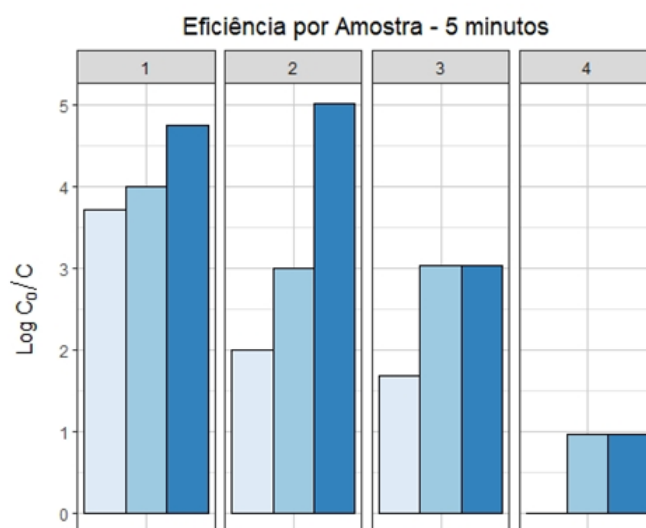
APA causado pelo íon ferroso torna-se praticamente insignificante. Zhang et al (1998) avaliaram a decomposição do APA causada por  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e chegaram a um coeficiente de degradação de primeira ordem de  $4,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , o qual sem adição de íon férrico foi de  $2,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

É possível dividir as amostras em 2 grupos de acordo com os valores de pH medidos, as primeiras com pH neutro e as segundas com pH próximo a 11. O APA apresenta maior eficiência de desinfecção nas faixas neutra e ácida de pH 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). Consequentemente as amostras 3 e 4 apresentam condições desfavoráveis, pois a eficiência do APA diminuiu devido à predominância da forma dissociada.

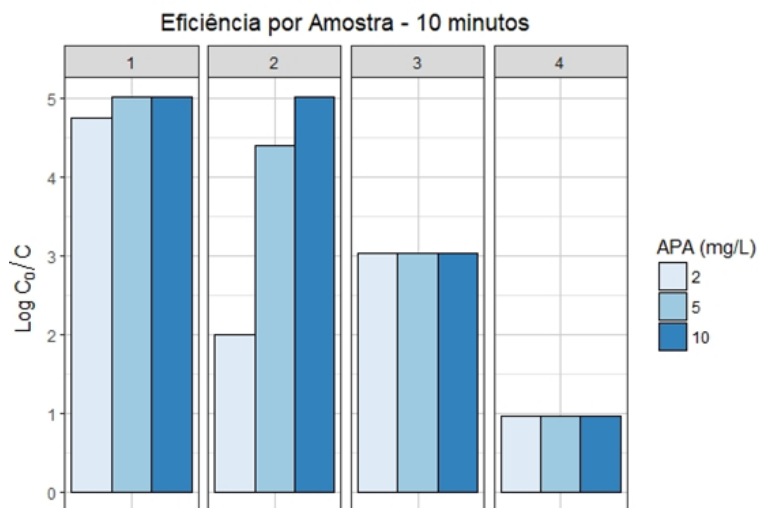
As eficiências de remoção de *Escherichia Coli* em cada dosagem de APA para cada uma das 4 amostras estão expressas em unidade logarítmica e foram calculados pela diferença entre a contagem inicial ( $C_0$ ) e final ( $C$ ) de *Escherichia Coli* ( $\log C_0/C$ ) (figuras 6, 7 e 8). Constatou-se menor eficiência na amostra 3 em relação as amostras 1 e 2 nas dosagens de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de APA com tempo de contato  $< 10 \text{ min}$  (figura 8). Não é comum efluentes domésticos apresentarem pH acima de 9, o que indica a presença de poluentes não orgânicos.



**Figura 6:** Remoção de *E. Coli* por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 2 min.

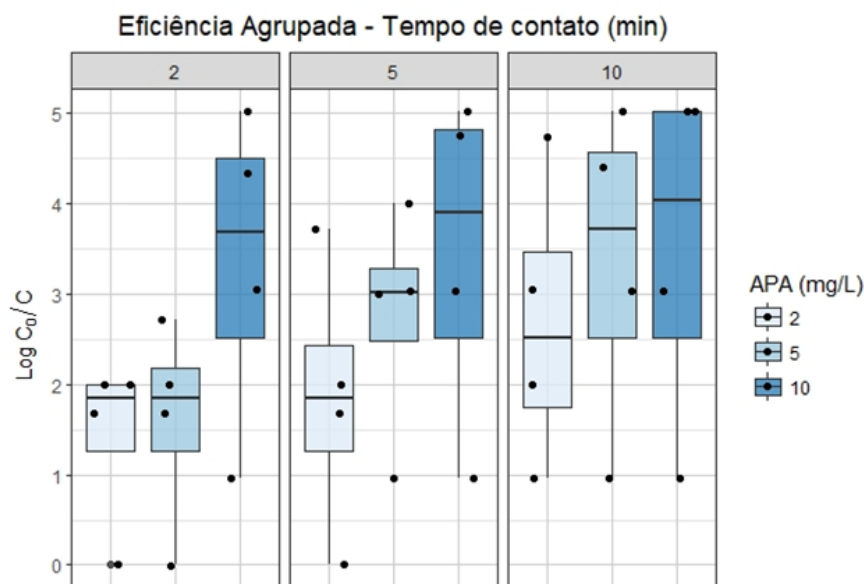


**Figura 7:** Remoção de *E. Coli* por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 5 min.



**Figura 8:** Remoção de *E. Coli* por dosagem para cada amostra com tempo de contato igual a 10 min.

Expressando os resultados de modo agrupado (figura 9), constatou-se que a eficiência média das dosagens de 2 e 5 mg.L<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> com remoção média de 3,69 un. log. Com tempo de contato igual a 5 minutos, a eficiência média da dosagem de 2 mg.L<sup>-1</sup> foi a mesma para o tempo de contato igual a 2 minutos, atingindo uma remoção média de 1,84 un. log. Na dosagem de 5 mg.L<sup>-1</sup> o valor médio de remoção 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).



**Figura 9: Remoção de E. Coli sobre as amostras agrupadas**

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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> em 10 minutos de exposição atingiu 1,84 un. log, enquanto a dosagem de 10 mg.L<sup>-1</sup> em 2 minutos (mesmo CT) atingiu 3,69 un. log (tabela 2), equivalente a uma remoção 70 vezes maior.

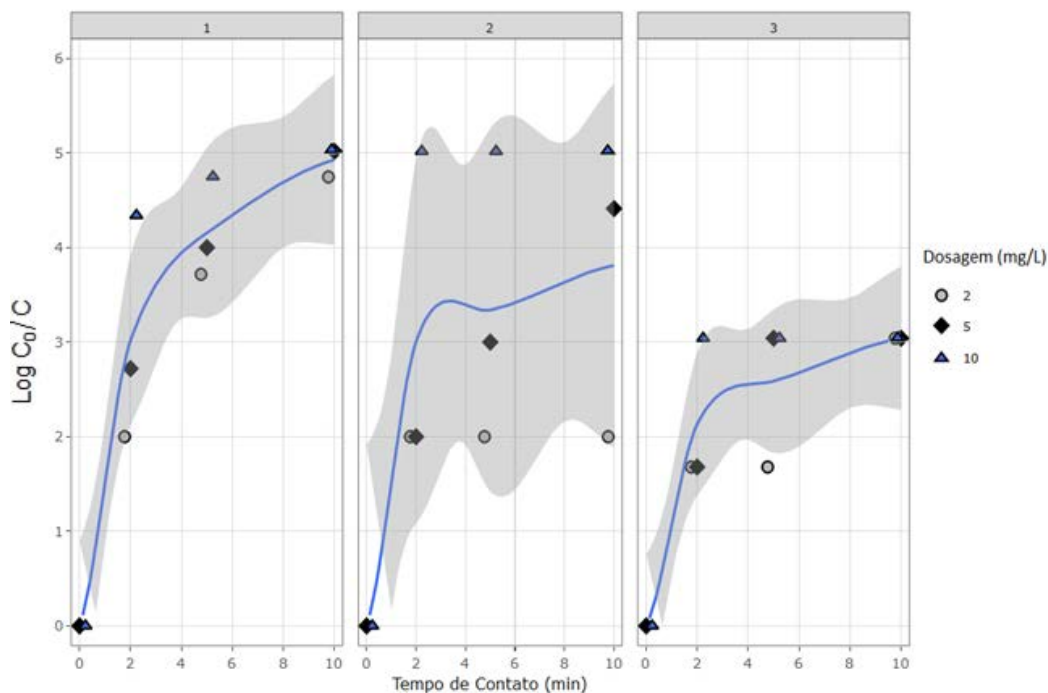
**Tabela 2: Remoção de *E. Coli* por amostra.**

Amostra	E. Coli <sub>0</sub> (NMP/100mL)	tc (min)	Dosagem (mg/L)	Remoção (un. log)
1	≥2.400.000	2	2	2,00
			5	2,72
			10	4,34
2	≥2.400.000	2	2	2,00
			5	2,00
			10	5,02
3	1.100	2	2	1,68
			5	1,68
			10	3,04
1	≥2.400.000	5	2	3,72
			5	4,00
			10	4,75
2	≥2.400.000	5	2	2,00
			5	4,41
			10	5,02
3	1.100	5	2	1,68
			5	3,04
			10	3,04
1	≥2.400.000	10	2	4,75
			5	5,02
			10	5,02
2	≥2.400.000	10	2	2,00
			5	3,00
Amostra	E. Coli <sub>0</sub> (NMP/100mL)	tc (min)	Dosagem (mg/L)	Remoção (un. log)
3	1.100	10	2	3,04
			5	3,04
			10	3,04

Na figura 10 estão representadas as curvas obtidas pela regressão de Kernel (não-paramétrica) elaborados por meio do algoritmo da linguagem R. Foram utilizados todos os dados amostrais, objetivando investigar a relação entre 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, 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 amostras foi muito relevante para a avaliação da eficiência do APA. Notou-se 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 10).

As curvas modeladas indicam que houve uma maior taxa de remoção 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 *tailling*. 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.



**Figura 10: Regressão de Kernel das remoções de E. Coli nas amostras 1, 2 e 3.**

## CONCLUSÃO

O ácido peracético apresentou desempenho satisfatório sobre as amostras analisadas em comparação com os estudos referenciados anteriormente. Em concentrações bastante baixas (2 mg/L) e com tempo de contato rápido ( $\leq 5$  minutos), o APA atingiu remoções de 3,72 un. log e, ao prolongar o tempo de contato para 10 minutos, 2 mg/L de APA conseguiu atingir quase 5 un. log de remoção. Aumentando a dosagem para 10 mg/L com o mesmo tempo de contato de 5 minutos, a eficiência chegou a 4,75 un. log.

Não foi objetivo determinar a influência isolada de cada parâmetro na eficiência de desinfecção do ácido peracético neste estudo. 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.

As baixas concentrações residuais de APA indicam uma improvável toxicidade residual, pois ficaram muito abaixo dos níveis NOEC, EC<sub>50</sub> e LC<sub>50</sub> relatados em ECETOC (2001). Porém recomenda-se a investigação dos subprodutos, objetivando consolidar a segurança ambiental do ácido peracético como desinfetante.

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 BIBLIOGRÁFICAS

- 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).
- 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.



3. 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.
4. BALDRY, M. G. C.; CAVADORE, A.; FRENCH, M. S.; MASSA, G.; RODRIGUES, L. M.; SCHIRCH, P. F. T.; THREADGOLD, T. L. *Efluent Disinfection In Warm Climates With Peracetic Acid*. *Water Science Technology*. vol. 31, nº 5-6, pp. 161-164 (1995).
5. BELL, K.; BLOCK, P.; AMADOR, J. *Peracetic Acid (PAA) Disinfection – Upgrading WWTPs to Reduce Ecosystem Toxicity*. WEFTEC 2015. Water Environmental Federation. Chicago (2015).
6. 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, 2015.
7. BLOCK, S. S. *Disinfection, Sterilization, and Preservation*. Ed. Lippincott Williams and Wilkins. Philadelphia, 2001.
8. BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A Utilização De Perácidos Na Deslignificação E No Branqueamento De Polpas Celulósicas. *Quim. Nova*, vol. 24, nº. 6, pp. 819-829 (2001).
9. 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).
10. 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
11. 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
12. CERF, O. A REVIEW *Tailing of Survival Curves of Bacterial Spores*. *Journal of Applied Microbiology*, 42(1), 1-19. (1977).
13. 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>
14. 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, nº8, pp. 687-697 (2014) PubMed PMID: 25306784.
15. 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).
16. 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, nº2, pp. 5-14 (2009)
17. 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.
18. E.C.H.A (European Chemicals Agency). *Opinion of the Biocidal Products Comitee (BPC)*. Helsinki (2016).
19. 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) Nº 528/2012, Finlândia, 2015.
20. 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 nº.4. p. 970 – 979. Porto Alegre out./dez. (2015).
21. 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, nº1, pp. 47-54 (2008).
22. 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).
23. 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).

24. KITIS, M. *Disinfection Of Wastewater With Peracetic Acid: A Review. Environment International.* v.30, pp. 47–55 (2004).
25. 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).
26. 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).
27. 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).
28. 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).
29. 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).
30. SEIER-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.
31. 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).
32. SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento). *Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2015. SNSA/MCIDADES* 212 p. (2017).
33. 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, nº2, pp. 111-117 (2006).
34. 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).
35. 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).
36. 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, nº1, pp. 33–50 (2002).
37. WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2017. *The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource. UNESCO.* Paris, (2017).
38. ZHANG, X. -Z.; FRANCIS, R. C.; DUTTON, D. B.; HILL, R. T.; *Tappi Pulp. Conf., Montreal,* 1998.