



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JÉSSICA CAMILA DO NASCIMENTO ROCHA

**DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO ANAERÓBIO COM CLORO:
formação de trihalometanos e inativação microbiana**

Recife
2023

JÉSSICA CAMILA DO NASCIMENTO ROCHA

**DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO ANAERÓBIO COM CLORO:
formação de trihalometanos e inativação microbiana**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos.

Recife

2023

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

R672d Rocha, Jéssica Camila do Nascimento.
Desinfecção de efluente sanitário anaeróbio com cloro: formação de trihalometanos e inativação microbiana / Jéssica Camila do Nascimento Rocha. – 2023.
94 f.: il., fig., tab., abrev., e siglas.

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Recife, 2023.
Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia civil. 2. Cloração ao breakpoint. 3. Água eletroativada. 4. Efluente anaeróbio. 5. Subprodutos da desinfecção. 6. Inativação bacteriana. I. Santos, Maria de Lourdes Florêncio dos (Orientadora). II. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2023-52

JÉSSICA CAMILA DO NASCIMENTO ROCHA

**DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO ANAERÓBIO COM CLORO:
formação de trihalometanos e inativação microbiana**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Aprovada em: 27/02/2023.

BANCA EXAMINADORA

Participação por videoconferência
Profa. Dra. Maria de Lourdes Florencio dos Santos (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Profa. Dra. Bruna Scandolaro Magnus (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Miguel Mansur Aisse (Examinador Externo)
Universidade Federal do Paraná

Participação por videoconferência
Dr. José Roberto Santo de Carvalho (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho a Mirella Leôncio, professora que mais marcou a minha trajetória e que me inspirou na decisão da minha jornada profissional. Gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar e me proteger ao longo de todo meu caminho, me dando forças para superar todas as dificuldades e possibilitando esta conquista.

Aos meus pais e avós, pelo esforço em sempre me oferecer o melhor, por serem meu esteio e minha base e por sempre me apoiarem na concretização deste sonho.

Ao meu irmão, por sempre fazer os meus dias mais felizes. Tudo ficou melhor desde que chegou em minha vida.

As minhas primas, por dividir minhas angustias e me apoiarem desde sempre, fazendo o possível e o impossível para me ajudar.

Ao meu namorado, por todo suporte, apoio, ombro amigo e amor compartilhados.

Ao meu parceiro de pesquisa, que dividiu todos os problemas acerca dos experimentos e me auxiliou a todo momento na realização deste trabalho.

A todos os colegas de laboratório, dentre alunos de iniciação científica a alunos de pós-doc.

Aos técnicos do laboratório, por todo suporte e ajuda ofertados.

A minha orientadora, professora Lourdinha Florêncio, pela oportunidade de crescimento e aprendizado e a todos os professores do programa.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pelo concedimento de bolsa de pesquisa ao longo de todo o mestrado.

A Hidrogeron, pelo fornecimento do equipamento necessário.

E, por fim, a todos que de alguma forma passaram em minha vida e me auxiliaram nessa jornada.

Gratidão!

RESUMO

O cloro é um dos agentes químicos mais utilizados durante o processo de desinfecção de água e esgoto. Porém, a desinfecção dos esgotos ainda não é uma realidade brasileira. Baixos investimentos em saneamento básico aliado a sistemas centralizados de tratamento contribuem para a não universalização dos serviços de esgotamento sanitário no Brasil. Logo, a busca por tecnologias inovadoras e competitivas com os métodos convencionais configura uma importante etapa para difundir a desinfecção nas estações de tratamento de efluentes. Nesse sentido, a água eletroativada (EAW), produzida por eletrólise de uma salmoura, tem despontado como uma alternativa adequada para este fim. Além da elevada eficiência na inativação microbiana, a EAW não possui custos adicionais com transporte e armazenamento de produtos químicos, pois é produzida no local de uso e os únicos insumos necessários são água, cloreto de sódio (sal comum) e energia. Essa solução oxidante é composta por hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Contudo, a cloração desencadeia a formação de subprodutos da cloração (DBPs), compostos formados a partir da interação de halogênios (cloro, iodo ou bromo) com a matéria orgânica (precursores). Esses compostos apresentam potencial carcinogênico, genotóxico e mutagênico. Dentre os DBPs conhecidos, os trihalometanos (THMs) são o grupo de compostos halogenados mais reportados na literatura. Desta forma, este trabalho objetivou estudar a viabilidade de aplicar esse sanitizante em um efluente doméstico anaeróbico coletado após tratamento em reator UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. Para isso, foram otimizadas as condições ideais de operação em testes de jarros para determinar os efeitos do tipo e dosagem do sanitizante e o tempo de contato. Os agentes químicos utilizados foram hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e EAW. Os tempos de contato estudados foram 10, 20 e 30 minutos e as dosagens de cloro aplicadas variaram de 25 a 100 mg.L⁻¹ como Cl₂. Os ensaios de cloração foram realizados ao *breakpoint*. A formação de THMs, a inativação microbiana e as características físico-químicas foram monitoradas durante o processo de desinfecção. O potencial redox aumentou em quase todos os ensaios. A condutividade aumentou após a cloração, exceto quando utilizada a EAW. A turbidez reduziu significativamente. Sólidos totais aumentou especificamente para a EAW. Já para os sólidos suspensos totais, os valores sofreram uma queda expressiva comparados ao estado inicial. Para a demanda química de oxigênio (DQO), é possível perceber diferenças entre duas metodologias de quantificação utilizadas: em uma, houve aumento da DQO enquanto que na outra se manteve estável ou diminuiu. Para o nitrogênio amoniacal, foi possível notar que houve consumo do mesmo pelo cloro, formando as cloraminas. Quanto aos

cloretos houve uma grande discrepância da utilização do EAW em comparação aos demais oxidantes. O teor desses íons foi cerca de três vezes maior ao realizar a cloração com EAW. Quanto a formação de THM, foi possível observar que todos os agentes desinfetantes apresentaram a formação dos principais THMs relatados em literatura. O clorofórmio foi o subproduto gerado em maior quantidade. Quanto a inativação microbiana, todos os três oxidantes apresentaram resultados satisfatórios. Em suma, EAW se mostrou um oxidante químico bastante competitivo com os agentes químicos disponíveis comercialmente.

Palavras-chave: cloração ao breakpoint; água eletroativada; efluente anaeróbio; subprodutos da desinfecção; inativação bacteriana.

ABSTRACT

Chlorine is one of the most used chemical agents during the disinfection process of water and sewage. However, the disinfection of sewage is not yet a Brazilian reality. Low investments in basic sanitation combined with centralized treatment systems contribute to the non-universalization of sewage services in Brazil. Therefore, the search for innovative technologies that are competitive with conventional methods is an important step towards spreading disinfection in wastewater treatment plants. In this sense, electroactivated water (EAW), produced by electrolysis of a brine, has emerged as a suitable alternative for this purpose. In addition to the high efficiency in microbial inactivation, EAW does not have additional costs with transport and storage of chemical products, as it is produced at the place of use and the only necessary inputs are water, sodium chloride (common salt) and energy. This oxidizing solution is composed of sodium hypochlorite, hydrogen peroxide and ozone. However, chlorination triggers the formation of chlorination by-products (DBPs), compounds formed from the interaction of halogens (chlorine, iodine or bromine) with organic matter (precursors). These compounds have carcinogenic, genotoxic and mutagenic potential. Among the known DBPs, trihalomethanes (THMs) are the group of halogenated compounds most reported in the literature. Thus, this work aimed to study the feasibility of applying this sanitizer to an anaerobic domestic effluent collected after treatment in a UASB reactor – Upflow Anaerobic Sludge Blanket. For this, ideal operating conditions were optimized in jar tests to determine the effects of sanitizer type and dosage and contact time. The chemical agents used were sodium hypochlorite, calcium hypochlorite and EAW. The contact times studied were 10, 20 and 30 minutes and the chlorine dosages applied ranged from 25 to 100 mg.L⁻¹ as Cl₂. The chlorination tests were carried out at the breakpoint. The formation of THMs, microbial inactivation and physicochemical characteristics were monitored during the disinfection process. The redox potential increased in almost all assays. Conductivity increased after chlorination, except when using EAW. The turbidity reduced significantly. Total solids increased specifically for EAW. As for the total suspended solids, the values suffered a significant drop compared to the initial state. For chemical oxygen demand (COD), it is possible to perceive differences between two quantification methodologies used: in one, there was an increase in COD while in the other it remained stable or decreased. For ammoniacal nitrogen, it was possible to notice that there was consumption of the same by chlorine, forming chloramines. As for chlorides, there was a great discrepancy in the use of EAW compared to other oxidants. The content of these ions was about three times higher

when performing chlorination with EAW. As for the formation of THM, it was possible to observe that all disinfectant agents presented the formation of the main THMs reported in the literature. Chloroform was the by-product generated in greater quantity. As for microbial inactivation, all three oxidants showed satisfactory results. In short, EAW proved to be a very competitive chemical oxidant with commercially available chemical agents.

Keywords: chlorine to breakpoint; electroactivated water; anaerobic effluent; disinfection by-products; bacterial inactivation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A eficácia relativa do cloro contra diferentes tipos de microrganismos.....	24
Figura 2 - Princípio da formação do hipoclorito de sódio por eletrólise.....	33
Figura 3 - Curva de cloro residual em águas com presença de amônia	36
Figura 4 - Estrutura química (a) TCM (b) BDCM (c) DBCM (d) TBM.....	38
Figura 5 - Unidades de tratamento da ETE Mangueira	39
Figura 6 - Esquematização do filtro	40
Figura 7 - Gerador estático série GE	41
Figura 8 - Curva de ponto de quebra para hipoclorito de sódio e TC de 10, 20 e 30 minutos.	47
Figura 9 - Curva de ponto de quebra para hipoclorito de cálcio e TC de 10, 20 e 30 minutos	49
Figura 10 - Curva de ponto de quebra para EAW e TC de 10, 20 e 30 minutos.....	50
Figura 11 - Formação de THM ₄ para cloração com hipoclorito de sódio e TC de 10, 20 e 30 minutos	52
Figura 12 - Formação de THM ₄ para cloração com hipoclorito de cálcio e TC de 10, 20 e 30 minutos	53
Figura 13 - Formação de THM ₄ para cloração com EAW e TC de 10, 20 e 30 minutos.....	53
Figura 14 - Variação do pH no efluente clorado	55
Figura 15 - Variação da temperatura no efluente clorado	56
Figura 16 - Valor do potencial redox após cloração.....	57
Figura 17 - Valor da condutividade após cloração	59
Figura 18 - Valor da turbidez após cloração	61
Figura 19 - Valor dos sólidos totais após cloração	62
Figura 20 - Valor dos sólidos suspensos totais após cloração.....	63
Figura 21 - Valor da DQO após cloração	64
Figura 22 - Valor do nitrogênio amoniacal após cloração.....	66
Figura 23 - Curva de ponto de quebra para hipoclorito de sódio, cálcio e EAW.....	68
Figura 24 - Variação do pH e da temperatura no efluente desinfetado	71
Figura 25 - Valor médio do potencial redox após desinfecção	72
Figura 26 - Valor médio da condutividade após desinfecção.....	73
Figura 27 - Valor médio da turbidez após desinfecção	74
Figura 28 - Valor médio da DQO após desinfecção.....	75
Figura 29 - Valor médio dos cloretos após desinfecção.....	76
Figura 30 - Valor médio do nitrogênio amoniacal e NTK após desinfecção	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais doenças de veiculação hídrica	21
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens da geração de hipoclorito de sódio no local	31
Tabela 3 - Camadas e granulometria do leito filtrante de pedras	40
Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos e microbiológicos e suas respectivas metodologias ...	43
Tabela 5 - Caracterização da amostra bruta filtrada utilizada no experimento 1	46
Tabela 6 - Coeficientes de correlação (R) entre as curvas de ponto de quebra para o hipoclorito de sódio nos tempos de 10, 20 e 30 minutos.....	48
Tabela 7 - Coeficientes de correlação (R) entre as curvas de ponto de quebra para o hipoclorito de cálcio nos tempos de 10, 20 e 30 minutos.....	50
Tabela 8 - Coeficientes de correlação (R) entre as curvas de ponto de quebra para a EAW nos tempos de 10, 20 e 30 minutos	51
Tabela 9 - Caracterização da amostra bruta filtrada utilizada no experimento 2	67
Tabela 10 - Inativação de coliformes totais e Escherichia coli	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BDCM	Bromodiclorometano
COMPESA	Companhia Pernambucana de Saneamento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRC	Cloro residual combinado
CRL	Cloro residual livre
CRT	Cloro residual total
DBCM	Dibromoclorometano
DBP	Subproduto de desinfecção
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EAW	<i>Electroactivated water</i> ou água eletroativada
E.Coli	<i>Escherichia Coli</i>
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
KHP	Hidrogeno ftalato de potássio ou biftalato de potássio
NMP	Número mais provável
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
OnSH	Hipoclorito de sódio gerado <i>in loco</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SP	São Paulo
ST	Sólidos totais
SST	Sólidos suspensos totais
TBM	Bromofórmio
TC	Tempo de contato
TCM	Triclorometano ou clorofórmio

THM	Trihalometano
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UNICEF	<i>United Nations Children's Fund</i>
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
WEF	<i>Water Environment Federation</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1	PANORAMA DO ESGOTAMENTO SANITÁRIO NO BRASIL.....	19
3.2	DOENÇAS DE VEICULAÇÃO HÍDRICA	20
3.3	MICRORGANISMOS INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO FECAL	22
3.4	MECANISMOS DA DESINFECÇÃO	23
3.5	FATORES QUE AFETAM A DESINFECÇÃO	25
3.6	CLORO	27
3.7	HIPOCLORITO DE CÁLCIO	27
3.8	HIPOCLORITO DE SÓDIO.....	28
3.9	ÁGUA ELETROATIVADA.....	29
3.9.1	Histórico	30
3.9.2	Vantagens e Desvantagens.....	31
3.9.3	Eletrólise do cloreto de sódio.....	32
3.10	REAÇÕES DO CLORO EM MEIO AQUOSO.....	34
3.11	SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	DESCRIÇÃO DA ETE MANGUEIRA.....	39
4.2	FILTRAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
4.3	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO OXIDANTE (EAW)	41
4.4	ENSAIOS DE CLORAÇÃO.....	41
4.4.1	Experimento 1.....	42
4.4.2	Experimento 2.....	42
4.5	MONITORAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	42
4.6	QUANTIFICAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS	43
4.6.1	Reagentes.....	44
4.6.2	Extração	44
4.6.3	Condições cromatográficas.....	44
4.7	QUANTIFICAÇÃO BACTERIOLÓGICA	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	EXPERIMENTO 1.....	46

5.1.1	Caracterização da amostra bruta filtrada e curva de ponto de quebra	46
5.1.2	Formação de trihalometanos	52
5.1.3	Características físico-químicas	54
5.1.3.1	<i>Potencial hidrogeniônico (pH) e temperatura</i>	55
5.1.3.2	<i>Potencial redox</i>	57
5.1.3.3	<i>Condutividade</i>	59
5.1.3.4	<i>Turbidez</i>	60
5.1.3.5	<i>Sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SST)</i>	62
5.1.3.6	<i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	64
5.1.3.7	<i>Nitrogênio amoniacal</i>	66
5.2	EXPERIMENTO 2	67
5.2.1	Caracterização da amostra bruta filtrada e curva de ponto de quebra	67
5.2.2	Inativação microbiana	69
5.2.3	Características físico-químicas	71
5.2.3.1	<i>Potencial hidrogeniônico (pH) e temperatura</i>	71
5.2.3.2	<i>Potencial redox</i>	72
5.2.3.3	<i>Condutividade</i>	73
5.2.3.4	<i>Turbidez</i>	74
5.2.3.5	<i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	74
5.2.3.6	<i>Cloretos</i>	75
5.2.3.7	<i>Nitrogênio amoniacal e nitrogênio total Kjeldahl (NTK)</i>	76
6	CONCLUSÃO	78
7	RECOMENDAÇÕES	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – RESUMO DOS RESULTADOS DE THM DO EXPERIMENTO 1 EM $\mu\text{g.L}^{-1}$	90
	APÊNDICE B – RESUMO DOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 1 COM HIPOCLORITO DE SÓDIO	91
	APÊNDICE C – RESUMO DOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 1 COM HIPOCLORITO DE CÁLCIO	92
	APÊNDICE D – RESUMO DOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 1 COM EAW	93

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, país em desenvolvimento e uma das entidades econômicas mais importantes do mundo, enfrenta problemas cada vez mais sérios de escassez e poluição da água. As más condições sanitárias, os baixos investimentos em saúde e saneamento tornam a população susceptíveis a diversas doenças entéricas que podem ser transmitidas pelo esgoto (CHERNICHARO, 2006).

Grandes porções de águas residuárias tratadas estão contribuindo para o abastecimento de água potável por meio de processos de recuperação, reciclagem e reutilização (intencional e incidental). Muitos rios, lagos e águas subterrâneas que fornecem água para estações de tratamento de água potável (ETAs) recebem descargas de estações de tratamento de esgotos a montante (KRASNER et al., 2008).

Assim, o interesse na desinfecção dos esgotos é crescente, dado o aumento na deterioração das fontes de abastecimento de água para uso humano (CHERNICHARO et al., 2001). O tratamento adequado do esgoto doméstico prévio ao lançamento é de extrema importância para melhorar a condição de saúde e vida da população, principalmente por meio da prevenção e controle de doenças (SCHUCK et al., 2006).

O cloro é o desinfetante mais utilizado no processo de desinfecção de efluentes (MAZHAR et al., 2020). Dentre os mais utilizados no processo de desinfecção, podem ser destacados o cloro gasoso, dióxido de cloro e os hipocloritos de sódio e cálcio. A cloração tem como objetivo causar a destruição/inativação de organismos patogênicos, que são causadores de doenças de veiculação hídrica (MEYER, 1994).

Entretanto, algumas espécies de microrganismos são resistentes a ação de desinfetantes específicos como por exemplo as bactérias esporuladas e os vírus (ROSSIN, 1987). Desse modo, é crescente o número de ETEs que buscam tecnologias de desinfecção com maior segurança operacional e ambiental, e poder de desinfecção associados ao baixo custo operacional (SCIALDONE; PROIETTO; GALIA, 2021).

A tecnologia eletroquímica para tratamento de efluentes tem recebido considerável atenção nos últimos 20 anos devido a vantagens como redução do volume de produtos químicos, segurança para os funcionários, eliminação de responsabilidades associadas com transporte e administração de segurança e saúde ocupacional (SOUSA FILHO et al., 2022).

A solução oxidante produzida eletroquimicamente, conhecida como água eletroativada ou *electroactivated water* (EAW), é o resultado da eletrólise da solução de uma salmoura. A solução obtida contém ácido hipocloroso em equilíbrio com o íon hipoclorito e outras

espécies de cloro. A EAW consiste numa solução de multi-oxidantes: peróxido de hidrogênio - H_2O_2 , ozônio - O_3 , dicloro - Cl_2 , dióxido de cloro - ClO_2 e hipoclorito de sódio NaClO (BERGMANN; ROLLIN, 2007; SCIALDONE; PROIETTO; GALIA, 2021; WU et al., 2019a, 2019b).

No entanto, a matéria orgânica presente no efluente das ETEs é uma fonte precursora de subprodutos de desinfecção (DBPs). Existem preocupações devido a impactos adversos na saúde humana, incluindo câncer de bexiga, aborto espontâneo e defeitos congênitos, observados em estudos epidemiológicos em humanos (BENMARHIA et al., 2018; CANTOR et al., 2010; HOFFMAN et al., 2008; HRUDEY et al., 2015; MIN; MIN, 2016; NIEUWENHUIJSEN, 2000; RICHARDSON et al., 2007; SAVITZ et al., 2006).

Os tipos e quantidades de DBPs que podem ser formados a partir de matéria orgânica de efluentes de águas residuais dependem em parte do nível de tratamento de águas residuais e especialmente das concentrações de amônia (NH_3), nitrogênio orgânico dissolvido (KRASNER et al., 2008, 2009) e brometo ou iodeto (RICHARDSON et al., 2007). No entanto, dentre os principais subprodutos da desinfecção estão os trihalometanos (THM) e, destes, o clorofórmio ou triclorometano (TCM), o bromodiclorometano (BDCM), o dibromoclorometano (DBCM) e o bromofórmio (TBM) ganharam destaque pela ocorrência em concentrações significativas.

Portanto, este trabalho tem por objetivo estudar a desinfecção por cloração ao *breakpoint*, estabelecendo as condições de uso seguro, especialmente devido à formação de THMs, uma vez que, a grande maioria dos estudos se concentram na aplicação de baixas dosagens dos agentes químicos clorados. Para isso foram realizados estudos comparativos com três formas de cloração: i) hipoclorito de cálcio, ii) hipoclorito de sódio e iii) água eletroativada (EAW). Como também, foi estabelecido as condições de uso seguro conforme previsto na regulamentação brasileira para lançamento de efluentes. Para isso, foi avaliado, em escala de bancada, à formação dos principais THMs formados durante a cloração, a inativação de coliformes e foi feito o monitoramento das características físico-químicas antes e após a desinfecção.

2 OBJETIVOS

▪ OBJETIVO GERAL

Estabelecer as condições técnicas e operacionais ótimas da desinfecção ao *breakpoint* de efluente sanitário anaeróbio, para que a toxicidade dos subprodutos gerados fique abaixo dos limites mais restritivos, tal como os do padrão de lançamento de efluentes e, para isso, comparar formas de cloração de menor custo operacional como hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e água eletroativada.

▪ OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Mensurar a formação dos principais THMs relatados na literatura: clorofórmio ou triclorometano (TCM), o bromodiclorometano (BDCM), o dibromoclorometano (DBCM) e o bromofórmio (TBM);
- b) Avaliar a inativação de micro-organismos patogênicos, do grupo coliformes, comumente presentes em efluentes sanitários;
- c) Monitorar o comportamento de alguns parâmetros físico-químicos na cloração ao *breakpoint*;
- d) Averiguar se o efluente desinfetado se enquadra, quanto a formação de clorofórmio, principais parâmetros físico-químicos e inativação de patógenos, nos critérios da Resolução CONAMA nº 430/2011, que trata das diretrizes para o lançamento de efluentes;
- e) Comparar a eficiência na desinfecção de esgoto utilizando hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio, ambos vendidos comercialmente, e a água eletroativada produzida no local por eletrólise.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados dados sobre o esgotamento sanitário no Brasil e conceitos sobre doenças de veiculação hídrica, microrganismos indicadores de contaminação fecal, mecanismos da desinfecção com cloro, fatores que influenciam a desinfecção, bem como, aspectos relevantes sobre os sanitizantes utilizados neste trabalho.

3.1 PANORAMA DO ESGOTAMENTO SANITÁRIO NO BRASIL

O Instituto Trata Brasil lançou o estudo “Saneamento e doenças de veiculação hídrica – ano base 2019” com o objetivo de apresentar as principais consequências da ausência de saneamento à saúde da população brasileira. A partir de dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) e o DATASUS, o relatório mostra as internações e óbitos relacionados com as doenças de veiculações hídricas de todo território nacional, refletindo as condições sanitárias de cada região. De acordo com os resultados desse estudo, em 2019, menos de 55% da população brasileira teve acesso a coleta de esgoto e menos de 50% do esgoto gerado foi tratado.

No mesmo ano, houveram mais de 273 mil internações por doenças de veiculação hídrica. Foi a primeira vez, desde 2010, que ocorreu alta nas internações. O aumento foi de cerca de 12% em relação ao ano anterior e, entre as regiões do Brasil, o Nordeste foi a região mais afetada, com 113,7 mil internações registradas. Em termos *per capita*, as internações ocorreram de maneira mais constante no Norte do país, justamente aonde os indicadores da ausência de saneamento são mais latentes. São 22,9 internações a cada 10 mil habitantes contra 19,9 do Nordeste, 17,2 do Centro-Oeste, 9,26 do Sul e 6,99 do Sudeste (TRATA BRASIL, 2021).

Essa fragilidade dos sistemas públicos de saneamento no país foi responsável por uma despesa de mais de 108 milhões de reais em saúde pública. Segundo o presidente executivo do Instituto Trata Brasil, Édison Carlos, essas hospitalizações poderiam estar sendo destinadas a doenças mais complexas. Estudos anteriores do mesmo instituto apontaram que investimentos em saneamento levaram a uma redução de custos com saúde em mais de 61 bilhões de reais em um período de 15 anos (2005 a 2019). Assim, esses dados corroboram que a coleta e o tratamento adequado do esgoto são de fundamental importância para a melhoria das condições de saúde pública.

No entanto, o principal foco do tratamento nas ETEs brasileiras é a remoção da matéria orgânica. Em 2017, conforme a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE, 2020), cerca de 70% das ETEs realizaram o tratamento do esgoto apenas a nível secundário e, menos de 22%, fizeram o tratamento a nível terciário. É no tratamento terciário que ocorre a remoção complementar de poluentes não removidos suficientemente no tratamento secundário, bem como, de organismos patogênicos.

Enquanto os indicadores de acesso à água potável e coleta e tratamento dos esgotos não avançarem no Brasil, as internações por doenças de veiculação hídrica continuaram aumentando, com poucas perspectivas de diminuição. Hospitalizações devido à ausência do saneamento significam mais pessoas fora de postos de trabalhos, evasão escolar, desigualdade acentuada, baixa expectativa de vida e maior ocorrência de óbitos evitáveis (TRATA BRASIL, 2021).

Diante desse enorme déficit sanitário, aliado ao quadro epidemiológico e ao perfil socioeconômico das comunidades brasileiras, fica clara a necessidade de sistemas simplificados de coleta e tratamento dos esgotos. Esses sistemas devem conjugar baixos custos de implantação e operação, simplicidade operacional, índices mínimos de mecanização e sustentabilidade do sistema como um todo (BRASIL, 2008).

3.2 DOENÇAS DE VEICULAÇÃO HÍDRICA

As principais fontes de contaminação da água, segundo Medema & Schijven (2001) e (ROSE; HAAS; REGLI, 1991) são: despejo de esgoto doméstico tratado e não tratado, práticas agrícolas inadequadas de reúso de esgoto, animais silvestres, pecuária intensiva, entre outros. Esses dados são também confirmados pelo relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo (CETESB, 2022).

A OMS relatou que cerca de 9,1% da carga global de doenças e 6,3% de todas as mortes são devidas a água insegura, saneamento inadequado e falta de higiene (PRÜSS-ÜSTÜN et al., 2008). A água é considerada "segura" quando é livre de agentes patogênicos, livre de substâncias químicas nocivas e agradável ao gosto, ou seja, idealmente livre de cor e odor e utilizável para fins domésticos (SIKDER et al., 2013).

A diarreia é apontada como a segunda maior responsável por óbito na infância representando em torno de 1,5 milhões de mortes anuais de crianças de até 5 anos (UNICEF; WHO, 2009). Em dados globais, as doenças diarreicas estão entre as maiores causas de morbidade e mortalidade em países em desenvolvimento (FEWTRELL et al., 2005), onde são

frequentes e podem ser fatais (BOZKURT; OZGUR; OZCIRPICI, 2003), principalmente em crianças jovens (MOE; RHEINGANS, 2006).

As doenças mais comuns que podem ser transmitidas através da água são doenças diarreicas como disenteria bacilar, febre tifoide, paratifoide, cólera, salmonelose, colibacilose, amebíase, giardíase e criptosporidiose. Existem muitas doenças emergentes transmitidas pela água, como criptosporidiose, ciclosporidiose, fascelíase, fasciolompsíase e giardíase, que também podem ser adquiridas pelos alimentos. O contato da pele ou mucosas com água contaminada pela urina animal ou banho em água contaminada (lagoa, canal e córrego) pode resultar em infecção por leptospira em humanos (RANA, 2009; WHO; UNICEF, 2014).

Os principais agentes patogênicos presentes na água - tanto em relação ao número de casos já relatados na literatura, quanto em preocupação no contexto de concentração excretada e respectiva dose infectante, estão citados na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais doenças de veiculação hídrica

Agente	Doença	Concentração excretada (por g de fezes)	Dose infectante (nº de organismos)
<i>Salmonella typhi</i> ⁽¹⁾	Febre tifóide	10 ⁶	10 ⁵ – 10 ⁹
<i>Shigella spp.</i> ⁽¹⁾	Disenteria bacilar	10 ⁶	10 – 100
<i>Vibrio cholerae</i> ⁽¹⁾	Cólera	10 ⁶	10 ⁸
<i>Enterovirus</i> ⁽²⁾	Gastroenterite	10 ⁶	< 100
<i>Vírus da Hepatite A</i> ⁽²⁾	Gastroenterite	10 ⁶	< 100
<i>Giardia lamblia</i> ⁽³⁾	Giardíase	10 ⁵	< 10
<i>Cryptosporidium sp</i> ⁽³⁾	Criptosporidiose	10 ⁶	< 10
<i>Entamoeba histolytica</i> ⁽³⁾	Amebíase	10 ⁵ – 10 ⁷	< 100
<i>Ascaris lumbricoides</i> ⁽⁴⁾	Ascaridíase	10 – 10 ⁴	< 10
<i>Ancylostoma duodenale</i> ⁽⁴⁾	Ancilostomose	10 – 100	< 10
<i>Taenia</i> ⁽⁴⁾	Teníase	10 ⁵	< 10

Fonte: BASTOS; BEVILACQUA; KELLER (2003); HELLER; PÁDUA (2006); USEPA (1999); WEF (1996); WHO (2006)

⁽¹⁾Bactéria; ⁽²⁾Vírus; ⁽³⁾Protozoário; ⁽⁴⁾Helminto.

Assim, os mecanismos de transmissão dessas doenças são bastante variados: desde a ingestão de água e alimentos contaminados; contato com fômites; inalação (aerossóis); contato com água contaminada (banho, por exemplo); até à deficiência na higiene pela insuficiência da quantidade de água (HELLER; PÁDUA, 2006; WHO, 2006).

Os microrganismos comumente relacionados a essas doenças são bactérias, vírus, protozoários (cistos ou oocistos) e helmintos. O potencial relativo de cada um desses grupos de provocar doenças na população é melhor avaliado de acordo com o tipo de contato, tempo

de sobrevivência do organismo no ambiente e o número mínimo de organismos necessários para provocar a patologia (BASSANI, 2003).

Os fatores ambientais, sociais e os culturais que atuam no espaço e no tempo sobre as populações condicionam e determinam o processo de produção das doenças. Os grupos sociais que vivem em áreas com carências de serviços de saneamento ambiental estão sujeitos a potencializar efeitos adversos na saúde por meio de contaminantes, locais de proliferação de vetores e outros (BARCELLOS; QUITÉRIO, 2006).

Em suma, o tratamento da água, higiene pessoal, condições sanitárias adequadas e vigília constante do controle da qualidade da água são formas de evitar as doenças de veiculação hídrica. A educação sanitária, o saneamento e a melhoria do estado nutricional são importantes na profilaxia das doenças. Apenas o tratamento das enfermidades não é suficiente. É preciso modificar o ambiente para evitar a ocorrência de crises de saúde pública.

3.3 MICRORGANISMOS INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO FECAL

Quando se pretende implementar um sistema de desinfecção de esgotos, torna-se importante conhecer as suas características, tanto em termos dos parâmetros físico-químicos convencionais de monitoramento, como também, e principalmente, em relação aos parâmetros microbiológicos de avaliação das concentrações de organismos patogênicos ou de organismos indicadores (CHERNICHARO et al., 2001).

O uso de bactéria como indicador de qualidade da água data de 1880, quando Von Fritsch descreveu a *Klebsiella pneumoniae* e *rhinoscleromatis* como microrganismos constantemente encontrados em fezes humanas. Em 1907, Winslow e Walker observaram que *Bacillus coli*, descrito por Escherich em 1885, apresentava origem fecal (ASHBOLT; GRABOW; SNOZZI, 2001).

No Brasil, tem sido muito mais frequente a utilização dos parâmetros microbiológicos de identificação e quantificação de organismos indicadores de contaminação, notadamente coliformes totais e fecais (ou termotolerantes). Isso se deve às dificuldades e custos inerentes à identificação dos diversos organismos patogênicos. Os organismos indicadores de contaminação, mais especificamente os coliformes, são utilizados como parâmetros de monitoramento porque estes, além de fáceis de identificar, estão sempre presentes, em grandes quantidades, nas fezes de origem humana e de outros animais de sangue quente (CHERNICHARO et al., 2001).

Ashbolt, Grabow e Snozzi (2001) definem:

- Coliformes: Bactérias anaeróbias facultativas Gram-negativas, não formadoras de esporos, oxidase-negativas, em forma de bastonete, que fermentam a lactose (com β -galactosidase) em ácido e gás em 24 a 48h a 36 ± 2 °C. Não são indicadores específicos de poluição fecal.
- Coliformes termotolerantes: Coliformes que produzem ácido e gás a partir da lactose a $44,5 \pm 0,2$ °C em 24 ± 2 h, também conhecidos como coliformes fecais devido ao seu papel como indicadores fecais.
- *Escherichia coli* (*E. coli*): Coliformes termofílicos que produzem indol a partir do triptofano, mas também definidos agora como coliformes capazes de produzir β -glucuronidase (embora taxonomicamente até 10% das *E. coli* ambientais possam não produzir). Grupo de coliformes mais apropriado para indicar poluição fecal de animais de sangue quente. Estudos de caracterização mostraram que 94% de coliformes termotolerantes em fezes humanas são *E. coli*.

A presença de coliformes em uma amostra de água torna-se um forte indicativo de que aquela água foi contaminada pelo lançamento de esgotos domésticos e deve, muito possivelmente, conter organismos patogênicos. Trata-se, portanto, de uma determinação indireta da presença de organismos causadores de doenças, uma vez que os organismos indicadores são, em sua vasta maioria, habitantes do trato intestinal do homem e não são causadores de doenças (CHERNICHARO et al., 2001).

Os coliformes apresentam-se usualmente em maiores densidades no esgoto bruto e, via de regra, a taxa de decaimento das bactérias patogênicas é superior, ou no mínimo similar, à dos coliformes. Conclui-se que a redução dos coliformes a uma certa densidade residual no efluente, e não necessariamente sua ausência no efluente, pode corresponder à ausência de bactérias patogênicas. Dependendo da densidade no esgoto bruto e do processo de tratamento empregado, esse raciocínio também pode valer para a indicação da inativação de vírus, configurando uma “exceção” à regra de que coliformes não são bons indicadores da qualidade virológica de efluentes (BASTOS; BEVILACQUA; KELLER, 2003).

3.4 MECANISMOS DA DESINFECÇÃO

A desinfecção não deve ser confundida com esterilização. A esterilização é a destruição completa de todos os microrganismos vivos. A desinfecção objetiva controlar organismos causadores de doenças, sendo suficiente para proteger a saúde pública (AWWA,

2006). Segundo a Usepa (1999), os três principais mecanismos de inativação de patógenos são:

- a) Destruir ou prejudicar a organização estrutural celular atacando os principais constituintes celulares, como destruir a parede celular ou prejudicar as funções das membranas semipermeáveis;
- b) Interferir no metabolismo produtor de energia através de substratos enzimáticos em combinação com grupos prostéticos de enzimas, tornando as enzimas não funcionais;
- c) Intervir na biossíntese e no crescimento, impedindo a síntese de proteínas normais, ácidos nucléicos, coenzimas ou da parede celular.

Dependendo do tipo de desinfetante e microrganismo, combinações desses mecanismos também podem ser responsáveis pela inativação de patógenos. Acredita-se que os principais fatores que controlam a eficiência da desinfecção são: (1) a capacidade do desinfetante de oxidar ou romper a parede celular; e (2) a capacidade do desinfetante de se difundir na célula e interferir na atividade celular (MONTGOMERY, 1985).

A maioria dos patógenos está acostumada a viver nas temperaturas e condições encontradas nos corpos de humanos e animais de sangue quente. Em geral, sua capacidade de sobreviver fora desse ambiente é limitada, mas alguns sobrevivem tempo suficiente para causar infecções se ingeridos na água potável. Certos vírus e protozoários que formam cistos podem sobreviver por períodos surpreendentemente longos, mesmo sob condições adversas. Os patógenos de interesse da desinfecção costumam ser vírus e bactérias, pois são relativamente fáceis de inativar (AWWA, 2006). A eficácia do cloro contra diferentes tipos de micro-organismos é ilustrada na Figura 1.

Figura 1 - A eficácia relativa do cloro contra diferentes tipos de microrganismos



Fonte: WHO (2017).

A detecção de vários tipos de patógenos, como vírus e cistos de protozoários, é demorada e muitas vezes requer técnicas analíticas envolvidas. Alternativamente, organismos indicadores como coliformes fecais e coliformes totais são usados para monitoramento de rotina, e testes relativamente simples e baratos estão disponíveis para detectar sua presença. Esses testes, no entanto, indicam apenas a probabilidade de a água estar contaminada por fezes de um animal de sangue quente e, portanto, possivelmente conter patógenos (AWWA, 2006).

3.5 FATORES QUE AFETAM A DESINFECÇÃO

De acordo com Metcalf (2016), o desempenho dos processos de desinfecção pode ser afetado pelos seguintes fatores:

1. tempo de contato e eficiência de mistura nas câmaras de contato;
2. concentração do agente de desinfecção;
3. intensidade e natureza do agente físico;
4. temperatura e pH;
5. tipos de organismos a serem inativados;
6. características do efluente a ser tratado (efluente secundário filtrado ou não filtrado);
7. unidades de pré-tratamento.

Em geral, os níveis mais altos de inativação de patógenos são alcançados com altos resíduos de cloro, longos tempos de contato, alta temperatura da água e boa mistura, combinados com baixo pH, baixa turbidez e ausência de substâncias interferentes. Dos fatores ambientais, o pH e a temperatura têm o maior impacto na inativação de patógenos pelo cloro (USEPA, 1999).

O tempo de contato (TC) do organismo com o agente desinfetante se constitui em uma das principais variáveis do processo de desinfecção. Em geral, para uma dada concentração de desinfetante, a destruição é tanto maior quanto mais elevado for o tempo de contato (CHERNICHARO et al., 2001). Os reatores para desinfecção são projetados para assegurar que o tempo de contato entre o agente de desinfecção e o efluente seja suficiente para assegurar o nível de inativação necessário (METCALF, 2016).

A concentração dos agentes de desinfecção é diretamente determinante para a realização de diversos tipos de ensaios. Segundo o trabalho realizado por Costa (2007), uma determinada amostra quando mantida em contato com um agente de desinfecção com

concentrações diferentes, mas, em tempos iguais, obtiveram valores distintos como resultado, sendo possível observar concentrações diferentes de: coliformes totais (NMP/100mL), *E.Coli* (NMP/100mL), DQO (mg/L), ST(mg/L), SST(mg/L), SDT (mg/L), alcalinidade (mg/L) e pH.

Alguns exemplos de agentes físicos de desinfecção são o calor e a luz. Nesses casos, a eficiência da desinfecção depende da intensidade da radiação. (CHERNICHARO et al., 2001). Um estudo realizado na década de 1940 investigou os níveis de inativação em função do tempo para *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi* e *Shigella dysenteriae* (BUTTERFIELD; WATTIE, 1946). Os resultados do estudo indicaram que o HOCl é mais eficaz que o OCl^- para a inativação dessas bactérias. Esses resultados foram confirmados por vários pesquisadores que concluíram que o HOCl é 70 a 80 vezes mais eficaz que o OCl^- para inativar bactérias (CULP; CULP, 1974).

A eficiência germicida do ácido hipocloroso (HOCl) é muito maior do que a do íon hipoclorito (OCl^-). A distribuição das espécies de cloro entre HOCl e OCl^- é determinada pelo pH. Como o HOCl domina em pH baixo, a cloração fornece desinfecção mais eficaz em pH baixo. Em pH alto, o OCl^- domina, o que causa uma diminuição na eficiência da desinfecção (USEPA, 1999).

A eficiência de inativação do cloro gasoso e do hipoclorito é a mesma no mesmo pH após a adição de cloro. No entanto, a adição de cloro gasoso diminuirá o pH, enquanto a adição de hipoclorito aumentará o pH da água. Portanto, sem ajuste de pH, o cloro gasoso terá maior eficiência de desinfecção do que o hipoclorito (USEPA, 1999)

A eficiência dos diversos tipos de agentes desinfetantes é influenciada pela natureza e condições dos microrganismos. Por exemplo, as células bacterianas viáveis são eliminadas facilmente, enquanto os esporos de bactérias são extremamente resistentes, sendo que a maioria dos desinfetantes normalmente utilizados tem pouco ou nenhum efeito sobre estes. Nesses casos, outros agentes desinfetantes, como o calor, podem ser necessários. A concentração de organismos no esgoto também influencia o processo de desinfecção, uma vez que, quanto mais elevado o número inicial de organismos, maior será o tempo requerido para se conseguir a eliminação dos mesmos (CHERNICHARO et al., 2001).

Além dos fatores mencionados anteriormente, também a natureza do líquido submetido à desinfecção deve ser avaliada criteriosamente. Por exemplo, os materiais orgânicos presentes no líquido reagem com a maioria dos agentes oxidantes de desinfecção e reduzem a sua eficiência (CHERNICHARO et al., 2001).

3.6 CLORO

O cloro é um elemento da família dos halogênios, mas nunca é encontrado descombinado na natureza. Estima-se que represente 0,15% da crosta terrestre na forma de cloretos solúveis, como sal comum (NaCl), carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e silvita (KCl). Na natureza, ele existe apenas como o íon cloreto negativo com valência de -1 (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Foi descoberto pela primeira vez em 1774 pelo químico alemão Scheele, e foi identificado como um elemento em 1810 por um cientista inglês chamado Davy (PELLEGRINO, 2000). A utilização do cloro ficou mais recorrente no início do século XIX, com a introdução do seu uso como um produto químico de saúde pública. No início, era usado para tratar esgotos e outros dejetos para controlar seu odor, pela crença médica de que os odores eram agentes de transmissão de doenças (BELOHLAV; MCBEE, 1962).

Segundo a Pianowski e Janissek (2003), mesmo a utilização de cloro sendo mais recorrentes em SAAs (Sistemas de Abastecimento de Água), a sua utilização em ETEs tem uma grande importância, uma vez que são responsáveis pela inativação de organismos patogênicos.

3.7 HIPOCLORITO DE CÁLCIO

Em 1798, Tennant patenteou um alvejante líquido para a *Union Alkali Company*, passando cloro através de uma solução de leite de cal, que ficou conhecida como “licor alvejante”. Tennant continuou sua experimentação e desenvolveu um pó de branqueamento passando cloro gasoso sobre hidróxido de cálcio. Este produto foi patenteado em 1799 como alvejante da Tennant e teve um tremendo impacto (BALDWIN, 1927).

Assim, surge a forma sólida de alvejante de cloro que podia ser facilmente transportada e precisava apenas ser dissolvida em água para estar disponível para uso. Foi uma dádiva para a indústria têxtil e tornou-se um pilar inicial da indústria química. Grande parte da herança da engenharia química de hoje remonta aos primeiros esforços para transformar carbonato de sódio, soda cáustica e cloro em um pó de branqueamento para panos de branqueamento (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

O pó descolorante preparado continha cerca de 36% de cloro disponível. Sua vida de armazenamento era curta, especialmente em climas quentes. Por volta de 1920, foi realizada a adição de cal viva ao pó descolorante e resultou em um produto conhecido como “alvejante

tropical”. Esse produto era bastante estável em temperaturas tropicais e continha 25% a 30% de cloro disponível (WHITE, 1992).

O hipoclorito de cálcio seco apareceu no mercado norte-americano em 1928 (WHITE, 1992). Este composto branqueador, com até 70% de cloro disponível, substituiu amplamente o pó branqueador da Tennant no Estados Unidos (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Essa forma de hipoclorito pode ser encontrada na forma líquida ou na forma sólida. Na forma sólida, este pode se apresentar como pó, grânulos ou pastilhas, com 65% – 70% de cloro disponível. O hipoclorito de cálcio na forma de grânulos é prontamente solúvel em água, sendo relativamente estável quando estocado apropriadamente (CHERNICHARO et al., 2001).

Esse composto tende a se cristalizar, provocando entupimentos nas bombas dosadoras, tubulações e válvulas. Os sistemas que o utilizam são normalmente usados para pequenas aplicações de cloro, como usos industriais, pequenas estações de tratamento de água ou locais de água de poço (CHERNICHARO et al., 2001).

3.8 HIPOCLORITO DE SÓDIO

Em 1785, Berthollet preparou um agente branqueador dissolvendo o “gás de Scheele” em água. Em 1789, ele melhorou esse líquido branqueador misturando-o com uma solução de potassa cáustica (KOH). Este trabalho foi realizado em uma fábrica química francesa em Javel, uma antiga cidade na França, hoje parte de Paris (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Pouco tempo depois, Labarraque substituiu o caro hidróxido de potássio por soda cáustica (NaOH) obtida a partir de carbonato de sódio. Este desenvolvimento resultou no que foi provavelmente o primeiro uso de hipoclorito de sódio como alvejante. Por causa do uso comum, também ficou conhecido como água de Javelle (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Por volta de 1810, a introdução do processo Leblanc para a fabricação de carbonato de sódio tornou o processo de hipoclorito de sódio ainda mais seguro, disponibilizando mais carbonato de sódio a um preço bastante reduzido. Outros métodos para a produção de hipoclorito de sódio foram desenvolvidos, mas a cloração da soda cáustica continuou sendo a mais popular (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Um dos primeiros usos conhecidos do cloro para desinfecção foi na forma de hipoclorito, conhecido como cloreto de cal. Snow o usou em 1850 em uma tentativa de desinfetar o abastecimento de água da *Broad Street Pump* em Londres após um surto de cólera causado pela contaminação do esgoto. Alvejante líquido (hipoclorito de sódio) entrou em uso generalizado por volta de 1930. Hoje é o mais utilizado de todos os alvejantes clorados (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

O hipoclorito de sódio é encontrado na forma líquida (solução), em concentrações que usualmente variam de 1% a 16%. Nas concentrações entre 2% – 2,5% é comumente disponível na venda no varejo e referido como alvejante ou água sanitária. Não é viável comercializar o hipoclorito de sódio em concentrações acima de 16%, uma vez que sua estabilidade química diminui rapidamente com o aumento da concentração. Por exemplo, em temperatura ambiente, a concentração de uma solução de hipoclorito de sódio a 18% reduz-se à metade em apenas 60 dias (USEPA, 1986).

Essa forma de hipoclorito tornou-se uma alternativa popular ao cloro gasoso para desinfecção de águas e águas residuais, bem como para outras aplicações. Por não ser um gás tóxico, ele é considerado um desinfetante muito mais seguro do que o cloro gasoso. Assim, não apresenta riscos significativos tanto para a equipe operacional da estação de tratamento quanto para a comunidade ao redor (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

É o produto mais adequado para cloração em sistemas simples e de pequeno porte, em virtude da facilidade de aplicação em pequenas vazões operacionais, do baixo risco de manuseio e armazenamento e do baixo custo (GONÇALVES, 2003).

3.9 ÁGUA ELETROATIVADA

Ao passar uma corrente contínua através de eletrodos dentro de uma célula eletrolítica, usando sais como eletrólitos, será gerado cloro oxidado, comumente conhecido como hipoclorito de sódio gerado no local (TONTU; BILGILI; SAHIN, 2021). Nesse estudo, esse produto foi preferencialmente denominado de água eletroativada por sua composição conter, além do hipoclorito de sódio, outros oxidantes, como o peróxido de hidrogênio.

Nesses sistemas, o sal cristalizado é dissolvido e usado para eletrólise. As células de eletrólise são projetadas para taxas de fluxo de alimentação de salmoura muito baixas, espaçamento estreito entre os eletrodos e produzem concentrações de cloro ativo próximas a um por cento. Os sistemas de geração de EAW podem ser usados para qualquer aplicação que

exija cloro ou cloraminas como parte do regime de desinfecção. Esses sistemas são projetados para fornecer de 1 a 3 dias da solução oxidante armazenada (CASSON; BESS, 2006).

A utilização da EAW não requer procedimentos especiais de manuseio, é classificada como não perigosa nos níveis de hipoclorito gerados e não requer instalações de transporte ou armazenamento (ABDUL-WAHAB; AL-WESHAHI, 2009).

3.9.1 Histórico

Em 1833, após anos de experimentação, Faraday descobriu e formulou as leis que regem a ação de uma corrente elétrica em soluções aquosas de sal (BALDWIN, 1927). Em 1851, Charles Watt obteve uma patente inglesa para a fabricação de cloro pelo processo eletrolítico. Entretanto, naquela época não existiam geradores de corrente elétrica de tamanho suficiente. Quando eles se tornaram disponíveis, o interesse pela eletroquímica foi muito estimulado (WISNIAK, 2002).

Com a introdução de melhores dínamos nas décadas de 1970 e 1980, a produção comercial de cloro eletrolítico foi alcançada na Alemanha em 1890. A primeira produção comercial de cloro pelo método eletrolítico, o processo cloro-álcali, foi introduzida pela *Elektron Company* em Griesheim, Alemanha (BALDWIN, 1927). A indústria de cloro-álcali produz cloro e soda cáustica através da eletrólise de salmoura como matéria-prima.

A primeira produção comercial americana foi do fabricante *Oxford Paper Company* em Rumford Falls, Maine, em 1892. No entanto, foi em 1893, em Brewster, Nova York, que foi implantada uma das primeiras instalações de produção de cloro eletroliticamente para utilização no local de fabricação. A instalação ficou conhecida como processo Woolf (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Os ingleses também iniciaram a fabricação eletrolítica na mesma época. O *Central Electricity Generating Board* de Londres experimentou tais sistemas como um método alternativo de cloração do condensador – água de resfriamento em estações geradoras de eletricidade, mas descobriu que o método era ineficiente e assolado por muitos problemas operacionais, e encerrou o experimento (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Em uma década, com o avanço da tecnologia, havia inúmeras pequenas fábricas eletrolíticas na Alemanha, Inglaterra e Estados Unidos da América. A primeira fábrica canadense foi estabelecida em 1912 (BALDWIN, 1927). Em 1930, Wallace & Tiernan (agora parte da *Siemens Water Technologies*) fabricava cloradores eletrolíticos para piscinas. Esses sistemas, na verdade, produziam hipoclorito de sódio diluído (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Embora a geração no local fosse viável na virada do século 20, a limitação eram os materiais dos eletrodos, carbono ou platina, que se dissolveriam em serviço causando danos às células e baixa qualidade do produto ou eram muito caros para uso prático. Nenhuma célula desenvolvida durante este período forneceu geração confiável de hipoclorito de sódio no local. Somente com o desenvolvimento do ânodo dimensionalmente estável para a indústria de cloro, em 1967, por um cientista belga independente, Henry Beer (WHITE, 1999).

Em 1971, J.E. Bennett, usando o ânodo dimensionalmente estável, desenvolveu uma célula eletrolítica não separada que foi patenteada pela *Diamond Shamrock Corporation*. Muitas variações nas configurações de eletrodos e células tornaram-se disponíveis no mercado durante os 25 anos seguintes para eletrólise de solução salina dissolvida e água do mar como matéria-prima do sistema (CASSON; BESS, 2003).

3.9.2 Vantagens e Desvantagens

Ao contrário do hipoclorito convencional adquirido, que se degradará com o tempo, o hipoclorito de sódio gerado no local manterá seu poder desinfetante. Além disso, quando o hipoclorito comercial se decompõe, ele se degrada em oxigênio e cloratos, sendo os cloratos um conhecido precursor para a formação de trihalometanos (ABDUL-WAHAB; AL-WESHAHI, 2009).

A Tabela 2 apresenta algumas vantagens e desvantagens da geração de hipoclorito de sódio no local.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens da geração de hipoclorito de sódio no local

Vantagens	Desvantagens
É simples, compacto e fácil de operar e manter.	
É sempre aplicado <i>on-site</i> , no local de aplicação.	
Requer apenas sal, água e eletricidade. Portanto, nenhum produto químico além do sal comum é usado durante todo o processo.	Potencial para explosões de hidrogênio. Portanto, um projeto especial deve ser pago ao projeto da célula eletrolítica e às aberturas do tanque de armazenamento para evitar o acúmulo de hidrogênio.
Fornece cloro sem o perigo de armazenar ou manusear materiais perigosos.	
É gerado entre 0,2% e 0,8% dependendo da aplicação. Abaixo de 1%, o hipoclorito é classificado como um produto químico não perigoso, embora ainda seja um desinfetante	

muito eficaz.

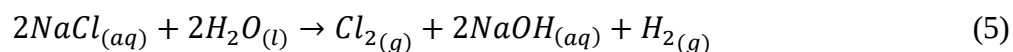
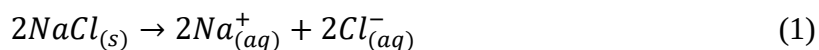
A produção no local de uso permite que o operador produza apenas o que é necessário, quando necessário.

Fonte: Abdul-Wahab; Al-Weshahi (2009).

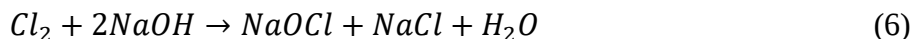
A geração de hipoclorito de sódio no local é considerada um processo ineficiente em comparação com a geração de cloro a granel, mas tem possibilidades interessantes, em particular, o fator de segurança e o fato de que todas as matérias-primas podem estar no ponto de aplicação, eliminando assim uma parte significativa dos requisitos de armazenamento. A desvantagem é o custo da eletricidade durante o processo (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

3.9.3 Eletrólise do cloreto de sódio

Na eletrólise do cloreto de sódio, primeiramente há a dissociação do sal em íons livres de sódio e cloreto, Equação 1, e a auto ionização da água, Equação 2. Os íons cloreto são oxidados no ânodo para formar o gás cloro, enquanto as moléculas de água são reduzidas no cátodo para formar ânions hidroxila e gás hidrogênio, Equações 3 e 4, respectivamente. A reação global da eletrólise é mostrada na Equação 5 (NEODO et al., 2012; SAVARI; SACHDEVA; KUMAR, 2008).

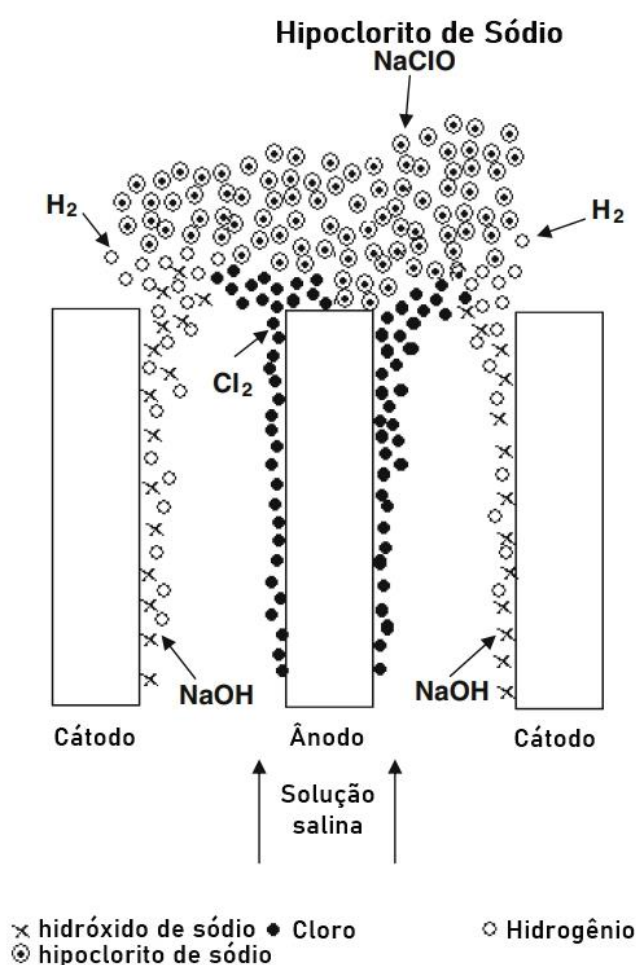


Os íons sódio e hidroxila combinam-se para formar hidróxido de sódio, que por sua vez reagirá com o cloro gasoso para produzir a solução de hipoclorito de sódio desejada (Equação 6). O cloreto de sódio da salmoura não é eletrolisado completamente. A quantidade de cloreto que é eletrolisada para produzir hipoclorito de sódio é proporcional à quantidade de eletricidade (ABDUL-WAHAB; AL-WESHAHI, 2009).



Na Figura 2, é possível observar como esse processo ocorre. Os íons se movem na solução para fechar o circuito elétrico. O íon positivo (Na^+) se move para o cátodo, enquanto o íon negativo (Cl^-) se move para o ânodo. No ânodo, a oxidação ocorre e o íon positivo libera seu elétron. No cátodo, ocorre a redução e o íon negativo recebe um elétron (ABDUL-WAHAB; AL-WESHAHI, 2009).

Figura 2 - Princípio da formação do hipoclorito de sódio por eletrólise

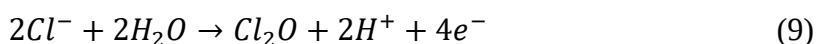
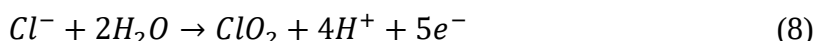


Fonte: ABDUL-WAHAB; AL-WESHAHI (2009).

No entanto, uma reação colateral (Equação 7) forma um subproduto, o clorato de sódio que pode contribuir para a ineficiência da eletrólise e tem o potencial de consumir os intermediários hipoclorito e ácido hipocloroso antes da formação de hipoclorito de sódio. Tanto a temperatura de entrada da salmoura quanto a concentração de sal na entrada podem afetar a formação de subprodutos (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).



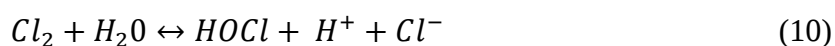
Pode haver formação de várias outras espécies reativas de oxigênio, incluindo hidroxila ($OH^\cdot$), peróxido de oxigênio (H_2O_2) e superóxido ($O_2^\cdot$), produzido pela oxidação anódica da água e que podem contribuir para desinfecção (HE et al., 2019; JEONG; KIM; YOON, 2009). Os cloretos podem ser convertidos não só em cloro ativo (KETTLE et al., 2014), mas também em anidrido hipocloroso (Cl_2O) e dióxido de cloro (ClO_2) por vias químicas ou anódicas (Equações 8 e 9) (SCIALDONE; PROIETTO; GALIA, 2021).



Em particular, o ClO_2 é um poderoso oxidante que, ao contrário do cloro, não leva à formação de subprodutos clorados (MOURA et al., 2014; MOSTAFA et al., 2018). O desempenho destes processos depende drasticamente de várias condições operacionais, incluindo a natureza do ânodo e a quantidade de cloretos (POWELL, 2010).

3.10 REAÇÕES DO CLORO EM MEIO AQUOSO

O cloro gasoso (Cl_2) quando é incorporado a água realiza uma série de reações químicas, como as mostradas por Degrémont (1979):



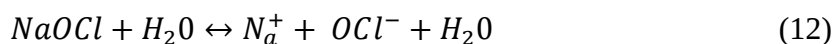
Outra reação muito importante é a dissociação do ácido hipocloroso ($HOCl$) para produzir íons hipoclorito (OCl^-) e íons de hidrogênio (Equação 11). O cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito é definido como cloro residual livre (Opas, 1987; Rossin, 1987).



O ácido hipocloroso é um ácido fraco, o que significa que tende a sofrer apenas uma dissociação parcial em soluções diluídas. Em aplicações típicas de tratamento de água e esgoto, ambas as espécies estão presentes em algum grau, mas suas concentrações relativas podem influenciar fortemente as reações de desinfecção e oxidação. O ácido hipocloroso é geralmente muito mais eficaz como desinfetante do que o íon. A extensão em que o ácido

hipocloroso se dissocia depende principalmente do pH e da temperatura da água (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Quando o agente oxidante utilizado é o hipoclorito de sódio (NaOCl), a ionização ocorre de similarmente ao Cl₂, conforme a reação:



Por fim, quando o agente químico for o hipoclorito de cálcio Ca(OCl)₂, a ionização acontece conforme a reação:

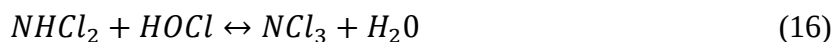
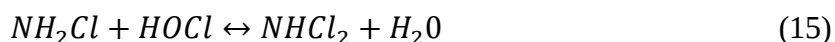
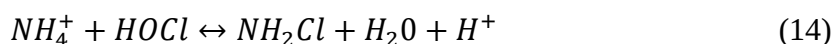


O íon hipoclorito também estabelece um equilíbrio com os íons de hidrogênio, dependendo do pH, ou seja, da concentração de íons de hidrogênio na água. Uma parte do cloro disponível reage com água para formar ácido hipocloroso, íons hipoclorito e ácido clorídrico. O ácido clorídrico formado combina-se com a alcalinidade natural da água ou com a alcalinidade introduzida para fins de tratamento, reduzindo-as e alterando, desta forma, o pH, o qual, por sua vez, influi no grau de dissociação do ácido hipocloroso (MEYER, 1994).

O cloro reage com muitas substâncias orgânicas e inorgânicas na água, tanto naturais quanto artificiais, mas suas reações com substâncias nitrogenadas são particularmente importantes, especialmente aquelas com amônia e nitrogênio orgânico, que também são muito complexas. O cloro reage com a amônia para formar cloraminas, que oferecem algumas vantagens quando usadas em sistemas de distribuição de água (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

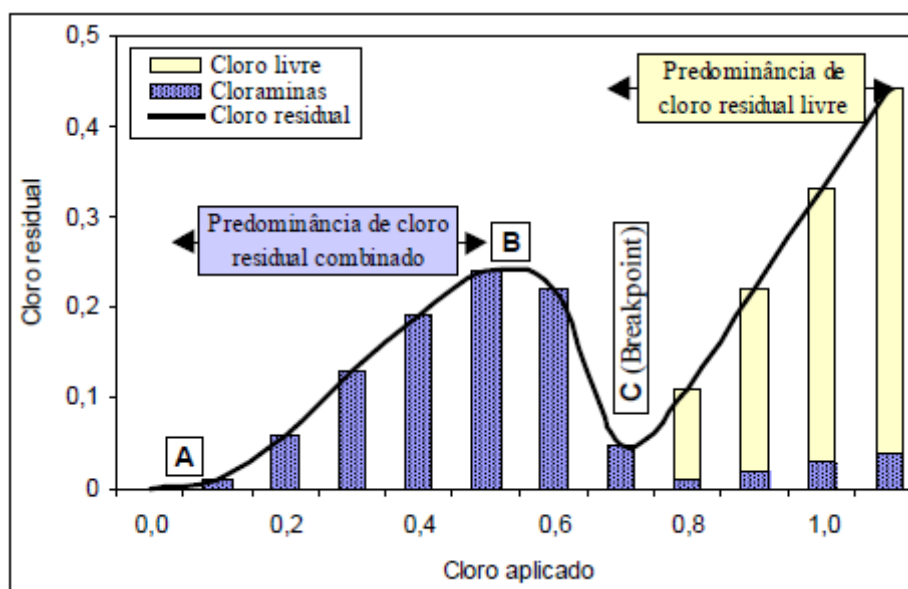
No entanto, as reações entre cloro e compostos nitrogenados podem reduzir a capacidade desinfetante do cloro e de oxidar contaminantes químicos, podem aumentar a demanda de cloro, interferir na determinação de resíduos, complicar o controle do processo de desinfecção, causam problemas de sabor e odor e produzem subprodutos químicos que podem ser prejudiciais à saúde humana ou ao meio ambiente. Portanto, as reações do cloro com compostos nitrogenados merecem uma discussão detalhada (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

O cloro sob a forma de ácido hipocloroso combina-se com a amônia presente na água, formando monoclорamina (NH₂Cl), dicloramina (NHCl₂) e tricloramina ou tricloreto de nitrogênio (NCl₃):



As equações 14, 15 e 16 são dependentes de pH, temperatura, tempo de contato, razão cloro/nitrogênio, e competem simultaneamente por cloro livre. Elas estão relacionadas com o fenômeno do *breakpoint*, descoberto por Griffin em 1939 quando realizou estudo de controle de odor e gosto em águas (WHITE, 1999). Este fenômeno ocorre após uma dose suficiente de cloro ser adicionada a fim de oxidar a amônia e de reagir com todas as substâncias oxidáveis pelo cloro, para assim, restar cloro residual livre – como pode ser evidenciado na Figura 3 (METCALF, 2016; WEF, 1996).

Figura 3 - Curva de cloro residual em águas com presença de amônia



Fonte: Chernicharo et al. (2001).

O cloro residual combinado inicialmente aumenta (A) com o aumento do cloro aplicado, passando por um máximo (B), e, em seguida, diminui até um mínimo (C); a partir deste mínimo, o cloro residual, agora sob a forma de cloro residual livre, aumenta proporcionalmente com a quantidade de cloro aplicada. O ponto de inflexão encontrado é chamado de *breakpoint* (cloração ao *breakpoint*) (MEYER, 1994).

Com o início da cloração, o nitrogênio amoniacal consome o cloro na formação de cloraminas. O ponto máximo é atingido quando toda a amônia disponível se combinou com o cloro para a formação de cloraminas. Como são compostos quimicamente instáveis, quando a

curva atinge o máximo, com a continuação da adição de cloro à água as cloraminas são oxidadas e destruídas, formando produtos inertes, como N_2 e HCl . O ponto mínimo de inflexão é atingido depois da destruição das cloraminas (MEYER, 1994).

3.11 SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

O processo de cloração dos efluentes, em determinadas concentrações ocasionam a geração subprodutos. Esses, sendo responsáveis por danos perigosos a saúde humana. Sua ingestão pode causar uma maior pré-disposição no surgimento de câncer (VILLANUEVA et al., 2004). Além disso, outras problemáticas podem ser encontradas, como problemas na gestação, asma, erupções cutâneas, problema respiratórios e digestivos (RICHARDSON; POSTIGO, 2015).

Pesquisas de laboratório também encontraram efeitos adversos à saúde em animais expostos a THM. Nos fígados e rins há formação de tumores desses animais devido à exposição ao THM (GEORGE et al., 2002), também causa perda na gestação (BIELMEIER, 2001; NAROTSKY, 1997), a motilidade de espermatozoides diminuiu (KLINEFELTER, 1995) e reduziram a fetotoxicidade (RUDDICK et al., 1983).

Os DBPs são agentes químicos formados através da cloração do efluente. Eles são formados quando os agentes oxidantes entram em contato com o material orgânico natural e contaminantes antropogênicos. Esses subprodutos principais, são divididos em três grupos: subprodutos inorgânicos, subprodutos da oxidação orgânica e subprodutos orgânicos halogenados (USEPA, 1999).

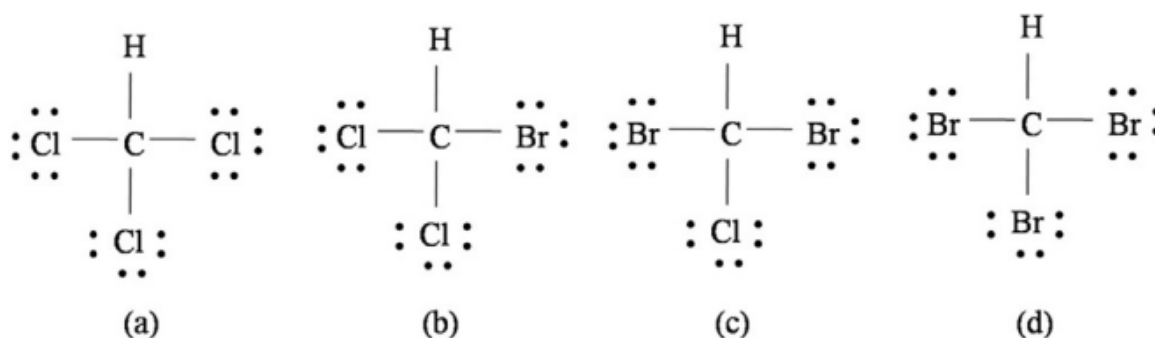
Os subprodutos inorgânicos são o clorato, clorito, brometo, iodato, peróxido de hidrogênio e amônia. Os subprodutos da oxidação orgânica são os aldeídos, ácidos carboxílicos e carbono orgânico assimilável. Os subprodutos orgânicos halogenados são os trihalometanos, ácidos haloacéticos, halocetonas, halocetonitrilas, hidrato de cloral, cloropicrina, entre outros.

Segundo Oliveira (2017) analisando todos os subgrupos listados anteriormente, os THMs são os principais subprodutos encontrados após a cloração. Convergindo com (RICHARDSON et al., 2007) que encontrou uma maior representatividade de THMs e HAAs entre os DBPs, sendo eles cerca de 25% do total.

Segundo (RICHARDSON et al., 2007) existem aproximadamente 600 DBPs pertencentes aos halometanos, classe essa, onde se encontra os THMs. Os mesmos são compostos feitos de carbono simples ligados a halogênios, e apresentam uma fórmula geral

CHX_3 , onde o X varia entre cloro, bromo, entre outros (LEÃO, 2008). Além disso, como forma de representar o somatório dos principais THMs foi criada a nomenclatura THM_4 , que são formados por: TCM (CHCl_3), TBM (CHBr_3), DBCM (CHBr_2Cl) e BDCM (CHBrCl_2), como mostrado pela Figura 4.

Figura 4 - Estrutura química (a) TCM (b) BDCM (c) DBCM (d) TBM



Fonte: Mazhar et al., (2020).

Além disso, Meyer (1994) comenta sobre as variáveis que tem grande relevância para a formação de THM. Sendo ela: tempo, temperatura, pH, concentração de brometo e iodeto, características e concentrações dos precursores e concentração do cloro.

No quesito de tempo, quanto maior o tempo de contato do efluente com o agente oxidante, maior a chance da formação de THM, algo que acontece também com a temperatura, quanto maior, maior a tendência de formação. No quesito do pH, quanto maior for o pH do efluente, maior será a formação de THM. Para a concentração de brometos e iodetos, a alta presença do mesmo favorecem a formação de THM. Para a característica e concentração dos precursores, quando maior for a presença de ácidos húmicos e fúlvicos, maior será a concentração de THM. Por fim, no quesito de concentração do cloro, quanto maior a concentração do cloro utilizado maior a probabilidade da formação de THM (MEYER, 1994).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os processos de desinfecção avaliados foram realizados com hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e solução oxidante produzida pelo gerador de cloro estático Hidrogeron® GE-150, aqui denominado de água eletroativada. Os agentes desinfetantes citados foram aplicados em efluente doméstico secundário parcialmente nitrificado (teor de nitrogênio amoniacal entre 15,28 e 21,26 mgN-NH₃.L⁻¹), proveniente da saída de reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) da ETE Mangueira. Os experimentos foram realizados em bancada.

4.1 DESCRIÇÃO DA ETE MANGUEIRA

A ETE Mangueira, operada pela Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA), no Recife, trata os esgotos do bairro da Mangueira, localizado na região sudoeste da cidade do Recife, próxima ao estuário dos rios Jequiá e Tejipió. Suas coordenadas geográficas são: 8° 05' 41" de Latitude Sul e 34° 55' 31" de Longitude Oeste, com altitude em torno de 1,0 m acima do nível do mar. A estação tem a capacidade para tratar uma vazão de 32 litros por segundo de efluente (SILVA, 2016).

Figura 5 - Unidades de tratamento da ETE Mangueira



Fonte: Google Earth (2023).

(a) Estação elevatória. (b) Caixa de areia. (c) Reatores UASB. (d) Leitos de secagem. (e) Lagoa de polimento.

A estação (Figura 5) é basicamente composta por uma estação elevatória, uma calha Parshall, uma grade de barras, duas caixas de areia e um reator tipo UASB, constituído por 8 células dispostas em paralelo. Como unidade de pós-tratamento do efluente anaeróbico, a estação dispõe de uma lagoa de polimento. A ETE também possui oito leitos de secagem. Os esgotos são conduzidos à ETE através de sistema separador; no entanto, dependendo de suas

condições de manutenção, águas pluviais e uma grande quantidade de resíduos sólidos pode entrar no sistema e influenciar as características do esgoto que chega à ETE. Mesmo assim, a composição dos esgotos é predominantemente doméstica (SILVA, 2016). O efluente utilizado nos ensaios foi coletado na saída dos reatores UASB.

4.2 FILTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a coleta, as amostras foram filtradas para remoção de partículas sólidas grandes com o objetivo de minimizar a sua interferência durante a cloração. O filtro (Figura 6) foi fabricado em tubulação de PVC com 100 mm de diâmetro e 0,70 m de altura total.

Figura 6 - Esquematização do filtro



Fonte: A Autora (2023).

Era composto por uma camada de 30 cm de leito de pedra, 30 cm de carvão ativado e bordo livre de 10 cm.

Tabela 3 - Camadas e granulometria do leito filtrante de pedras

Camada	Granulometria (mm)
5 ^a	6 – 2
4 ^a	12 – 6
3 ^a	19 – 12
2 ^a	38 – 19
1 ^a – suporte	60 – 38

Fonte: A Autora (2023).

A camada de pedregulhos (seixo rolado) era composta por 5 subcamadas de 6 cm cada e de granulometria distintas entre si (Tabela 3). Seu fluxo era descendente e a vazão foi de 7,7 mL.s⁻¹.

4.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO OXIDANTE (EAW)

A operação do gerador estático Hidrogeron® GE-150 (Figura 7) para a produção da solução foi feita pela adição de 150 litros de água, com posterior adição de 6 kg de cloreto de sódio sem iodo (NaCl) e homogeneização da solução de salmoura.

Figura 7 - Gerador estático série GE



Fonte: Hidrogeron (2022).

Em seguida, o reator foi fechado e conectado à fonte de energia elétrica. A fonte desligava automaticamente após 24 horas. A água eletroativada gerada no local através da eletrólise da salmoura possuía teor de cloro ativo de aproximadamente 0,65%.

O equipamento possui fonte de corrente alternada com alimentação de 220V/6A. A célula eletrolítica consistia em um par de eletrodos dispostos em paralelo e formados por placas de titânio com espessura de 1 mm e área de 84 cm². O espaçamento entre os eletrodos anódicos e catódicos do reator são de 3 mm.

4.4 ENSAIOS DE CLORAÇÃO

A pesquisa foi desenvolvida em duas etapas, utilizando amostras de esgoto sanitário após o tratamento no reator UASB da ETE Mangueira. As amostras de esgoto foram coletadas, filtradas e os ensaios, feitos em batelada, no mesmo dia, para cada uma das etapas. Os ensaios das duas etapas foram efetuados, em um equipamento *Jar Test* e o volume de amostra foi de 1,5 L. A agitação do equipamento foi de 100 rpm, que corresponde ao gradiente médio de velocidade de 100 s⁻¹. Após o tempo de contato, foi adicionado tiosulfato de sódio a fim de neutralizar o cloro residual. Em seguida, as amostras foram identificadas e

preservadas conforme as recomendações do APHA (2017). A cloração foi realizada ao *breakpoint* (ponto de quebra) e os sanitizantes utilizados foram hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e água eletroativada.

4.4.1 Experimento 1

O objetivo deste experimento foi avaliar a formação dos trihalometanos ao longo da curva de ponto de quebra utilizando os três oxidantes já citados, bem como, analisar as características físico-químicas do efluente clorado. O experimento não foi realizado em réplica. Foram testados três tempos de contato: 10, 20 e 30 minutos e foram determinados com base na literatura. As dosagens utilizadas foram: 25, 40, 55, 62,5, 70, 85 e 100 mg Cl₂.L⁻¹ e foram determinadas de modo ser possível visualizar a ocorrência do *breakpoint*.

4.4.2 Experimento 2

Já o segundo experimento teve por objetivo comparar a inativação de microrganismos, utilizando os três oxidantes. A cloração foi realizada ao *breakpoint*. Os parâmetros físico-químicos do efluente clorado foram analisados.

Após a realização do experimento 1, ao analisar os resultados obtidos, decidiu-se por estudar os pontos de dosagens de cloro próximos a região do *breakpoint*. Possibilitando assim, ter uma maior compreensão, nessa região, dos efeitos do cloro sobre os parâmetros analisados. Assim, as dosagens utilizadas foram: 40, 60, 65, 70 e 80 mg Cl₂.L⁻¹.

Como o tempo de contato (TC), na maioria dos resultados, não foi um fator determinante, o experimento 2 foi realizado apenas em TC = 20 minutos. Desta forma, a quantidade de amostras cloradas foi reduzida e possibilitou que o experimento 2 fosse realizado em triplicata.

4.5 MONITORAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

A caracterização físico-química dos efluentes foram realizadas pré e pós desinfecção. Foram monitorados: potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, potencial redox, condutividade, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal, nitrogênio total Kjeldahl (NTK), sólidos totais e cloretos. A análise de cloro residual foi feita pós desinfecção. Microbiologicamente foram avaliados a inativação de coliformes totais e *E. coli*. As análises foram feitas de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017), conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos e microbiológicos e suas respectivas metodologias

Parâmetro	Metodologia	Procedimento/ Equipamento
pH Temperatura Potencial redox Condutividade	Sonda multiparâmetros	Hach HQ40d
Turbidez	Nefelométrico	Spectroquant® Prove 100
DQO	Colorimétrico/ titulométrico	5220 COD D – Closed Reflux, Colorimetric Method/ 5220 COD C – Closed Reflux, Titrimetric Method (APHA, 2017)
Nitrogênio amoniacoal	Titulométrico	4500 NH ₃ C – Titrimetric Method (APHA, 2017)
NTK	Titulométrico	4500 N _{org} B – Macro-Kjeldahl Method (APHA, 2017)
Sólidos totais	Gravimétrico	2540 TS B – Total solids (APHA, 2017)
Sólidos suspensos totais		2540 TSS D – Total suspended solids (APHA, 2017)
Cloretos	Argentométrico	4500 Cl B – Argentometric Method (APHA, 2017)
Cloro residual	Colorimétrico	4500 Cl G – DPD Colorimetric Method (APHA, 2017)

Fonte: A Autora (2023).

No experimento 1 os parâmetros estudados foram: pH, temperatura, potencial redox, condutividade, turbidez, sólidos totais, DQO espectrofotométrica e nitrogênio amoniacoal. Já no experimento 2 foram avaliados: pH, temperatura, potencial redox, condutividade, turbidez, DQO titulométrica, nitrogênio amoniacoal, NTK e cloretos.

Com base nos resultados obtidos para DQO no experimento 1, realizada pelo método colorimétrico, no experimento 2 essa metodologia foi alterada para o método titulométrico. O objetivo dessa alteração foi eliminar possíveis interferências em sua determinação. Complementarmente, a quantificação dos íons cloretos após a cloração foi realizada.

4.6 QUANTIFICAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS

No processo de desinfecção já foram identificados centenas de subprodutos halogenados, dos quais os THMs representam mais de 50%. Como os quatro tipos mais comuns de trihalometanos ocorrem usualmente em conjunto, é prática na maioria dos países considerarem THM como um grupo (THM_{total} ou THM₄) e adotar diretrizes e normas sobre essa base. As principais espécies de THM são clorofórmio (TCM), bromodiclorometano

(BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e bromofórmio (TBM). Assim, neste trabalho foram avaliados a formação dessas 4 substâncias.

As concentrações de THM foram medidas por meio da extração líquido-líquido e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. As condições cromatográficas utilizadas e a extração dos THMs foram descritas por Franco et al. (2018).

4.6.1 Reagentes

Foram utilizados reagentes de alto grau analítico. Água ultrapura (resistividade a 25 °C de 18,2 MΩ.cm) foi obtido com um sistema *Milli-Q® Advantage A10* de purificação de água. Padrões certificados (materiais de referência certificados rastreáveis TraceCERT®) de pureza cromatográfica para clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio (CRM48140, TraceCERT®) e padrão interno de fluorobenzeno (CRM48943, TraceCERT®) com 2000 µg.mL⁻¹ em metanol (Sigma Aldrich®). Metanol (Sigma Aldrich®), éter metil-terc-butílico (Sigma Aldrich®) e sulfato de sódio (Sigma Aldrich®) foram usados nos experimentos de extração líquido-líquido.

4.6.2 Extração

As curvas de calibração padrão para TCM, BDCM, DBCM e TBM foram preparadas em curva baixa (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 µg.L⁻¹) e curva alta (40, 60, 80, 150, 200 e 400 µg.L⁻¹) para cada THM.

Foram transferidos 50 mL de amostra para frasco âmbar, 50 µL de fluorobenzeno diluído (padrão interno para atingir a concentração final de 200 µg L⁻¹), 4 mL de MTBE e aproximadamente 1 g de sulfato de sódio puro (agente secante para a fase orgânica). Os frascos foram agitados vigorosamente por 5 minutos e imediatamente colocados no freezer por 3 minutos a -4 °C. Duas fases distintas foram formadas correspondendo a um extrato orgânico no topo e uma fase aquosa no fundo. A fase orgânica (aproximadamente 1,5 mL) foi coletada e transferida para *vials* de 2 mL. Os THMs foram extraídos com MTBE após a desinfecção do efluente e imediatamente injetadas no cromatógrafo.

4.6.3 Condições cromatográficas

As condições otimizadas para o cromatógrafo foram 2,0 µL de amostra injetada no modo *splitless* separados pela coluna SLB® 5MS (30 m *length* × 0,25 mm *diameter* × 0,25 µm *film*). A temperatura do injetor foi de 200°C, o gás de arraste foi nitrogênio, de grau de pureza 99,99% e fluxo constante de 1,0 mL.min⁻¹. O forno foi programado isotermicamente a

35 °C (1 min), depois aumentado para 40 °C a uma taxa de 1 °C.min⁻¹ (1 min), e finalmente elevado até 200 °C a 30 °C.min⁻¹. A temperatura do *trap* foi de 180°C e a temperatura da linha de transferência foi de 200°C.

4.7 QUANTIFICAÇÃO BACTERIOLÓGICA

A quantificação de coliformes totais e *E. coli* foi feita pelo método do substrato cromogênico definido ONPG-MUG, kit Colilert®, cuja metodologia, 9223 B – *Enzyme Substrate Test*, está descrita no APHA (2017). Essa técnica utiliza substratos hidrolisáveis para a detecção simultânea de coliformes totais e *E. coli*.

O teste Colilert usa dois nutrientes indicadores, ONPG (*orto-nitrofenil-β-D-galactopiranosideo*) e MUG (*4-metilumbelliferyl-β-D-glucuronide*). Eles são as principais fontes de carbono no método e podem ser metabolizados pela enzima dos coliformes (*β-galactosidase*) e pela enzima da *E. coli* (*β-glucuronidase*). À medida que os coliformes metabolizam ONPG ocorre mudança em sua coloração de incolor para amarelo. Já a *E. coli* hidrolisa o substrato e torna a amostra fluorescente sob luz ultravioleta 366 nm. (IDEXX, 2022).

O procedimento foi realizado conforme as instruções do próprio kit: o reagente foi adicionado à amostra e vertido na cartela do sistema *Quanti-Tray/2000* (contagens de 1 – 2.419). A cartela foi vedada da seladora e incubada a 35°C ± 0,5°C durante 24 horas. Após esse tempo, os resultados foram lidos: poços amarelos indicam presença de coliformes totais e poços amarelos com fluorescência indicam presença de *E. coli*. Os números de poços foram contados e consultados na tabela de número mais provável (NMP).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos estão apresentados da seguinte forma:

- Resultados do experimento 1, cujo principal objetivo foi mensurar a formação dos principais THMs durante os ensaios de cloração, bem como, confrontar esses resultados com as regulamentações pertinentes; as características físico-químicas do efluente clorado foram monitoradas;
- Resultados do experimento 2, que teve a finalidade de avaliar a inativação dos coliformes totais e *Escherichia coli* também durante a cloração com os 3 oxidantes e, bem como no experimento 1, monitorar as características físico-químicas;

5.1 EXPERIMENTO 1

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos para o experimento 1.

5.1.1 Caracterização da amostra bruta filtrada e curva de ponto de quebra

A caracterização da amostra bruta após filtração e antes da etapa de cloração se encontra na Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização da amostra bruta filtrada utilizada no experimento 1

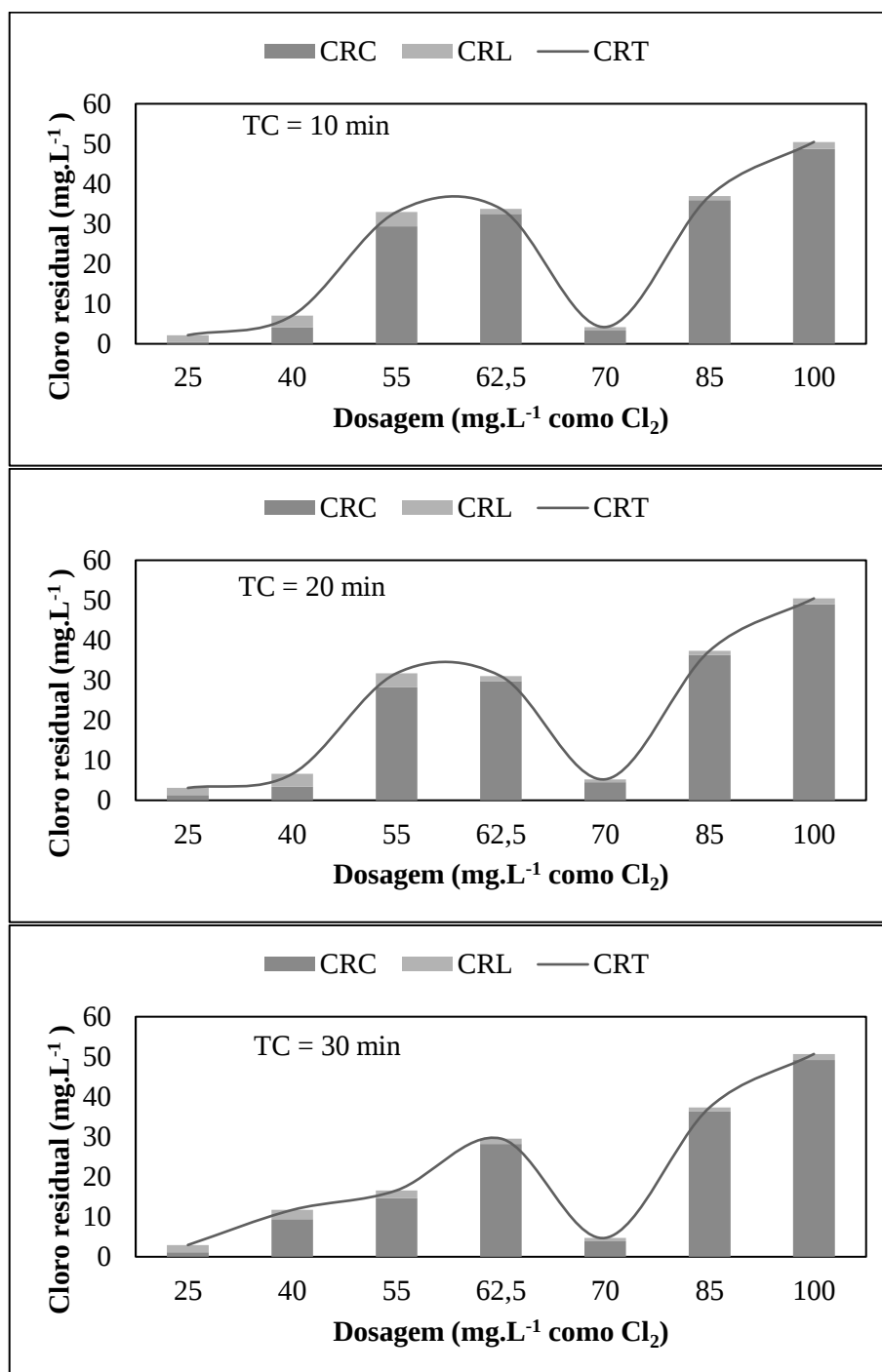
Parâmetro	Valor	Unidade
pH	6,55	-
Temperatura	24,1	°C
Potencial redox	55,1	mV
Condutividade	0,39	$\mu\text{S.cm}^{-1}$
Sólidos totais	9517	mg ST.L^{-1}
Sólidos suspensos totais	74	mg SST.L^{-1}
DQO	65,4	$\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$
Nitrogênio amoniacal	21,26	$\text{mgN-NH}_3.\text{L}^{-1}$

Fonte: A Autora (2023).

A variação de cloro residual combinado (CRC) e cloro residual livre (CRL) e as curvas de ponto de quebra (cloro residual total – CRT) para a cloração com hipoclorito de sódio estão apresentadas na Figura 8. O ponto de quebra ocorreu na dosagem de $70 \text{ mg Cl}_2. \text{L}^{-1}$ e, após esse ponto (dosagens de 85 e $100 \text{ mg Cl}_2. \text{L}^{-1}$), observa-se que o CRC se mantém em

concentração elevada. Isso está relacionado ao teor de nitrogênio orgânico e amoniacal e DQO no esgoto.

Figura 8 - Curva de ponto de quebra para hipoclorito de sódio e TC de 10, 20 e 30 minutos



Fonte: A Autora (2023).

Nota: CRC (Cloro residual combinado); CRL (Cloro residual livre); CRT (Cloro residual total).

Embora o CRC tenha, para igual tempo de contato, um poder desinfetante muito menor que CRL (estimado em 200 vezes menor, USEPA (1999), elas são mais estáveis e duram mais que o cloro livre ou o dióxido de cloro (CHERNICHARO et al., 2001). Alguns

estudos também têm mostrado o efeito sinérgico da cloramina com o cloro livre (a mistura dos dois tem mais poder desinfetante do que daria a soma das capacidades individuais USEPA (1999).

Observa-se também que as curvas de ponto de quebra para os tempos de contato estudados foram semelhantes entre si. Assim, foi feito o coeficiente de correlação (Tabela 6) para avaliar o grau de influência de TC sobre a curva.

Tabela 6 - Coeficientes de correlação (R) entre as curvas de ponto de quebra para o hipoclorito de sódio nos tempos de 10, 20 e 30 minutos

TC	20	30
10	0,7088	0,7088
20	-	0,7342

Fonte: A Autora (2023).

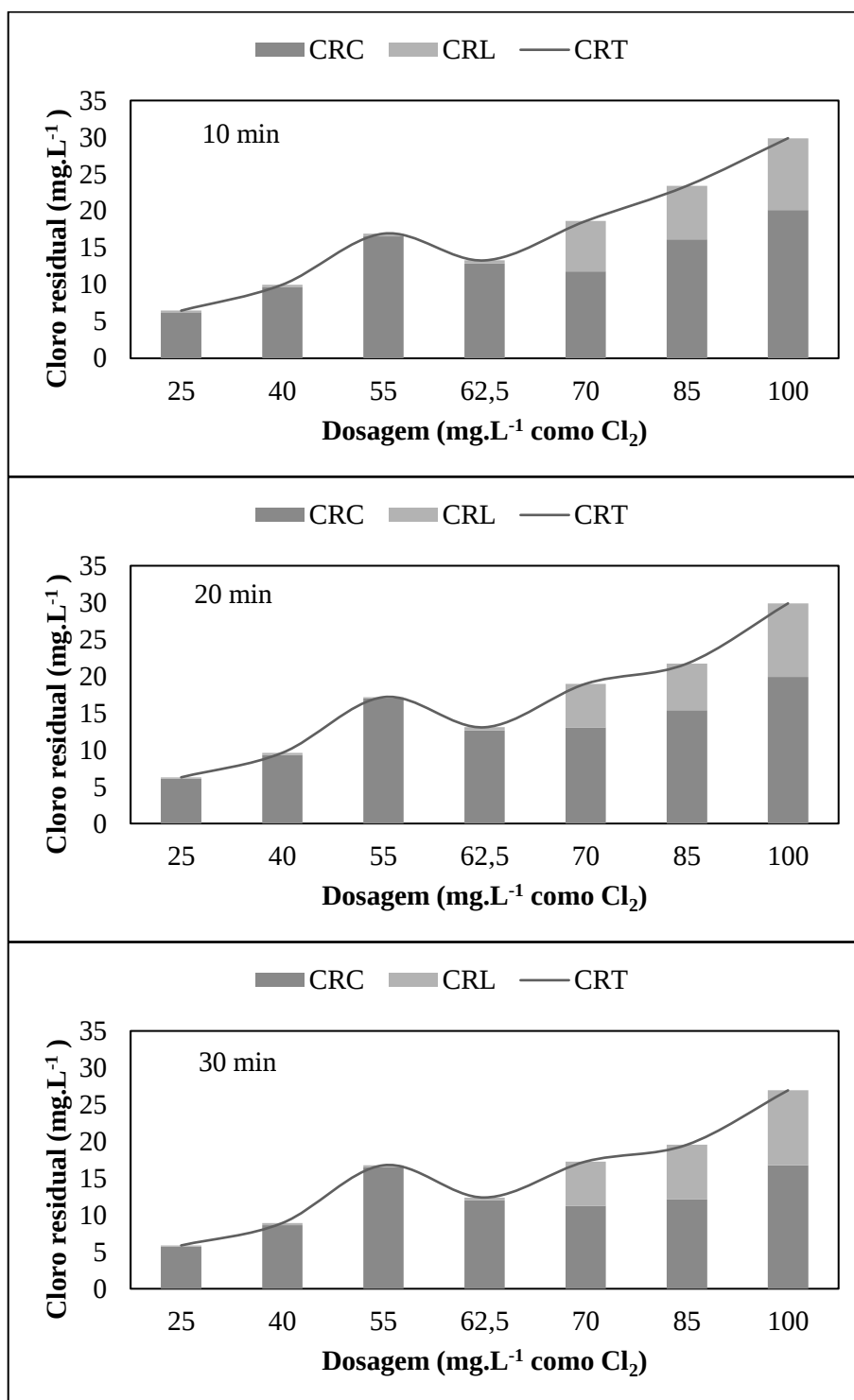
Verifica-se que o ponto de quebra foi moderadamente dependente do tempo, e condicionado pela concentração de cloro aplicada. Resultados similares foram obtidos por Medeiros (2010) e por Silva (2008).

A variação de CRC e CRL e as curvas de ponto de quebra (CRT) para a cloração com hipoclorito de cálcio estão apresentadas na Figura 9. O ponto de quebra ocorreu na dosagem de 62,5 mg Cl₂. L⁻¹. Nos resultados encontrados após esse ponto (dosagens de 70, 85 e 100 mg Cl₂. L⁻¹), observa-se que os valores de CRC decaíram e os de CRL aumentaram.

No trabalho desenvolvido por Medeiros (2010), o hipoclorito de cálcio foi utilizado para desinfetar um esgoto proveniente do reator anaeróbio UASB. Medeiros relatou em seus resultados que após o ponto de quebra houve um decréscimo de CRC e um aumento de CRL. Reatores do tipo UASB não são eficientes na remoção de nitrogênio e, como a presença de nitrogênio amoniacal favorece a predominância de CRC após o ponto de quebra, os valores de CRC permaneceram elevados assim como ocorreu na cloração com hipoclorito de sódio. Esse comportamento foi melhor explicado no item 5.1.3.7 acerca da análise de nitrogênio amoniacal.

Ao comparar as curvas das Figuras 8 e 9, observa-se que as curvas do primeiro possuem o ponto de quebra mais definido do que nas curvas do segundo. Isso decorre devido à presença de nitrogênio orgânico, entre outros compostos, que podem alterar o formato da curva de ponto de quebra, não evidenciando um vale tão acentuado (METCALF, 2016). Em águas contendo nitrogênios orgânico e amoniacal o ponto de quebra ocorre, mas é menos definido (CHERNICHARO et al., 2001).

Figura 9 - Curva de ponto de quebra para hipoclorito de cálcio e TC de 10, 20 e 30 minutos



Fonte: A Autora (2023).

Nota: CRC (Cloro residual combinado); CRL (Cloro residual livre); CRT (Cloro residual total).

Quanto aos tempos de contato, o hipoclorito de cálcio obteve comportamento análogo ao hipoclorito de sódio. Ou seja, as curvas de ponto de quebra para os tempos de contato estudados na cloração com hipoclorito de cálcio, também foram semelhantes entre si. Os coeficientes de correlação estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7 - Coeficientes de correlação (R) entre as curvas de ponto de quebra para o hipoclorito de cálcio nos tempos de 10, 20 e 30 minutos

TC	20	30
10	0,95326	0,95326
20	-	0,94324

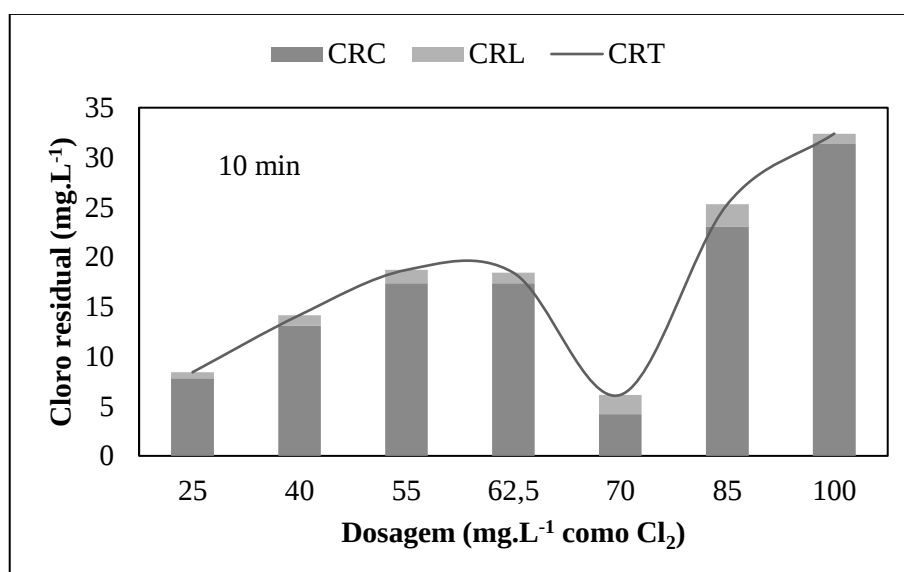
Fonte: A Autora (2023).

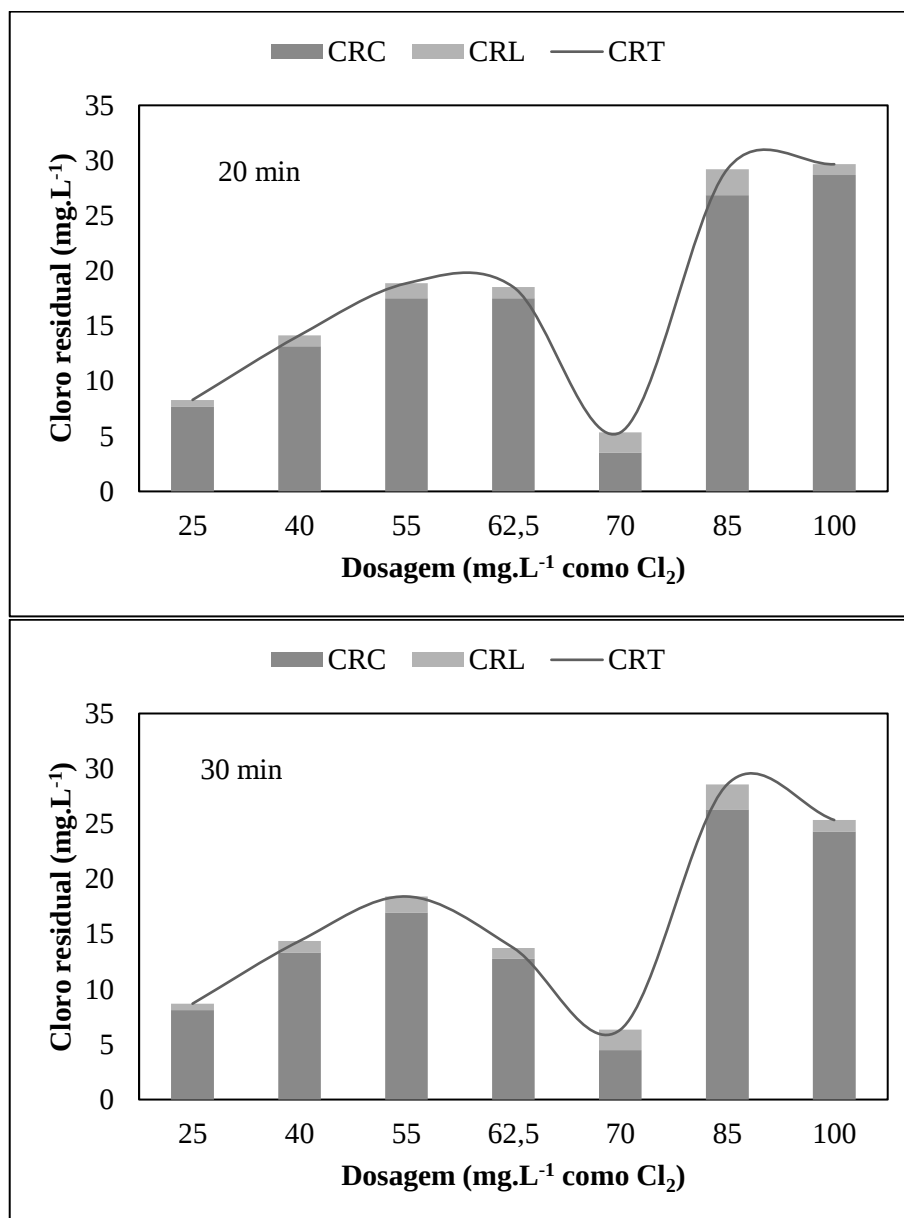
Semelhante ao hipoclorito de sódio e ao estudo de Medeiros (2010) e de Silva (2008), o ponto de quebra para o hipoclorito de cálcio não dependeu do tempo, e foi condicionado pela concentração de cloro aplicada.

A variação de CRC e CRL e as curvas de ponto de quebra (CRT) para a cloração com EAW estão apresentadas na Figura 10. Os resultados têm comportamento semelhantes aos obtidos com hipoclorito de sódio: o ponto de quebra ocorreu na dosagem de 70 mg $\text{Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e, após esse ponto (dosagens de 85 e 100 mg $\text{Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), o CRC também se manteve em concentração elevada.

A cloração com EAW proporcionou o maior teor de CRL no ponto de quebra. Isso se deve ao fato de a EAW ter em sua composição a presença de outros agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio. No estudo conduzido por Dantas et al. (2017), a água bruta do rio Piracicaba foi clorada com o cloro do gerador Hidrogeron® (EAW) e hipoclorito de sódio comercial. Na etapa de pré-cloração, observa-se que o teor de CRL foi maior no ponto de quebra do cloro da Hidrogeron® do que do cloro comercial.

Figura 10 - Curva de ponto de quebra para EAW e TC de 10, 20 e 30 minutos





Fonte: A Autora (2023).

Nota: CRC (Cloro residual combinado); CRL (Cloro residual livre); CRT (Cloro residual total).

Em relação aos tempos de contato, o comportamento da EAW foi análogo aos outros oxidantes, conforme coeficientes de correlação presentes na Tabela 8.

Tabela 8 - Coeficientes de correlação (R) entre as curvas de ponto de quebra para a EAW nos tempos de 10, 20 e 30 minutos

TC	20	30
10	0,6848	0,6848
20	-	0,6615

Fonte: A Autora (2023).

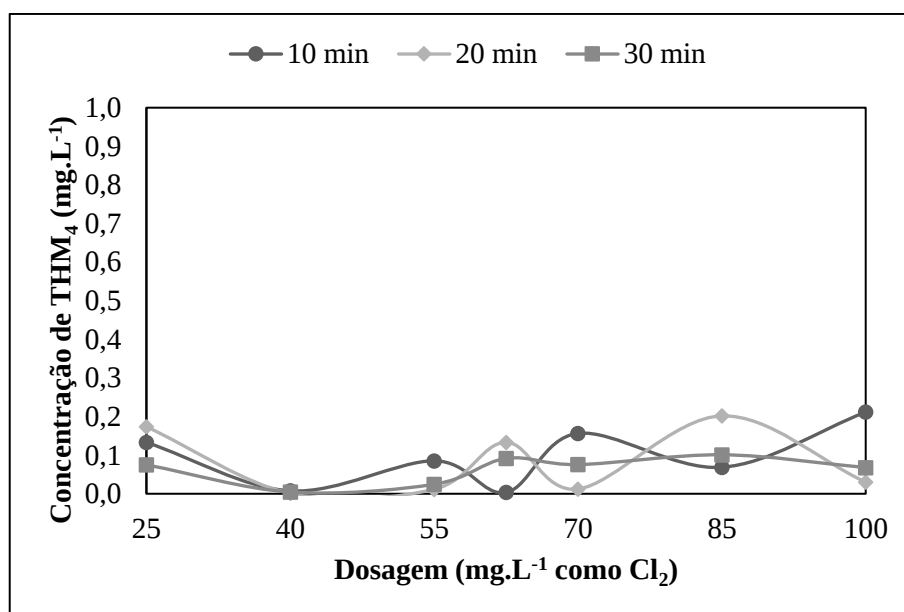
Portanto, o ponto de quebra para o EAW também foi moderadamente dependente do tempo, e condicionado pela concentração de cloro aplicada.

5.1.2 Formação de trihalometanos

Ao analisar as Figuras 11, 12 e 13 e o Anexo 1, percebe-se que a dosagem de cloro, bem como, o tempo de contato, influenciaram a formação de THM₄. Para o hipoclorito de sódio (Figura 11), os menores valores de THM₄ ocorreram na dosagem de 62,5 mg.L⁻¹ quando TC = 10 min, e na dosagem de 40 mg.L⁻¹ quando TC = 20 e 30 min.

Ambos os valores de THM₄ ficaram abaixo de 5 µg.L⁻¹. Os maiores valores de THM₄ ocorreram na dosagem de 100 mg.L⁻¹ quando TC = 10 min, e na dosagem de 85 mg.L⁻¹ quando TC = 20 e 30 min. Ambos os valores de THM₄ ficaram acima de 100 µg.L⁻¹.

Figura 11 - Formação de THM₄ para cloração com hipoclorito de sódio e TC de 10, 20 e 30 minutos



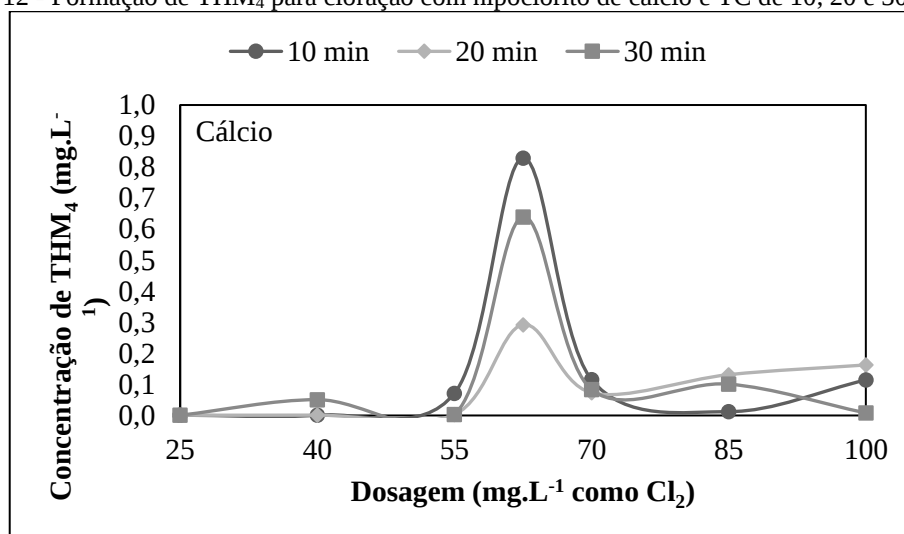
Fonte: A Autora (2023).

Para o hipoclorito de cálcio (

Figura 12), os menores valores de THM₄ ocorreram na dosagem de 25 e 40 mg.L⁻¹ quando TC = 10 e 20 min, e na dosagem de 25 mg.L⁻¹ quando TC = 30 min. Ambos os valores de THM₄ foram menores que 1 µg.L⁻¹.

Os maiores valores de THM₄ ocorreram na dosagem de 62,5 mg.L⁻¹ para todos os tempos de contato. Os valores de THM₄ variaram de 292 µg.L⁻¹ (TC = 20 min) a 829 µg.L⁻¹ (TC = 10 min). Acredita-se que os maiores valores de THM₄ ocorreram na dosagem de *breakpoint* devido a ocorrência de elevados teores de CRL, a partir dessa dosagem, quando comparado aos valores de CRL do hipoclorito de sódio.

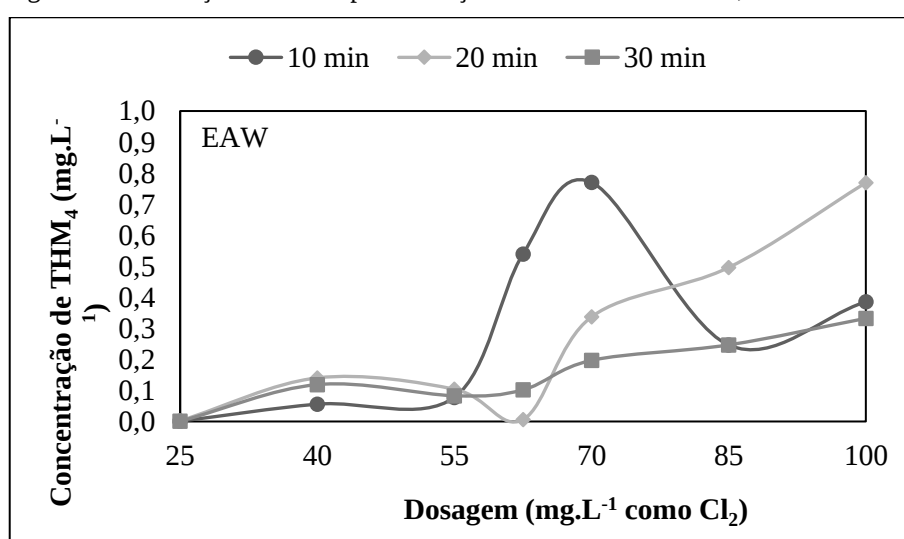
Figura 12 - Formação de THM₄ para cloração com hipoclorito de cálcio e TC de 10, 20 e 30 minutos



Fonte: A Autora (2023).

Para a EAW (Figura 13), os menores valores de THM₄ ocorreram na dosagem de 25 mg.L⁻¹ quando TC = 10, 20 e 30 min e, ambos os valores de THM₄ foram menores que 1 µg.L⁻¹. Os maiores valores de THM₄ ocorreram na dosagem de 70 mg.L⁻¹ quando TC = 10 min, e na dosagem de 100 mg.L⁻¹ quando TC = 20 e 30 min. Os valores de THM₄ variaram de 332 µg.L⁻¹ (TC = 30 min) a 770 µg.L⁻¹ (TC = 10 min). Similar ao hipoclorito de cálcio, estima-se que a ocorrência de maiores valores de THM₄ ocorreu a partir da dosagem de *breakpoint* devido aos maiores teores de CRL quando comparado ao CRL do hipoclorito de sódio.

Figura 13 - Formação de THM₄ para cloração com EAW e TC de 10, 20 e 30 minutos



Fonte: A Autora (2023).

A formação de THM₄ foi menor nas menores dosagens de cloro e, maior, nas maiores dosagens. A maior formação desses compostos se deu nos intervalos iguais ou superiores a

dosagem de 62,5 mg.L⁻¹. Nos pontos em que a cloração foi realizada antes do ponto de quebra, o maior valor de THM₄ observado foi de 140 µg.L⁻¹. Assim, conclui-se que a escolha de dosagens antes da ocorrência do *breakpoint* favorece a menor formação de THM₄.

Apesar do efluente estudado possuir muitos precursores da formação de THMs, a quantidade desses compostos nos esgotos clorados pode, segundo WEF (1996), ter sido baixas pela seletividade da reação com a amônia e pela menor velocidade de reação com os compostos formadores de THMs na presença de cloro livre ou combinado.

As concentrações de TCM, TBM, BDCM e DBCM podem ser observadas pelos no Anexo 1. Para todos os oxidantes, o composto formado em maior quantidade foi o TCM, seguido do BDCM, DBCM e TBM. Silva (2008), também observou em sua pesquisa uma predominância na formação de clorofórmio (TCM) para as amostras que houve formação de trihalometanos. De acordo com os estudos de Gallard e von Gunten (2002), a predominância na formação de clorofórmio se deve as características do esgoto.

No Anexo 1 é possível observar que, para o hipoclorito de sódio, o TCM representou mais de 60% do THM₄ e, em alguns casos, representou até 99%. Para o hipoclorito de cálcio e a EAW, o TCM representou mais de 87% em todos os ensaios. TBM e DBCM representaram menos de 1% cada em quase todos os ensaios, excetuando-se apenas alguns testes com hipoclorito de sódio, cujos valores foram menos que 3%.

De acordo com Silva (2008), a concentração de THM formada não apresentou correlação direta com a dosagem de cloro aplicado. O fato de os efluentes serem não-nitrificados, apresentando quantidades significativas de nitrogênio amoniacal e, sendo este o composto de reação preferencial com o cloro, a amônia pareceu inibir a formação de THMs. Este comportamento reforça a pesquisa realizada por Pianowski e Janissek (2003).

Quanto ao padrão de lançamento de efluentes, a resolução n° 430/2011 do CONAMA estabelece limites apenas para o TCM que não poderá ultrapassar 1,0 mg.L⁻¹ (1000 µg.L⁻¹). Assim, em todos os ensaios realizados, o efluente clorado atendeu ao que é preconizado por esta norma.

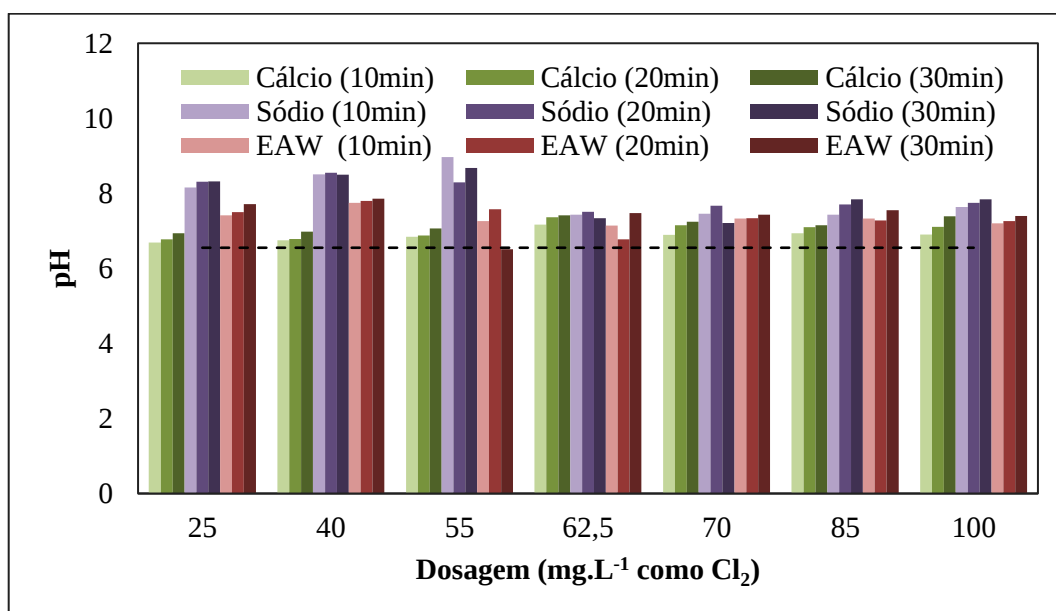
5.1.3 Características físico-químicas

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos para o monitoramento das características físico-químicas durante os ensaios de cloração do experimento 1.

5.1.3.1 Potencial hidrogeniônico (pH) e temperatura

Os resultados a seguir podem ser observados a partir da Figura 14 e Anexos 2, 3 e 4. Para o hipoclorito de cálcio o menor valor de pH (6,69 a 6,94) foi obtido na menor dosagem (25 mg.L⁻¹) em que foi aumentando até a dosagem do ponto de quebra (62,5 mg.L⁻¹) onde alcançou seu valor máximo (7,17 a 7,41). Após esse ponto, os valores de pH decaíram (6,90 a 7,39), que foi na dosagem mais alta (100 mg.L⁻¹). Esse comportamento se repetiu em todos os tempos de contato. Para a EAW, o menor valor de pH foi alcançado próximo do ponto de quebra (62,5 mg.L⁻¹). Os maiores valores de pH (7,75 a 7,86) ocorreram quando a dosagem foi igual a 40 mg.L⁻¹. Isso se repetiu para todos os tempos de contato. Em ambos os casos, o pH médio permaneceu próximo à neutralidade.

Figura 14 - Variação do pH no efluente clorado



Fonte: A Autora (2023).

Já o hipoclorito de sódio apresenta uma variação de pH diferente: os maiores valores de pH ocorreram nas dosagens mais baixas, em todos os tempos de contato, ficando acima de 8 (entre 8,16 e 8,97) em todos os casos. Para TC iguais a 10 e 30 min o valor mais alto ocorreu na dosagem de 62,5 mg.L⁻¹ (antes do ponto de quebra). Já em TC igual a 20 min foi em 40 mg.L⁻¹. A partir da dosagem 62,5 mg.L⁻¹, os valores de pH decaíram ficando todos abaixo de 8 (entre 7,21 e 7,84).

De acordo com Eilbeck (1984), Kim et al. (2006), Yu (2004) e Yu e Cheng (2003) o pH inicialmente aumenta pela própria reação da solução de NaOCl com a água gerando íons hidroxila. No entanto, há reação da amônia com o ácido hipocloroso (formação da monocloramina) e liberação de íons H⁺, mas em menor concentração. Então, há diminuição do pH, formando o vale característico da curva de *breakpoint*.

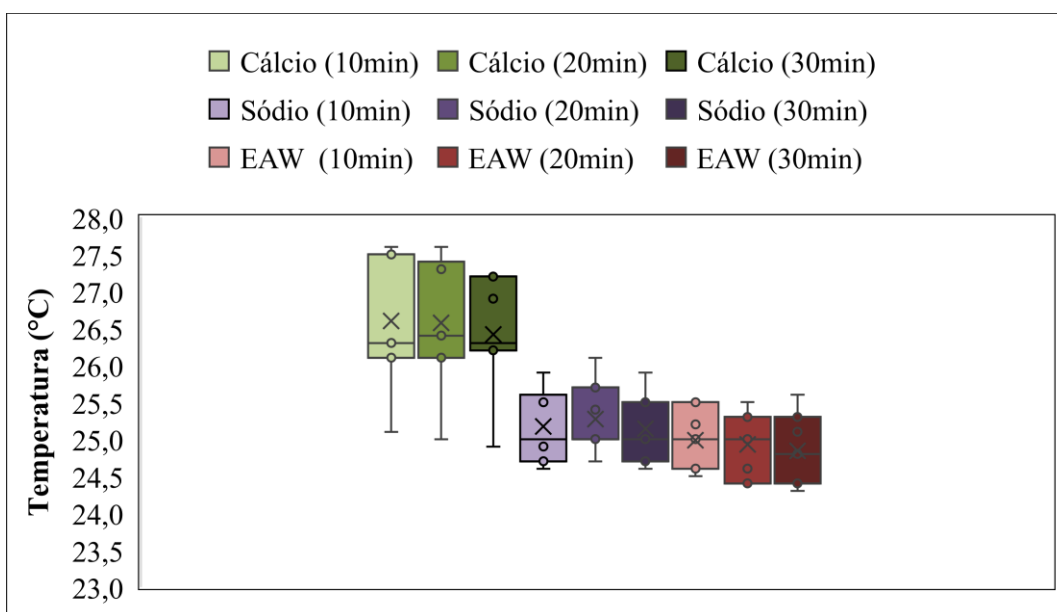
Para todos os oxidantes, em todas as dosagens e todos os tempos de contato, foi observado a tendência de elevar o pH da amostra. Lourenção (2009) observou resultados similares ao aumentar a dose de cloro aplicada de 10 para 30 mg.L⁻¹. O aumento da dosagem pareceu alterar o equilíbrio químico da matriz do efluente. Assim, a dosagem de 10 mg.L⁻¹ pareceu promover uma tendência em acidificar o efluente do reator UASB, e a dosagem de 30 mg.L⁻¹ provocou uma neutralização do pH do meio onde o cloro foi aplicado.

A medição do pH é um dos parâmetros mais importantes e frequentemente usados na química da água. Praticamente todas as fases do tratamento de águas residuais depende do pH (APHA, 2017). Em geral, a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura (MEYER, 1994). Assim, a concentração de cloro possui intensa relação com o pH e este último influencia fortemente a formação de subprodutos halogenados (NOGUEIRA, 2011).

O padrão de lançamento de efluentes, resolução n° 430 do CONAMA, determina que o pH deva se situar entre 5 e 9 (BRASIL, 2011). Embora a variação do pH nos experimentos realizados corresponda ao determinado pela resolução, pHs elevados, como os obtidos nas menores dosagens de hipoclorito de sódio, podem favorecer a formação de THMs e desfavorecer a inativação de microrganismos patogênicos, conforme relatado anteriormente.

Quanto a temperatura (Figura 15), observa-se que essa foi mais alta nos experimentos com hipoclorito de cálcio e se manteve mais baixa nos experimentos com os outros desinfetantes.

Figura 15 - Variação da temperatura no efluente clorado



Fonte: A Autora (2023).

Isso decorreu devido à necessidade de conservar as amostras em temperaturas mais baixas, pois não foi possível realizar todos os testes em um único dia. Assim, isso pode ter influenciado na curva de *breakpoint* do hipoclorito de cálcio, que obteve teores mais altos de CRL após o ponto de quebra.

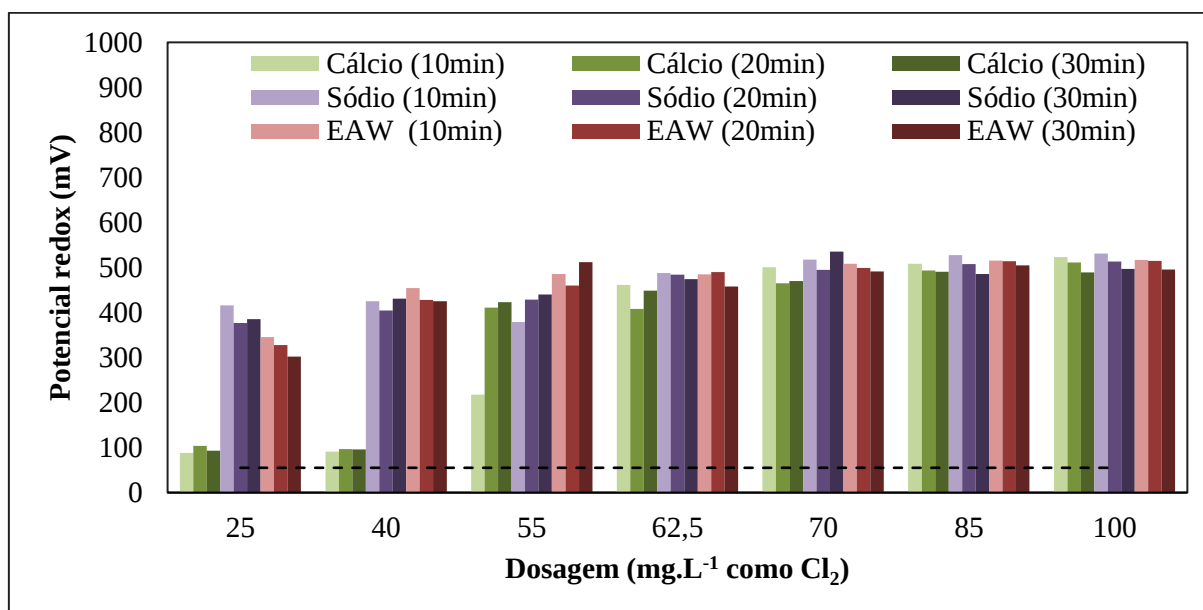
De acordo com Meyer (1994), a temperatura do sistema influencia o caráter químico da água, já que alguns compostos podem se apresentar sob formas diferentes, conforme a temperatura do meio. Em geral, temperaturas elevadas favorecem a ação desinfetante. A formação de THM também é influenciada pela temperatura. Segundo Clark et al. (2001), quanto maior a temperatura, maior a probabilidade de formação de THMs, pois aumenta a energia cinética das células.

A resolução nº 430/2011 do CONAMA preconiza que a temperatura para o lançamento do efluente deva ser inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C na zona de mistura.

5.1.3.2 Potencial redox

Na Figura 16 estão os resultados para o potencial redox. Para o hipoclorito de cálcio, o menor valor do potencial redox foi de 88,3 mV (dosagem = 25 mg.L⁻¹ e TC = 10 min). O maior foi 523,5 mV (dosagem = 100 mg.L⁻¹ e TC = 10 min). Verifica-se um aumento abrupto entre 40 e 55 mg.L⁻¹. Já para o hipoclorito de sódio e a EAW, o potencial redox aumentou bastante desde a dosagem mais baixa e teve um comportamento mais linear em comparação ao hipoclorito de cálcio.

Figura 16 - Valor do potencial redox após cloração



Fonte: A Autora (2023).

Para o hipoclorito de sódio o menor valor do potencial redox foi de 377,0 mV (dosagem = 25 mg.L⁻¹ e TC = 20 min). O maior foi 530,8 mV (dosagem = 100 mg.L⁻¹ e TC = 10 min). Para a EAW o menor valor do potencial redox foi de 302,2 mV (dosagem = 25 mg.L⁻¹ e TC = 30 min). O maior foi 516,5 mV (dosagem = 100 mg.L⁻¹ e TC = 10 min). Assim, é possível constatar que a cloração aumentou significativamente o valor desse parâmetro em relação à amostra bruta.

As reações do cloro com a amônia são reações de oxirredução e diferentes residuais de cloro apresentam diferentes valores de potencial redox (YU; CHENG, 2003). Deborde e von Gunten (2008) relatam que a mensuração do potencial redox pode ser afetada por compostos orgânicos, entre eles, compostos contendo enxofre. Além disso, esse parâmetro é uma mensuração não específica, portanto, os resultados de todos os pares redox podem interagir no valor do potencial redox, que não sejam constituintes do desinfetante.

Resultados semelhantes aos encontrados para o hipoclorito de cálcio foram obtidos por (KIM et al., 2006; YU; CHENG, 2003). Em seus trabalhos os valores do potencial redox aumentaram lentamente com o aumento da dosagem de cloro. No entanto, houve um aumento significativo após o ponto de máxima produção de CRC. Após o ponto quebra, o aumento do potencial redox novamente desacelerou e se estabilizou. Eles verificaram que os perfis de potencial redox exibem três diferentes tendências crescentes (coeficientes angulares) e estão relacionadas a curva de *breakpoint*: a primeira reta, nas dosagens mais baixas, indica a produção máxima de cloramina; a segunda, indica o ponto de quebra da cloração; e, a terceira, nas dosagens mais altas de cloro, observa-se a estabilização nos valores do potencial redox.

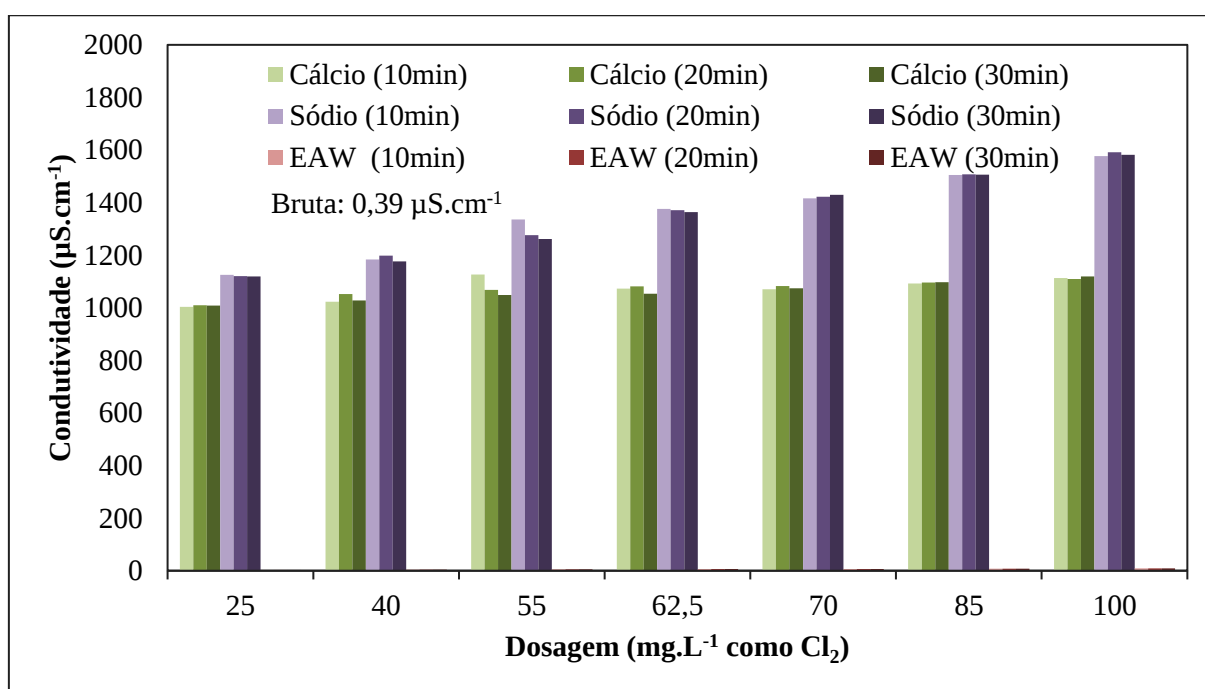
Verifica-se que tal comportamento ficou bastante evidenciado para o hipoclorito de cálcio. Quanto aos outros oxidantes, acredita-se que se houvesse sido realizado a cloração em dosagens mais baixas seria possível observar as mesmas tendências que ocorreu para o hipoclorito de cálcio.

A resolução nº 430/2011 do CONAMA não estabelece limites para este parâmetro. No entanto, a resolução nº 357/2005 do CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Essa resolução estabelece que eventuais interações entre substâncias, especificadas ou não nesta resolução, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida, bem como de restringir os usos preponderantes previstos (BRASIL, 2005).

5.1.3.3 Condutividade

Para os valores de condutividade (Figura 17), quando o oxidante foi hipoclorito de sódio, é possível perceber que existe uma grande influência em relação à dosagem do oxidante. Para esse desinfetante (TC = 10 minutos), na dosagem de 25 mg.L⁻¹ a condutividade foi de 1125 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e, na dosagem de 100 mg.L⁻¹, foi de 1505 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Portanto, é notório que a dosagem aplicada influenciou no valor desse parâmetro. Além disso, é possível perceber uma relação linear com a dosagem, tendo em vista que, dosagens mais altas conduziu a condutividades maiores e, dosagens mais baixas, menores.

Figura 17 - Valor da condutividade após cloração



Fonte: A Autora (2023).

Nota: Valores para EAW foram baixos e, por isso, não são visíveis no gráfico.

Analisando o TC, ainda para o hipoclorito de sódio, os resultados não foram muito diferentes entre si para uma mesma dose de cloro aplicada. Na dosagem de 62,5 mg.L⁻¹ a condutividade, em $\mu\text{S.cm}^{-1}$, para TC iguais a 10, 20 e 30 minutos foi de 1376, 1371 e 1364, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos na pesquisa realizada por Tonon (2007). Por meio da análise dos tempos de contato estudados e as condutividades obtidas, a autora verificou que a variação de TC não influenciou no resultado da condutividade. Ou seja, não houve diferença se o tempo de contato aplicado foi 30, 45 ou 60 minutos, pois, as médias das respectivas condutividades foram consideradas estatisticamente iguais.

O hipoclorito de cálcio, em relação ao TC, desempenhou resultados semelhantes aos do hipoclorito de sódio. Porém, quanto a dosagem, observa-se valores mais constantes nos

resultados, o que diferiu do que ocorreu quando o oxidante utilizado foi o hipoclorito de sódio. Isso também difere do que ocorreu no trabalho desempenhado por Tonon (2007). A autora, ao utilizar hipoclorito de cálcio em seu experimento, obteve condutividades mais baixas nas menores dosagens. Acredita-se que isso se deva ao fato de neste trabalho não ter sido aplicado cloro em dosagens menores e, assim, não foi possível verificar a ocorrência do mesmo comportamento.

De forma similar, os hipocloritos de cálcio e de sódio elevaram a condutividade do efluente em todas as dosagens e TC, sendo que, os valores mais altos ocorreram para o hipoclorito de sódio. Segundo Medeiros (2010), na oxidação da monocloramina há produção de íons cloreto. Por essa razão, observa-se um aumento acentuado da condutividade. O mesmo foi relatado por Tonon (2007) que, ao adicionar o hipoclorito de cálcio no esgoto doméstico, verificou que houve um aumento na condutividade ocasionado pelo aumento da concentração de sais. Quanto maior a dosagem de hipoclorito, maior é a concentração de sais e maior é a condutividade.

Distintamente aos hipocloritos de sódio e cálcio, a EAW, ao invés de elevar exponencialmente o valor da condutividade, esse aumento ocorreu minimamente para esse desinfetante. Conjuntamente a análise da Figura 17, o anexo 4 do presente trabalho mostra a condutividade encontrada ao utilizar a EAW, onde apresenta uma concentração muito baixa, desta forma, pouco perceptível no gráfico. Não foi possível identificar o que causou este comportamento pois, como houve aumento dos sólidos totais decorrentes da presença em excesso do cloreto de sódio, seria condizente que a condutividade aumentasse pra EAW também.

Quanto as normas de padrão de lançamento de efluentes, de forma similar ao potencial redox, a resolução nº 430/2011 do CONAMA não estabelece limites para a condutividade. Porém, a resolução nº 357/2005 do CONAMA destaca que a presença da condutividade no efluente não poderá provocar nenhuma alteração nas características naturais do corpo receptor.

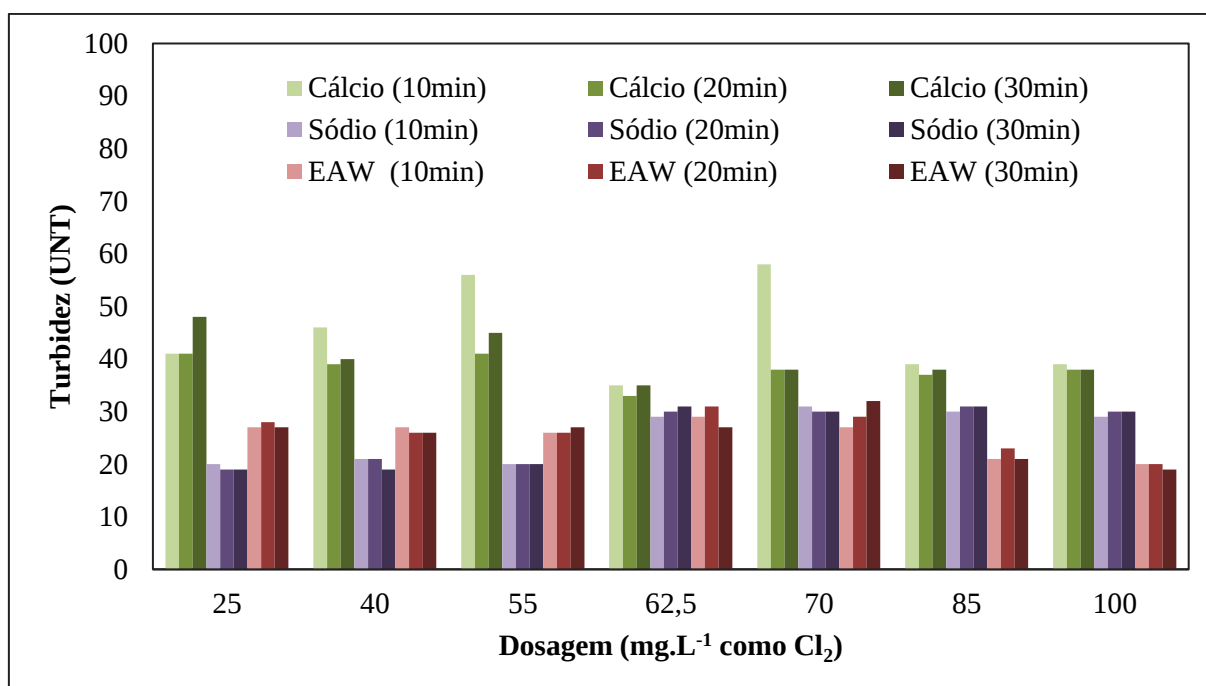
5.1.3.4 *Turbidez*

Assim como a condutividade, o valor da turbidez (Figura 18) após a cloração apresenta uma variação perceptível com a mudança da dosagem para os três oxidantes utilizados. Já o tempo de contato influenciou apenas quando a cloração ocorreu com hipoclorito de cálcio. Para os demais desinfetantes o valor da turbidez não sofreu variação ao alterar o TC em uma mesma dosagem.

Neste parâmetro não foi possível determinar se a turbidez aumentou ou diminuiu em relação à amostra bruta, pois o mesmo não foi determinado. No entanto, de acordo com a (USEPA (1999), o cloro é efetivo em oxidar alguns compostos orgânicos e inorgânicos, removendo uma parcela da matéria orgânica por oxidação, diminuindo a demanda bioquímica de oxigênio, além de reduzir a turbidez e a cor do efluente. Visualmente, observou-se a clarificação do efluente.

A turbidez foi medida devido a sua conhecida interferência sobre processos de desinfecção, pois por meio das partículas suspensas há oclusão dos organismos patogênicos. Diversos autores destacam que uma boa remoção de turbidez contribui na posterior desinfecção do efluente, visto que os sólidos em suspensão podem servir de abrigo para os microrganismos patogênicos (TONON, 2007).

Figura 18 - Valor da turbidez após cloração



Fonte: A Autora (2023).

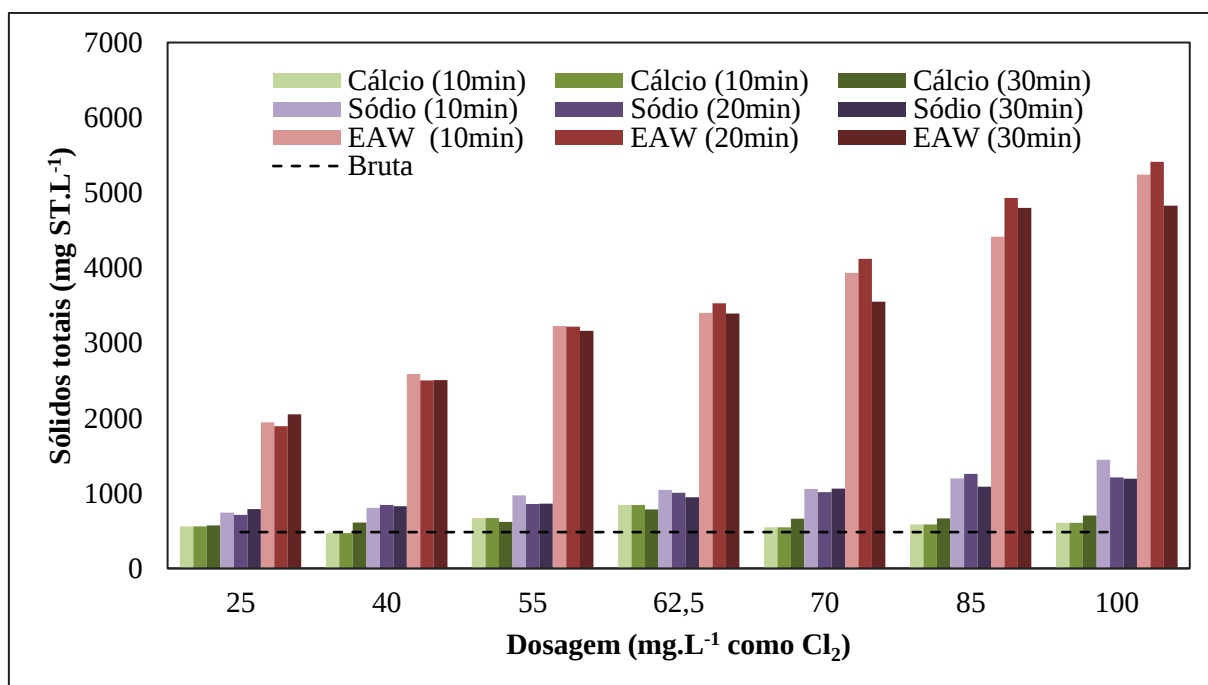
Quanto ao padrão de lançamento de efluentes, a resolução n° 430/2011 do CONAMA não estabelece limites para a turbidez. Porém, a resolução n° 357/2005 do CONAMA destaca que a presença da turbidez no efluente não poderá provocar nenhuma alteração nas características naturais do corpo receptor. Para padrões de qualidade da água em rios de água doce de classe 1 a turbidez (UNT) máxima permitida é de 40 UNT e para classe 2 a turbidez não deve ultrapassar 100 UNT.

5.1.3.5 Sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SST)

Na Figura 19 estão os resultados para sólidos totais. Os resultados obtidos para ST apresentam uma característica semelhante a condutividade, tendo um valor de concentração diretamente proporcional a dosagem do agente desinfetante. Os maiores valores ocorreram com dosagens mais altas e os menores valores nas dosagens mais baixas. Também se observa que o tempo de contato pouco influenciou esse parâmetro numa mesma dosagem. A cloração provocou aumento na concentração de ST, em todos os ensaios, semelhante aos resultados encontrados por Lourenção (2009), Medeiros (2010) e Silva (2008). Conforme Lourenção (2009), esse aumento pode estar relacionado a adição de solutos, comumente presentes na composição do hipoclorito.

O hipoclorito de cálcio e sódio foram os desinfetantes que menos elevaram a concentração de ST nas amostras cloradas. O hipoclorito de cálcio manteve-se em uma faixa de concentração bem próxima à da amostra bruta. A EAW aumentou a concentração de ST substancialmente e é evidente o quanto a dosagem influenciou no acréscimo desse parâmetro. Isso decorreu devido a interferência ocasionada pelo excesso dos íons cloretos. O tempo de contato influenciou as amostras cloradas com EAW após o ponto de quebra.

Figura 19 - Valor dos sólidos totais após cloração



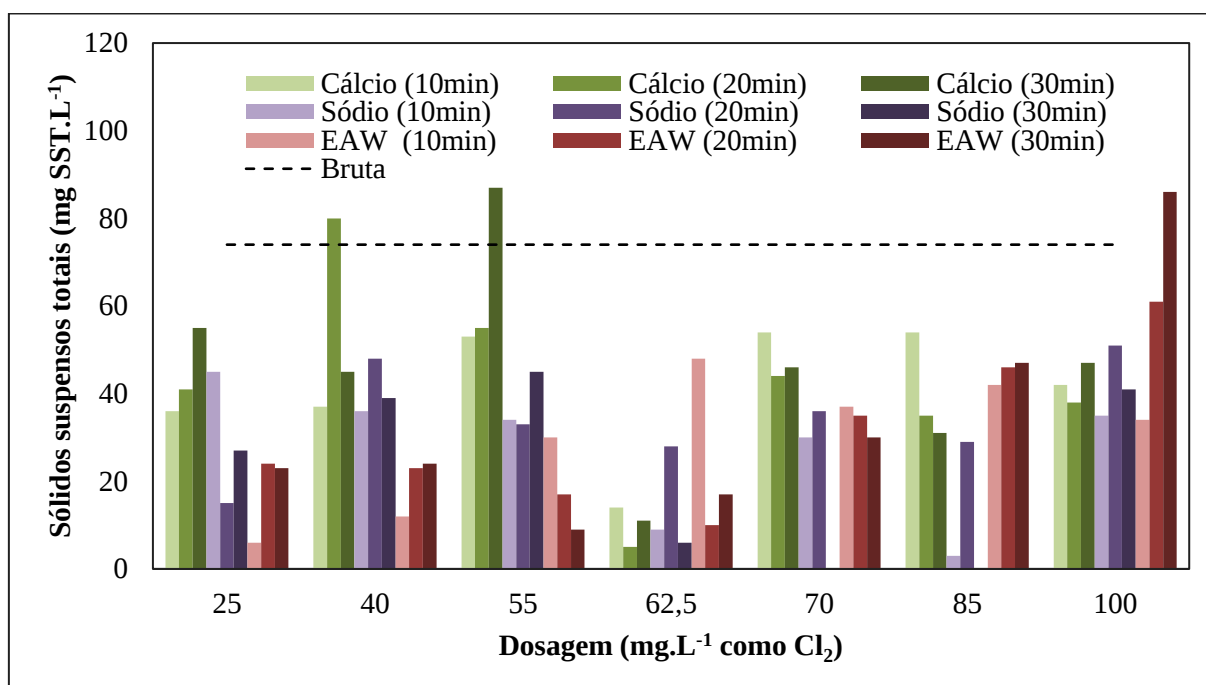
Fonte: A Autora (2023).

Na Figura 20 estão os resultados para os sólidos suspensos totais. É possível observar que a cloração, para a maioria dos ensaios, proporcionou a remoção de SST em relação à amostra bruta. Resultados similares foram encontrados por Lourenção (2009) e Medeiros

(2010). De acordo com White (1999), a presença de sólidos em suspensão interfere na desinfecção, visto que os agregados da matéria orgânica e inorgânica em suspensão protegem os microrganismos da ação do desinfetante, fenômeno conhecido como oclusão.

Assim como observado por Tonon (2007), tanto a dosagem como o tempo de contato interferem na remoção deste parâmetro. Para os três oxidantes utilizados, as maiores remoções ocorreram na dosagem de $62,5 \text{ mg.L}^{-1}$ que corresponde a dosagem do ponto de quebra para o hipoclorito de cálcio e um ponto antes de ocorrer o ponto de quebra para o hipoclorito de sódio e EAW (breakpoint ocorreu em 70 mg.L^{-1}). O comportamento de ambos foi bastante similar as curvas de breakpoint, principalmente para o hipoclorito de cálcio.

Figura 20 - Valor dos sólidos suspensos totais após cloração



Fonte: A Autora (2023).

Com o objetivo de estudar a desinfecção por hipoclorito de sódio de efluentes de lagoas facultativas, a Universidade de São Paulo (USP/FSP) empreendeu um estudo em escala piloto no sistema da Sabesp do Município de Lins, SP. Variou-se o tempo de contato entre 10 e 50 minutos e a dosagem de cloro, entre 2 e 15 mg/L . Nesse estudo foi possível concluir que a hipocloritação é uma técnica de desinfecção recomendável para efluentes. Apesar da concentração elevada de sólidos em suspensão, a inativação dos patógenos não foi comprometida (AISSE et al., 2003).

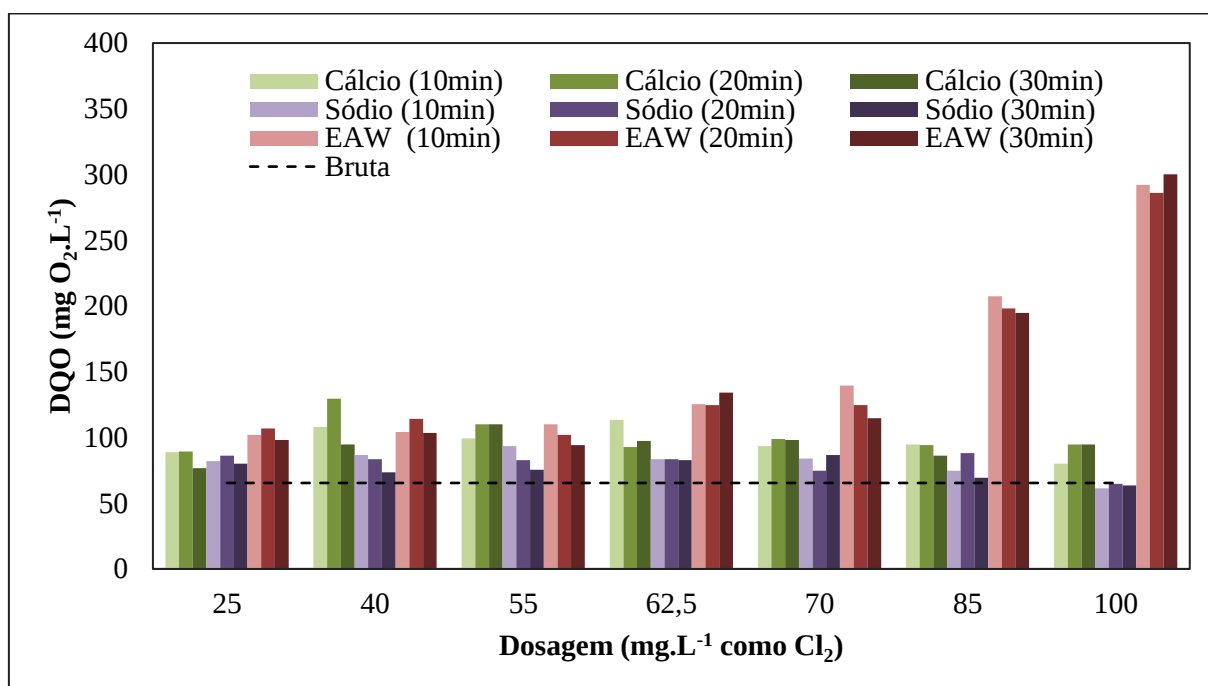
Quanto ao padrão de lançamento de efluentes, a resolução nº 430/2011 do CONAMA estabelece apenas que sólidos grosseiros e materiais flutuantes estejam virtualmente ausentes e que, os sólidos em suspensão totais tenham eficiência mínima de remoção de 20%. A

resolução nº 357/2005 do CONAMA, para padrões de qualidade da água em rios de água doce de classe 1, 2 e 3, não determina referência para os parâmetros de ST e SST. No entanto, limita o valor dos sólidos dissolvidos totais em 500 mg.L⁻¹.

5.1.3.6 Demanda química de oxigênio (DQO)

Os resultados apresentados foram obtidos a partir do método colorimétrico em refluxo fechado de determinação de DQO. A partir da Figura 21 é possível perceber que entre as dosagens de 25 a 70 mg.L⁻¹, a DQO apresentou valores bem semelhantes, num intervalo de 50 a 150 mgO₂.L⁻¹. Além disso, demonstrou pouca variação entre os tempos de contato em uma mesma dosagem.

Figura 21 - Valor da DQO após cloração



Fonte: A Autora (2023).

No entanto, a EAW nas dosagens de 85 e 100 mgO₂.L⁻¹, o que correspondem aos pontos após o *breakpoint*, apresentaram um grande incremento no valor da DQO, enquanto os valores para o hipoclorito de cálcio e hipoclorito de sódio seguiram sem ter uma mudança significativa. Similar a análise de ST, isso decorreu devido a interferência ocasionada pelo excesso dos íons cloretos.

Na maior parte dos dados, nota-se que houve um acréscimo geral desse parâmetro no efluente clorado. Similarmente, Lourenção (2009), Medeiros (2010) e Silva (2008) chegaram a resultados similares utilizando o mesmo método de quantificação de DQO. El-Rehaili (1995) explica este comportamento como uma possível modificação da matriz orgânica pela

ação do cloro, deixando-a mais biodegradável e mais acessível à oxidação nos testes de DQO. No entanto, o APHA (2017) explicita que a presença de íons cloreto, brometo e iodeto na análise de DQO, advindos do próprio esgoto e da solução de hipoclorito utilizada nos ensaios de desinfecção, podem interferir na quantificação desse parâmetro.

De acordo com Aquino et al. (2006), a grande restrição ao método colorimétrico reside no fato de que ele só pode ser usado em amostras que não exibem turbidez ou cor (principalmente com absorção máxima em torno de 600 nm) persistentes após a digestão da amostra. Aquino et al. (2006) e Bueno (2009) comparam os métodos titulométrico e colorimétrico tanto com amostras padrão de KHP (hidrogeno ftalato de potássio ou biftalato de potássio) quanto com amostras brutas de efluentes doméstico. Os resultados encontrados demonstraram que não houve diferenças significativas entre os métodos.

No entanto, as amostras de esgoto analisadas nos trabalhos mencionados eram amostras brutas e não haviam sofrido nenhum processo de pós-tratamento, especialmente de desinfecção com cloro. Assim, acredita-se que as altas dosagens de cloro utilizadas no presente trabalho contribuíram para o aumento dos íons cloretos que, consequentemente, intervíram na determinação da DQO.

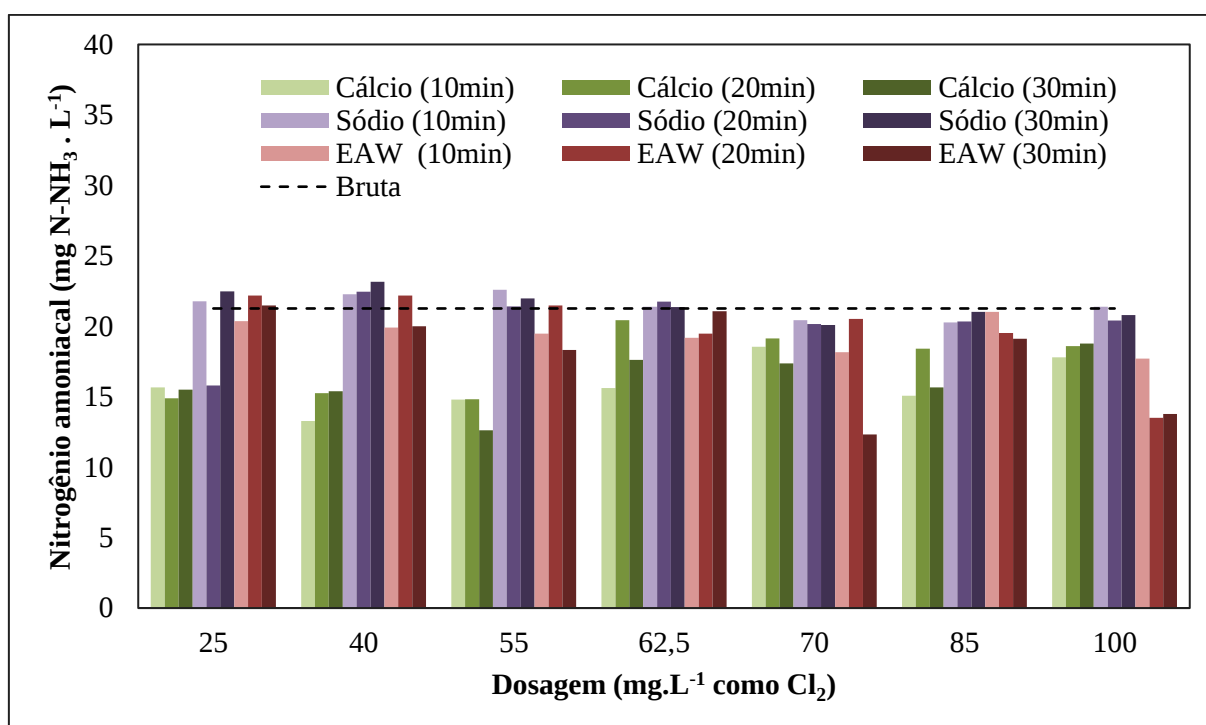
Aquino et al. (2006) complementam que a DQO mede, indiretamente, os equivalentes redutores (elementos com baixo número de oxidação, ou seja, reduzidos) presentes na amostra em questão. Dessa forma, causará DQO a amostra que contiver substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio em meio ácido. Em se tratando de esgotos tipicamente domésticos, a fração orgânica, em geral, supera a fração inorgânica reduzida, e a DQO pode ser utilizada, sem maiores problemas, para quantificar diretamente a matéria orgânica oxidável presente. Entretanto, alguns efluentes podem conter significativas concentrações de substâncias inorgânicas reduzidas, que podem ser oxidadas pelo dicromato e causar DQO.

Finalmente, quanto ao padrão de lançamento de efluentes, a resolução n° 430/2011 do CONAMA estabelece apenas limites para a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Outrossim, a resolução n° 357/2005 do CONAMA também não estabelece limites para DQO, apenas para DBO. Embora essas resoluções não façam referência a esse parâmetro, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para a DQO em seus padrões de lançamento de esgoto.

5.1.3.7 Nitrogênio amoniacal

O nitrogênio amoniacal (Figura 22) apresentou variações perceptíveis com a variação da dosagem e também ao variar o tempo de contato principalmente, na concentração de 25 mg.L⁻¹ do hipoclorito de sódio, na concentração de 62,5 mg.L⁻¹ do hipoclorito de cálcio e de 70 mg.L⁻¹ para a EAW. Nos demais, a quantidade de nitrogênio amoniacal não apresentou variações tão representantes ao variar o tempo de contato dos desinfetantes.

Figura 22 - Valor do nitrogênio amoniacal após cloração



Fonte: A Autora (2023).

Observando as concentrações de nitrogênio amoniacal é possível notar que houve um consumo do mesmo pelo cloro para a formação de cloraminas. Esse consumo foi mais acentuado quando o hipoclorito de cálcio foi utilizado. Assim, a diminuição no valor desse parâmetro pode ser responsável pelo maior teor de CRL após o *breakpoint* (rever item 5.1.3.1) nas amostras cloradas com hipoclorito de cálcio.

Lourenção (2009) relatou em seu trabalho que as amostras cloradas sofreram uma pequena diminuição nos valores de nitrogênio amoniacal. Entretanto, em alguns ensaios a quantidade de manteve-se inalterada após a adição do cloro. Silva (2008) observou em seus resultados que houve consumo de amônia pelo cloro para a formação de cloraminas. Medeiros (2010) também descreveu a ocorrência de decréscimo dos valores de nitrogênio amoniacal nos ensaios de cloração, exceto em um dos ensaios.

Uma vez que a reação do cloro com amônia altera seriamente as dosagens de cloro necessárias, a identificação da concentração de amônia é o primeiro problema crítico no controle da cloração de água e efluentes (YU; CHENG, 2003). Os resultados experimentais obtidos por Yu e Cheng (2003) mostraram que as demandas de cloro aumentam linearmente com as concentrações de amônia nas amostras de água e esgoto.

No caso de efluentes bem nitrificados (sem presença de amônia), o cloro residual está sob a forma de cloro livre, com geração de THM, crescente com a própria dosagem de cloro aplicada (alto consumo de cloro). Assim, a desinfecção com cloro é menos agressiva no caso de efluentes com presença de amônia, diminuindo a formação de subprodutos. A diferença entre a geração desses compostos nos casos de cloração em efluentes sem amônia e com a sua presença chega a ser da ordem de 10 vezes (REBHUN; HELLER-GROSSMAN; MANKA, 1997).

Quanto ao padrão de lançamento de efluentes, a resolução n° 430/2011 do CONAMA estabelece a quantidade máxima permitida de nitrogênio amoniacal em 20,0 mg.L⁻¹. Alguns pontos, em especial as amostras cloradas com hipoclorito de sódio, não se enquadraram no determinado pela resolução.

5.2 EXPERIMENTO 2

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos para o experimento 2.

5.2.1 Caracterização da amostra bruta filtrada e curva de ponto de quebra

A caracterização da amostra bruta após filtração e antes da etapa de cloração se encontra na Tabela 9.

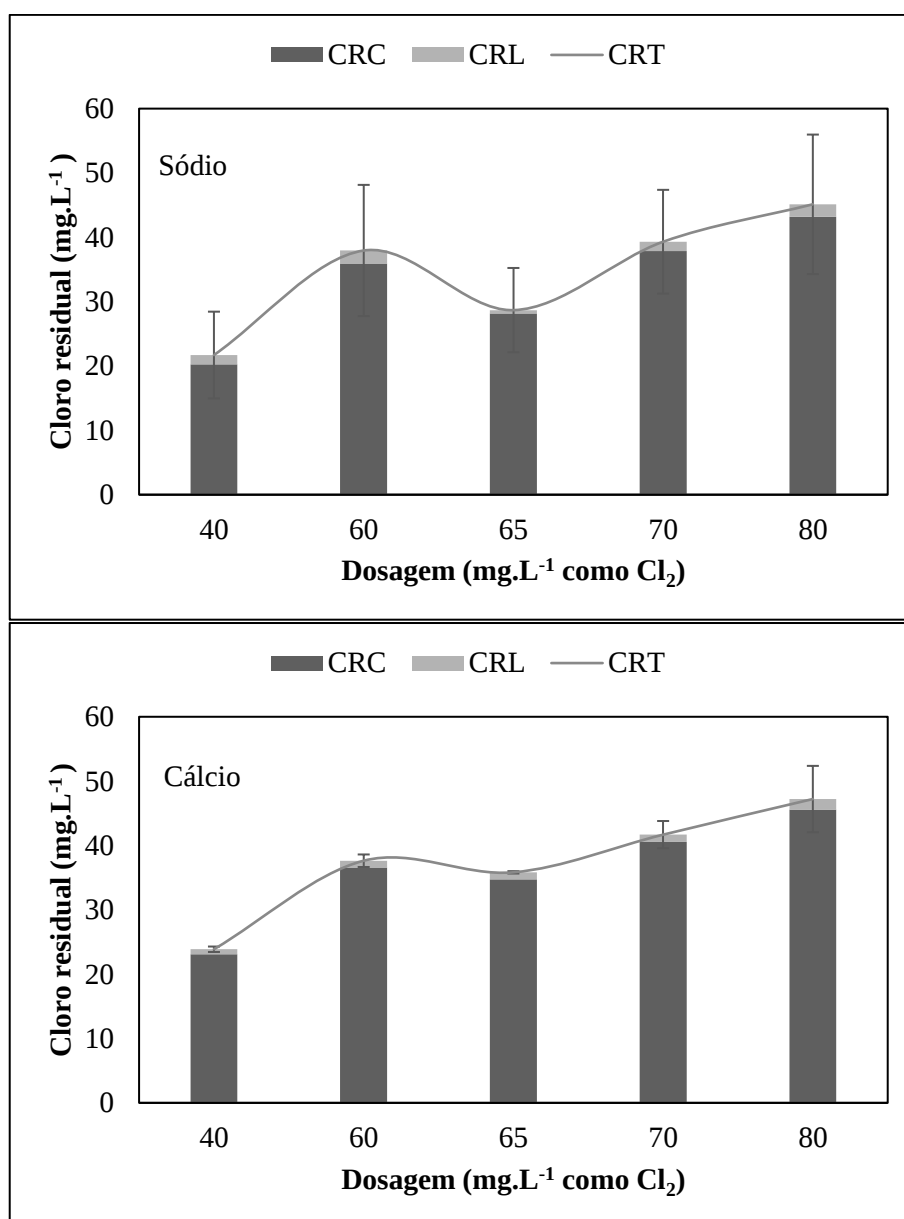
Tabela 9 - Caracterização da amostra bruta filtrada utilizada no experimento 2

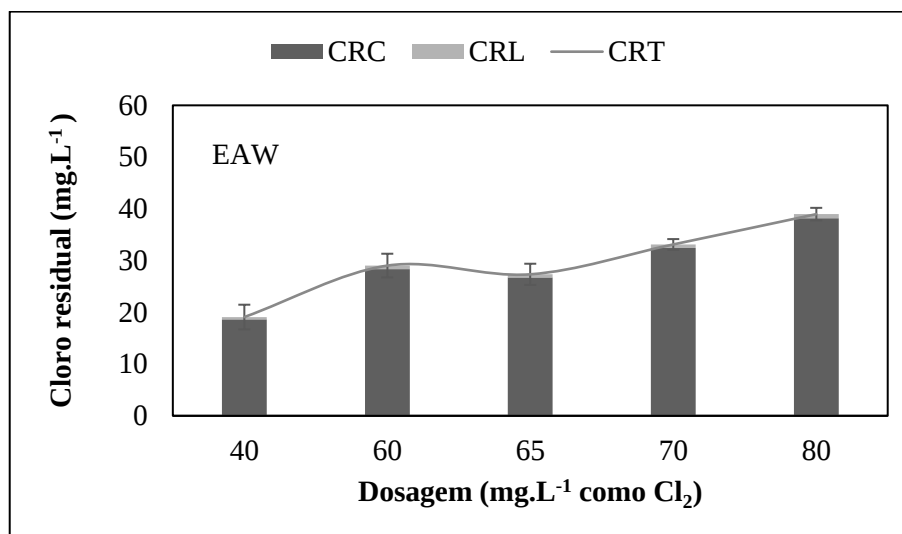
Parâmetro	Valor	Unidade
pH	6,21 ± 0,09	-
Temperatura	23,2 ± 0,4	°C
Potencial redox	185,95 ± 22,51	mV
Condutividade	683,33 ± 1,53	µS.cm ⁻¹
Turbidez	27,23 ± 1,21	UNT
DQO	103,63 ± 4,15	mg O ₂ .L ⁻¹
Nitrogênio amoniacal	15,28 ± 0,20	mgN-NH ₃ .L ⁻¹
NTK	20,39 ± 0,21	mgN-NTK.L ⁻¹
Cloretos	99,16 ± 1,49	mg Cl ⁻ .L ⁻¹

Fonte: A Autora (2023).

A variação de CRC e CRL e as curvas de ponto de quebra (CRT) para a cloração com hipoclorito de sódio, cálcio e EAW (Figura 23) estão apresentadas a seguir. O ponto de quebra ocorreu na dosagem ($65 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) e, após esse ponto (dosagens de 70 e $80 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), observa-se que o CRC se manteve em concentração elevada para todos os agentes químicos. O hipoclorito de cálcio foi o oxidante que teve um comportamento distinto pois, o teor de CRL não aumentou após o ponto de quebra como no experimento 1.

Figura 23 - Curva de ponto de quebra para hipoclorito de sódio, cálcio e EAW





Fonte: A Autora (2023).

Nota: CRC (Cloro residual combinado); CRL (Cloro residual livre); CRT (Cloro residual total).

No experimento 1, as curvas de ponto de quebra para o hipoclorito de sódio e a EAW tiveram um vale bem acentuado, o que não se repetiu ao longo do experimento 2. Nesse experimento, é possível observar que a presença de nitrogênio influenciou mais o formato da curva do ponto de quebra para todos os oxidantes estudados.

5.2.2 Inativação microbiana

A Tabela 10 apresenta os resultados da inativação microbiana medidos através da concentração de coliformes totais e de *Escherichia coli* nos ensaios realizados com a utilização dos agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e de EAW.

Tabela 10 - Inativação de coliformes totais e *Escherichia coli*

Oxidante	Dosagem (mg.L ⁻¹ como Cl ₂)	Coliformes totais (NMP/100mL)			<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)		
		N	N/No	Inativação	N	N/No	Inativação
Hip. de Sódio	40	1,0	2,1E-08	7,7	< 1	< ld	> 7,7
	60	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7
	65	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7
	70	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7
	80	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7
Hip. de Cálcio	40	1,0	2,1E-08	7,7	< 1	< ld	> 7,7
	60	1,0	2,1E-08	7,7	< 1	< ld	> 7,7
	65	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7

	70	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7
	80	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7
EAW	40	1,0	2,1E-08	7,7	< 1	< ld	> 7,7
	60	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7
	65	1,0	2,1E-08	7,7	< 1	< ld	> 7,7
	70	1,3	2,8E-08	7,6	< 1	< ld	> 7,7
	80	< 1	< ld	> 7,7	< 1	< ld	> 7,7

Fonte: A Autora (2023).

Notas: N: número de microrganismos no efluente desinfetado; No: número de microrganismos no esgoto bruto; Inativação: $-\log(N/No)$; < ld: menor que o limite de detecção. Quando $N < 1$, a inativação foi calculada supondo $N = 1$ NMP/100mL.

Quanto aos coliformes totais, é possível perceber que todos os oxidantes utilizados tiveram uma inativação satisfatória, uma vez que, o número N (número de microrganismos no efluente desinfetado) sempre foi 1, ou para fins de cálculo, utilizado 1. Assim, é possível afirmar que o processo de desinfecção, cujo efluente bruto possuía $4,7E+07$ de coliformes totais, obteve quase 100% de eficácia, o que era esperado devido as dosagens empregadas.

Pelo trabalho de Ersoy et al. (2019), os agentes desinfetantes estudados pelos autores apresentaram uma degradação satisfatória, pois foi possível encontrar com baixas dosagens de EAW uma degradação de 95,4% das bactérias presentes no efluente e com os demais agentes desinfetantes (incluindo o hipoclorito de sódio) uma degradação de quase 70% das bactérias. Os tempos de contato durante o experimento variaram entre 0,5 a 20 minutos. Dentre os três desinfetantes, a EAW foi a mais eficaz para inativar *E. faecalis* em menos tempo com mais danos.

Em relação a inativação de *E. coli*, é possível analisar que aconteceu de forma semelhante, já que o número de microrganismos pós desinfecção foi menor que 1 em todas as dosagens e para todos oxidantes. Similar aos resultados para coliformes totais, também é possível afirmar que o processo de desinfecção, cujo efluente bruto possuía $2,0E+07$ de *E. coli*, obteve quase 100% de eficácia.

A desinfecção de *E. coli* por diversos agentes desinfetantes é comum e bastante estudada, e vários trabalhos apresentam resultados satisfatórios, colaborando para sua utilização massiva (ERSOY et al., 2019; KOIVUNEN; HEINONEN-TANSKI, 2005; LI et al., 2017).

Quanto ao padrão de lançamento de efluentes, a resolução nº 430/2011 do CONAMA não estabelece limites para os coliformes. Porém, a resolução nº 357/2005 do CONAMA destaca que, exceto para a balneabilidade, nos demais usos da água não deverão ser excedido

um limite de 200 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliforme termotolerante de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

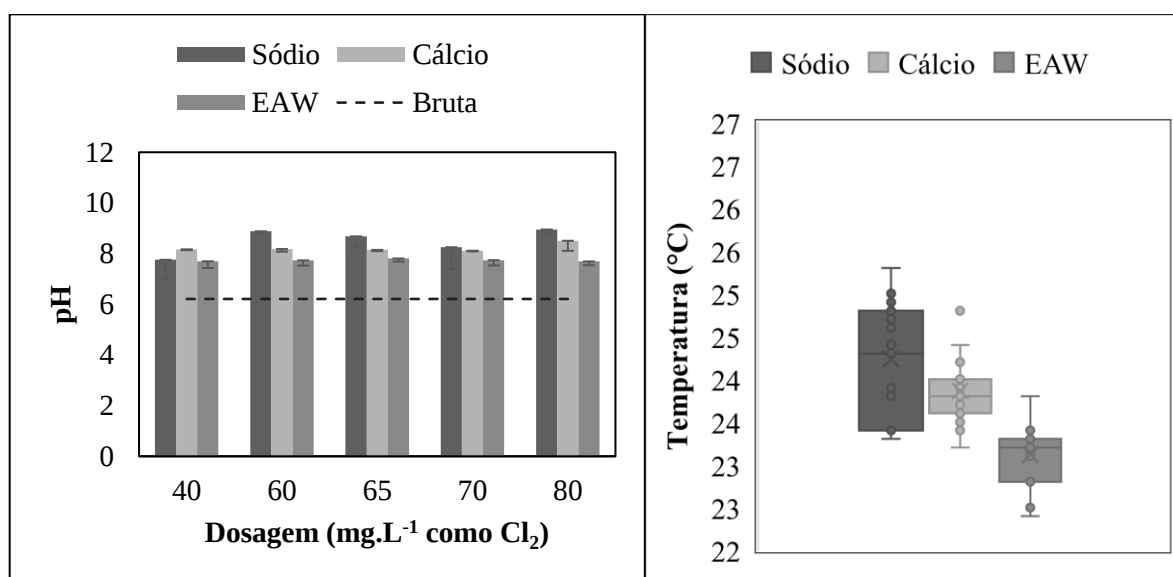
5.2.3 Características físico-químicas

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos para o monitoramento das características físico-químicas durante os ensaios de cloração do experimento 2.

5.2.3.1 Potencial hidrogeniônico (pH) e temperatura

É possível verificar ao analisar os resultados da Figura 24 e Anexo 5 que a desinfecção utilizando o hipoclorito de sódio apresentou os maiores pH dentre todos os oxidantes. Na dosagem de 80,0 mg.L⁻¹ o pH foi de 8,95 e teve seu menor valor, 7,76, na concentração de 40,0 mg.L⁻¹. O hipoclorito de cálcio apresentou o maior valor de pH de 8,51 em 80,0 mg.L⁻¹ e o menor de 8,11 em 70,0 mg.L⁻¹.

Figura 24 - Variação do pH e da temperatura no efluente desinfetado



Fonte: A Autora (2023).

Já para a EAW, é possível perceber que o maior pH, de 7,81, se encontra na concentração de 65 mg.L⁻¹ e a menor, de 7,69, em 80,0 mg.L⁻¹. Nota-se que a dosagem pouco influenciou na alteração do pH, o que já difere, em parte, do que ocorreu no experimento 1. Isso porque, no experimento 2, os valores das dosagens utilizadas eram mais próximos entre si do que no experimento 1. Todos os pH, após a cloração, foi de caráter básico.

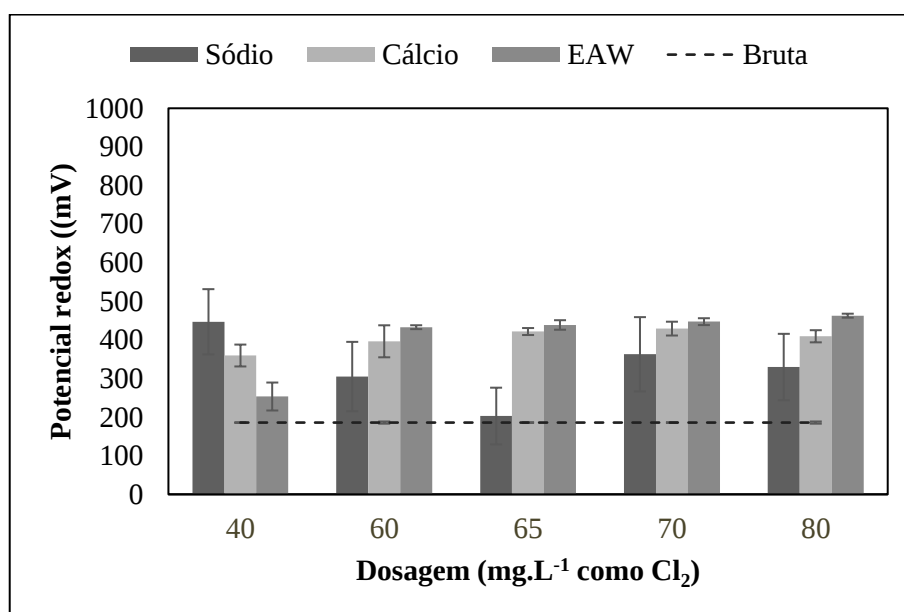
Quanto a temperatura, observa-se que essa foi mais alta nos experimentos com hipoclorito de sódio e se manteve mais baixa nos experimentos com a EAW. Isso decorreu, similarmemente ao experimento 1, devido à necessidade de conservar as amostras em temperaturas mais baixas, pois não foi possível realizar todos os testes em um único dia.

Tanto o pH (entre 5 e 9) como a temperatura (inferior a 40 °C) se enquadraram no disposto pelo padrão de lançamento de efluentes, resolução nº 430 do CONAMA.

5.2.3.2 Potencial redox

Ao analisar o potencial redox (Figura 25 e Anexo 5) é possível perceber que para o hipoclorito de sódio os valores máximo e mínimo respectivamente são nas dosagens de 40,0 mg.L⁻¹ e 60 mg.L⁻¹ e, apresentam valor de 447,07 mV e 202,90 mV, respectivamente. Para o hipoclorito de cálcio o valor máximo é encontrado na concentração de 70 mg.L⁻¹ com o valor de 429,33 mV e, o valor mínimo, em 40,0 mg.L⁻¹, de 359,60. Para a EAW, o maior potencial redox (462,80 mV) foi na concentração de 80 mg.L⁻¹ e, o menor (253,43 mV), em 40,0 mg.L⁻¹.

Figura 25 - Valor médio do potencial redox após desinfecção



Fonte: A Autora (2023).

Além disso, é notório que a adição de qualquer um dos agentes desinfetantes fez com que existisse um aumento do potencial redox quando comparado com a água bruta. O hipoclorito de cálcio apresenta valor crescente de potencial redox ao aumentar a dosagem do oxidante e isso também acontece com a utilização da EAW. Já para o hipoclorito de sódio houveram pontos ascendentes e descendentes.

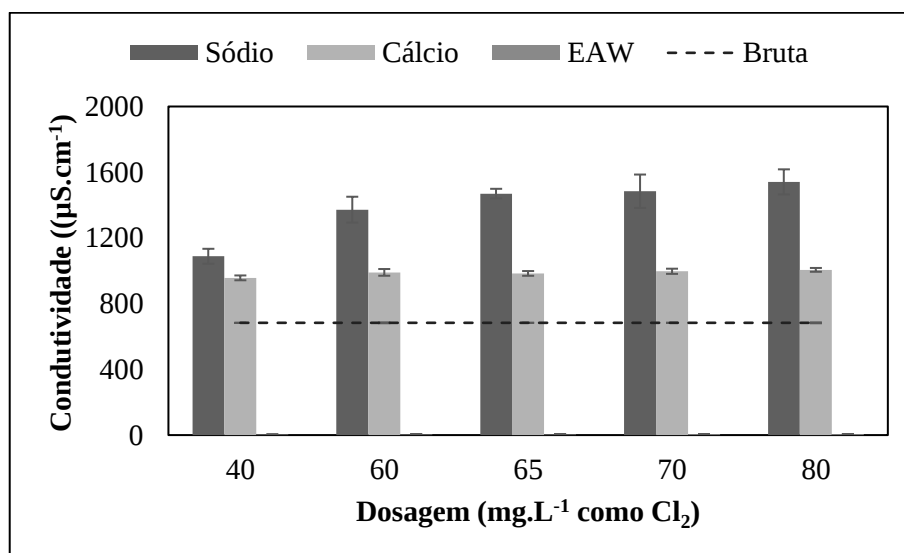
Como explicitado no experimento 1, não há limites estabelecidos nas legislações vigentes acerca deste parâmetro, apenas que a sua presença não poderá provocar nenhuma alteração nas características naturais do corpo receptor.

5.2.3.3 Condutividade

Analisando a Figura 26 e o Anexo 5, é possível observar que para todos os oxidantes estudados, o valor da condutividade apresentou um comportamento crescente com a dosagem. Ou seja, quanto maior a concentração do agente químico, maior a condutividade apresentada para a água clorada. Desta forma, em todos os casos, a menor condutividade ocorreu na dosagem de 40,0 mg.L⁻¹ e, a maior, em 80,0 mg.L⁻¹.

O menor valor, para o hipoclorito de sódio, foi de 1088,33 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, para o hipoclorito de cálcio foi 957,00 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ enquanto que para a EAW foi 3,25 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Os maiores valores, respectivamente, foram: 1541,00 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, 1005,67 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e 5,31 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Demonstrando, assim como ocorreu no experimento 1, que este parâmetro é bastante influenciado com o tipo de agente desinfetante utilizado. Com exceção da EAW, a cloração com os outros oxidantes aumentou a condutividade do efluente.

Figura 26 - Valor médio da condutividade após desinfecção



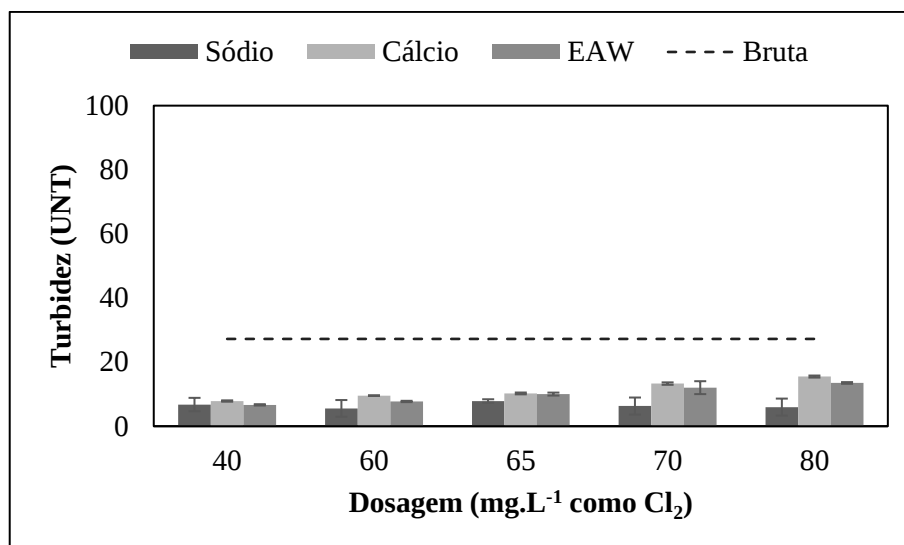
Fonte: A Autora (2023).

Assim como no experimento 1, não há limites estabelecidos nas legislações vigentes acerca deste parâmetro, apenas que a sua presença não poderá provocar nenhuma alteração nas características naturais do corpo receptor.

5.2.3.4 Turbidez

Ao analisar a Figura 27 e o Anexo 5, percebe-se que a utilização de qualquer um dos três oxidantes estudados apresentam um bom desempenho na redução da turbidez do efluente.

Figura 27 - Valor médio da turbidez após desinfecção



Fonte: A Autora (2023).

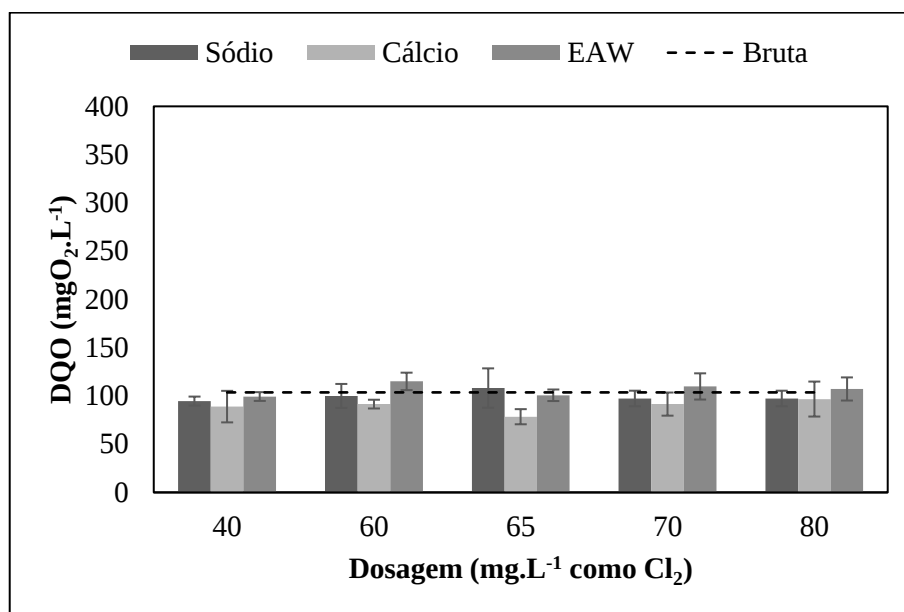
No entanto, tanto o hipoclorito de cálcio e a EAW apresentam uma curva crescente de acordo com o aumento da dosagem, ou seja, quanto maior a dosagem utilizada, maior foi a turbidez presente na amostra. Já para o hipoclorito de sódio, o mesmo não aconteceu, já que nele apresentam intervalos de turbidez crescente e decrescente ao variar a dosagem. Para o hipoclorito de sódio, o maior valor de turbidez foi na dosagem de 65,0 mg.L⁻¹, para o hipoclorito de cálcio foi em 80,0 mg.L⁻¹ e, para a EAW, também em 80,0 mg.L⁻¹.

Em ambos os testes de cloração, os valores da turbidez se enquadraram no disposto pela resolução n° 357/2005 do CONAMA que, para padrões de qualidade da água em rios de água doce de classe 1 a turbidez (UNT) máxima permitida é de 40 UNT e para classe 2 a turbidez não deve ultrapassar 100 UNT.

5.2.3.5 Demanda química de oxigênio (DQO)

Os resultados apresentados na Figura 28 foram obtidos a partir do método titulométrico em refluxo fechado de determinação de DQO. Na análise deste parâmetro foi possível observar que os valores pós oxidação são próximos ao valor do esgoto bruto, porém, na maioria das dosagens aplicadas houve remoção da DQO.

Figura 28 - Valor médio da DQO após desinfecção



Fonte: A Autora (2023).

Como a remoção da DQO foi observada, acredita-se que a metodologia empregada não sofreu interferências dos íons cloretos como ocorreu no experimento 1. Oliveira (2005) e Tonon (2007) também observaram a remoção da DQO após a cloração dos efluentes. Os autores também utilizaram a metodologia titulométrica para mensurar este parâmetro.

Assim como no experimento 1, não há limites estabelecidos nas legislações vigentes acerca deste parâmetro, apenas para a DBO. No entanto, a sua presença não poderá provocar nenhuma alteração nas características naturais do corpo receptor.

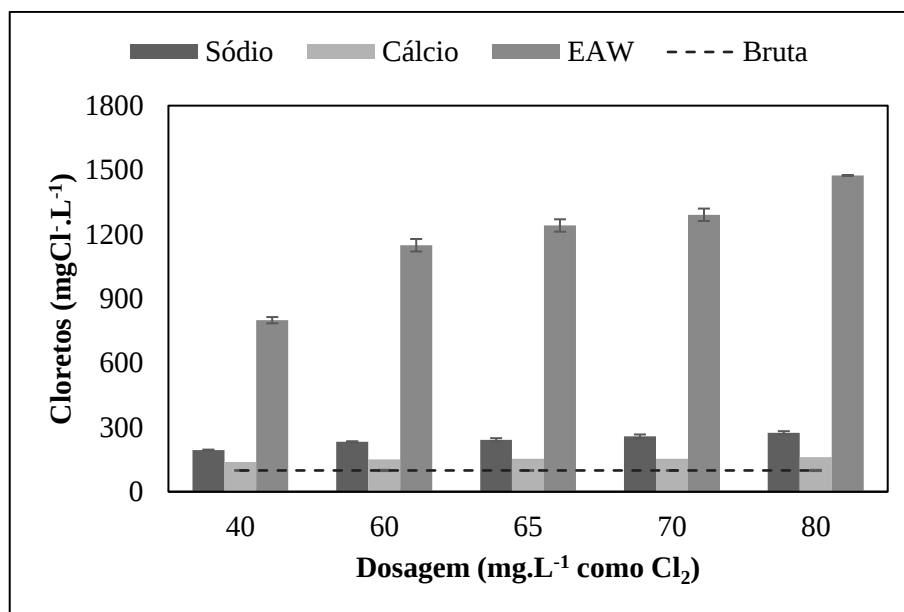
5.2.3.6 Cloretos

Ao analisar a Figura 29 e o Anexo 5, é perceptível uma grande diferença entre a utilização dos hipocloritos de sódio e cálcio quando comparados com a EAW. Apesar da utilização de qualquer um dos agentes desinfetantes aumentar a concentração de cloretos pós a cloração, os valores com EAW foram bastante representativos, tendo valores extremamente maiores em todas as dosagens estudadas. Assim, é possível que o mesmo tenha ocorrido no experimento 1 e, assim, ter sido a causa do acréscimo ocorrido nos valores da DQO.

O aumento de cloreto detectado nas análises se deve, principalmente, ao cloreto contido na solução de hipoclorito de sódio. A eletrólise incompleta pode levar ao excesso de cloreto de sódio no reator e consequentemente a dissociação do íon cloreto livre. Além do aumento devido ao cloreto contido na solução de hipoclorito, seu aumento pode ter sido ocasionado também pela redução de Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S e matéria orgânica, que reagem com o cloro e, este é reduzido em sua maior parte ao íon cloreto (SILVA, 2008). O cloro livre reage

com substâncias diluídas ou suspensas na água por três processos: oxidação, adição e substituição; nas reações em que ocorre oxidação, o cloro livre é sempre reduzido a cloreto (Cl^-) (GONÇALVES, 2003).

Figura 29 - Valor médio dos cloretos após desinfecção



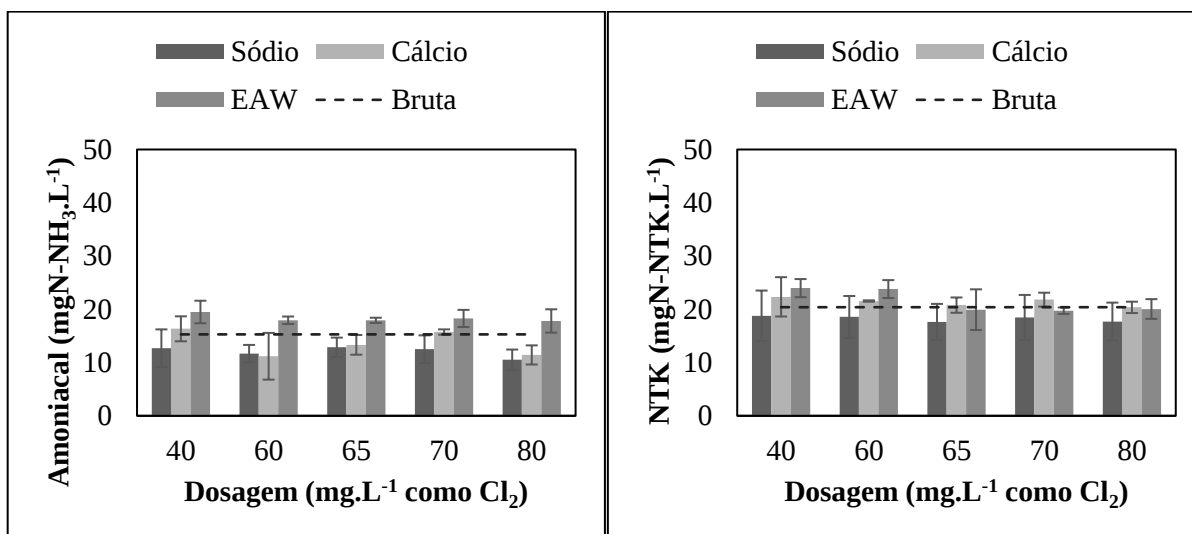
Fonte: A Autora (2023).

Quanto ao padrão de lançamento de efluentes, a resolução n° 430/2011 do CONAMA não estabelece limites para os cloretos. Porém, a resolução n° 357/2005 do CONAMA destaca que a presença do cloreto no efluente não poderá provocar nenhuma alteração nas características naturais do corpo receptor. Para padrões de qualidade da água em rios de água doce de classe 1, 2 e 3, o teor de cloreto máximo permitido é de $250 \text{ mgCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$. Em vista disso, as amostras cloradas com EAW necessitariam de maior atenção no lançamento de efluentes para não alterar as características do corpo receptor.

5.2.3.7 Nitrogênio amoniacal e nitrogênio total Kjeldahl (NTK)

Por fim, as análises de nitrogênio amoniacal e NTK (Figura 30) não apresentaram uma sequência linear, ou seja, cada um dos desinfetantes utilizados apresentou valores distintos com intervalos de crescimento e decrescimento variando a dosagem analisada. Ao comparar os gráficos é possível perceber também que a utilização dos oxidantes não teve variação expressiva na maioria das amostras realizadas, tendo o valor da amostra bruta muito semelhante ao encontrado pós tratamento, conforme ocorreu no experimento 1.

Figura 30 - Valor médio do nitrogênio amoniacal e NTK após desinfecção



Fonte: A Autora (2023).

Quanto ao padrão de lançamento de efluentes, a resolução n° 430/2011 do CONAMA estabelece a quantidade máxima permitida de nitrogênio amoniacal em 20,0 mg.L⁻¹. Alguns pontos, em especial as amostras cloradas com EAW, não se enquadraram no determinado pela resolução. Não há limites estabelecidos para NTK nas resoluções.

6 CONCLUSÃO

De forma geral a utilização dos três oxidantes estudados, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e EAW, trouxeram resultados significantes para a melhoria da qualidade do efluente.

Ao realizar a cloração ao *breakpoint*, no experimento 1 e 2, houve predominância na formação das cloraminas mesmo após o ponto de quebra, exceto para o hipoclorito de cálcio no experimento 1. Isso ocorreu pelo acentuado valor de nitrogênio amoniacal (entre 15,28 e 21,26 mgN-NH₃.L⁻¹), presente no efluente. O tempo de contato pouco influenciou na curva de *breakpoint*, estando condicionada apenas a dosagem de cloro aplicada.

O pH final da amostra clorada aumentou em relação a amostra bruta em ambos os experimentos e, se situaram na faixa recomendada pela norma de padrão de lançamento de efluentes, Resolução CONAMA n°430/2011. No entanto, o hipoclorito de sódio foi o oxidante que mais aumentou o valor desse parâmetro, tornando o esgoto básico. Como dito anteriormente, pHs elevados, como os obtidos, podem favorecer a formação de THMs e desfavorecer a inativação de microrganismos patogênicos.

Quanto a temperatura, conclui-se que é necessário repetir os experimentos controlando melhor a variação deste parâmetro, tendo em vista que, clorar o efluente em temperaturas distintas pode ter interferido na precisão dos resultados.

Para o potencial redox, os valores encontrados são bem distintos de acordo com a dosagem utilizada. Em dosagens de 25 a 40 mg.L⁻¹, o potencial redox foi mínimo para o hipoclorito de cálcio (experimento 1), o que não aconteceu no experimento 2, cujo valor mínimo ocorreu da dosagem de ponto de quebra. A utilização de qualquer um dos oxidantes aumentou exponencialmente esse parâmetro nas amostras cloradas em ambos os experimentos.

A condutividade foi um dos parâmetros mais alterados com a utilização dos três oxidantes estudados. Distintamente aos hipocloritos de sódio e cálcio, a EAW, ao invés de elevar exponencialmente o valor da condutividade, esse aumentou ocorreu minimamente para esse desinfetante. Isso ocorreu em ambos os experimentos. O aumento da condutividade é explicado pelo aumento na concentração de sais após a realização da cloração.

A turbidez foi reduzida após a cloração com os três desinfetantes. O hipoclorito de cálcio ultrapassou em algumas dosagens a normativa estabelecida pela resolução n° 357/2005 do CONAMA, para um lançamento em rio classe 1. Nos demais, a utilização dos

três oxidantes trouxe bons valores, principalmente quando o lançamento for realizado para rios classe 2, onde não se deve ultrapassar 100 UNT.

Os sólidos totais não tiveram variações significativas em relação a amostra bruta quando foi utilizado os hipocloritos de sódio e de cálcio. No entanto, o elevado teor de cloretos, ocasionado pela cloração com a EAW, interferiu na quantificação deste parâmetro. Foi observado incremento de sólidos totais ao utilizar EAW. Os sólidos suspensos totais foram reduzidos após a cloração, o que é condizente com os resultados obtidos para turbidez, tendo em vista que, os sólidos em suspensão estão associados a este parâmetro. A dosagem e o tempo de contato influenciaram os resultados obtidos.

A quantificação da DQO pelo método colorimétrico foi fortemente influenciada pela presença dos íons cloretos nas amostras, ocasionando expressivos aumentos no valor da DQO nos experimentos conduzidos com a EAW. Ao modificar a metodologia para titulométrica no experimento 2, é possível observar que em quase todas as dosagens dos oxidantes estudados houve uma redução da demanda por oxigênio.

O nitrogênio amoniacal (experimento 1 e 2) e o NTK (experimento 2), apresentou uma redução quando comparado com a água bruta analisada, uma vez que, parte desse nitrogênio, ao reagir com o cloro, formou as cloraminas. Essa redução não foi expressiva, exceto para o hipoclorito de cálcio durante o experimento 1.

Os cloretos (experimento 2), durante a utilização de EAW gerou um grande acréscimo na concentração desses íons quando comparados com a água bruta. Nos demais sanitizantes, a concentração de cloretos apresentou um aumento menor. O hipoclorito de cálcio proporcionou os menores valores de cloretos.

Os THMs (experimento 1) foram formados durante a utilização de todos os oxidantes. A espécie mais formada, em todos os ensaios, foi TCM seguido do BDCM, DBCM e TBM. Os resultados mais baixos foram obtidos com a utilização do hipoclorito de sódio que, foi o sanitizante com menor formação de cloro residual livre. Outrossim, em todos os casos estudados, os teores de TCM se enquadram no que é regulamentado pelo CONAMA acerca do lançamento de efluentes.

Coliformes totais e *Escherichia coli* (experimento 2) foram inativados com uma eficiência de quase 100% na utilização de todos os oxidantes e em todas as dosagens estudadas.

EAW se mostrou um sanitizante competitivo com os hipocloritos disponíveis comercialmente. Quanto ao monitoramento dos parâmetros físico-químicos é necessária uma atenção especial aos cloretos, que está diretamente relacionado com a condutividade, pois, a

EAW, proporcionou elevados acréscimos no valor deste parâmetro. O excesso desses íons pode causar impactos no meio ambiente. Quanto aos outros parâmetros físico-químicos, o desempenho pode ser considerado semelhantes entre si.

Quanto a formação de THM, mais especificamente o TCM, o hipoclorito de sódio foi o que apresentou os melhores resultados em todas as dosagens. No entanto, ao comparar os resultados obtidos para inativação de patógenos, níveis satisfatórios foram obtidos antes do *breakpoint*.

Assim, a realização da desinfecção com dosagens anteriores ao ponto de quebra se mostrou viável para todos os oxidantes estudados, pois, os níveis de THM se mantiveram abaixo do regulamentado e a eficiência na inativação dos patógenos foi alcançada. Por fim, é necessário a realização de uma investigação mais aprofundada utilizando dosagens ainda mais baixas do que as utilizadas nesse estudo.

7 RECOMENDAÇÕES

- Estudar a cloração com a água eletroativada variando tempo de contato e utilizando dosagens menores;
- Avaliar a formação de outros compostos organoclorados (subprodutos da desinfecção com cloro) como os ácidos haloacéticos;
- Realizar estudo econômico comparativo da substituição do cloro convencional pela água eletroativada em estações de tratamento de esgoto;
- Desenvolver modelos estatísticos para prever ocorrência de precursores, controlar a formação de THM e otimizar o consumo da EAW durante a cloração em ETEs.
- Produzir EAW a partir de resíduos da dessalinização da água do mar e comparar o teor de cloro ativo gerado com a produção de EAW realizada apenas com solução de cloreto de sódio;
- Estudar a formação de subprodutos como clorato, perclorato e clorito durante a eletrolise do cloreto.

REFERÊNCIAS

- ABDUL-WAHAB, S. A.; AL-WESHAHI, M. A. Brine management: Substituting chlorine with on-site produced sodium hypochlorite for environmentally improved desalination processes. **Water Resources Management**, v. 23, n. 12, p. 2437–2454, 2009.
- AISSE, M. M. et al. Cloração e descloração. Em: GONÇALVES, R. F. (Ed.). **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. [s.l.] American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 2017.
- AQUINO, S. F. DE; SILVA, S. DE Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295–304, dez. 2006.
- ASHBOLT, N. J.; GRABOW, W. O. K.; SNOZZI, M. Indicators of microbial water quality. Em: FEWTRELL, L.; BARTRAM, J. (Eds.). **Water quality: guidelines, standards and health**. [s.l.] World Health Organization. IWA Publishing., 2001.
- AWWA. **Water Chlorination/ chloramination practices and principles**. Denver, CO American Water Works Association, , ago. 2006.
- BALDWIN, R. T. History of the chlorine industry. **Journal of Chemical Education**, v. 4, n. 3, p. 313, 1 mar. 1927.
- BARCELLOS, C.; QUITÉRIO, L. A. D. Vigilância ambiental em saúde e sua implantação no Sistema Único de Saúde. **Revista de Saúde Pública**, v. 40, n. 1, p. 170–177, fev. 2006.
- BASSANI, L. **Desinfecção de efluentes sanitários por ozônio: Parâmetros operacionais e avaliação econômica**. Dissertação—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- BASTOS, R. K. X.; BEVILACQUA, P. D.; KELLER, R. Organismos patogênicos e efeitos sobre a saúde humana. Em: GONÇALVES, R. F. (Ed.). **Desinfecção de efluentes sanitários**. 1. ed. Rio de Janeiro: Abes, RiMa, 2003.
- BELOHLAV, L. R.; MCBEE, E. T. Discovery and early work. Em: SCONCE, J. S. (Ed.). **Chlorine its manufacture, properties, and uses**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1962.
- BENMARHIA, T. et al. Heterogeneity in the Relationship between Disinfection By-Products in Drinking Water and Cancer: A Systematic Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 979, 14 maio 2018.
- BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3–4, p. 198–203, 30 jun. 2007.

BIELMEIER, S. R. Pregnancy Loss in the Rat Caused by Bromodichloromethane. **Toxicological Sciences**, v. 59, n. 2, p. 309–315, 1 fev. 2001.

BLACK & VEATCH CORPORATION. **White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants**. 5. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

BOZKURT, A. I.; OZGUR, S.; OZCIRPICI, B. Association between household conditions and diarrheal diseases among children in Turkey: A cohort study. **Pediatrics International**, v. 45, n. 4, p. 443–451, ago. 2003.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF Diário Oficial da União nº 53, seção 1, p. 58, , 2005. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>>. Acesso em: 28 maio. 2022

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF Diário Oficial da União nº 92, seção 1, pág. 89, , 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 28 maio. 2022

BRASIL. MINISTÉRIO DAS CIDADES. **Processos de tratamento de esgotos: guia do profissional em treinamento nível 1**. Brasília Ministério das Cidades, , 2008.

BUENO, R. DE F. Comparação entre o método colorimétrico e titulométrico na determinação da DQO através de análises efetuadas em esgoto doméstico e efluentes industriais. **Revista DAE**, v. 57, n. 181, p. 4–11, 2009.

BUTTERFIELD, C. T.; WATTIE, E. Influence of pH and temperature on the survival of coliforms and enteric pathogens when exposed to chloramine. **Public health reports (Washington, D.C. : 1896)**, v. 61, p. 157–93, 8 fev. 1946.

CANTOR, K. P. et al. Polymorphisms in GSTT1, GSTZ1, and CYP2E1, Disinfection By-products, and Risk of Bladder Cancer in Spain. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 11, p. 1545–1550, 2010.

CASSON, L. W.; BESS, J. W. **Conversion to on-site sodium hypochlorite generation: water and wastewater applications**. 1. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2003.

CASSON, L. W.; BESS, J. W. On-Site Sodium Hypochlorite Generation. **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2006, n. 5, p. 6335–6352, jan. 2006.

CETESB. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo 2021**. São Paulo: CETESB, 2022.

CHERNICHARO, C. A. L. et al. Pós-tratamento de efluentes anaeróbios por sistemas de desinfecção. Em: CHERNICHARO, C. A. L. (Ed.). **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. Rio de Janeiro: FINEP/PROSAB, 2001.

CHERNICHARO, C. A. L. Post-Treatment Options for the Anaerobic Treatment of Domestic Wastewater. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, n. 1, p. 73–92, fev. 2006.

- COSTA, J. B. DA. **Avaliação ecotoxicológica de efluente de tratamento secundário de esgoto sanitário após desinfecção com ácido peracético, cloro, ozônio e radiação ultravioleta**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2007.
- CULP, G.; CULP, R. **New concepts in water purification**. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1974.
- DANTAS, A. D. B. et al. **Avaliação da eficiência do cloro gerado a partir de sal nas etapas de pré e pós-cloração da água do Rio Piracicaba**. Anais do 29º Congresso ABES/Fenasan. **Anais...**São Paulo, SP: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2017.
- DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**, v. 42, n. 1–2, p. 13–51, jan. 2008.
- DEGRÉMONT. **Water Treatment Handbook**. Nova York: John Wiley & Sons, 1979.
- EILBECK, W. J. Redox control in breakpoint chlorination of ammonia and metal ammine complexes. **Water Research**, v. 18, n. 1, p. 21–24, 1984.
- EL-REHAILI, A. M. Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination. **Water Research**, v. 29, n. 6, p. 1571–1577, jun. 1995.
- ERSOY, Z. G. et al. Comparative evaluation of disinfection mechanism of sodium hypochlorite, chlorine dioxide and electroactivated water on *Enterococcus faecalis*. **LWT**, v. 102, p. 205–213, 1 mar. 2019.
- FEWTRELL, L. et al. Water, sanitation, and hygiene interventions to reduce diarrhoea in less developed countries: a systematic review and meta-analysis. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 5, n. 1, p. 42–52, jan. 2005.
- FRANCO, E. S. et al. Validation of a robust LLE-GC-MS method for determination of trihalomethanes in environmental samples. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 8, p. 473, 19 ago. 2018.
- GALLARD, H.; VON GUNTEN, U. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 65–74, jan. 2002.
- GEORGE, M. H. et al. Carcinogenicity of Bromodichloromethane Administered in Drinking Water to Male F344/N Rats and B6C3F Mice. **International Journal of Toxicology**, v. 21, n. 3, p. 219–230, 25 maio 2002.
- GONÇALVES, R. F. (COORDENADOR). **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2003.
- HE, Y. et al. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 802–821, abr. 2019.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. DE. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

HIDROGERON. **Gerador de hipoclorito de sódio (cloro) in loco**. Disponível em: <<https://hidrogeron.com/gerador-de-hipoclorito-de-sodio-cloro-in-loco-serie-gerador-estatico/>>. Acesso em: 27 set. 2022.

HOFFMAN, C. S. et al. Drinking Water Disinfection By-Product Exposure and Fetal Growth. **Epidemiology**, v. 19, n. 5, p. 729–737, set. 2008.

HRUDEY, S. E. et al. Evaluating Evidence for Association of Human Bladder Cancer with Drinking-Water Chlorination Disinfection By-Products. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 18, n. 5, p. 213–241, 4 jul. 2015.

IBGE. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2017: abastecimento de água e esgotamento sanitário**. Rio de Janeiro: IBGE, 2020.

IDEXX. **Colilert**. Disponível em: <<https://www.idexx.com.br/pt-br/water/water-products-services/colilert/>>. Acesso em: 10 out. 2022.

JEONG, J.; KIM, C.; YOON, J. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. **Water Research**, v. 43, n. 4, p. 895–901, mar. 2009.

KETTLE, A. J. et al. Measuring chlorine bleach in biology and medicine. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 1840, n. 2, p. 781–793, fev. 2014.

KIM, H. et al. New process control strategy for wastewater chlorination and dechlorination using ORP/pH. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 4–5, p. 431–438, 1 fev. 2006.

KLINEFELTER, G. Preliminary screening for the potential of drinking water disinfection byproducts to alter male reproduction. **Reproductive Toxicology**, v. 9, n. 6, p. 571–578, dez. 1995.

KOIVUNEN, J.; HEINONEN-TANSKI, H. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1519–1526, 2005.

KRASNER, S. W. et al. **Contribution of Wastewater to DBP Formation**. Denver, Colo.: Awwa Research Foundation, 2008.

KRASNER, S. W. et al. Impact of Wastewater Treatment Processes on Organic Carbon, Organic Nitrogen, and DBP Precursors in Effluent Organic Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 8, p. 2911–2918, 15 abr. 2009.

LEÃO, V. G. **Água tratada: formação de trihalometanos pelo uso do cloro e os riscos potenciais à saúde pública em cidades da mesorregião do leste rondoniense**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde)—Brasília: Universidade de Brasília, 2008.

LI, Y. et al. Three-step effluent chlorination increases disinfection efficiency and reduces DBP formation and toxicity. **Chemosphere**, v. 168, p. 1302–1308, 2017.

LOURENÇÃO, J. **Avaliação da resistência de microrganismos patogênicos à desinfecção sequencial com ozônio-radiação ultravioleta e cloro-radiação ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2009.

MAZHAR, M. A. et al. Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, nov. 2020.

MEDEIROS, R. C. **Comparação da resistência de protozoários patogênicos - Giardia spp. e Cryptosporidium spp. – e de microrganismos indicadores à desinfecção sequencial Cloro - Radiação Ultravioleta e Ozônio - Radiação Ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2010.

MEDEMA, G. J.; SCHIJVEN, J. F. Modelling the sewage discharge and dispersion of cryptosporidium and giardia in surface water. **Water Research**, v. 35, n. 18, p. 4307–4316, dez. 2001.

METCALF, E. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2016.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 10, n. 1, p. 99–110, mar. 1994.

MIN, J.-Y.; MIN, K.-B. Blood trihalomethane levels and the risk of total cancer mortality in US adults. **Environmental Pollution**, v. 212, p. 90–96, maio 2016.

MOE, C. L.; RHEINGANS, R. D. Global challenges in water, sanitation and health. **Journal of Water and Health**, v. 4, n. S1, p. 41–57, 1 jul. 2006.

MONTGOMERY, J. **Water treatment principles and design**. New York, NY: John Wiley & Sons, 1985.

MOSTAFA, E. et al. Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl₂, Cl₂O and ClO₂. **Electrochimica Acta**, v. 281, p. 831–840, ago. 2018.

MOURA, D. C. DE et al. Active chlorine species electrogenerated on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ surface: Electrochemical behavior, concentration determination and their application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 731, p. 145–152, out. 2014.

NAROTSKY, M. Effect of Dosing Vehicle on the Developmental Toxicity of Bromodichloromethane and Carbon Tetrachloride in Rats,. **Fundamental and Applied Toxicology**, v. 40, n. 1, p. 30–36, nov. 1997.

NEODO, S. et al. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. **Electrochimica Acta**, v. 80, p. 282–291, out. 2012.

NIEUWENHUIJSEN, M. J. Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 57, n. 2, p. 73–85, 1 fev. 2000.

NOGUEIRA, A. DE S. **Avaliação da formação de trihalometanos em um sistema de abastecimento de água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental)—Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2011.

OLIVEIRA, F. L. DE. **Estudo comparativo da desinfecção com cloro gás e radiação ultravioleta de efluentes de processos de lodos ativados nitrificados e não nitrificados**. Dissertação (Mestrado)—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005.

OLIVEIRA, R. R. DE. **Estudo do potencial de formação de trihalometanos na água da lagoa de Extremoz-RN**. Dissertação (Mestrado profissional)—Natal: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, 2017.

PELLEGRINO, J. L. **Energy and Environmental Profile of the Chemicals Industry**. Columbia, Maryland: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/1218625>>. Acesso em: 31 maio. 2022.

PIANOWSKI, E. H.; JANISSEK, P. R. Desinfecção de efluentes sanitários com uso de cloro: avaliação da formação de trihalometanos. **Sanare. Revista Técnica da Sanepar.**, v. 20, n. 20, 2003.

POWELL, S. C. The active species in drinking water chlorination: the case for Cl₂O. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 9, p. 3203–3203, 1 maio 2010.

PRÜSS-ÜSTÜN, A. et al. **Safer water, better health : costs, benefits and sustainability of interventions to protect and promote health**. GenevaWorld Health Organization, , 2008.

RANA, A. M. **Effect of water, sanitation and hygiene Intervention in reducing self-reported waterborne diseases in rural Bangladesh**. BangladeshBRAC Research Report, , 2009.

REBHUN, M.; HELLER-GROSSMAN, L.; MANKA, J. Formation of disinfection byproducts during chlorination of secondary effluent and renovated water. **Water Environment Research**, v. 69, n. 6, p. 1154–1162, set. 1997.

RICHARDSON, S. D. et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. **Mutation Research/ Reviews in Mutation Research**, v. 636, n. 1–3, p. 178–242, nov. 2007.

RICHARDSON, S. D.; POSTIGO, C. Formation of DBPs: State of the Science. Em: KARANFIL, T. et al. (Eds.). **Recent Advances in Disinfection By-Products**. Washington, DC: ACS Publications, 2015. v. 1190p. 189–214.

ROSE, J. B.; HAAS, C. N.; REGLI, S. Risk assessment and control of waterborne giardiasis. **American Journal of Public Health**, v. 81, n. 6, p. 709–713, jun. 1991.

ROSSIN, A. CARLOS. Desinfecção. Em: **Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água (Tratamento de Água)**. São Paulo: Cetesb/Ascetesb, 1987. v. 2.

RUDDICK, J. A. et al. A teratological assessment of four trihalomethanes in the rat. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 18, n. 3, p. 333–349, 14 jan. 1983.

SAVARI, S.; SACHDEVA, S.; KUMAR, A. Electrolysis of sodium chloride using composite poly(styrene-co-divinylbenzene) cation exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 310, n. 1–2, p. 246–261, 5 mar. 2008.

SAVITZ, D. A. et al. Exposure to Drinking Water Disinfection By-Products and Pregnancy Loss. **American Journal of Epidemiology**, v. 164, n. 11, p. 1043–1051, 12 set. 2006.

SCHUCK, C. A. et al. Sodium ferrate (IV) and sodium hypochlorite in disinfection of biologically treated effluents. Ammonium nitrogen protection against THMs and HAAs. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 41, n. 10, p. 2329–2343, 1 out. 2006.

SCIALDONE, O.; PROIETTO, F.; GALIA, A. Electrochemical production and use of chlorinated oxidants for the treatment of wastewater contaminated by organic pollutants and disinfection. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 27, p. 100682, jun. 2021.

SIKDER, M. T. et al. River Water Pollution in Developed and Developing Countries: Judge and Assessment of Physicochemical Characteristics and Selected Dissolved Metal Concentration. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 1, p. 60–68, jan. 2013.

SILVA, C. P. DA. **Influência do uso de coagulantes na concentração de metais no deságue por sistemas de geomembranas – estudo em escala piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

SILVA, G. H. R. DA. **Formação de aldeídos e trihalometanos na desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/ cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário**. Doutorado em Hidráulica e Saneamento—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2008.

SOUSA FILHO, J. W. DE et al. Full-scale application of an electrochemical disinfection solution in a municipal drinking water treatment plant. **Water and Environment Journal**, v. 36, n. 1, p. 86–95, 1 fev. 2022.

TONON, D. **Desinfecção de efluentes sanitários por cloração visando o uso na agricultura**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)—Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2007.

TONTU, M.; BILGILI, M.; SAHIN, B. Thermo-economic analysis of chlor-alkali electrolysis for hydrogen production in the electrochlorination plant: Real case. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 12, p. 8391–8400, fev. 2021.

TRATA BRASIL. **Saneamento e doenças de veiculação hídrica - ano base 2019**. São Paulo: Instituto Trata Brasil, 2021. Disponível em: <<https://tratabrasil.org.br/saneamento-e-doencas-de-veiculacao-hidrica-ano-base-2019/>>. Acesso em: 29 nov. 2022

UNICEF; WHO. **Diarrhea: why children are still dying and what can be done**. New York: WHO Library Cataloging, 2009.

USEPA. **Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection**. Cincinnati, Ohio: [s.n.].

USEPA. **Alternative disinfectants and oxidants: guidance manual**. [s.l.: s.n.].

VILLANUEVA, C. M. et al. Disinfection byproducts and bladder cancer: A pooled analysis. **Epidemiology**, v. 15, n. 3, p. 357–367, maio 2004.

WEF. **Wasterwater disinfection: manual of prattice**. [s.l.] Water Environment Federation, 1996.

WHITE, G. C. **Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants**. 3. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Publishing, 1992.

WHITE, G. C. **Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants**. 4. ed. New York: Wiley Interscience, 1999.

WHO. **WHO: Guidelines for drinking water quality**. Geneva: World Health Organization, 2006. v. 11

WHO. **Principles and practices of drinking-water chlorination: a guide to strengthening chlorination practices in small-to medium sized water supplies**. Regional Office for South-East Asia: World Health Organization, 2017.

WHO; UNICEF. **Progress on sanitation and drinking water: 2014 update**. GenevaWorld Health Organization, , 2014.

WISNIAK, J. The History of Chlorine – From Discovery to Commodity. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 9, p. 450–463, 2002.

WU, C.-T. et al. An efficiency analysis for the production of chlorine dioxide by the electrolysis of brine in seawater desalination plants. **Water Quality Research Journal**, v. 54, n. 2, p. 127–133, 1 maio 2019a.

WU, C.-T. et al. Feasibility study for the production of multi-oxidants from the desalination of seawater brine. **Water Quality Research Journal**, v. 54, n. 3, p. 242–248, 1 ago. 2019b.

YU, R. F. Feed-forward dose control of wastewater chlorination using on-line pH and ORP titration. **Chemosphere**, v. 56, n. 10, p. 973–980, 1 set. 2004.

YU, R. F.; CHENG, W. P. Determination of chlorine demand in water and wastewater chlorination by oxidation-reduction potential. **Water Supply**, v. 3, n. 1–2, p. 313–320, 1 mar. 2003.

APÊNDICE A – Resumo dos resultados de THM do experimento 1 em $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tempo de contato	Dosagem (mg. L^{-1})	Sódio					Cálcio					EAW				
		TCM	BDCM	DBCM	TBM	THM ₄	TCM	BDCM	DBCM	TBM	THM ₄	TCM	BDCM	DBCM	TBM	THM ₄
10	25	132,60	0,35	0,13	0,01	133,07	< 40	0,76	0,21	0,01	0,98	< 40	0,56	0,30	0,07	0,94
	40	< 40	6,40	1,09	0,12	7,60	< 40	0,93	0,22	0,01	1,15	54,09	1,25	0,41	0,11	55,87
	55	84,73	0,49	0,13	0,01	85,35	69,54	1,60	0,27	0,01	71,41	72,92	3,74	0,93	0,40	77,99
	62	< 40	3,22	0,21	0,01	3,43	825,49	3,25	0,29	0,01	829,04	531,41	6,35	1,38	0,46	539,61
	70	136,22	18,87	1,28	0,05	156,43	107,24	7,50	0,68	0,07	115,50	748,33	17,37	3,53	0,82	770,05
	85	42,20	24,78	1,56	0,07	68,60	< 40	11,41	0,89	0,05	12,36	207,20	32,59	5,38	1,08	246,26
	100	180,48	29,34	1,66	0,06	211,53	93,37	19,63	1,20	0,05	114,25	352,75	27,24	4,59	1,04	385,62
20	25	172,90	0,56	0,19	0,01	173,65	< 40	0,66	0,20	0,01	0,87	< 40	1,58	0,57	0,02	2,17
	40	< 40	0,71	0,22	0,01	0,93	< 40	0,88	0,21	0,01	1,09	135,32	3,96	0,84	0,31	140,43
	55	< 40	10,13	1,22	0,12	11,46	< 40	2,74	0,25	0,01	2,99	99,26	3,37	0,95	0,39	103,97
	62	132,79	0,32	0,13	0,01	133,24	290,37	1,71	0,23	0,01	292,30	< 40	4,79	0,97	0,42	6,17
	70	< 40	11,55	0,63	0,01	12,18	69,32	3,54	0,28	0,01	73,14	316,35	16,91	3,03	0,73	337,02
	85	183,57	17,40	0,80	0,01	201,77	122,57	8,22	0,62	0,02	131,44	463,95	26,71	4,58	0,84	496,08
	100	< 40	28,62	1,41	0,06	30,09	145,45	16,27	0,95	0,05	162,71	744,70	19,74	3,70	0,95	769,09
30	25	74,21	0,58	0,13	0,01	74,92	< 40	0,60	0,19	0,01	0,80	< 40	0,60	0,26	0,06	0,91
	40	< 40	3,92	0,43	0,01	4,36	50,03	0,78	0,18	0,01	50,99	114,57	3,27	0,74	0,24	118,83
	55	< 40	20,59	3,49	0,46	24,53	< 40	2,80	0,23	0,01	3,04	77,05	4,58	0,93	0,31	82,88
	62	82,55	8,18	0,76	0,05	91,54	635,66	3,59	0,28	0,01	639,54	96,74	3,89	0,92	0,36	101,91
	70	48,60	25,06	1,84	0,08	75,59	80,91	2,56	0,24	0,01	83,71	186,71	8,31	1,41	0,47	196,90
	85	65,19	33,95	1,83	0,01	100,98	94,36	6,23	0,44	0,03	101,06	216,88	24,90	4,18	0,81	246,76
	100	46,96	19,93	0,96	0,06	67,92	< 40	7,64	0,47	0,02	8,13	313,11	15,97	2,37	0,70	332,14

APÊNDICE B – RESUMO DOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 1 COM HIPOCLORITO DE SÓDIO

Tempo de contato (min)	Dosagem	pH	Temperatura (°C)	Potencial redox (mV)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (UNT)	Sólidos totais (mg ST.L^{-1})	Sólidos suspensos totais (mg SST.L^{-1})	DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	Amoniacal ($\text{mgN-NH}_3.\text{L}^{-1}$)
Bruta		6,55	24,1	55,1	0,39	NR	9517	74	65,4	21,26
10	25 ppm	8,16	25,9	415,6	1125	20	741	45	82,07	21,78
	40 ppm	8,51	25,5	424,9	1184	21	805	36	86,73	22,27
	55 ppm	8,97	25,6	378,8	1336	20	971	34	93,40	22,58
	62,5 ppm	7,43	25,0	487,4	1376	29	1046	9	83,40	21,38
	70 ppm	7,46	24,6	517,2	1416	31	1057	30	84,07	20,43
	85 ppm	7,43	24,7	527,2	1505	30	1199	3	74,73	20,28
	100 ppm	7,64	24,9	530,8	1577	29	1445	35	61,40	21,38
20	25 ppm	8,31	26,1	377	1121	19	713	15	86,07	15,81
	40 ppm	8,55	25,4	404,4	1198	21	846	48	83,40	22,45
	55 ppm	8,29	25,7	428,3	1276	20	859	33	82,73	21,41
	62,5 ppm	7,51	25,0	484,1	1371	30	1005	28	83,40	21,75
	70 ppm	7,67	25,0	495	1422	30	1016	36	74,73	20,16
	85 ppm	7,70	24,7	507,4	1507	31	1256	29	88,07	20,34
	100 ppm	7,75	25,0	513,5	1591	30	1211	51	64,73	20,40
30	25 ppm	8,32	25,9	385,6	1119	19	791	27	80,07	22,48
	40 ppm	8,50	25,5	430,5	1176	19	827	39	73,40	23,16
	55 ppm	8,68	25,5	440,1	1261	20	861	45	75,40	21,96
	62,5 ppm	7,34	24,6	473,8	1364	31	948	6	82,73	21,35
	70 ppm	7,21	24,7	535,4	1430	30	1062	460	86,73	20,09
	85 ppm	7,84	24,8	485,6	1506	31	1089	622	69,40	21,01
	100 ppm	7,84	25,0	497,1	1582	30	1194	41	63,40	20,80

Nota: NR = Não realizado.

APÊNDICE C – RESUMO DOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 1 COM HIPOCLORITO DE CÁLCIO

Tempo de contato (min)	Dosagem	pH	Temperatura (°C)	Potencial redox (mV)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (UNT)	Sólidos totais (mg ST.L^{-1})	Sólidos suspensos totais (mg SST.L^{-1})	DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	Amoniacal ($\text{mgN-NH}_3.\text{L}^{-1}$)
Bruta		6,55	24,1	55,1	0,39	NR	9517	74	65,4	21,26
10	25 ppm	6,69	27,5	88,3	1004	41	560	36	88,73	15,65
	40 ppm	6,75	27,5	90,8	1023	46	469	37	108,07	13,26
	55 ppm	6,84	27,6	217,2	1126	56	668	53	99,40	14,80
	62,5 ppm	7,17	25,1	461,6	1073	35	846	14	113,40	15,62
	70 ppm	6,89	26,1	500,4	1071	58	547	54	93,40	18,53
	85 ppm	6,94	26,3	508,2	1092	39	583	54	94,73	15,07
	100 ppm	6,90	26,1	523,5	1113	39	608	42	80,07	17,80
20	25 ppm	6,77	27,6	103,5	1010	41	608	41	89,40	14,89
	40 ppm	6,78	27,4	96,4	1052	39	754	80	129,40	15,25
	55 ppm	6,88	27,3	410,8	1068	41	694	55	110,07	14,83
	62,5 ppm	7,36	25,0	408,2	1082	33	844	5	92,73	20,43
	70 ppm	7,15	26,1	464,9	1083	38	687	44	98,73	19,15
	85 ppm	7,10	26,4	493,4	1096	37	571	35	94,07	18,41
	100 ppm	7,11	26,2	510,9	1110	38	619	38	94,73	18,59
30	25 ppm	6,94	26,9	93,1	1009	48	572	55	76,73	15,50
	40 ppm	6,98	27,2	96,1	1028	40	610	45	94,73	15,38
	55 ppm	7,06	27,2	423	1049	45	618	87	110,07	12,62
	62,5 ppm	7,41	24,9	448,5	1054	35	785	11	97,40	17,61
	70 ppm	7,24	26,3	469,6	1074	38	662	46	98,07	17,37
	85 ppm	7,15	26,2	490,8	1097	38	667	31	86,07	15,65
	100 ppm	7,39	26,2	489,4	1119	38	703	47	94,73	18,78

Nota: NR = Não realizado.

APÊNDICE D – RESUMO DOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO EXPERIMENTO 1 COM EAW

Tempo de contato (min)	Dosagem	pH	Temperatura (°C)	Potencial redox (mV)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (UNT)	Sólidos totais (mg ST.L^{-1})	Sólidos suspensos totais (mg SST.L^{-1})	DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	Amoniacal ($\text{mgN-NH}_3.\text{L}^{-1}$)
Bruta		6,55	24,1	55,1	0,39	NR	9517	74	65,4	21,26
10	25 ppm	7,41	24,5	345,4	3,15	27	1945	6	102,07	20,37
	40 ppm	7,75	24,6	454,5	4,42	27	2589	12	104,07	19,91
	55 ppm	7,26	24,6	485,2	5,64	26	3228	30	110,07	19,48
	62,5 ppm	7,14	25,0	484,6	6,24	29	3400	48	125,40	19,18
	70 ppm	7,33	25,5	508,2	6,69	27	3935	37	139,40	18,16
	85 ppm	7,33	25,2	515,4	7,89	21	4417	42	207,40	21,01
	100 ppm	7,20	25,5	516,5	9,14	20	5241	34	292,07	17,71
20	25 ppm	7,50	24,4	327,7	3,17	28	1894	24	106,73	22,18
	40 ppm	7,80	24,6	428,0	4,42	26	2503	23	114,07	22,18
	55 ppm	7,58	24,4	459,8	5,66	26	3220	17	102,07	21,47
	62,5 ppm	6,77	25,0	490,0	6,26	31	3531	10	124,73	19,48
	70 ppm	7,34	25,3	498,9	6,69	29	4122	35	124,73	20,52
	85 ppm	7,28	25,3	514,0	7,91	23	4930	46	198,07	19,51
	100 ppm	7,26	25,5	514,9	9,13	20	5411	61	286,07	13,51
30	25 ppm	7,71	24,4	302,2	3,16	27	2052	23	98,07	21,47
	40 ppm	7,86	24,3	424,8	4,42	26	2507	24	103,40	20,00
	55 ppm	6,51	24,4	511,6	5,68	27	3164	9	94,07	18,32
	62,5 ppm	7,47	24,8	457,9	6,26	27	3394	17	134,07	21,07
	70 ppm	7,43	25,3	491,3	6,7	32	3551	30	114,73	12,31
	85 ppm	7,55	25,1	504,6	7,88	21	4797	47	194,73	19,11
	100 ppm	7,40	25,6	495,3	9,12	19	4830	86	300,07	13,78

Nota: NR = Não realizado.

APÊNDICE E – RESUMO DOS RESULTADOS DO EXPERIMENTO 2

Oxidante	Dosagem	pH	Temperatura (°C)	Potencial redox (mV)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (UNT)	DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	Amoniacal ($\text{mgN-NH}_3.\text{L}^{-1}$)	NTK (mgN-NTK.L^{-1})	Cloretos (mgCl.L^{-1})
	Bruta	$6,21 \pm 0,09$	$23,2 \pm 0,4$	$185,95 \pm 22,51$	$683,33 \pm 1,53$	$27,23 \pm 1,21$	$103,63 \pm 4,15$	$15,28 \pm 0,20$	$20,39 \pm 0,21$	$99,16 \pm 1,49$
Sódio	40 ppm	$7,76 \pm 0,78$	$24,6 \pm 0,6$	$447,07 \pm 84,44$	$1088,33 \pm 45,50$	$6,77 \pm 2,08$	$94,59 \pm 4,68$	$12,69 \pm 3,54$	$18,79 \pm 4,72$	$193,43 \pm 2,82$
	60 ppm	$8,88 \pm 0,08$	$24,0 \pm 0,7$	$305,13 \pm 89,84$	$1372,00 \pm 78,82$	$5,57 \pm 2,61$	$100,00 \pm 12,39$	$11,67 \pm 1,64$	$18,56 \pm 3,93$	$232,45 \pm 2,82$
	65 ppm	$8,68 \pm 0,45$	$23,7 \pm 0,5$	$202,90 \pm 73,37$	$1469,67 \pm 29,30$	$7,87 \pm 0,55$	$108,11 \pm 20,40$	$12,85 \pm 1,83$	$17,63 \pm 3,39$	$242,20 \pm 7,45$
	70 ppm	$8,25 \pm 0,86$	$24,4 \pm 0,9$	$362,80 \pm 96,25$	$1484,00 \pm 101,84$	$6,30 \pm 2,65$	$97,30 \pm 8,11$	$12,51 \pm 2,60$	$18,47 \pm 4,23$	$258,45 \pm 8,45$
	80 ppm	$8,95 \pm 0,10$	$24,6 \pm 0,2$	$329,80 \pm 86,02$	$1541,00 \pm 76,53$	$5,97 \pm 2,66$	$97,30 \pm 8,11$	$10,51 \pm 1,94$	$17,70 \pm 3,56$	$274,71 \pm 7,45$
Cálcio	40 ppm	$8,17 \pm 0,03$	$24,0 \pm 0,4$	$359,60 \pm 28,33$	$957,00 \pm 14,73$	$7,87 \pm 0,21$	$88,89 \pm 16,33$	$16,33 \pm 2,34$	$22,33 \pm 3,69$	$138,98 \pm 0,00$
	60 ppm	$8,18 \pm 0,10$	$24,0 \pm 0,7$	$396,47 \pm 41,45$	$990,33 \pm 20,53$	$9,55 \pm 0,06$	$91,50 \pm 4,53$	$11,18 \pm 4,39$	$21,55 \pm 0,13$	$150,36 \pm 2,82$
	65 ppm	$8,15 \pm 0,05$	$23,7 \pm 0,2$	$421,73 \pm 9,05$	$984,00 \pm 14,42$	$10,23 \pm 0,29$	$78,43 \pm 7,84$	$13,32 \pm 1,85$	$20,78 \pm 1,44$	$153,61 \pm 0,00$
	70 ppm	$8,11 \pm 0,03$	$23,6 \pm 0,4$	$429,33 \pm 17,89$	$997,00 \pm 15,72$	$13,30 \pm 0,38$	$91,50 \pm 11,98$	$15,73 \pm 0,50$	$21,81 \pm 1,30$	$153,61 \pm 0,00$
	80 ppm	$8,51 \pm 0,40$	$24,0 \pm 0,2$	$409,47 \pm 15,73$	$1005,67 \pm 11,59$	$15,50 \pm 0,32$	$96,73 \pm 18,11$	$11,43 \pm 1,80$	$20,36 \pm 1,07$	$161,74 \pm 2,82$
EAW	40 ppm	$7,70 \pm 0,27$	$23,4 \pm 0,4$	$253,43 \pm 36,21$	$3,25 \pm 0,02$	$6,67 \pm 0,21$	$99,35 \pm 4,53$	$19,49 \pm 2,12$	$23,98 \pm 1,70$	$799,74 \pm 14,63$
	60 ppm	$7,73 \pm 0,21$	$23,1 \pm 0,3$	$433,00 \pm 5,04$	$4,31 \pm 0,07$	$7,73 \pm 0,21$	$115,03 \pm 9,06$	$17,94 \pm 0,70$	$23,79 \pm 1,68$	$1149,07 \pm 29,14$
	65 ppm	$7,81 \pm 0,12$	$23,1 \pm 0,2$	$438,77 \pm 12,34$	$4,56 \pm 0,05$	$10,03 \pm 0,46$	$100,65 \pm 5,99$	$17,93 \pm 0,49$	$19,93 \pm 3,82$	$1241,28 \pm 28,86$
	70 ppm	$7,74 \pm 0,21$	$23,0 \pm 0,5$	$447,33 \pm 8,87$	$4,83 \pm 0,03$	$12,03 \pm 2,01$	$109,80 \pm 13,58$	$18,28 \pm 1,61$	$19,73 \pm 0,60$	$1291,27 \pm 28,86$
	80 ppm	$7,69 \pm 0,15$	$23,0 \pm 0,5$	$462,80 \pm 5,12$	$5,31 \pm 0,03$	$13,50 \pm 0,26$	$107,19 \pm 11,98$	$17,81 \pm 2,19$	$20,05 \pm 1,86$	$1474,54 \pm 0,00$