



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

ALFREDO QUIRINO DE ABREU NETO

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE ANAERÓBIO COM
HIPOCLORITO ELETROGERADO IN LOCO: DESINFECÇÃO,
REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES E
FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS**

**Recife
2025**

ALFREDO QUIRINO DE ABREU NETO

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE ANAERÓBIO COM
HIPOCLORITO ELETROGERADO IN LOCO: DESINFECÇÃO,
REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES E
FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Dr. Mário Takayuki Kato

**Recife
2025**

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Abreu Neto, Alfredo Quirino de.

Pós-tratamento de efluente anaeróbico com hipoclorito eletrogerado in loco: desinfecção, remoção de micropoluentes e formação de subprodutos / Alfredo Quirino de Abreu Neto. - Recife, 2025.

117f.: il.

Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Orientação: Mario Takayuki Kato.

Inclui referências e anexos.

1. Eletrólise; 2. Trihalometanos; 3. MIOXs; 4. Multi-oxidantes; 5. LAS; 6. 17b-estradiol. I. Kato, Mario Takayuki. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ALFREDO QUIRINO DE ABREU NETO

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE ANAERÓBIO COM HIPOCLORITO
ELETROGERADO IN LOCO: DESINFECÇÃO, REMOÇÃO DE
MICROPOLUENTES E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS**

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

Aprovada em 18/07/2025

Orientador: Prof. Dr. Mario Takayuki Kato, UFPE

BANCA EXAMINADORA

participação por videoconferência
Prof.^a Dr.^a 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
Prof. Dr. Devson paulo Palma Gomes (examinador externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco

participação por videoconferência
Prof.^a Dr.^a Shyrlane Torrs Soares Veras (examinadora externa)
Universidade Federal de Pernambuco

participação por videoconferência
Prof.^a Dr.^a Elizabeth Amaral Pastich Gonçalves (examinadora externa)
Universidade Federal de Pernambuco

**“Todos nós temos nossas máquinas de tempo. Algumas nos levam de volta:
elas são chamadas recordações. Algumas nos levam adiante: elas são chamadas
sonhos.”
(Jeremy Irons)**

AGRADECIMENTOS

- Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, onde tive a oportunidade de realizar meus estudos.
- A equipe técnica, Danúbia e Ronaldo, que sempre estiveram disponíveis e que compartilharam suas experiências e ensinamentos.
- Aos professores do grupo LSA que contribuíram, dividindo seus conhecimentos. Em especial ao professor Mário, à professora Lourdinha e à Bruna Magnus.
- Aos colegas que estiveram em todos os momentos me ajudando nessa caminhada e me incentivando para a finalização dessa etapa.
- A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pelo concedimento de bolsa de apoio científico.
- Ao grupo Hidrogeron, pelo fornecimento do equipamento necessário para realização da pesquisa.
- E por fim, a Deus por me dar força e paciência em não desistir nos momentos de dificuldades.

RESUMO

O lançamento do esgoto *in natura* ou parcialmente tratado nos corpos d'água é uma grande preocupação de saúde pública, por disseminar doenças de veiculação hídrica causadas por organismos patogênicos. A desinfecção é essencial para proteger a saúde pública e ambiental. Nesse contexto, é crucial buscar tecnologias inovadoras, econômicas e sustentáveis, para ampliar a desinfecção nas estações de tratamento de efluentes. Uma dessas alternativas a geração de hipoclorito no local produzido pelo processo de eletrólise da salmoura, que resulta na formação de uma solução de multi-oxidantes (MIOX), composta por peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), dicloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e hipoclorito de sódio ($NaClO$), sendo esse último o oxidante majoritário. Esta pesquisa avaliou a viabilidade do uso da solução de MIOX na desinfecção de esgoto doméstico após o tratamento em reator *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) seguido de pós-tratamento com carvão ativado e leito de pedra. A pesquisa foi conduzida por meio de testes de jarros, utilizando três agentes desinfetantes: $NaClO$ e hipoclorito de cálcio ($Ca(ClO)_2$), obtidos comercialmente, e a solução de MIOX (obtida por eletrólise). Primeiramente, foi avaliada a formação de THM durante a cloração no *breakpoint* com a solução de MIOX. As dosagens aplicadas foram 55, 60 e 65 $mg\ Cl_2.L^{-1}$ e o tempo reacional foi de 20 min. Os resultados obtidos foram, respectivamente, 217, 171 e 63 $\mu g.L^{-1}$ de THM₄ (ou seja, a soma de clorofórmio ou triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e bromofórmio ou tribromometano (TBM), que são as quatro principais espécies de THM₄). Posteriormente, estudou-se a ação dos três agentes sanitizantes (solução de MIOX, $NaClO$ e $Ca(ClO)_2$) na desinfecção da água residuária anaeróbica na dosagem de 2 $mg.L^{-1}$ e tempo de reação de 20 min. Nesse momento foi avaliada a formação de THM, a redução de microrganismos patogênicos avaliados como coliformes totais e *Escherichia coli* (*E. coli*), redução de microcontaminantes avaliados como linear alquil benzeno sulfonato de sódio (LAS) e 17 β -estradiol (E_2), avaliação dos parâmetros físico-químicos. Também foram aplicados testes estatísticos (t de Student, Kruskal-Wallis e ANOVA) para comparação entre os agentes oxidantes. Por fim, foi validada uma metodologia para quantificação de E_2 em amostras ambientais. Os principais resultados obtidos indicaram a formação exclusiva de TCM com concentrações médias de 67 $\mu g.L^{-1}$ para o $NaClO$ e o MIOX e 65 $\mu g.L^{-1}$ para o $Ca(ClO)_2$. A solução de MIOX apresentou maior eficiência na redução de coliformes totais, onde as concentrações foram de 33600, 20300 e 5200 NMP.(100mL)⁻¹, correspondendo, respectivamente, aos agentes oxidantes $Ca(ClO)_2$, $NaClO$ e MIOX. A MIOX também mostrou maior eficiência na redução de E_2 , onde os percentuais de remoção foram de 24,4, 21,7 e 12,7%, respectivamente para a solução de MIOX, $Ca(ClO)_2$ e $NaClO$. A metodologia de validação para o hormônio E_2 mostrou-se linear na faixa de concentração de 50 a 500 $\mu g.L^{-1}$. O $Ca(ClO)_2$ foi o mais eficiente na redução da concentração do LAS (24%), possivelmente devido à formação do precipitado $CaLAS_2$. As reduções com $NaClO$ e MIOX foram de 14,5% e 8%, respectivamente. Por fim, para os resultados físico-químicos, pode ser destacada a maior redução da concentração de $N-NH_4^+$ quando se utiliza a solução MIOX em comparação com $NaClO$ e $Ca(ClO)_2$. A elevação da concentração de Cl^- , NO_3^- , ORP e pH. Logo, a MIOX mostra-se como uma alternativa competitiva aos agentes químicos comerciais.

Palavras-chave: eletrólise, trihalometanos, MIOX's, multi-oxidantes, LAS, 17 β -estradiol.

ABSTRACT

The discharge of raw or partially treated sewage into water bodies is a major public health concern, as it spreads waterborne diseases caused by pathogenic organisms. Disinfection is essential to protect public and environmental health. In this context, it is crucial to seek innovative, cost-effective, and sustainable technologies to expand disinfection in wastewater treatment plants. One such alternative is the on-site generation of hypochlorite produced through the electrolysis of brine, which results in the formation of a multi-oxidant solution (MIOX), composed of hydrogen peroxide (H_2O_2), ozone (O_3), dichlorine (Cl_2), chlorine dioxide (ClO_2), and sodium hypochlorite (NaClO), the latter being the predominant oxidant. This study evaluated the feasibility of using the MIOX solution for the disinfection of domestic sewage after treatment in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor, followed by post-treatment with activated carbon and a gravel bed. The research was conducted through jar tests using three disinfectant agents: NaClO and calcium hypochlorite ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), both commercially available, and the MIOX solution (obtained by electrolysis). First, the formation of trihalomethanes (THMs) was evaluated during breakpoint chlorination using the MIOX solution. The applied dosages were 55, 60, and 65 $\text{mg Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$, with a reaction time of 20 min. The results obtained were 217, 171, and 63 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of THM₄, respectively that is, the sum of chloroform or trichloromethane (TCM), bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM), and bromoform or tribromomethane (TBM), which are the four main THM₄ species. Subsequently, the action of the three sanitizing agents (MIOX solution, NaClO , and $\text{Ca}(\text{ClO})_2$) was studied in the disinfection of anaerobic wastewater at a dosage of 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and a reaction time of 20 min. At this stage, THM formation was evaluated, as well as the reduction of pathogenic microorganisms (measured as total coliforms and *Escherichia coli*), reduction of microcontaminants (assessed as linear alkylbenzene sulfonate - LAS and 17 β -estradiol - E₂), and evaluation of physicochemical parameters. Statistical tests (Student's t-test, Kruskal-Wallis, and ANOVA) were also applied to compare the oxidizing agents. Finally, a methodology for the quantification of E₂ in environmental samples was validated. The main results indicated the exclusive formation of TCM, with average concentrations of 67 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for both NaClO and MIOX, and 65 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. The MIOX solution showed the highest efficiency in reducing total coliforms, with concentrations of 33,600, 20,300, and 5,200 $\text{MPN}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$ corresponding to $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, NaClO , and MIOX, respectively. MIOX also showed greater efficiency in reducing E₂, with removal percentages of 24.4%, 21.7%, and 12.7% for MIOX, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, and NaClO , respectively. The validation methodology for the E₂ hormone proved to be linear in the concentration range of 50 to 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ was the most effective in reducing LAS concentration (24%), possibly due to the formation of the CaLAS_2 precipitate. Reductions with NaClO and MIOX were 14.5% and 8%, respectively. Lastly, regarding physicochemical parameters, the greatest reduction in N-NH_4^+ concentration was observed with MIOX compared to NaClO and $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Increases were also observed in Cl^- , NO_3^- , ORP, and pH concentrations. Thus, MIOX proves to be a competitive alternative to conventional chemical agents.

Keywords: electrolysis, trihalomethanes, MIOX's, multi-oxidants, LAS, 17 β -estradiol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Índice de atendimento total (IES0001 - ano 2024) e o índice de atendimento urbano (IES0002 - ano 2024) de esgotamento sanitário.	24
Figura 2 –	Mecanismos das ações germicidas do HOCl e OCl ⁻ baseados na capacidade de penetrar na membrana da célula microbiana.....	28
Figura 3 –	Reações químicas do cloreto de sódio em uma célula eletrolítica.....	33
Figura 4 –	Apresenta as estruturas químicas dos quatro principais THMs.....	35
Figura 5 –	Delineamento experimental.....	40
Figura 6 –	ETE-Mangueira: (1) Estação elevatória. (2) Caixa de areia. (3) Reatores UASB. (4) Leitões de secagem. (5) Lagoa de polimento (6) Área experimental.....	42
Figura 7 –	Esquema de filtração.....	43
Figura 8 –	Esquema experimental para a realização dos ensaios.....	44
Figura 9 –	CE (monocâmara) utilizada para produção da MIOX.....	48
Figura 10 –	Cloração breakpoint.....	58
Figura 11 –	Variações do cloro residual total e valores da ORP versus dosagens de cloro.....	60
Figura 12 –	Concentração da DQO em função da dosagem de cloro para o NaClO, Ca(ClO) ₂ e a MIOX com tempo de contato de 20 min.....	64
Figura 13 –	Concentração de THM4 no breakpoint (60 mg.L ⁻¹), e 5 mg.L ⁻¹ antes e depois do breakpoint (55 e 65 mg.L ⁻¹).....	65
Figura 14 –	Concentração de coliformes totais após a desinfecção com Ca(ClO) ₂ , NaClO e MIOX.....	77
Figura 15 –	Concentração de clorofórmio no esgoto tratado com NaClO, Ca(ClO) ₂ e MIOX.....	80
Figura 16 –	Mostra o cloro residual (cloro livre e NH ₂ Cl, NHCl ₂ e NCl ₃) após a desinfecção com o NaClO, Ca(ClO) ₂ e MIOX.....	82
Figura 17 –	Cromatogramas das amostras mostrando os tempos.....	84
Figura 18 –	Concentração do LAS total (mg.L ⁻¹) nas amostras cloradas com NaClO, Ca(ClO) ₂ e MIOX.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura A 1 – Curva analítica do efeito matriz no analito E ₁	115
Figura A 2 – Curva analítica do efeito matriz no analito E ₂	116
Figura A 3 – Curva analítica do efeito matriz no analito EE ₂	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Modo de transmissão, resistência ao cloro, organismos, doenças e agentes patológicos relacionados à contaminação por fezes.....	26
Tabela 2 –	Granulometria do leito filtrante de pedras.....	44
Tabela 3 –	Níveis dos fatores empregados no ensaio para a obtenção da redução da concentração microbiológica nos coliformes totais e <i>E. coli</i>	45
Tabela 4 –	Otimização do tempo reacional e da dosagem a ser aplicada do NaClO, Ca(ClO) ₂ e a solução de MIOX.....	46
Tabela 5 –	Parâmetros físico-químicos e microbiológicos, suas metodologias e referências.....	49
Tabela 6 –	A quantidade de LAS no esgoto no ponto de saída do reator UASB.	51
Tabela 7 –	Parâmetros cromatográficos do GC para a separação do E ₁ , E ₂ e EE ₂	53
Tabela 8 –	Características da água residuária utilizada no tratamento para desinfecção.....	57
Tabela 9 –	Resultados do pH, condutividade e potencial redox antes e após a cloração com MIOX com diferentes dosagens.....	59
Tabela 10 –	Resultados da DQO _{total} , DQO _{sol} , NTK, N-NH ₄ ⁺ e ST antes e depois da cloração com a MIOX com diferentes dosagens.....	61
Tabela 11 –	As concentrações (µg.L ⁻¹) e a distribuição percentual dos compostos TCM, BDCM, DBCM e TBM na concentração total de THM ₄ nas dosagens de 55, 60 e 65 mg.L ⁻¹	66
Tabela 12 –	Apresenta o tempo de contato (min), a dosagem (mg.L ⁻¹), a temperatura (°C), as concentrações de coliformes, de <i>E. coli</i> (NMP/100mL) e de cloro total para o processo de desinfecção com o Ca(ClO) ₂	69
Tabela 13 –	Apresenta o tempo de contato (min), a dosagem (mg.L ⁻¹), a temperatura (°C), as concentrações de coliformes, de <i>E. coli</i> (NMP/100mL) e de cloro total para o processo de desinfecção com o NaClO.....	69

Tabela 14 – Apresenta o tempo de contato (min), a dosagem (mg.L ⁻¹), a temperatura (°C), as concentrações de coliformes, de <i>E. coli</i> (NMP/100mL) e de cloro total para o processo de desinfecção com a MIOX.....	70
Tabela 15 – Parâmetros físico-químicos avaliados pré e pós-tratamento com os hipocloritos NaClO, Ca(ClO) ₂ e MIOX.....	71
Tabela 16 – Razões m/z da estrona E ₁ , E ₂ e EE ₂	83
Tabela 17 – Equações da reta analítica e valores de coeficientes de correlação (r) do E ₁ , E ₂ e EE ₂	85
Tabela 18 – Resultados dos valores mínimos e máximos do teste de Grubbs para o E ₁ , E ₂ e EE ₂	85
Tabela 19 – Valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).....	86
Tabela 20 – Valores de CV (%) para a estrona E ₁ , E ₂ e EE ₂ para os pontos da curva.....	86
Tabela 21 – Resultados da recuperação média (%) e do desvio padrão.....	87
Tabela 22 – A razão dos coeficientes angulares (RCA) e lineares (RCL) para os analitos nos E ₁ , E ₂ e EE ₂	88
Tabela 23 – Concentração de E ₂ antes e após a oxidação e seu percentual de remoção.....	89
Tabela 24 – A quantidade de LAS no efluente na saída do reator UASB.....	90
Tabela 25 – As concentrações (mg.L ⁻¹) após a desinfecção com NaClO, Ca(ClO) ₂ e MIOX, e suas respectivas reduções percentuais (%)....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela A 1 –	Estudo do planejamento fatorial 2^2 para Avaliação da Redução de Coliformes e <i>E. Coli</i> com o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$	112
Tabela A 2 –	Estudo do planejamento fatorial 2^2 para Avaliação da Redução de Coliformes e <i>E. Coli</i> com o NaClO	113
Tabela A 3 –	Estudo do planejamento fatorial 2^2 para Avaliação da Redução de Coliformes e <i>E. Coli</i> com a MIOX.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDCM	Bromodichlorometano
CEs	Células eletrolíticas
CG	Cromatográfica gasosa
CT	Cloro total
CV	Coefficiente de variação
DBCM	Dibromodichlorometano
DCM	Dichlorometano
DEs	Disruptores endócrinos
DQO	Demanda química de oxigênio
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
E ₁	Estrona
E ₂	17β-estradiol
E ₂ -D ₃	Estradiol deuterado
ECD	Detector de captura de elétrons
EE ₂	17α-etinilestradiol
FS	Extração na fase sólida
IN024	Índice de atendimento urbano
IN056	Índice de atendimento total
LAS	Linear alquil benzeno sulfonato de sódio
LD	Limites de detecção
LL	Extração líquido-líquido
LQ	Limite de quantificação
MeOH	Metanol
MFS	Microextração em fase sólida
MIOXs	Multi-oxidantes
MS	Detector de espectrometria de massa
MSTFA	N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida
NCl ₃	Tricloramina
NH ₂ Cl	Monocloramina
NHCl ₂	Dicloramina
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio amoniacal
N-NTK	Nitrogênio total

OMS	Organização Mundial da Saúde
ORP	potencial redox
OSHA	Administração de Segurança e Saúde Ocupacional
PEs	Poluentes emergentes
pH	Potencial hidrogeniônico
RCA	Coefficientes angulares
RCL	Coefficientes lineares
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SPD	Subprodutos de desinfecção
SPE	Extração em fase sólida
TBM	Bromofórmio ou tribromometano
TCM	Clorofórmio ou triclorometano
THE	Técnicas de <i>headspace</i>
THMs	Trihalometanos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO GERAL	21
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1	DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA DO SANEAMENTO	23
3.2	CENÁRIO DO SANEAMENTO NO BRASIL	23
3.3	DOENÇAS RELACIONADAS AO SANEAMENTO INADEQUADO NO BRASIL	25
3.3.1	Mecanismo de inativação microbiana do hipoclorito	28
3.4	A CLORAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: DESAFIOS DE SEGURANÇA E NOVAS TECNOLOGIAS DE DESINFECÇÃO... 29	
3.5	O AVANÇO DA TECNOLOGIA DE GERAÇÃO DA SOLUÇÃO DE MULTI-OXIDANTES (MIOXS).....	31
3.6	AS REAÇÕES QUÍMICAS NAS CÉLULAS ELETROLÍTICAS.	32
3.7	SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE DESINFECÇÃO – TRIHALOMETANOS.	34
3.8	OCORRENCIA DOS POLUENTES EMERGENTES NO ECOSISTEMA. 37	
3.8.1	Disruptores endócrinos	38
3.8.2	Surfactantes - Linear alquilbenzeno sulfonato (LAS)	38
4	METODOLOGIA	40
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS - EXPERIMENTO EM BATELADA	43
4.1.1	Cloração – experimento em modo batelada	44
4.1.1.1	Experimento I	45
4.1.1.2	Experimento II.....	45
4.1.1.3	Experimento III.	47
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.2.1	Reagentes químicos	47
4.2.2	Geração da solução de multi-oxidantes	48
4.3	MONITORAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS.....	48
4.3.1	Quantificação dos Trihalometanos	50
4.3.2	Quantificação de LAS	50

4.3.3	Determinação e validação de compostos hormonais	51
4.3.4	Preparação das soluções	52
4.3.5	Preparação da amostra	52
4.3.6	Extração em fase sólida (SPE)	52
4.3.7	Condições para derivatização	52
4.3.8	Condições cromatográficas	53
4.3.9	Metodologia	54
4.3.9.1	Método de validação	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1	INFLUÊNCIA DA CLORAÇÃO COM A SOLUÇÃO DE MIOX NO <i>BREAKPOINT</i>	57
5.1.1	Efeito da cloração com MIOX na remoção de poluentes e propriedades físico-químicas	59
5.1.2	Formação de subprodutos de desinfecção – trihalometanos	64
5.2	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO E DA DOSAGEM DE TRABALHO	68
5.3	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	70
5.4	EFEITO DA INTERVENÇÃO DE DESINFECÇÃO NA REDUÇÃO MICROBIOLÓGICA.....	76
5.5	FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS	79
5.6	VALIDAÇÃO DO MÉTODO SPE-GC-MS PARA DETERMINAÇÃO DE E ₁ , E ₂ E EE ₂ EM UMA MATRIZ COMPLEXA DE AMOSTRAS AMBIENTAIS.	83
5.6.1	Seletividade	83
5.6.2	Linearidade	84
5.6.3	Limites de quantificação e detecção	85
5.6.4	Precisão	86
5.6.5	Exatidão	87
5.6.6	Efeito matriz	87
5.7	OXIDAÇÃO DO E ₂ POR NACLO, CA(CLO) ₂ E MIOX EM EFLUENTE ANAERÓBIO.....	88
5.8	ESTUDO COMPARATIVO DOS EFEITOS OXIDATIVOS DO LAS POR NACLO, CA(CLO) ₂ E MIOX EM EFLUENTE ANAERÓBIO.....	90
5.8.1	Efeito da oxidação orgânica dos hipocloritos na concentração total de LAS	91

5.8.2	Efeitos da cloração na concentração dos homólogos C₁₀, C₁₁, C₁₂ e C₁₃ do	
LAS	95
6	CONCLUSÃO	98
7	COMENDAÇÕES	100
8	REFERÊNCIAS	101
9	ANEXO 1	112
10	ANEXO 2	115

1 INTRODUÇÃO

O fornecimento de água de qualidade é indispensável à sobrevivência humana. Estima-se que somente 0,5% da água doce do planeta está disponível e sua distribuição, ainda assim, ocorre de forma desigual (Batista Vieira et al., 2020). Uma alternativa para contribuição da segurança hídrica, é a utilização dos esgotos sanitários domésticos, quando se aplica um tratamento adequado, para as atividades que não requerem água potável (ANA, 2020).

Porém, no Brasil, a descarga do esgoto sanitário *in natura* ou parcialmente tratado quando lançado nos corpos d'água é uma das principais causas da contaminação por microrganismos patogênicos, causadores de doenças infecciosas, que constituem a preocupação central da saúde pública brasileira (Funasa, 2017). Essa problemática se agrava nas regiões com déficits hídricos, como as áreas áridas e semiáridas do nordeste brasileiro, onde a escassez de água é um dos limitadores do desenvolvimento econômico e social nessas regiões.

A etapa do tratamento que atua na inativação seletiva dos microrganismos patogênicos é o processo de desinfecção, que pode ser aplicado como pós-tratamento dos esgotos domésticos, por diminuir a mortalidade e a morbidade associadas às doenças transmitidas pela água. Existem várias tecnologias de desinfecção, como: a cloração, ozonização, radiação ultravioleta, filtração por membranas, dentre outras. Essas tecnologias já são consolidadas no campo da engenharia sanitária e desempenham um importante papel no tratamento de águas e efluentes (Sperling et al., 2003).

A cloração, uma tecnologia de desinfecção que se concentra no tratamento químico, é um dos processos de tratamento mais utilizados no mundo para a desinfecção de esgotos (Sperling et al., 2003). Ela se destaca devido à sua capacidade de desinfectar, além de sua aplicabilidade em qualquer escala e economia (Mazhar et al., 2020).

Apesar dos benefícios da utilização da cloração, ainda há uma considerável deficiência de conhecimento sobre a melhoria do processo. Isso significa que ainda é necessário desenvolver métodos que permitam combinar a eficiência do tratamento com: a diminuição do custo operacional, a sustentabilidade e preservação ambiental e a qualidade da água. Assim, é essencial investigar melhorias que minimizem os impactos ao meio ambiente e preservem os recursos hídricos, reduzindo a formação de subprodutos

nocivos (como, os trihalometanos - THMs e os ácidos haloacéticos - HAAs) e que possuam viabilidade econômica.

Nesse viés, a geração local do hipoclorito de sódio pelo processo de eletrólise do cloreto de sódio (NaCl) (Casson e Bess, 2003) tem se destacado em relação aos outros agentes oxidantes de origem clorada, como por exemplo: o cloro, o dióxido de cloro, o hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) e o hipoclorito de sódio (NaClO), entre outros. Uma vez que a produção do desinfetante por eletroquímica gera uma solução de multi-oxidantes (MIOXs) que consiste em peróxido de hidrogênio - H_2O_2 , ozônio - O_3 , dicloro - Cl_2 , dióxido de cloro - ClO_2 , e NaClO (Wu et al., 2019a; Scialdone et al., 2021).

O design avançado dessa tecnologia está alinhado com os conceitos de sustentabilidade, o que causa um impacto ambiental mínimo. Tornando-a uma opção mais atrativa e econômica devido a alguns benefícios, como a redução do volume de produtos químicos, segurança dos funcionários, eliminação das responsabilidades associadas ao transporte e gestão da segurança e saúde ocupacional (Sousa filho et al., 2022). Além disso, a obtenção da solução de MIOX depende de produtos menos tóxicos ao meio ambiente, que são o NaCl, água e energia elétrica (Scialdone et al., 2021; Wu et al., 2019a).

Agentes químicos, como os desinfetantes de origem clorada, são de fundamental importância para o controle bacteriológico. Entretanto, o cloro é um dos principais precursores na formação de subprodutos de desinfecção (SPD) que podem ser potencialmente tóxicos para o meio ambiente. Entre os subprodutos gerados, destacam-se os THMs. Esses compostos são os resultados das reações entre substâncias cloradas em conjunto com a matéria orgânica natural (predominantemente, ácidos húmicos e fúlvicos) (Mazhar et al., 2020; Srivastav et al., 2020).

A toxicidade dos THMs preocupa os especialistas, pois a principal rota de exposição dos THMs é através das águas tratadas que são utilizadas para o consumo humano. Desse modo, estudos epidemiológicos vêm sendo conduzidos para esclarecer os efeitos nocivos ao ecossistema (Font-ribera et al., 2018; Mazhar et al., 2020). Alguns estudos apontam que os THMs são substâncias carcinogênicas e genotóxicas (Font-ribera et al., 2018; Chowdhury et al., 2020).

A solução de MIOX tem o potencial para reduzir a formação de compostos potencialmente tóxicos, como THMs e HAAs, eliminar/controlar biofilmes na rede de distribuição de águas/esgoto (Choi, Y. et al., 2022). Além disso, pode facilitar na

remoção de matéria orgânica e melhorando a eficiência do processo de desinfecção tempo (Choi, Y. et al., 2022). Outro benefício é a potencial prolongação do residual de desinfetante (Choi, Y. et al., 2022).

Diante disso, esse trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de remoção de organismos patogênicos e na formação de subprodutos emergentes formados durante o processo de desinfecção do esgoto doméstico anaeróbico, comparando a ação de três hipocloritos: NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e uma solução MIOX gerada no local pelo processo de eletrólise. Também foi avaliado o potencial de oxidação desses agentes na redução de micropoluentes, tais como: linear alquilbenzeno sulfonato (LAS) e 17β estradiol (E_2). Além disso, foi investigado o impacto da solução de MIOX no *breakpoint* para a formação de THM.

No final dessa tese de doutorado, pretende-se aplicar uma tecnologia que aumente a disponibilidade hídrica utilizando águas de forma segura para atender às políticas públicas de impacto social e ambiental no Estado de Pernambuco. A intenção é buscar soluções para o saneamento inclusivo de comunidades isoladas do interior do estado.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência na remoção de organismos patogênicos e na formação de subprodutos emergentes durante o processo de desinfecção do esgoto doméstico anaeróbio, comparando três agentes oxidantes: NaClO e Ca(ClO)₂, ambos obtidos comercialmente e uma solução de MIOX gerada pelo processo de eletrólise.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Experimento I

1. Avaliar a formação de subprodutos durante o processo de desinfecção com a solução de MIOX aplicada em altas dosagens (concentração do agente oxidante), visando atingir o *breakpoint* no tratamento por cloração, quantificando as quatro principais espécies de trihalometanos (THM₄): bromofórmio (TBM), bromodiclorometano (BDCM), dibromodiclorometano (DBCM) e clorofórmio (TCM).

Experimento II

2. Otimizar as condições operacionais ideais de desinfecção em escala de bancada (batelada) para o esgoto doméstico anaeróbio tratado, por meio da variação das dosagens dos oxidantes e do tempo de contato reacional. A otimização foi realizada com base em planejamento fatorial, utilizando como agentes desinfectantes o NaClO, o Ca(ClO)₂ e a solução de MIOX.

Experimento III

3. Avaliar a formação de subprodutos durante o processo de desinfecção com NaClO, Ca(ClO)₂ e com a solução de MIOX, quantificando como THM₄.
4. Avaliar a oxidação de micropoluentes em sistema de batelada, comparando os resultados entre os agentes oxidantes estudados.
 - ✓ LAS
 - ✓ E₂
5. Analisar a ação dos agentes oxidantes na redução microbiológica dos coliformes totais e *Escherichia coli* (*E. coli*).

6. Investigar os diferentes estados de oxidação do cloro e grupos nitrogenados, por meio da quantificação de seus compostos, além de determinar a concentração dos cátions, sódio e cálcio.
7. Aplicar testes estatísticos apropriados, incluindo o teste t de Student, o teste de Kruskal-Wallis e o teste F (ANOVA), com o objetivo de comparar a eficácia dos diferentes agentes oxidantes.
8. Validar e quantificar os compostos hormônios estrona (E_1), 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol (EE_2).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA DO SANEAMENTO

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), o saneamento é o controle de todos os fatores do meio físico que exercem ou podem exercer efeitos nocivos sobre o bem-estar físico, mental e social do ser humano. Pode-se dizer que o saneamento caracteriza o conjunto de ações socioeconômicas que têm por objetivo alcançar a salubridade ambiental (Mead e Brocklehurst, 2020).

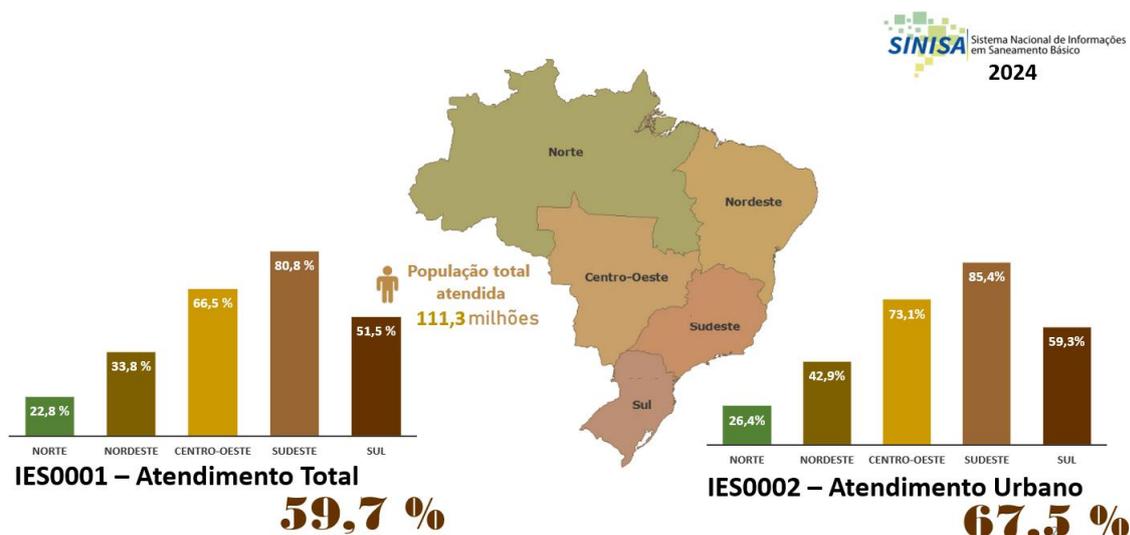
Complementando essa definição, a Lei nº 11.445/2007 atualizada pela Lei nº 14.026/2020 define saneamento básico como o conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais voltados ao abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana, manejo de resíduos sólidos, drenagem e manejo das águas pluviais urbanas. (República, 2020; Brasil, 2007). Nesse sentido, o esgotamento sanitário constitui as atividades, infraestruturas e instalações operacionais de coleta, transporte, tratamento e disposição final adequados dos esgotos sanitários no meio ambiente.

O saneamento abrange aspectos que vão além do lançamento adequado de efluentes tratados nos corpos d'água receptores. Ele também visa à proteção e à melhoria das condições de vida, como a eliminação de vetores e reservatórios de doenças transmissíveis pelas águas contaminadas através do esgoto tratado (Ibge, 2021). Assim, é sempre necessária a busca de novas tecnologias que atendam a essas necessidades e que otimizem o melhoramento do processo contínuo, preservando o meio ambiente.

3.2 CENÁRIO DO SANEAMENTO NO BRASIL

O Sistema Nacional de Informações em Saneamento Básico (SINISA) contribui para a estruturação do marco legal do saneamento, avaliando a evolução dos serviços de abastecimento de água e de esgotamento sanitário (desde 1995)(SINISA, 2024). A Figura 1 apresenta o índice de atendimento total (IES0001) de esgotamento sanitário do SNIS-AE 2022 e o índice de atendimento urbano (IES0002) de esgotamento sanitário do SINISA-2024.

Figura 1 Índice de atendimento total (IES0001 - ano 2024) e o índice de atendimento urbano (IES0002 - ano 2024) de esgotamento sanitário.



Fonte: (SINISA, 2024) adaptado.

O relatório disponibilizado pelo SINISA reporta que, em 2024, somente 59,7% da população do Brasil teve atendimento ao esgotamento sanitário (Figura 1). Entretanto, esse atendimento ocorre de forma desigual entre as cinco grandes regiões do país. A região Sudeste apresenta a maior cobertura de atendimento sanitário, com 80,8%, seguida pela região Centro-Oeste com 66,5%, e a região Sul com 51,5%. As regiões Nordeste e Norte apresentam os piores índices de cobertura, com apenas 33,8% e 22,8%, respectivamente.

A Figura 1 também apresenta os dados obtidos para o atendimento urbano (IES0002) disponibilizados pelo SINISA para o ano de 2024. Os resultados reportados também apresentam os mesmos desafios para os centros urbanos, especialmente nas regiões Nordeste e Norte, onde os índices de cobertura são de 42,9% e 26,4%, respectivamente. A região Sul apresenta uma cobertura de 59,3%, seguido do Centro-Oeste com 73,1% e do Sudeste com 85,4%. Apesar dos investimentos de até R\$ 120 bilhões liberados pelo governo federal, conforme previsto pelos decretos n.º 11.466 e 11.467 de 5 de abril de 2023, que têm como finalidade garantir a universalização do serviço até 2033, os dados do SINISA de 2024 demonstram que ainda estamos distantes de atingir a cobertura ideal de 100% (GOV, 2023). Isso pode ser observado, principalmente, nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, onde o atendimento de esgoto

sanitário está muito abaixo de 50%, evidenciando a necessidade de políticas públicas para essas regiões com baixo atendimento ao tratamento de águas contaminadas.

Esse mesmo cenário tem se repetido durante anos. Pode-se estimar que cerca de metade do esgoto produzido no país está sendo lançado na natureza sem tratamento, contribuindo para os diversos problemas associados a essa prática, como as doenças de veiculação hídrica (Mdr, 2021).

Dentre as possíveis causas para esse cenário na prestação dos serviços de esgotamento sanitário no país, podem ser destacadas as seguintes (Mdr, 2021):

- A descontinuidade de políticas públicas nos diferentes governos, a ineficiência na gestão dos prestadores de serviços, a carência de recursos financeiros (governos federal, estaduais e municipais) e falta de planejamento, a fiscalização frágil, o setor de regulação incipiente, dentre outros.
- A existência de domicílios em áreas irregulares inviabiliza a construção de redes de esgotos, o que ocasiona uma desarticulação das políticas de planejamento urbano, habitacional e de mobilidade urbana com as políticas de saneamento.

3.3 DOENÇAS RELACIONADAS AO SANEAMENTO INADEQUADO NO BRASIL

Um grande número de doenças está relacionada com a destinação inadequada dos dejetos humanos de origem orgânica. Na Tabela 1, é apresentado os principais organismos patogênicos que afetam a saúde pública. Também são apresentados: o grau de resistência ao cloro, as doenças que podem ocasionar, os agentes patológicos e os modos de transmissão.

Tabela 1 Modo de transmissão, resistência ao cloro, organismos, doenças e agentes patológicos relacionados à contaminação por fezes.

Organismos	Resistência ao cloro	Doenças	Agentes patológicos	Modo de transmissão
Bacterioses	Baixa	Febre tifóide e paratifóide Cólera Diarréia aguda	Salmonella typhi e S. paratyphi Vibrio cholerae Shigella spp. Escherichia coli Campylobacter	
Viroses	Moderada	Hepatite A e E Poliomielite Diarréia aguda	Vírus da hepatite A Vírus da poliomielite Vírus Norwalk Rotavírus Adenovírus Calicivírus	Fecal-oral em relação a água
Protozoonoses	Alta	Diarréia aguda Toxoplasmose	Giardia lamblia Cryptosporidium spp. Balantidium coli Toxoplasma gondii	
Helmintíases	Moderada	Ascaridíase Tricuríase Ancilostomíase	Ascaris lumbricoides Trichuris trichiura Ancylostoma duodenale Necator americanus	Fecal-oral em relação ao solo (geohelminhos)
		Esquistossomose	Schistosoma mansoni	Contato da pele com água contaminada
		Teníase	Taenia solium Taenia saginata	Ingestão de carne mal cozida
		Cisticercose	Taenia solium	Fecal-oral, em relação a água e alimentos contaminados

Fonte: Adaptado de (Moura e Landau, 2016 ; OMS, 2022; Funasa, 2004).

Segundo a OMS (2022), a definição de metas de desempenho para eliminação de todos os microrganismos patogênicos potencialmente transmitidos pela água não é factível. Por esse motivo, abordam-se os patógenos de referência, levando em consideração variações nas características, comportamentos e susceptibilidades dos grupos a diferentes processos de tratamento. Tipicamente, as bactérias, os vírus, os protozoários e os helmintos são os quatro principais grupos de referência dos

microrganismos causadores de doenças de veiculação hídrica prejudiciais à saúde humana (Tabela 1).

Os principais modos de transmissão podem ser destacados da seguinte forma (Funasa, 2004):

- a) Contato direto da pele com o solo contaminado por larvas de helmintos, provenientes de fezes de portadores de parasitoses;
- b) Contato direto da pele com a água contaminada por cercárias;
- c) Ingestão de alimentos e água contaminados diretamente pelos dejetos;
- d) Ingestão de alimentos diretamente contaminados pelas mãos de pessoas e carnes contaminadas mal-cozidas, devido à falta de higiene pessoal.

Com relação à resistência ao cloro, as bactérias são os microrganismos patogênicos mais sensíveis à inativação por esse agente químico. É importante destacar que as bactérias tipicamente entéricas não crescem na água e sobrevivem por curtos períodos quando comparadas aos vírus e aos protozoários (Moura e Landau, 2016; OMS, 2022; Funasa, 2004).

Por sua vez, os helmintos e os vírus possuem, em sua grande maioria, sensibilidade moderada à ação do cloro. Os vírus são os menores patógenos e, portanto, são mais difíceis de remover por processos físicos, como a filtração. Podem persistir por longos períodos e possuem uma dose infecciosa baixa (Moura e Landau, 2016; OMS, 2022; Funasa, 2004).

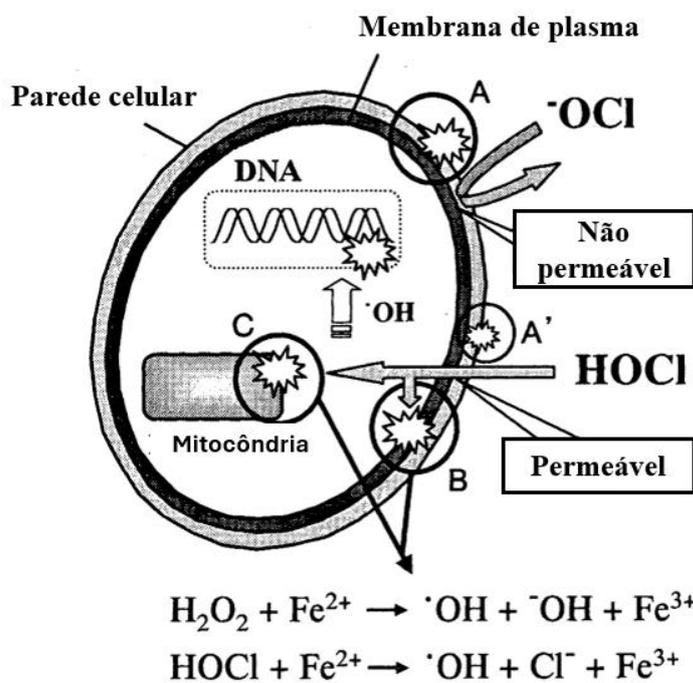
Os protozoários são o grupo de patógenos mais resistentes a desinfecção por cloro. Entretanto, eles possuem um tamanho moderado, superior a 2 μm , podendo ser removidos facilmente pelos processos físicos (ex.: sedimentação) (Moura e Landau, 2016; OMS, 2022; Funasa, 2004).

A Tabela 1 também apresenta uma pequena variedade de patógenos, representando um grupo enorme de microrganismos existentes. Esses patógenos podem causar inúmeras doenças, como poliomielite, diarreia aguda, hepatite, teníase, febre tifoide, entre outras.

3.3.1 Mecanismo de inativação microbiana do hipoclorito

Os mecanismos de inativação dos microrganismos são bem conhecidos e já foram descritos detalhadamente por diferentes estudos (Fukuzaki, 2006). Quando presentes em solução aquosa, o NaClO se dissocia em ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl^-). A Figura 2 descreve o mecanismo de ação da solução composta por essas duas espécies dissociadas, baseado na capacidade de penetrar na membrana da célula microbiana.

Figura 2 Mecanismos das ações germicidas do HOCl e OCl^- baseados na capacidade de penetrar na membrana da célula microbiana.



Fonte: Adaptado de Fukuzaki (Fukuzaki, 2006)

O ClO^- não pode permear as membranas celulares que não estão danificadas, enquanto o HOCl pode, pois não são carregados. Por esse motivo, a propriedade bactericida desse agente químico é atribuída à concentração de HOCl quando estão em solução. Desse modo, quando está dentro da membrana plasmática, o HOCl reage com as proteínas, com os aminoácidos que contêm enxofre, com a metionina, levando a formação de intermediários muito reativos, o que ocasiona a inativação da proteína. (Gray et al., 2013).

O HOCl também pode reagir com nucleotídeos e lipídios, levando à quebra das cadeias de RNA e DNA, peroxidação lipídica e outros danos que ocasionam a morte celular (Gray et al., 2013). Ele pode causar danos ao DNA por meio da formação de derivados clorados das bases de nucleotídeos. Além disso, o HOCl pode interagir com componentes celulares nucleofílicos, resultando na perda de funções fisiológicas. Em suma, o HOCl exerce sua ação germicida, principalmente pela oxidação de grupos sulfidril de enzimas essenciais e antioxidantes, bem como por efeitos deletérios no DNA.

A Figura 2 mostra que, durante a exposição do HOCl, o Fe^{2+} pode ser liberado aos centros de ferro microbianos, contribuindo para a produção de íons OH^{\cdot} altamente reativos por meio da reação de Fenton. A reação entre o HOCl e o Fe^{2+} é apontada como uma potencial fonte de OH^{\cdot} em neutrófilos ativados, o que pode ser responsável pela potente atividade germicida do HOCl (Fukuzaki, 2006). Outro fator que pode contribuir para a letalidade é a inibição do transporte de íons, metabólitos e proteínas através das membranas bacterianas. Embora o HOCl possa danificar células bacterianas através de vários mecanismos (Gray et al., 2013), sua ação por meio da geração de radicais livres como o $\bullet OH$ parece ter um papel central na sua eficácia germicida.

3.4 A CLORAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: DESAFIOS DE SEGURANÇA E NOVAS TECNOLOGIAS DE DESINFECÇÃO.

O cloro, principalmente na forma de NaClO, tem sido um dos desinfetantes mais utilizados no processo de desinfecção de águas residuárias de origem doméstica, devido ao seu baixo custo, melhoria nas características do efluente (redução da cor, turbidez, odor, carga microbiológica) e praticidade (Sedlak e Gunten, 2011; Mazhar et al. 2020). Contudo, as estações de tratamento estão sempre em busca de tecnologias de desinfecção com maior segurança operacional e ambiental, contemplando, assim, a melhoria dos processos (Mazhar et al., 2020).

As preocupações e regulações de segurança do gás cloro fizeram com que muitas concessionárias de água/esgoto o substituíssem por formas mais seguras, como NaClO e $Ca(ClO)_2$ (Bradford, 2011). No entanto, mesmo nessas formas, ainda existem riscos de derramamento e contato com agentes redutores fortes ou óleos (Bradford, 2011). Vale ressaltar que a gestão inadequada no transporte, no armazenamento e as instalações inapropriadas são fatores que preocupam as autoridades de saúde pública e as agências

ambientais, pois estão associados a acidentes indesejados (Santos, 2017; Cetesb, 2011; Sousa Filho et al., 2022).

Um dos fatores que resultam nessa preocupação é o alto índice de acidentes que estão relacionados à exposição a esse agente químico/tóxico e ao seu manuseio inadequado. Um exemplo que destaca a importância dessa mudança é o acidente ocorrido em 2011 (Piquete, São Paulo), em que o vazamento de 4 mil litros de NaClO provocou uma névoa e um forte odor de cloro. O agente químico atingiu um córrego, sendo diluído em água e reagindo também com a matéria orgânica dos esgotos lançados *in natura*, devido ao poder de oxidação do NaClO (Cetesb, 2011). Outros acidentes também foram observados, como em 2013, com o vazamento na estação de água, sendo muito prejudicial aos trabalhadores, pois, quando inalado, o gás cloro entra em contato com a umidade do pulmão e produz ácido clorídrico, causando queimaduras nas vias aéreas (Sul, 2013). Em 2017, a colisão entre duas carretas resultou no vazamento do produto químico e na interdição da via pública na Rodovia dos Imigrantes, São Paulo (Santos, 2017).

Portanto, tão importante quanto a eficácia na inativação dos organismos patogênicos é a segurança para manuseio, aplicação e transporte, estabilidade durante o armazenamento. Alguns desinfetantes alternativos já são conhecidos pela indústria do tratamento de efluentes, dentre os muitos, podem ser citados o dióxido de cloro, NaClO, o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, entre outros. Contudo, apesar da eficácia durante o processo de desinfecção, esses compostos podem formar subprodutos indesejáveis, como os compostos organohalogenados e os THMs. No entanto, dependendo do oxidante (dióxido de cloro), podem formar clorito e clorato (Metcalf, 2016). Em contrapartida, a desinfecção eletroquímica para a geração de NaClO está ganhando uma grande aceitação na indústria da água. A produção de NaClO no local por meio da eletrólise é uma alternativa para a desinfecção de água. No entanto, poucos foram os estudos sobre as reações e a formação de subprodutos que ocorrem durante o processo de desinfecção, apresentando uma lacuna no entendimento do efeito desse agente oxidante sobre os efeitos adversos que estão associados aos riscos ergonômicos, econômicos e ambientais.

Uma estratégia que também pode ser utilizada no tratamento de águas residuárias é a cloração *Breakpoint* (Malcolm et al., 2017; Letterman, 2010). Esse processo pode ser utilizado no tratamento de águas e efluentes com presença de amônia, que visa a oxidação completa dessa substância e a consequência forma o cloro livre. O cloro, composto

desinfetante, pode reagir com a amônia para a formação da cloraminas (monocloramina, dicloramina e tricloramina)(Letterman, 2010).

O aumento contínuo da dosagem de cloro pode promover a decomposição das cloraminas, resultando na conversão da amônia em nitrogênio gasoso. Somente após essa etapa, conhecida como *breakpoint*, o cloro residual presente na água passa a estar predominantemente na forma livre.

Esse processo é amplamente utilizado devido à sua capacidade de aumentar a eficiência microbiológica da desinfecção e reduzir compostos indesejáveis associados à presença de cloraminas. Entretanto, a aplicação de altas dosagens de cloro no sistema, especialmente durante a cloração *breakpoint*, pode resultar em excesso de cloro residual ao final do tratamento. Nesses casos, torna-se necessária a remoção/neutralização desse excesso, por meio de estratégias de descloração, a fim de garantir o atendimento aos padrões de lançamento de efluentes exigidos pela legislação ambiental.

3.5 O AVANÇO DA TECNOLOGIA DE GERAÇÃO DA SOLUÇÃO DE MULTI-OXIDANTES (MIOXs).

A geração da solução de MIOXs não é uma tecnologia nova. Ela também é conhecida como geração de hipoclorito no local ou água eletroativada. A MIOX consiste em uma solução composta por diferentes agentes oxidantes, sendo eles: peróxido de hidrogênio - H_2O_2 , ozônio - O_3 , diclorina - Cl_2 , dióxido de cloro - ClO_2 , e $NaClO$, sendo o $NaClO$ o oxidante majoritário, representando o maior percentual na composição da MIOX (Wu et al., 2019a). Essa tecnologia teve origem em 1970 como um desinfetante no tratamento de água. Entretanto, não foi adotada pela indústria de tratamento de esgotos na época, devido aos altos custos operacionais e às intensivas manutenções, quando comparados com o tratamento de efluentes pelo cloro gasoso (Rivera e Matousek, 2015).

Atualmente, o aprimoramento da tecnologia de geração da solução de MIOX, ocasionou a redução dos custos para implantação dos geradores da solução de MIOX, e as preocupações relacionadas aos riscos de segurança, associados ao transporte e armazenamento dos agentes químicos clorados, reavivaram o interesse pela geração local do $NaClO$. Desse modo, a geração da solução de múltiplos oxidantes tornou-se uma opção

mais atrativa e econômica devido às seguintes vantagens que essa tecnologia apresenta (Casson e Bess, 2003), como:

- i. Redução do volume de produtos químicos nocivos armazenados no local;
- ii. Maior segurança dos funcionários e visitantes;
- iii. Eliminação de responsabilidades associadas ao transporte de materiais perigosos;
- iv. Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA) e preocupação com o meio ambiente minimizando os planos de resposta a emergências.

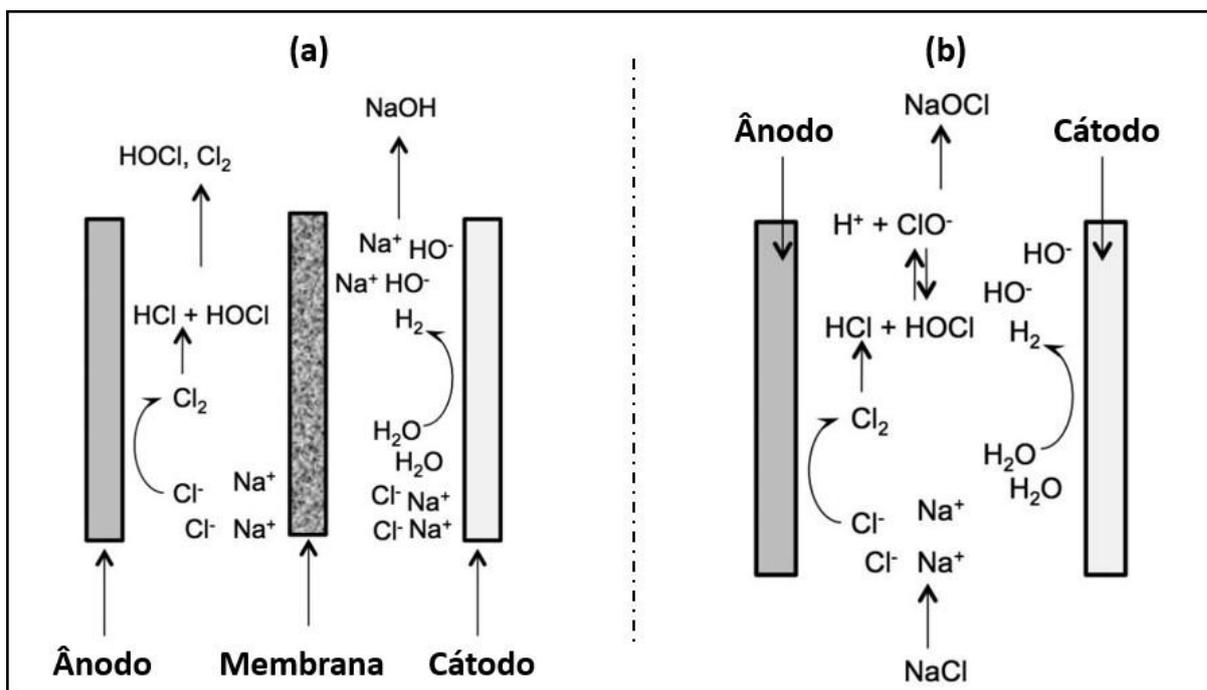
Em adição, os produtos saneantes e desinfetantes gerados no local apresentam um menor risco ambiental, pois utilizam apenas recursos naturais renováveis que não geram fluxo de resíduos (por exemplo: água, sal e energia). Desse modo, eles podem ser uma solução para os problemas ambientais e as preocupações econômicas (Casson e Bess, 2003).

3.6 AS REAÇÕES QUÍMICAS NAS CÉLULAS ELETROLÍTICAS.

A geração de hipoclorito no local ocorre mediante a utilização de células eletrolíticas (CEs) que realizam as reações eletroquímicas do agente desinfetante. As CEs podem ser classificadas em dois grupos (Figura 3):

- (a) CEs separadas - quando o cátodo e o ânodo são separados por uma membrana que permite que a corrente flua do ânodo para o cátodo, mas não permite que as soluções contidas nos compartimentos do ânodo e do cátodo se misturem;
- (b) CEs não separadas - quando os eletrodos estão imersos em uma mesma CE sem a presença de uma membrana.

Figura 3 Reações químicas do cloreto de sódio em uma célula eletrolítica.



Fonte: Casson e Bess, 2003.

(a) CE separada por membrana; (b) CE não separadas (monocâmara)

Os insumos prioritários para a geração do NaClO pelo processo de eletrólise são: a água, o NaCl e a energia elétrica. Quando o NaCl entra em contato com a água se dissocia, liberando íons cloreto ($\text{Cl}^-_{(aq)}$). Os $\text{Cl}^-_{(aq)}$ são oxidados por uma corrente elétrica que passa pela célula na superfície do ânodo. Desse modo, a reação produz o cloro gasoso dissolvido ($\text{Cl}_{2(g)}$) através de um processo chamado de eletro-oxidação, conforme a reação 1:



O $\text{Cl}_{2(g)}$ produzido é rapidamente hidrolisado na presença de água (H_2O) para produzir o ácido clorídrico (HCl) e o ácido hipocloroso (HOCl), conforme a reação 2:



Simultaneamente, as reações eletroquímicas da superfície do cátodo utilizam a H_2O como um acceptor de elétrons, reduzindo e produzindo o gás hidrogênio (H_2) e íon hidróxido (OH^-), conforme a reação 3:



Desse modo, nos sistemas geradores de $NaClO$ no local onde as CEs são monocâmaras, os íons OH^- produzidos no cátodo se combinam com os ácidos produzidos no ânodo, resultando na formação do íon hipoclorito (ClO^-), conforme a reação 4:



Logo, a solução saturada de $NaCl$ converte-se em uma solução desinfetante contendo cloro aquoso na forma de $NaOCl$, conforme a reação química geral apresentada abaixo (reação 5) para um CE de monocâmara.



Desse modo, é gerada a solução de múltiplos oxidantes decorrente da eletrólise da salmoura (Rivera e matousek, 2015). Essa solução, além de possuir ação sobre as cargas microbiológicas, pode possuir o potencial para redução na formação de subprodutos no processo de desinfecção, como os THMs (Hamm, 2002), como também possui o potencial na redução da concentração de poluentes emergenciais, como: LAS e o E_2 .

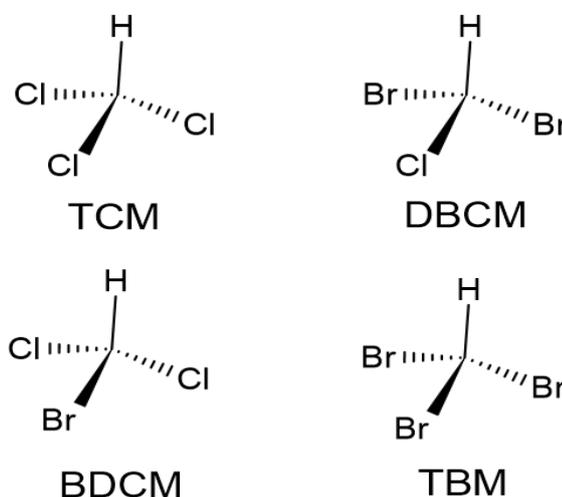
3.7 SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE DESINFECÇÃO – TRIHALOMETANOS.

A cloração dos efluentes, mesmo em baixas concentrações, gera a formação de subprodutos indesejados. Dentre esses subprodutos formados, pode-se destacar a formação de THMs, que é o resultado das reações entre a matéria orgânica natural (predominantemente, ácidos húmicos e fúlvicos) e os compostos halogenados (Gallard e

Von Gunten, 2002; Mazhar et al., 2020; Gad, 2024). Os THMs se formam devido à presença do cloro e/ou bromo (Srivastav et al., 2020).

Os THMs são derivados da substituição de três dos hidrogênios do metano (CH_4) pelos compostos halogenados - cloro e bromo, ou suas combinações (Mazhar et al., 2020; Srivastav et al., 2020). Este grupo está limitado a quatro espécies mais comumente observadas (Figura 4): triclorometano ou clorofórmio (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano ou bromofórmio (TBM) (Thokchom et al., 2020; Gad, 2024).

Figura 4 Apresenta as estruturas químicas dos quatro principais THMs.



Fonte: O autor (2025).

A Figura 4 mostra as estruturas químicas das quatro principais espécies de THM. O que diferencia os diferentes compostos são os números dos átomos de halogênio (Cl e Br) ao redor do carbono central. A soma das concentrações do TCM, TBM, DBCM e BDCM é conhecida como concentração total de trihalometano ou THM_4 .

A principal rota de exposição aos THMs é através das águas tratadas utilizadas para o consumo humano: ingestão e contato dérmico (Mazhar et al., 2020). Chowdhury et al. (2020) reportaram em sua pesquisa o efeito dos THMs quando inalados em eventos sucessivos de banho e previram em estudos estatísticos um aumento 5 vezes maior no índice de contaminação crônica quando exposto ao nono evento consecutivo. Chowdhury et al. (2020) também monitoraram os parâmetros de qualidade de águas e a concentração

do THM na fonte de água dessalinizada e sua mistura no sistema de distribuição em Dhahran e Al-Khobar, Arábia Saudita. Os autores relataram que o aumento do cloro residual livre e do carbono orgânico dissolvido contribuíram para a elevação da concentração do THM de 10,1 para 19,2 µg/L entre as duas fontes monitoradas.

Desse modo, monitorar a presença dos THMs é de fundamental importância, visto que esses contaminantes são considerados indicadores de exposição dos subprodutos do processo de desinfecção (Thokchom et al., 2020) e possuem um alto grau de permeabilidade cutânea (Srivastav et al., 2020). Um estudo recente reporta a tendência crescente ao risco de câncer quanto maior for o tempo de exposição aos THMs (Chowdhury et al., 2020). Entretanto, o processo por via da inalação é o que apresenta o maior potencial para o risco de câncer quando comparado à absorção dérmica e à ingestão (Siddique et al., 2015).

Outras comorbidades estão associadas à exposição aos THMs. Dentre elas, há evidências da influência dos THMs nas lesões hepáticas e diabetes mellitus tipo II (Andra et al. 2014; Makris et al., 2016). Os THMs podem atuar como toxinas hepáticas com um maior indício dos efeitos diabetogênicos. No entanto, existe a necessidade da realização de estudos voltados para a elucidação dessa temática (Makris et al., 2016).

Vale ressaltar que os THMs podem ser utilizados no monitoramento como biomarcadores de exposição. Desse modo, eles podem prevenir diversos distúrbios à saúde humana, como: anemia, mutagenicidade, genotoxicidade, citotoxicidade, distúrbios do sistema nervoso central, retardo no crescimento, entre outros (Andra et al., 2014; Makris et al., 2016; Srivastav et al., 2020).

A quantificação dos THMs geralmente é realizada por cromatografia gasosa (CG) acoplada com um detector de espectrometria de massa (MS) ou captura de elétrons (ECD) (Alexandrou et al., 2017; Dominguez-Tello et al., 2020). No entanto, a principal diferença entre os métodos empregados reside na etapa de pré-tratamento da amostra, pois várias técnicas foram desenvolvidas para quantificação desses contaminantes halogenados. As técnicas de concentração de amostras incluem extração líquido-líquido (LL), extração na fase sólida (FS), técnicas de *headspace* (THE): dinâmico, estático e direto, microextração em fase sólida (MFS), entre outras (Alexandrou et al., 2017; Dominguez-Tello et al., 2020; Pérez Pavón et al., 2008).

Todas as técnicas para o pré-tratamento de amostra citadas acima apresentam algumas desvantagens, como exemplo:

- (i) A LL apresenta um alto risco de contaminação;
- (ii) A FS apresenta baixa recuperação da amostra e potencial de perda;
- (iii) A MFS é considerada semiquantitativa;
- (iv) As THEs são as mais utilizadas, mas apresentam um elevado tempo de análise.

No estudo proposto por Alexandrou e colaboradores (2017), os autores desenvolveram um novo método de THE direto que fornece uma análise mais rápida, analisando em uma amostra bruta. O procedimento eliminou etapas complexas de preparo de amostras e permitiu detecção em níveis de traço (>1 ppb) e acoplado ao cromatógrafo gasoso e detecção por microcaptura de elétrons.

3.8 OCORRENCIA DOS POLUENTES EMERGENTES NO ECOSISTEMA

Os sistemas de tratamento convencionais de águas residuárias não são eficientes na remoção dos poluentes emergentes (PEs), como: os desreguladores endócrinos e os surfactantes, que são produtos químicos industrializados ou naturais que não possuem *status* regulatório e cujo efeito à saúde ambiental e pública não é bem conhecido (Deblonde et al., 2011). Neste contexto, pesquisas vêm sendo desenvolvidas em busca de melhores soluções para elucidar os impactos ambientais nos ecossistemas, decorrentes da presença desses microcontaminantes (Sabeen et al., 2018).

Encontrar soluções sustentáveis e tratamentos sistemáticos para águas residuárias é uma maneira de antecipar/prevenir os riscos associados aos contaminantes antropogênicos (Dulio et al., 2018). Mesmo em baixas concentrações (ng.L^{-1}), os PEs podem ser reativados e reintroduzidos na cadeia alimentar (Bolong et al., 2009). Por essa razão, a principal preocupação dos pesquisadores no tratamento dos PEs é a sua destinação no meio ambiente, seja pela absorção no sedimento, pelo transporte na fase aquosa ou pela degradação (Geissen et al., 2015).

3.8.1 Disruptores endócrinos

Dentro dos grupos dos PEs encontram-se aqueles que causam a disfunção do sistema hormonal, conhecidos como disruptores endócrinos (DEs). Exemplos incluem: os hormônios E_1 , E_2 , e EE_2 (Grobin et al., 2024). Esses microcontaminantes são agentes exógenos que interferem na síntese, transporte, secreção, recepção e/ou ação dos hormônios naturais, que são responsáveis pela manutenção da homeostase (Diamanti-Kandarakis et al., 2009; Tanui et al., 2025).

As possíveis rotas de entrada dos DEs no meio ambiente são através da excreção humana (urina/fezes), águas residuárias hospitalares e despejo inadequado de medicamentos (Adeel et al., 2017). Uma vez que, esses microcontaminantes seguem pela rede coletora de esgoto até atingir os corpos hídricos (Ting e Praveena, 2017).

A presença dos DEs no meio ambiente atua como um vetor de contaminação à saúde pública. Quando os DEs atingem as dietas alimentares, eles podem causar diversos distúrbios hormonais nos seres humanos, como: distúrbios imunológicos, neurológicos, reprodutivos e carcinogênicos (Krantzberg e Hartley, 2018). A disfunção do sistema endócrino pode resultar em efeitos deletérios, como: a hiperfunção (quantidades excessivas hormonais) ou a hipofunção (deficiência hormonal) do sistema endócrino, além de prejudicar o mecanismo epigenético, alterando a expressão de genes vitais para a síntese, metabolismo e funcionalidade hormonal (Chou, 2019).

3.8.2 Surfactantes - Linear alquilbenzeno sulfonato (LAS)

O LAS, um surfactante presente nas águas residuárias, é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C_{10} a C_{16} com predominância de C_{10} a C_{13} (Mungray e Kumar, 2009; Zígolo et al., 2020). Esse composto químico está presente em uma grande variedade de produtos de limpeza, assim é inevitável a sua presença nas estações de tratamento de esgoto (Nunes e Teixeira, 2022; Wu et al., 2023). O alto consumo desses surfactantes está associado a diversos impactos ambientais, como a diminuição da permeabilidade à luz e oxigenação da superfície aquática, devido à formação de espuma, afetando assim, todo o ecossistema (Nunes e Teixeira, 2022).

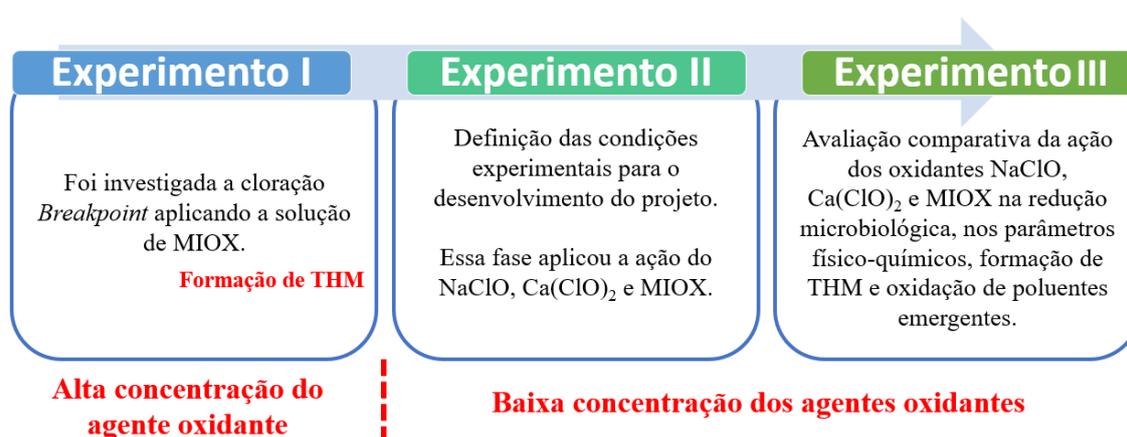
O LAS é considerado biodegradável em condições aeróbias, com um percentual de biodegradação superior a 90 % (Marinho et al., 2022). Em contraste, o LAS pode ser transportado para zonas anaeróbias, onde os processos de degradação são ineficientes. A degradação anaeróbia ainda está sendo investigada e há relatórios que indicam que o LAS pode não ser degradado na ausência de oxigênio (García et al., 2005), uma vez que etapas enzimáticas conhecidas envolvidas na mineralização aeróbia requerem oxigênio molecular. Em sistemas anaeróbios, os processos de degradação dependem de aceptadores alternativos, como a produção de nitrato, sulfato ou carbonato, sulfeto de hidrogênio, nitrogênio molecular, amônia e/ou metano. (García et al., 2005; Zhu et al., 2018; Zígolo et al., 2020).

Para concluir, é importante destacar que, apesar dos avanços na aplicação do hipoclorito no tratamento de águas residuárias, ainda são escassos os dados na literatura quanto à atuação da MIOX, especialmente no que se refere à oxidação de microcontaminantes, como o E₂ e o LAS. Assim, é necessário desenvolver a compreensão sobre a eficiência de remoção, mecanismos funcionais e fatores específicos dos diferentes tipos de hipoclorito utilizados na atualidade. Estudos já abordaram a eficiência microbiológica da ação da MIOX (Ersoy et al., 2019), porém há uma lacuna significativa no que diz respeito à compreensão dos mecanismos de oxidação da MIOX frente a contaminantes orgânicos e na formação de subprodutos gerados no processo de desinfecção.

4 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi realizada utilizando um esquema em modo batelada, visando otimizar as condições de operação por meio de um sistema de jarros (bancada). Três tipos de agentes oxidantes foram utilizados: NaClO, Ca(ClO)₂ e uma solução de MIOX obtida pelo processo de eletrólise. O delineamento experimental consistiu em 3 experimentos onde foi investigada a ação da MIOX na cloração de *breakpoint* (Experimento I) e a ação dos hipocloritos NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX como agentes desinfectantes de esgotos (Experimento II e III) (Figura 5).

Figura 5 Delineamento experimental.



Fonte: O autor (2025).

Alta concentração do agente oxidante – Variando de (20 – 70 mg.L⁻¹) visando atingir a cloração no *breakpoint*.

Baixa concentração do agente oxidante – 2 mg.L⁻¹ visando de aproximar das concentrações reais de tratamento

Experimento I – Avaliação da formação de THM em águas residuárias cloradas com altas doses de MIOX durante o processo de oxidação.

A maioria dos estudos tem se concentrado em avaliar baixas doses de cloro. Portanto, no primeiro momento, foi investigada a ação da solução de MIOX no sistema de cloração *breakpoint*. Assim, o Experimento I, teve como objetivo avaliar a formação de THM em águas residuárias cloradas com altas doses de MIOX durante o processo de oxidação.

Experimento II – Avaliação da ação de agentes oxidantes NaClO, Ca(ClO)₂ e da solução de MIOX em baixas dosagens de cloro e otimização dos parâmetros experimentais para redução da concentração de coliformes totais e *E. coli*.

Posteriormente, no Experimento II, investigou-se a ação dos agentes oxidantes NaClO, Ca(ClO)₂ e da solução de MIOX em baixas dosagens de cloro. Para otimizar a pesquisa, foi empregada uma estratégia experimental para avaliar a influência combinada dos fatores tempo de contato (5, 10, 15, 20 e 25 min) e dosagem (2, 4, 6, 8 e 10 mg.L⁻¹) na eficácia da redução da concentração microbiológica de coliformes totais e *E. coli*. Nesse momento, foi utilizado um planejamento fatorial 2² com ponto central em quintuplicata. Assim, definiu-se o tempo e a dosagem a serem aplicados nos experimentos subsequentes.

Experimento III – Avaliação comparativa da ação dos oxidantes NaClO, Ca(ClO)₂ e da solução de MIOX na redução microbiológica, na formação de THM e na oxidação de poluentes.

Definidos o tempo e a dosagem a serem aplicadas, foi investigada a ação de forma comparativa dos oxidantes NaClO, Ca(ClO)₂ e da solução de MIOX.

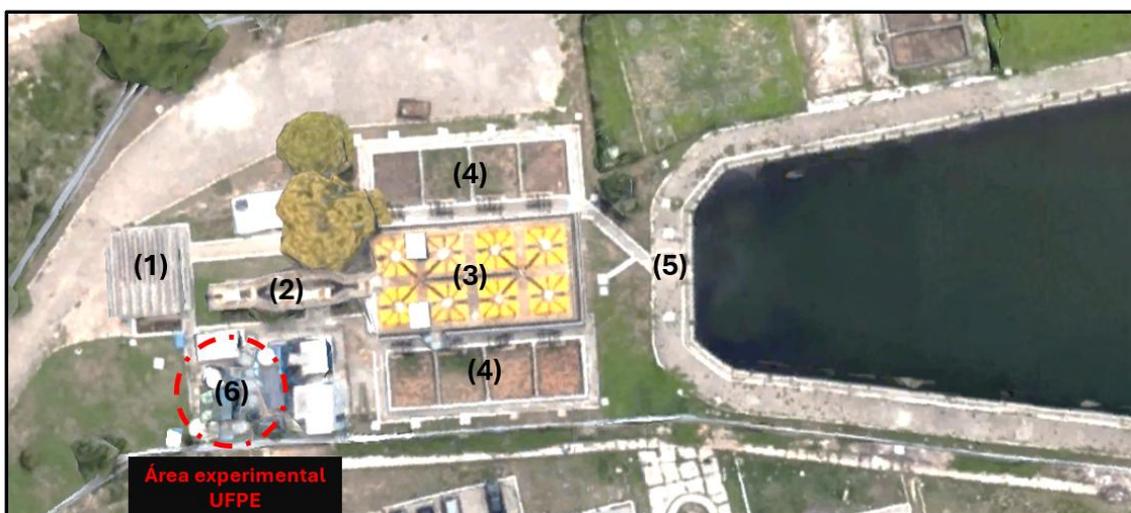
- (1) Na redução microbiológica da *E. coli* e coliformes totais;
- (2) Na formação dos subprodutos do processo de desinfecção, os THMs;
- (3) Nos processos oxidativos na redução da concentração de LAS;
- (4) Na redução da concentração de E₂; e
- (5) Nos parâmetros de monitoramento físico-químicos.

O experimento foi desenvolvido utilizando esgoto real de um pós-tratamento anaeróbio (ETE-Mangueira).

Descrição do ponto de coleta – Estação de tratamento de esgoto Mangueira (ETE-Mangueira)

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Mangueira, operada pela Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA), tem capacidade de tratar 32 litros de esgoto por segundo (COMPESA, 2024). Localizada na cidade do Recife, a ETE recebe os esgotos domésticos provenientes dos bairros da Mangueira, Mustardinha e San Martin. A Figura 6 apresenta a localização da ETE Mangueira e o ponto de coleta do efluente utilizado.

Figura 6 ETE-Mangueira: (1) Estação elevatória. (2) Caixa de areia. (3) Reatores UASB. (4) Leitos de secagem. (5) Lagoa de polimento (6) Área experimental.



Fonte: Google Earth (2024)

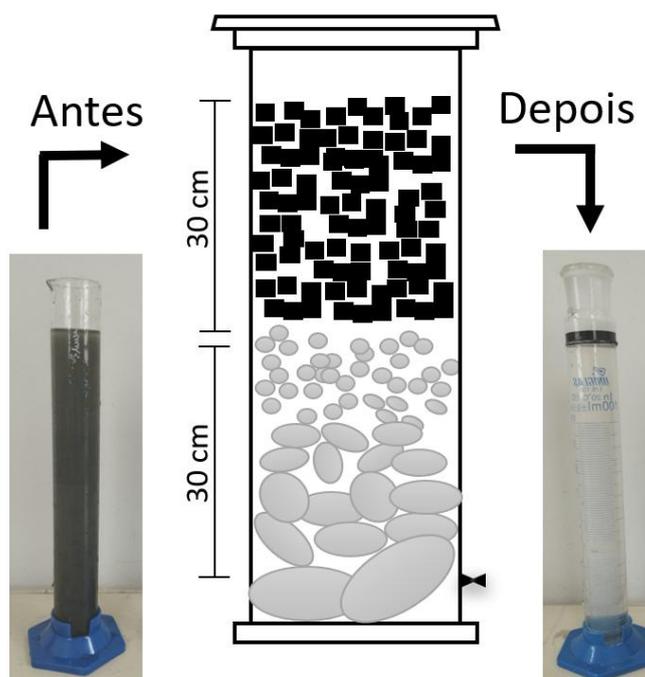
A ETE-Mangueira é composta por uma estação elevatória, seguida de uma calha Parshall, uma grade de barras, duas caixas de areia e oito células de reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente (UASB). A ETE-Mangueira também possui oito leitos de secagem. O pós-tratamento do efluente anaeróbio é realizado por uma lagoa de polimento.

Para o projeto, o efluente tratado dos reatores UASB da ETE-Mangueira foi conduzido para a unidade experimental do Grupo de Saneamento Ambiental (GSA). Assim, o efluente utilizado nos ensaios foi coletado na saída dos reatores UASB. A amostra coletada foi enviada imediatamente para o Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS - EXPERIMENTO EM BATELADA

A amostra coletada foi filtrada em um filtro de fluxo descendente ($7 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$) composto de 30 cm de carbono ativado, 30 cm de cascalho e bordo livre de 10 cm. Após a filtração, a amostra foi armazenada a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 7).

Figura 7 Esquema de filtração.



Fonte: O autor (2025).

A escolha do sistema de filtração teve como referência o trabalho de Linhares (2017) que avaliou o desempenho de um sistema de filtração em meio granular operado com diferentes taxas de filtração em um pós-tratamento de efluente anaeróbio (Linhares, 2017). A camada de cascalho (seixo rolado) era composta por 5 subcamadas de 6 cm e de granulometria distinta (Tabela 2).

Tabela 2 Granulometria do leito filtrante de pedras.

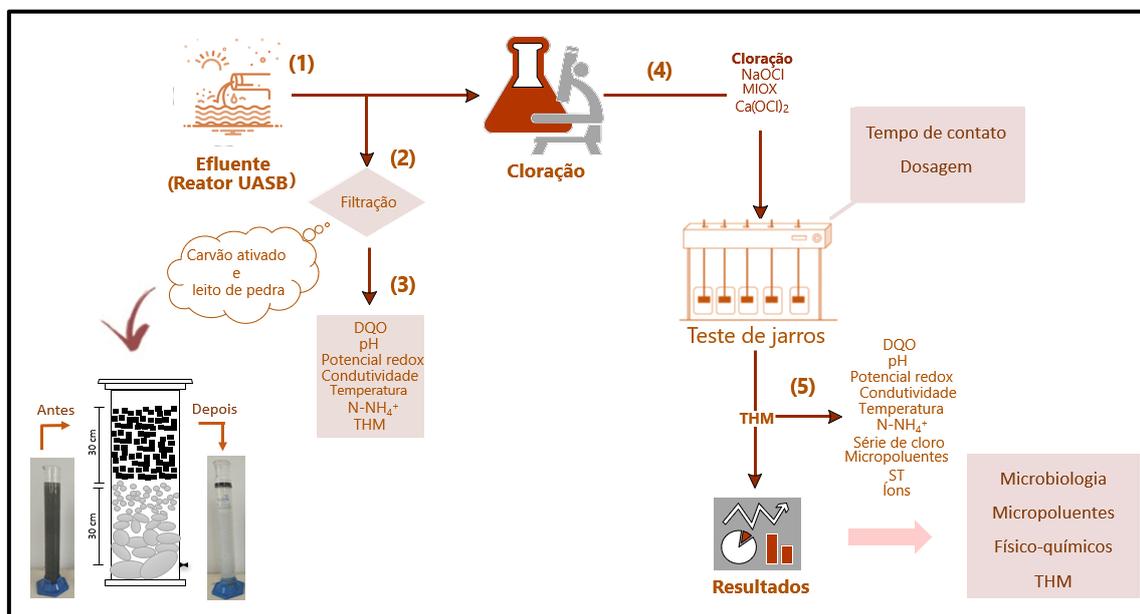
Camada	Granulometria (mm)
5 ^a	6 – 2
4 ^a	12 – 6
3 ^a	19 – 12
2 ^a	38 – 19
1 ^a – suporte	60 – 38

Fonte: Adaptado de Linhares, 2017.

4.1.1 Cloração – experimento em modo batelada

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, com um volume de trabalho de 1,5 L em um sistema de agitação de teste de jarra com um volume total de 2 L. As clorações foram realizadas em reatores de batelada bem misturados, com um agitador de 100 rpm, correspondendo a um gradiente de velocidade de 100 s^{-1} . A Figura 8 mostra o esquema experimental aplicado para a realização dos experimentos I, II e III.

Figura 8 Esquema experimental para a realização dos ensaios.



Fonte: O autor (2025).

A Figura 8 apresenta as etapas aplicadas para a realização dos experimentos I, II e III.

- (1) Coleta da amostra;
- (2) Filtração da amostra em carvão ativado e leito de pedra;
- (3) Caracterização da amostra antes do tratamento oxidativo;
- (4) Desinfecção com os agentes oxidantes NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX; e
- (5) Caracterização da amostra depois do tratamento de desinfecção.

4.1.1.1 Experimento I

A cloração com alta dosagem de cloro foi realizada utilizando a solução de MIOX. Nesse experimento, o tempo reacional aplicado foi de 20 minutos. O sistema foi desclorado com tiosulfato de sódio. Após o tempo de contato, as amostras foram preservadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2017). As dosagens da solução de MIOX aplicada nas amostras de águas residuárias para a cloração *breakpoint* foram de 20, 40, 50, 55, 60, 65 e 70 mg Cl₂.L⁻¹.

4.1.1.2 Experimento II

Nesse procedimento, foi realizado um planejamento fatorial de 2² em quintuplicata no ponto central, conforme a Tabela 3. A Tabela 3 reporta os níveis dos fatores empregados no ensaio para obtenção da eficiência na redução da concentração microbiológica nos coliformes totais e *E. coli*.

Tabela 3 Níveis dos fatores empregados no ensaio para a obtenção da redução da concentração microbiológica nos coliformes totais e *E. coli*.

Fatores	Níveis				
	(-α)	(-)	(0)	(+)	(+α)
Dosagem (mg.L ⁻¹)	2	4	6	8	10
Tempo reacional (min)	5	10	15	20	25

Fonte: O autor (2025).

Na Tabela 3, a dosagem variou de 2 a 10 mg.L⁻¹ e o tempo reacional variou de 5 a 25 min. O experimento avaliou a ação dos diferentes agentes oxidantes: NaClO, Ca(ClO)₂ e a solução de MIOX. Foram utilizados 13 reatores para cada agente oxidante, totalizando 39 reações. O resultado selecionado teve como base o menor tempo de contato e a menor dosagem que alcançou a maior eficiência na redução da carga microbológica de coliformes totais. A combinação escolhida foi a dosagem de 2 mg.L⁻¹ com o tempo reacional de 15 min. Com base nesse resultado inicial, foi decidido otimizar esses parâmetros e uma nova estratégia experimental foi adotada.

A Tabela 4 apresenta a nova estratégia adotada. Foram variadas as dosagens aplicadas de 1, 1,5 e 2 mg. L⁻¹ de cloro para os tempos reacionais de 10, 15 e 20 min. Os agentes químicos utilizados foram NaClO, Ca(ClO)₂ e a solução de MIOX.

Tabela 4 Otimização do tempo reacional e da dosagem a ser aplicada do NaClO, Ca(ClO)₂ e a solução de MIOX. .

Experimentos	Tempo reacional (min)	Dosagem (mg.L⁻¹)
1	10	1,0
2	15	1,0
3	20	1,0
Experimentos	Tempo reacional (min)	Dosagem (mg.L⁻¹)
4	10	1,5
5	15	1,5
6	20	1,5
Experimentos	Tempo reacional (min)	Dosagem (mg.L⁻¹)
7	10	2,0
8	15	2,0
9	20	2,0

Fonte: O autor (2025).

Foram realizados um total de 9 experimentos para cada agente oxidante, totalizando, no final dessa etapa, 27 experimentos. Com base nos resultados, foi escolhida a combinação de 2 mg.L⁻¹ e 20 min.

4.1.1.3 Experimento III.

O processo de desinfecção foi realizado utilizando o NaClO, o Ca(ClO)₂, e a solução de MIOX. Os ensaios foram realizados com uma dosagem de 2 mg.L⁻¹ e o tempo reacional de 20 min, seguido de descloração com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) ou ácido ascórbico. A estratégia para descloração com ácido ascórbico foi para não quantificar positivamente os íons sulfato e o sódio nas análises cromatográficas. Após o tempo de contato, as amostras foram preservadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2017).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Reagentes químicos

Todos os reagentes usados na cromatografia eram de grau analítico e foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os reagentes NaClO (5% de cloro ativo p/p) e Ca(ClO)₂ (65% de hipoclorito ativo) foram obtidos comercialmente. Metanol (MeOH), éter metil-terc-butílico (MTBE), sulfato de sódio, solução de fluorobenzeno (2000 µL.L⁻¹) e mistura de calibração de trihalometanos EPA 501/601 foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A mistura de THMs é composta por quatro espécies de poluentes ambientais: TBM, BDCM, DBCM e TCM. Piridina (p.a.), diclorometano (DCM), ácido clorídrico (HCl) acetato de etila (EtOAc), o agente de derivatização foi N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (MSTFA). Os padrões dos hormônios usados na pesquisa foram EE₂, E₂, E₁ e o substituto foi estradiol deuterado (E₂-D₃). A extração em fase sólida (SPE) foi realizada usando um copolímero composto de grupos funcionais hidrofílicos e lipofílicos equilibrados (HLB) da Supelco (Supel TM Swift HLB SPE). Trietilamina, acetonitrila e ácido acético. Cloreto de magnésio hexaidratado (MgCl₂.6H₂O), cloreto de amônio (NH₄Cl), cloreto de potássio (KCl), NaCl, cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O), clorato de sódio (NaClO₃), clorito de sódio (NaClO₂), fosfato monopotássico (KH₂PO₄), sulfato de potássio (K₂SO₄), nitrato de sódio (NaNO₃), ácido ascórbico (C₆H₈O₆), tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). A água utilizada foi purificada utilizando o sistema de referência Milli-Q[®] da Merck Millipore. A água deionizada utilizada tinha uma resistividade de 18 MΩ cm⁻¹.

4.2.2 Geração da solução de multi-oxidantes

A solução de MIOX foi produzida em um gerador estático acoplado, a uma célula eletrolítica (monocâmara), fabricada pela Hidrogeron[®] (Paraná, Brasil) (Figura 9). O equipamento tinha capacidade para produzir 150 L da solução de MIOX com concentração de hipoclorito de sódio de 0,65%. Para geração da MIOX era necessário 6 kg de NaCl, 150 L de água (pH=7) e energia. O tempo de reação utilizado foi de 24h, usando alimentação de 220 VCA, tensão bifásica ou monofásica, com corrente entre 20 A e 35 A durante a produção. A solução gerada era utilizada imediatamente após a produção.

Figura 9 CE (monocâmara) utilizada para produção da MIOX.



Fonte: O autor (2025)

4.3 MONITORAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS

As caracterizações físico-químicas dos efluentes foram realizadas antes e após o tratamento de desinfecção. Os parâmetros monitorados foram: potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, potencial redox (ORP), condutividade medida por uma sonda de multiparâmetros (Hach HQ40d). A demanda química de oxigênio (DQO), a DOQ_{sol} foi filtrada em filtro de porosidade de 1,2 μm , nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺), nitrogênio

total Kjeldahl (N-NTK), sólidos totais. A análise de cloro residual foi realizada após o processo de desinfecção. A determinação microbiológica foi realizada pelo método 9223 B do substrato cromogênico definido ONPG-MUG, kit Colilert® para a determinação de coliformes totais e *E. coli*. Esses parâmetros foram avaliados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017), conforme Tabela 5.

Tabela 5 Parâmetros físico-químicos e microbiológicos, suas metodologias e referências.

Parâmetros	Metodologias	Referência
DQO	5220 COD D ^(a)	(APHA, 2017)
	5220 COD C ^(b)	
N-NH ₄ ⁺	4500 NH ₃ -B	
N-NTK	4500 N _{org} B	
Sólidos totais	2540 G	
Cloro residual (total, combinado ^(c) e livre)	4500 Cl G	
Coliformes totais e <i>E. coli</i>	9223 B	

(a) Experimento I

(b) Experimento II

(c) Cloro combinado: determinação das cloraminas monoclорamina (NH₂Cl), dicloramina (NHCl₂) e tricloramina (NCl₃)

Fonte: O autor (2025).

Na Tabela 5, foram empregadas duas abordagens metodológicas distintas para a determinação da DQO. Essa adaptação foi motivada pelos dados obtidos no Experimento I. Em decorrência desses resultados, decidiu-se por substituir o método colorimétrico pelo titulométrico. Essa modificação teve como finalidade garanti que os íons cloro presente na amostra não interferisse nos resultados de DQO.

As determinações dos íons foram realizadas utilizando cromatografia iônica (ICS-2100, DIONEX, EUA). Para a determinação dos ânions, foi utilizada uma coluna analítica IonPac AS23 (2x250 mm) com uma pré-coluna e uma fase móvel composta por 4,5 mM de carbonato de sódio e 0,8 mM de bicarbonato de sódio. Para a determinação dos cátions, a coluna foi Dionex IonPac CS12A (8 µm, 2 mm x 250 mm), com uma fase móvel de ácido sulfúrico 11 mM.

4.3.1 Quantificação dos Trihalometanos

As concentrações de THMs foram medidas pela técnica de extração líquido-líquido (ELL), seguida pela determinação por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). (GC: modelo 7890A, Agilent, EUA; MS: modelo 5975C, Agilent, EUA). A amostra foi injetada no modo splitless e separada por uma coluna SLB[®] 5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme, Supelco[®] 28471-U. O gás de arraste foi hélio (pureza de 99,99%) usado a uma taxa de fluxo de 1,0 mL.min⁻¹ (Franco et al. 2018).

Os THMs foram imediatamente extraídos do esgoto desinfetado usando MTBE e posteriormente analisados usando GC-MS. As condições de operação do GC-MS para THMs foram com uma temperatura do injetor de 200 °C. O volume de injeção foi de 2 µL, o programa de temperatura foi de 35 °C por 1 min, aumentado para 40 °C por 1 °C.min⁻¹, mantido por 1 min e depois aumentado para 200 °C por 10 °C.min⁻¹ e mantido por 1 min. A temperatura da armadilha foi de 180 °C e a temperatura da linha de transferência foi de 200 °C.

A quantificação do total de trihalometanos (THM₄) foi medida usando a soma dos resultados de TCM, TBM, DCBM e DBCM. As curvas de determinação analítica variaram entre 40 e 400 µg.L⁻¹ para as quatro espécies de THM estudadas e de 1 a 30 µg.L⁻¹ para TBM, DCBM e DBCM. As curvas de calibração mostraram alta linearidade nesses dois intervalos. Os resultados de THM foram comparados com 50 µL de padrão interno diluído de fluorobenzeno (200 µg.L⁻¹).

4.3.2 Quantificação de LAS

As amostras foram concentradas 10 vezes no evaporador centrífugo SP Scientific Generac EZ-2.3 Elite (Alemanha). O processo de concentração foi realizado em uma centrífuga de compartimento fechado, operando sob pressão reduzida (~1 mbar) e temperatura controlada de aproximadamente 60 °C. Após o processo de secagem, o soluto foi ressuspensão em 1 mL de uma mistura 65:35 (v:v) de água deionizada e metanol. As amostras foram filtradas por filtros de seringa com membrana de celulose e porosidade de 0,45 µm, e analisadas por cromatografia líquida. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido Prominence LC-20AT com detector de arranjo de diodos

(Shimadzu, Kyoto, Japão). A coluna analítica utilizada para a separação cromatográfica dos homólogos de LAS foi uma LiChrospher 100 RP-18 com dimensões de 250 mm x 4,6 mm e 5 μm (Merck, Darmstadt, Alemanha). A fase móvel consistiu de água contendo ácido etanoico e trietilamina, ambos a 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (solvente A), e acetonitrila (solvente B), fornecidos a uma vazão de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A análise foi realizada com detecção UV-Vis a 230 nm, e o compartimento da coluna foi mantido a 40 °C. O gradiente de solventes foi programado da seguinte forma: de 0 a 20 min, 70% do solvente A e 30% do solvente B; de 20 a 34 min, 40% do solvente A e 60% do solvente B; e de 34 a 40 min, a composição da fase móvel foi retornada à razão inicial de 70% do solvente A e 30% do solvente B. As condições cromatográficas foram descritas por Silva et al. (2017).

A Tabela 6 descreve as concentrações iniciais da amostra de esgoto antes da cloração e as frações de homólogos de LAS, que foram determinadas antes da cloração.

Tabela 6 A quantidade de LAS no esgoto no ponto de saída do reator UASB.

Homólogos	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C ₁₀	0,33
C ₁₁	0,74
C ₁₂	0,61
C ₁₃	0,40
Total	2,08

Fonte: O autor (2025)

Os homólogos avaliados foram cadeias alquilas lineares com 10 a 13 átomos de carbono (homólogos C₁₀ a C₁₃, respectivamente). Essa faixa foi escolhida porque o LAS, composto por uma mistura de homólogos C₁₀, C₁₁, C₁₂ e C₁₃, predomina nos produtos de limpeza modernos.

4.3.3 Determinação e validação de compostos hormonais

A validação e quantificação do E₁, E₂ e EE₂ foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas.

4.3.4 Preparação das soluções

As soluções padrão de estoque foram preparadas dissolvendo os compostos puros em MeOH e armazenadas a -4°C , obtendo uma concentração final de 1000 mg.L^{-1} . As soluções de trabalho foram preparadas por meio de diluições da solução estoque nas concentrações de 50, 125, 200, 275, 350, 425 e $500\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$. A concentração final E₂-D₃ (do padrão interno) foi de 1 mg.L^{-1} .

4.3.5 Preparação da amostra

As amostras de esgoto foram previamente filtradas através de papel qualitativo e papel quantitativo (0,2 mm, 8,0, 1,2 e $0,45\text{ }\mu\text{m}$) e acidificadas com HCl (pH= 3) antes de iniciar o processo de extração na SPE.

4.3.6 Extração em fase sólida (SPE)

A extração em SPE foi realizada utilizando amostras de 250 mL de esgoto que foram adicionadas com a mistura de solução de trabalho de E₁, E₂, EE₂, obtendo uma concentração final de 50, 275 e $500\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ e acrescidas de $50\text{ }\mu\text{L}$ de E₂-D₃ de 10 mg.L^{-1} , obtendo uma concentração final de 1 mL.L^{-1} . As extrações foram realizadas em um equipamento de coleta da Supelco. Os cartuchos de SPE Swift HLB (60 mg) foram pré-condicionados com 5 mL de EtOAc, seguido de 5 mL de MeOH e 10 mL de água acidificada com HCl (pH=3). A amostra foi condicionada no sistema de filtração e os analitos foram carregados sob leve vácuo a uma taxa de fluxo de aproximadamente 3 mL.min^{-1} . Em seguida, os cartuchos foram lavados com água ultrapura e secos sobre fluxo de ar (no vácuo) por pelo menos 30 min. Os analitos foram eluídos com 10 mL de uma solução de MeOH:DCM na proporção de 1:2 v/v. A amostra foi coletada em um béquer de 50 mL para reduzir o volume, o volume restante foi transferido para um tubo de ensaio de rosca e completamente seco em fluxo de nitrogênio baixo.

4.3.7 Condições para derivatização

Após as amostras serem evaporadas até a secura, as reações de derivatização ocorreram adicionando $50\text{ }\mu\text{L}$ de piridina e $50\text{ }\mu\text{L}$ de MSTFA. Esses reagentes foram

homogeneizados por 30 s e, após agitação, a reação de derivatização ocorreu em um forno de GC Varian a 55 °C por 30 min. Após a etapa de derivatização, o volume foi completado com piridina para fazer a correção da concentração final dos pontos da curva.

4.3.8 Condições cromatográficas

A determinação dos compostos hormonais foi realizada por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) (GC: 7890A, Agilent, EUA; MS: 5975C, Agilent, EUA). A

Tabela 7 resume as condições cromatográficas para a separação dos hormônios E₁, E₂ e EE₂. A amostra foi injetada no modo splitless e separada por uma coluna SLB® 5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme, Sulpeco® 28471-U. O gás de arraste foi hélio (pureza de 99,99%), operado a uma taxa de fluxo constante de 1,0 mL.min⁻¹.

Tabela 7 Parâmetros cromatográficos do GC para a separação do E₁, E₂ e EE₂.

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor:	275 °C
Temperatura do quadrupolo:	150 °C
Temperatura da fonte:	230 °C
Temperatura da linha de transferência:	250 °C
Modo de injeção:	Splitless
Coluna:	SLB® 5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Gás de arraste:	Hélio
Fluxo:	1 mL.min ⁻¹
Pressão inlet:	8.6411 psi
Programação de temperatura da coluna:	
Temperatura inicial:	130°C por 1 min.
Rampa de aquecimento:	25°C/min até 235°C por 0 min 2 °C até 265 por 0 min 5 °C até 290 °C por 0 min 10 °C até 305 °C por 8 min
Tempo total:	34,7 min.
Parâmetros do Espectrômetro de Massa	
Modo de aquisição:	SIM
Solvent Delay (corte do solvente):	3 min
Resolução:	Alta

Fonte: (Hehenberger, 2016).

A temperatura do injetor, temperatura do quadrupolo, temperatura da linha de transferência e pressão do injetor foram, respectivamente, 275 °C, 150 °C, 250 °C e 8,6411 psi. O programa de temperatura do forno da coluna foi de 130 °C nos primeiros 1,0 min, aumentando para 235 °C (25 °C.min⁻¹), em seguida para 265 °C (2,0 °C.min⁻¹), 290 °C (5,0 °C.min⁻¹) e finalmente para 305 °C (10 °C.min⁻¹) com uma manutenção de 8,0 min. O tempo total cromatográfico foi de 34,7 min (Tabela 7). Um autosampler injetou 2 µL das amostras preparadas, aplicando um modo split/splitless.

4.3.9 Metodologia

4.3.9.1 Método de validação

Os parâmetros para validar o método analítico foram: linearidade, seletividade, exatidão, precisão e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). As formas de obtenção e os critérios de aceitação foram baseados, principalmente, na resolução RDC n° 166 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de 2017.

A linearidade foi determinada por meio da construção da curva analítica em sete níveis e triplicata (50, 125; 200; 275; 350; 425 e 500 µg.L⁻¹). A equação da reta foi estabelecida através da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. A detecção de outliers foi realizada utilizando o teste de Grubbs com intervalo de confiança de 95%, com valor máximo (G_{max}) e valor mínimo (G_{min}), calculados conforme as equações 1 e 2, respectivamente (Grubbs e Beck, 1972).

$$G_{max} = \frac{|X_{max} - \bar{x}|}{s} \quad \text{Eq. 1}$$

$$G_{min} = \frac{|X_{min} - \bar{x}|}{s} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde X_{max} é o valor máximo no conjunto de dados.

\bar{x} é a média da amostra.

s é o desvio padrão da amostra.

X_{min} é o valor mínimo no conjunto de dados.

A seletividade foi avaliada através da comparação dos cromatogramas resultantes da adição dos padrões dos hormônios EE₂, E₂, E₁ e E₂-D₃ em duas amostras distintas: MeOH e efluente de esgoto doméstico proveniente de um reator anaeróbico.

Os valores dos LD e LQ foram determinados por meio de cálculos matemáticos, utilizando as Equações 3 e 4.

$$LD = 3.3 \cdot \frac{\sigma}{a} \quad \text{Eq. 3}$$

$$LQ = 10 \cdot \frac{\sigma}{a} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde, σ é o desvio padrão relativo da resposta.
 a é a inclinação da curva de calibração.

A precisão foi determinada através do coeficiente de variação (CV) nas concentrações 50, 275 e 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ da curva analítica e em quintuplicata, conforme a equação 5.

$$CV(\%) = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{Eq.5}$$

Onde, S é a estimativa do desvio padrão absoluto (Eq. 6) e \bar{x} , a média aritmética do número de medições.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Eq.6}$$

Onde, x_i é o valor individual da medição.
 \bar{x} é a média aritmética do número de medições.
 n , o número de medições.

A exatidão foi avaliada através da determinação da recuperação do método, utilizando três réplicas autênticas nos pontos de menor concentração, intermediário e maior concentração da curva analítica. A matriz foi fortificada com o padrão e o percentual de recuperação foi calculado conforme a Eq. 7.

$$R(\%) = \frac{(\bar{x}-x).100}{x} \quad \text{Eq.7}$$

Onde, \bar{x} é o valor obtido experimentalmente.
 x é o valor real.

O efeito de matriz foi avaliado comparando a razão entre os coeficientes angulares (RCA) e a razão entre os coeficientes lineares (RCL) da matriz sobre o solvente das equações de reta obtidas pela regressão linear das curvas analíticas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 INFLUÊNCIA DA CLORAÇÃO COM A SOLUÇÃO DE MIOX NO *BREAKPOINT*

A amostra de água residuária foi caracterizada antes da cloração, os parâmetros medidos foram: N-NH_4^+ , N-NTK, $\text{DQO}_{\text{total}}$, DQO_{sol} e ST, descritos na Tabela 8.

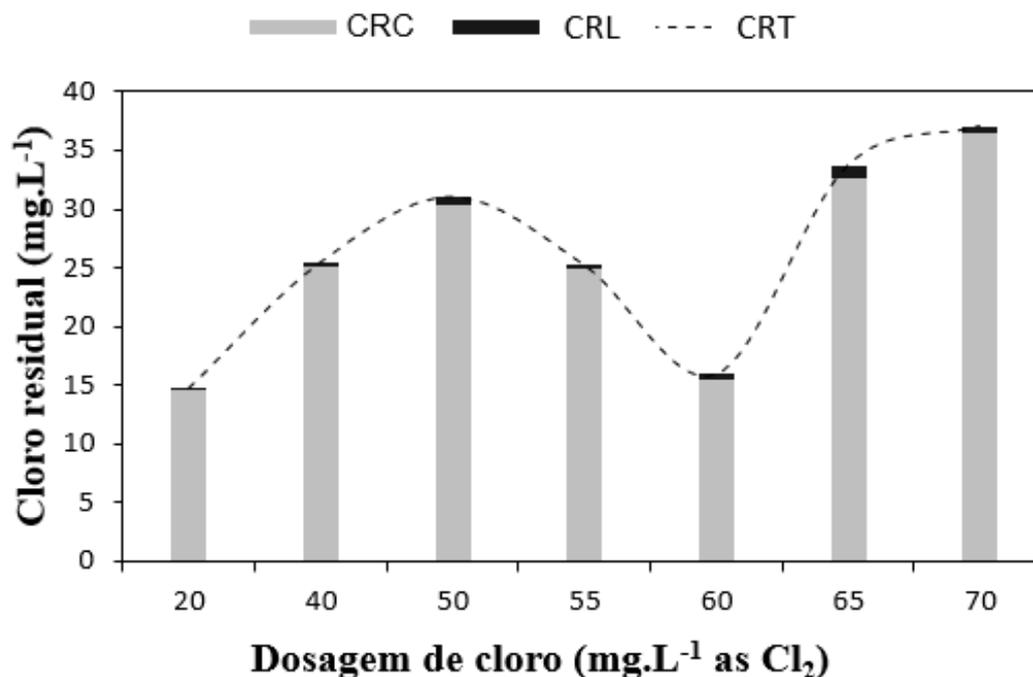
Tabela 8 Características da água residuária utilizada no tratamento para desinfecção.

Parâmetros	Valores (mg.L^{-1})
$\text{DQO}_{\text{total}}$	31 ± 0
DQO_{sol}	27 ± 0
N-NH_4^+	$21,7 \pm 0,3$
NTK	$22,9 \pm 0,2$
ST	493 ± 3

Fonte: O autor (2025).

A cloração *breakpoint* na água residuária foi realizada a $\text{pH } 6,9 \pm 0,0$. A curva da cloração breakpoint foi analisada em relação às concentrações de cloro total, cloramina total (monocloramina - NH_2Cl , dicloramina - NHCl_2 , e tricloramina - NCl_3), e cloro livre. Os resultados estão apresentados na Figura 10. Diferentes dosagens de MIOX (20 a 70 mg.L^{-1}) foram aplicadas com um tempo de contato de 20 min. É evidente a partir da Figura 10 que a decadência da curva ocorreu em 60 mg.L^{-1} . Boudenne et al. (2021) observaram que a concentração de cloro residual favoreceu a formação de cloro residual combinado.

Figura 10 Cloração breakpoint



CRL: Cloro residual livre, CRC: Cloro residual combinado, CRT: Cloro residual total.
 Fonte: O autor (2025)

A cloração é principalmente usada para desinfetar água contaminada por microrganismos patogênicos, mas também pode ser usada como tratamento químico avançado para a remoção de amônia, porque o agente clorado pode oxidar completamente a amônia (NH₃) em gás nitrogênio (N₂) (Deborde e Von Gunten, 2008; Dong et al., 2019). No entanto, a presença de substâncias nitrogenadas leva à formação de um subproduto menos reativo que o cloro livre, conhecido como cloraminas (Deborde e Von Gunten, 2008). A formação de cloraminas inorgânicas é consequência da reação entre uma substância nitrogenada (amônio) e um desinfetante contendo cloro em sua composição (ácido hipocloroso - HClO). A formação de cloraminas depende não apenas da relação cloro/nitrogênio e pH, mas também, em menor grau, da temperatura e do tempo de contato. Vale ressaltar que atualmente esse subproduto formado (monocloramina) pode ser utilizado para a desinfecção de águas residuárias ou tratamento de água potável (Zhang et al., 2011).

A alta concentração de CRC está associada aos níveis de nitrogênio orgânico e amoniacal e DQO no esgoto (Medeiros e Daniel, 2017; Rocha, 2023). É importante ressaltar que o nitrogênio orgânico, um componente essencial no esgoto, não é destruído pelo cloro, como apontado por Brandt et al. (2017). Neste experimento, foram observadas

altas concentrações de DQO_{total} , DQO_{sol} , NTK e $N-NH_4^+$, e os resultados serão analisados com mais detalhes na seção 5.1.1. Comportamento semelhante no aumento da concentração de CRC foi observado em estudos anteriores, como os de Medeiros e Daniel (2017) e Rocha et al. (2023).

5.1.1 Efeito da cloração com MIOX na remoção de poluentes e propriedades físico-químicas

As Tabela 9 e 10 apresentam os resultados característicos do efluente após o processo de cloração com MIOX. Na Tabela 9, os valores de pH, condutividade e potencial de redox para todas as dosagens de MIOX estudadas são comparados com os da água residuária antes da cloração. Esses parâmetros podem servir como indicadores para a curva de breakpoint.

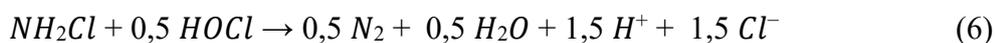
Tabela 9 Resultados do pH, condutividade e potencial redox antes e após a cloração com MIOX com diferentes dosagens.

Dosagem (mg.L ⁻¹)	pH	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Potencial redox (mV)
0 ^a	6,9 ± 0,0	0,0 ± 0,0	146 ± 0
40	8,3 ± 0,7	6,5 ± 0,1	384 ± 44
50	8,5 ± 0,8	8,5 ± 0,7	396 ± 44
55	7,7 ± 0,2	8,4 ± 0,0	454 ± 1
60	7,8 ± 0,3	9,0 ± 0,1	460 ± 18
65	7,9 ± 0,0	9,6 ± 0,0	452 ± 4
70	8,2 ± 0,7	9,0 ± 0,8	448 ± 6

^a Antes da cloração.

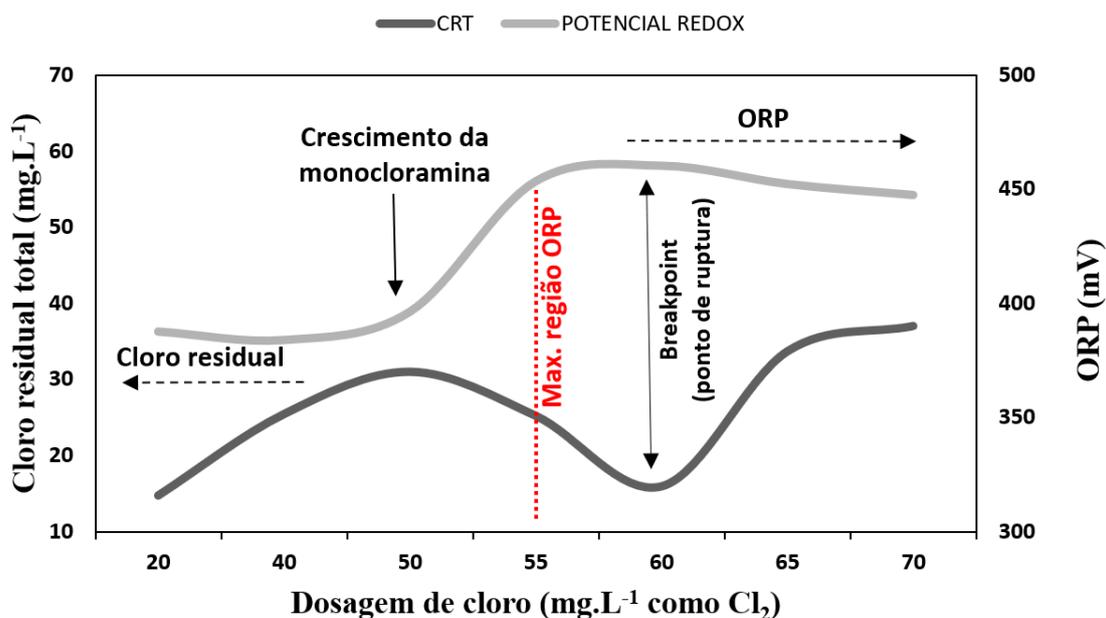
Fonte: O autor (2025).

A temperatura de todos os testes variou entre 23,2 e 24,3 °C. A turbidez da amostra antes da cloração foi de 4 NTU e aumentou com o aumento das dosagens de MIOX para valores entre 6 e 7 NTU, os quais, no entanto, são inferiores ao valor máximo de 40 NTU estabelecido pelo CONAMA (2005). O aumento observado na condutividade elétrica (Tabela 9) pode ser explicado pela formação de íons devido ao processo de oxidação do NH_2Cl , como mostrado na reação (6):



O processo de oxidação pode ser evidenciado pelos valores positivos do potencial redox monitorados em todas as dosagens com MIOX. A Figura 11 mostra os resultados de cloro residual total e ORP em função da dosagem de cloro.

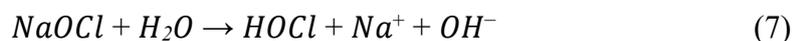
Figura 11 Variações do cloro residual total e valores da ORP versus dosagens de cloro



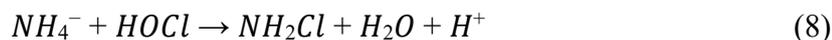
Fonte: O autor (2025).

A razão pH/ORP também pode ser usada como uma ferramenta para monitorar a curva breakpoint no tratamento de águas residuárias, especialmente quando as concentrações de amônia no afluente variam (Deborde e Von Gunten, 2008; Yu, 2004). Yu (2004) estudou a influência da variação de ORP em uma amostra com diferentes concentrações de amônia. O autor relatou quatro estágios de aumento de ORP: (1) ORP aumentou com a adição de cloro, (2) ORP aumentou lentamente na região de formação de monocloramina, (3) ORP aumentou significativamente após o pico de monocloramina devido à formação de dicloramina e cloro livre residual, (4) após o breakpoint, o aumento de ORP foi lento e estável. No entanto, a Figura 11 mostra que a cloração com MIOX causou um deslocamento da curva máxima de ORP que anteriormente ocorreu no breakpoint no trabalho de Yu (2004), variando de 60 mg.L⁻¹ para 55 mg.L⁻¹ de dosagem de cloro. Portanto, pode ser sugerida a realização de estudos microbiológicos adicionais, visando determinar o poder de desinfecção do MIOX antes de atingir o ponto de quebra

em sistemas de tratamento com alta concentração de amônia. O pH do efluente antes e após a cloração com MIOX foi de 6,9 para a faixa de 7,7 a 8,5, respectivamente (Tabela 9). O aumento de pH pode ser explicado pela liberação de hidroxila, de acordo com a seguinte reação (7):



No entanto, foi observada uma diminuição no pH quando as dosagens de MIOX atingiram a faixa do breakpoint, que ocorreu em 55, 60 e 65 mg Cl₂.L⁻¹ de MIOX (Figura 10). Essa diminuição está relacionada à liberação do íon H⁺ quando a amônia reage com HOCl, correspondendo à reação (8):



É importante observar que, embora a variação de pH esteja de acordo com a faixa padrão de pH entre 5 e 9 para descargas de efluentes (CONAMA, 2011), o uso de tecnologias de MIOX pode favorecer a formação de THMs, como relatado anteriormente (Liang e Singer, 2003).

A Tabela 10 apresenta os valores das concentrações de DQO (total e solúvel), nitrogênio (total e amoniacal) e sólidos totais. Esses parâmetros podem ser usados como indicadores do padrão de descarga do efluente da água residuária.

Tabela 10 Resultados da DQO_{total}, DQO_{sol}, NTK, N-NH₄⁺ e ST antes e depois da cloração com a MIOX com diferentes dosagens.

Dosagem (mg.L ⁻¹)	DQO _{total}	DQO _{sol}	NTK	N-NH ₄ ⁺	ST
	(mg.L ⁻¹)				
0 ^a	31 ± 0	27 ± 0	21,7 ± 0,4	22,9 ± 0,2	493 ± 3
40	129 ± 10	88 ± 29	22,1 ± 1,0	19,1 ± 0,4	5777 ± 34
50	316 ± 20	195 ± 3	22,2 ± 1,3	18,7 ± 0,3	6254 ± 49
55	351 ± 3	285 ± 5	21,9 ± 0,9	20,1 ± 0,3	5326 ± 52
60	390 ± 13	353 ± 4	20,6 ± 0,5	16,9 ± 0,9	6034 ± 88
65	362 ± 18	315 ± 34	20,3 ± 0,3	18,3 ± 1,2	5974 ± 54
70	452 ± 45	348 ± 24	19,5 ± 0,9	17,5 ± 1,8	6998 ± 63

^aAntes cloração.

Fonte: O autor (2025).

No presente estudo, o processo de oxidação com MIOX favoreceu a diminuição das concentrações de NTK e N-NH₄⁺, que inicialmente eram de 22,9 ± 0,2 mg N.L⁻¹ e

21,7 ± 0,4 mg N.L⁻¹, respectivamente. Elas diminuíram para uma faixa de concentração de 19,5 a 22,2 mg N.L⁻¹ e 16,9 a 20,1 mg N.L⁻¹, respectivamente. Os valores para nitrogênio amoniacal apresentados na Tabela 10 estão abaixo do limite máximo de 20 mg N.L⁻¹ para a concentração de descarga de efluentes no meio ambiente (CONAMA, 2011). As concentrações obtidas para a análise de ST mostraram um aumento após a cloração com MIOX. O ST inicial era de 493 ± 3 mg.L⁻¹, mas após a cloração, os valores excedem o limite máximo permitido de 500 mg ST.L⁻¹ (CONAMA, 2005) (Tabela 10). Esse aumento pode estar associado a presença de NaCl não convertido em NaClO durante o processo de eletrólise para a produção do agente desinfetante.

Os resultados de DQO na Tabela 10 mostram um aumento nas concentrações de DQO solúvel e DQO total com o aumento das dosagens de MIOX. De acordo com a APHA (2017), alguns halogenetos (Cl⁻, Br⁻, I⁻) podem reagir e interferir na análise de DQO. Por exemplo, quando um íon cloreto é oxidado pelo dicromato para formar cloro (Cl₂), ele contribui para a DQO porque essa medida é baseada na quantidade de dicromato não consumido. Assim, um aumento na DQO pode ocorrer não apenas devido à matéria orgânica, mas também devido aos halogenetos presentes na amostra que reagem com o dicromato.

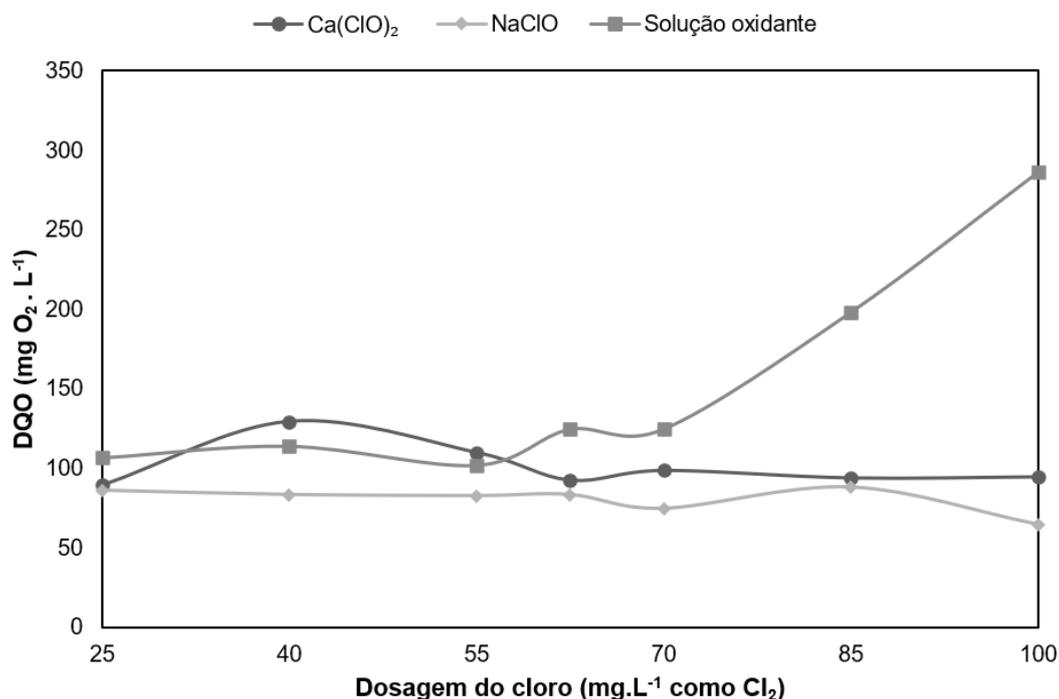
No entanto, vale ressaltar que no presente estudo, uma quantidade de 50 mg de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) por 500 mL de amostra clorada foi utilizada para realizar a descloração do experimento. Além disso, para minimizar a interferência causada pelos cloretos, foi adicionado sulfato de mercúrio (HgSO₄), com o objetivo de formar precipitados de cloreto de mercúrio (HgCl₂) (APHA, 2017).

Existem três principais fatores analíticos que podem não causar DQO: alto estado de oxidação, alta volatilidade e resistência à oxidação (presença de substâncias recalcitrantes). O principal agente redutor na análise de DQO é o carbono orgânico que, quando reduzido, é oxidado a CO₂, consumindo equivalentes de dicromato. Quando outros elementos estão em um estado de oxidação reduzido, também podem causar DQO. Portanto, um experimento anterior (Abreu Neto et al., 2022) foi realizado comparando o MIOX com dois oxidantes comerciais diferentes: NaClO e Ca(ClO)₂. O tempo de contato foi de 20 min, a agitação foi de 100 rpm, e o agente desclorante utilizado foi Na₂S₂O₃. O resultado do experimento pode ser observado na Figura 12.

A Figura 12 mostra um aumento na concentração de DQO quando a dosagem de MIOX é aumentada. Esse comportamento não foi observado para os oxidantes comerciais

NaClO e Ca(ClO)₂. Estudos anteriores investigaram o efeito da combinação de ozônio/cloro no tratamento de águas residuais (El-Rehaili, 1995; Silva e Daniel, 2015). Os autores relataram um aumento na concentração de DQO. El-Rehaili (1995) relacionou esse aumento a uma possível alteração na matriz orgânica, que poderia converter matéria orgânica recalcitrante em uma matriz orgânica biodegradável, assim acessível à oxidação na análise de DQO. Resultados semelhantes foram encontrados por Hu et al. (2022) quando estudaram os efeitos do Ca(ClO)₂ na formação de metano anaeróbio a partir de lodo de esgoto. Os resultados obtidos indicam que a proporção de orgânicos não biodegradáveis na fase líquida diminui, enquanto os orgânicos biodegradáveis aumentam devido ao tratamento com Ca(ClO)₂. Essa resposta significa que a biodegradabilidade dos orgânicos dissolvidos aumenta pelo tratamento com o oxidante. Eles avaliaram as taxas de degradação antes e depois do tratamento químico dos compostos ácido húmico, ácido fúlvico, lignina, celulose e hemicelulose. Os autores relataram que o pré-tratamento com Ca(ClO)₂ aumentou a taxa de degradação desses compostos, sugerindo que a biodegradabilidade pode ser aumentada com esse processo de tratamento. Até o momento, não foram encontradas evidências da influência do MIOX na DQO na literatura. Resultados mais conclusivos poderiam ser obtidos a partir da quantificação da matéria orgânica pelo analisador de carbono orgânico total (TOC).

Figura 12 Concentração da DQO em função da dosagem de cloro para o NaClO, Ca(ClO)₂ e a MIOX com tempo de contato de 20 min.



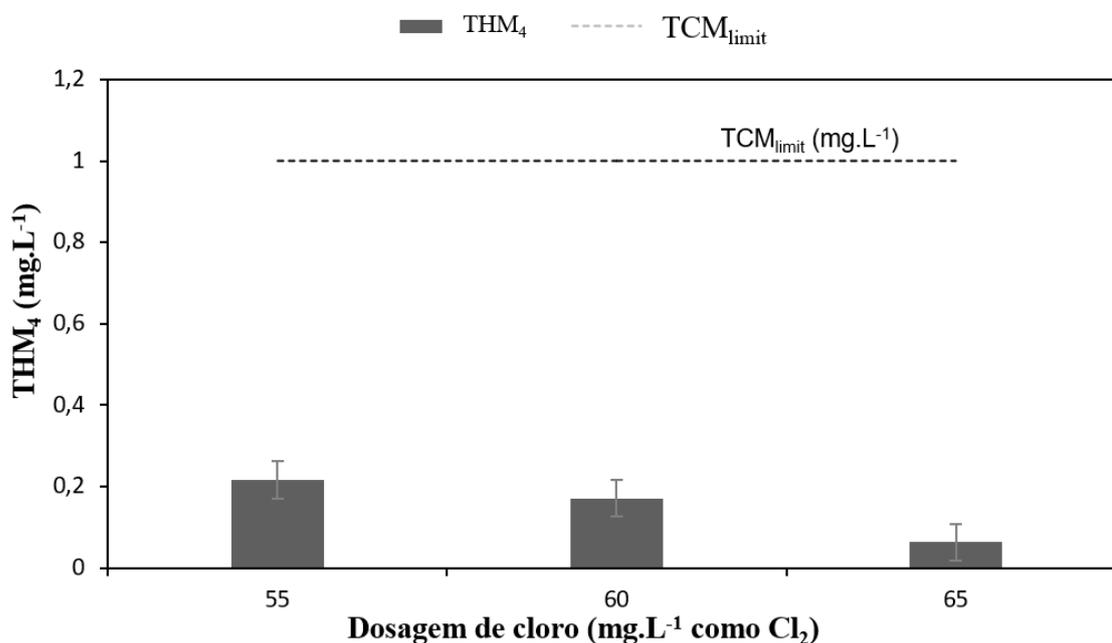
Fonte: O autor (2025).

5.1.2 Formação de subprodutos de desinfecção – trialometanos

A Figura 13 mostra a concentração total de THM₄ (ou seja, a soma de clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio) nas dosagens de 55, 60 e 65 mg.L⁻¹; como mostrado anteriormente, o ponto de quebra ocorreu em 60 mg.L⁻¹.

A cloração é um processo de tratamento químico que pode formar subprodutos de desinfecção que são prejudiciais ao meio ambiente (Richardson et al., 2007). Os resultados (Figura 13) para as dosagens de 55, 60 e 65 mg.L⁻¹ foram de 217, 171 e 63 µg.L⁻¹ de THM₄, respectivamente. Essas concentrações totais de THM₄ estavam abaixo do padrão máximo de descarga de 1000 µg.L⁻¹ de TCM (CONAMA, 2011). Na resolução correspondente do CONAMA 430 (2011), os parâmetros, condições, padrões e diretrizes para o gerenciamento de descargas de efluentes para águas receptoras são baseados na concentração total de TCM.

Figura 13 Concentração de THM₄ no breakpoint (60 mg. L⁻¹), e 5 mg. L⁻¹ antes e depois do breakpoint (55 e 65 mg. L⁻¹).



Fonte: O autor (2025).

Embora o THM tenha sido detectado em águas residuárias, não é considerado como parâmetro, mesmo sendo reconhecido como potencial carcinógeno e mutagênico (Nasr, 2023). As principais agências ambientais estão limitadas a regular as concentrações de THM na água para consumo humano, mas não em águas residuárias. As diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) para THMs individuais são de 300 µg.L⁻¹ para clorofórmio, 100 µg.L⁻¹ para bromofórmio, 100 µg.L⁻¹ para dibromoclorometano e 60 µg.L⁻¹ para bromodichlorometano (OMS, 2022). Villanueva et al. (2023) realizaram uma coleta de dados comparando os níveis máximos permitidos para o THM total na água potável com base em 120 países. Os autores relataram valores entre 25 e 500 µg.L⁻¹ em países que adotaram regulamentos (Villanueva et al., 2023), indicando que alguns estados membros podem ter regulamentos mais rigorosos.

No Brasil, o nível máximo de contaminação por THM total para consumo humano é de 100 µg.L⁻¹ (Brasil, 2021), e a União Europeia (UE) estabeleceu o mesmo limite (EP, 2020). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabelece um limite máximo de 80 µg.L⁻¹ para água potável. Em contraste com a USEPA, o Departamento de Proteção Ambiental da Flórida (FDEP) recomenda os valores de diretriz (em µg.L⁻¹) para as espécies individuais de THM, ou seja, TCM (470,8), BDCM (22),

DBCM (34) e TBM (360) para descarga em águas superficiais nas classes II / III (Zainudin, 2016). As concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e a distribuição percentual dos compostos TCM, BDCM, DBCM e TBM na concentração total de THM₄ são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11 As concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e a distribuição percentual dos compostos TCM, BDCM, DBCM e TBM na concentração total de THM₄ nas dosagens de 55, 60 e 65 mg.L^{-1} .

Dosagem (mg.L^{-1})	TCM	BDCM	DBCM	TBM	TCM	BDCM	DBCM	TBM
	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)				Porcentagem (%)			
55	193,4 ± 14,4	16,9 ± 2,6	5,5 ± 0,2	1,0 ± 0,7	89,1	7,8	2,6	0,5
60	149,1 ± 49,1	14,9 ± 3,2	5,6 ± 0,9	1,0 ± 0,2	87,3	8,8	3,3	0,6
65	42,6 ± 25,2	14,7 ± 1,9	5,0 ± 0,1	0,5 ± 0,0	67,7	23,4	8,0	0,9

Fonte: O autor (2025).

As concentrações obtidas estão abaixo dos limites de descarga estabelecidos pelo FDEP para águas superficiais de classes II / III. Os resultados da Tabela 11 indicam que o TCM é o principal composto responsável pela formação de THM₄ antes do breakpoint (55 mg.L^{-1}), no breakpoint (60 mg.L^{-1}) e após o breakpoint (65 mg.L^{-1}). Stefán et al. (2019) também constataram que o TCM foi a espécie mais abundante (1,6 - 120 $\mu\text{g.L}^{-1}$), representando de 40 a 98% da concentração total de THM, seguido pelo BDCM.

Na Tabela 11, também é possível observar uma mudança gradual com o aumento da contribuição percentual dos compostos BDCM, DBCM e TBM, enquanto há uma leve redução na contribuição percentual do TCM. Isso ocorre devido a uma redução significativa na concentração de TCM, que diminuiu de 193,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (antes do breakpoint) para 42,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (após o breakpoint).

Uma das razões para a baixa concentração de THM₄ durante a desinfecção com MIOX é a presença de amônia, que inibe significativamente a formação da maioria dos subprodutos de desinfecção, como os THMs (Tian et al., 2013). Concentrações de compostos nitrogenados em sua estrutura favorecem a formação de cloraminas em processos de desinfecção (Dotson et al., 2008; Gonçalves, 2003). Outros autores já observaram esse comportamento. Sun et al. (2009) notaram que a formação de TCM diminuiu à medida que a concentração de amônia aumentava, especialmente quando essa concentração variava de 5 a 10 mg N.L^{-1} em águas residuais cloradas. Em seu estudo, a

produção de THM se estabilizou em níveis baixos, uma vez que o cloro livre, responsável pela formação de THM, é consumido quando convertido em cloraminas.

A explicação para essa supressão na formação de THM está relacionada à reatividade do cloro e à competição entre as reações. Quando tratado com MIOX, o N-NH_4^+ presente nas águas residuárias reage rapidamente com o cloro livre para formar CRC. As cloraminas são compostos que possuem baixa reatividade em comparação com o cloro livre (Dotson et al., 2008; Gonçalves, 2003), o que significa que, uma vez predominantes no sistema, elas se tornam menos eficientes em reagir com precursores orgânicos que podem gerar THMs. Portanto, os cloros combinados favorecem a formação mais lenta de THM na reação da matéria orgânica e compostos clorados (Zhang et al., 2011). Esse comportamento é consistente com a alta concentração de cloraminas observada na matriz ambiental utilizada no experimento; a Figura 10 mostra que a concentração de cloraminas ainda predomina após o breakpoint.

Portanto, essa mudança química na dinâmica do sistema contribui para a redução de subprodutos indesejados, como os THMs, durante o processo de cloração. Esse fenômeno levou à estabilização do sistema, onde a conversão quase total de cloro livre em cloraminas resulta em uma formação muito reduzida de THMs. Tian et al. (2013) relataram a importância da presença de amônia na inibição dos subprodutos de desinfecção. Em seu estudo, a formação de subprodutos de desinfecção foi medida usando três estratégias diferentes de desinfecção: estágio I (cloração), estágio II (cloraminação) e estágio III (cloração-cloraminação). Os resultados mostraram que a presença de amônia inibiu a formação de subprodutos de desinfecção nos estágios I, II e III em 68-92 %, 94-99 % e 92-95 %, respectivamente. Outro estudo recente mostrou que a presença de NH_3 reduziu a formação da maioria dos subprodutos de desinfecção em 82-100 % (Wang et al. 2022). Os autores avaliaram a formação de 35 subprodutos de desinfecção halogenados em águas residuárias com diferentes concentrações de NH_3 . Eles concluíram que a concentração de NH_3 era um requisito essencial para a redução significativa dos subprodutos de desinfecção.

5.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO E DA DOSAGEM DE TRABALHO

Inicialmente, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central em quintuplicata para verificar o efeito dos fatores tempo (5, 10, 15, 20 e 25 min) e dosagem (2, 4,6,8 e 10 mg.L⁻¹) na eficácia da redução da concentração de coliformes e *E. coli* (Tabela A 1 a A 3 – ANEXO 1). Esse estudo teve como finalidade escolher a dosagem de trabalho utilizada nos experimentos posteriores para realização da desinfecção do efluente doméstico.

Nas Tabelas A 1 a A 3 – ANEXO 1, verifica-se que as dosagens mais altas possuem uma maior eficácia na redução microbiológica, entretanto, quanto maior foi a concentração utilizada no processo, maior será o custo operacional relacionado ao processo de desinfecção. Desse modo, com base nos primeiros ensaios e levando em consideração a influência do custo operacional, optou-se por utilizar a dosagem de até 2,0 mg.L⁻¹ dos hipocloritos (NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX) com o tempo de contato de 15 min. Posteriormente, o experimento foi otimizado com a realização de novos ensaios.

Os novos ensaios foram realizados com diferentes tempos de contato (10, 15 e 20 min) e dosagens (1,0, 1,5 e 2,0) e estão apresentados nas Tabela 12 a 14. Ele teve como objetivo definir a dosagem e o tempo a ser trabalhado para o maior entendimento da ação dos NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX sobre: a formação de subprodutos (THM₄), desinfecção de microrganismos patogênicos, ação sobre os poluentes emergências (LAS e E₂) e avaliação do comportamento dos diferentes estados de oxidação do cloro, pela quantificação do cloreto (Cl⁻), clorato (ClO₃⁻) e clorito (ClO₂⁻); dos grupos nitrogenados pela quantificação do nitrogênio amoniacal (N-NH₄), nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻). Quantificar a presença dos cátions: sódio (Na⁺), cálcio (Ca²⁺).

Tabela 12 Apresenta o tempo de contato (min), a dosagem (mg.L⁻¹), a temperatura (°C), as concentrações de coliformes, de *E. coli* (NMP/100mL) e de cloro total para o processo de desinfecção com o Ca(ClO)₂.

Tempo (min)	Dosagem (mg.L⁻¹)	Coliformes (NMP/100mL)	<i>E. Coli</i> (NMP/100mL)	T (°C)	Cloro total (CT) (mg.L⁻¹)
10	1,0	2,41.10 ⁴	1,73.10 ⁴	23,8	<0,15
15	1,0	2,41.10 ⁴	4,98.10 ²	23,9	<0,15
20	1,0	2,41.10 ⁴	9,50.10	23,8	<0,15
10	1,5	1,98.10 ⁶	1,56.10 ⁴	24,0	0,68
15	1,5	1,57.10 ⁵	4,10.10 ³	24,0	0,60
20	1,5	1,78.10 ⁵	3,00.10 ³	24,6	0,48
10	2,0	1.10 ³	<1.10 ³	24,1	1,97
15	2,0	<1.10 ³	<1.10 ³	24,4	1,92
20	2,0	<1.10 ³	<1.10 ³	24,1	1,88

T (°C): temperatura; CT: cloro total

Concentração inicial de coliforme total era de 1732.10³ NMP/100mL

Concentração inicial de *E. coli* 816.10³ NMP/100mL

Fonte: O autor (2025).

Tabela 13 Apresenta o tempo de contato (min), a dosagem (mg.L⁻¹), a temperatura (°C), as concentrações de coliformes, de *E. coli* (NMP/100mL) e de cloro total para o processo de desinfecção com o NaClO.

Tempo (min)	Dosagem (mg.L⁻¹)	Coliformes (NMP/100mL)	<i>E. Coli</i> (NMP/100mL)	T (°C)	Cloro total (CT) (mg.L⁻¹)
10	1,0	2,41.10 ⁴	4,88.10 ³	23,9	0,41
15	1,0	2,41.10 ⁴	1,90.10 ²	23,7	0,32
20	1,0	2,41.10 ⁴	9,40.10	24,0	0,21
10	1,5	1,04.10 ⁶	4,06.10 ⁴	24,4	1,02
15	1,5	1,51.10 ⁵	3,00.10 ³	24,2	0,90
20	1,5	3,13.10 ⁴	<1,00.10 ³	24,1	0,75
10	2,0	2,00.10 ³	<1,00.10 ³	24,1	1,98
15	2,0	<1,00.10 ³	<1,00.10 ³	24,2	1,93
20	2,0	<1,00.10 ³	<1,00.10 ³	24,1	1,86

T (°C): temperatura; CT: cloro total

Concentração inicial de coliforme total era de 1732.10³ NMP/100mL

Concentração inicial de *E. coli* 816.10³ NMP/100mL

Fonte: O autor (2025).

Tabela 14 Apresenta o tempo de contato (min), a dosagem (mg.L⁻¹), a temperatura (°C), as concentrações de coliformes, de *E. coli* (NMP/100mL) e de cloro total para o processo de desinfecção com a MIOX.

Tempo (min)	Dosagem (mg.L ⁻¹)	Coliformes (NMP/100mL)	<i>E. Coli</i> (NMP/100mL)	T (°C)	Cloro total (CT) (mg.L ⁻¹)
10	1,0	2,41.10 ⁴	1,46.10 ³	23,6	0,25
15	1,0	2,41.10 ⁴	9,30.10	23,7	0,21
20	1,0	1,98.10 ⁴	4,00.10	23,9	0,18
10	1,5	5,04.10 ⁴	2,00.10 ³	24,1	1,37
15	1,5	3,10.10 ³	<1,00.10 ³	24,0	1,26
20	1,5	<1,00.10 ³	<1,00.10 ³	24,4	1,23
10	2,0	<1,00.10 ³	<1,00.10 ³	24,0	1,94
15	2,0	<1,00.10 ³	<1,00.10 ³	24,4	1,91
20	2,0	<1,00.10 ³	<1,00.10 ³	24,2	1,87

T (°C): temperatura; CT: cloro total

Concentração inicial de coliforme total era de 1732.10³ NMP/100mL

Concentração inicial de *E. coli* 816.10³ NMP/100mL

Fonte: O autor (2025).

Com base nas Tabela 12 a 14, é possível observar que a temperatura se manteve relativamente constante na realização de todos os ensaios. O aumento nas dosagens aumenta a concentração de CT. Foi possível determinar quais foram as menores dosagens e os menores tempos de contato que reduziram eficientemente a concentração microbiológica dos coliformes e da *E. coli*. Após analisar os resultados obtidos, observou-se que para o Ca(ClO)₂ o tempo de contato de 10 min e dosagem de 2,0 mg.L⁻¹ foram os menores parâmetros com as maiores eficiências. Para o NaClO, foi o tempo de contato de 15 min e dosagem de 2,0 mg.L⁻¹ e para a solução de MIOX foi o tempo de contato de 20 min e dosagem de 1,5 mg.L⁻¹

Logo, para padronização de todos os parâmetros, optou-se por utilizar a maior dosagem (2,0 mg.L⁻¹) e o maior tempo de contato (20 min) nos experimentos posteriores. Essa escolha foi feita com o objetivo de padronizar os parâmetros experimentais, garantindo a confiabilidade entre os ensaios.

5.3 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A Tabela 15 compara diferentes parâmetros para a amostra pré e pós-tratamento oxidativo com os NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX. Os parâmetros avaliados foram: pH, temperatura, ORP, condutividade, DQO, N-NH₄⁺, N-NTK, íons: sódio (Na⁺), cálcio

(Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), potássio (K⁺), cloreto (Cl⁻), clorato (ClO₃⁻), clorito (ClO₂⁻), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), sulfato (SO₄²⁻), fosfato (PO₄³⁻).

Tabela 15 Parâmetros físico-químicos avaliados pré e pós-tratamento com os hipocloritos NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX.

Parâmetros	Pré-tratamento		Pós-tratamento	
	Amostra bruta	NaClO	Ca(ClO) ₂	MIOX
Temperatura (°C)	24,1 ± 0,1	21,8 ± 0,1	21,8 ± 0,1	21,9 ± 0,1
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	0,2 ± 0,0	587 ± 58	597 ± 0,0	810 ± 9
ORP (mV)	55,2 ± 0,5	77,7 ± 0,4	63,2 ± 3,5	64,9 ± 4,0
pH	6,30 ± 0,10	6,82 ± 0,06	6,75 ± 0,01	6,92 ± 0,01
Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	50,6 ± 0,1	62,5 ± 1,6	56,6 ± 0,5	91,2 ± 16,2
K ⁺ (mg.L ⁻¹)	10,9 ± 0,1	10,3 ± 0,9	10,2 ± 0,9	9,9 ± 1,0
Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	6,7 ± 0,0	6,2 ± 0,1	6,1 ± 0,0	5,6 ± 1,0
Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	18,3 ± 0,0	17,8 ± 0,2	18,7 ± 0,0	16,4 ± 2,4
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	21,4 ± 0,1	21,2 ± 0,0	21,4 ± 0,1	18,2 ± 0,2
N-NTK (mg.L ⁻¹)	24,7 ± 0,3	22,4 ± 1,0	24,0 ± 0,8	22,6 ± 1,0
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	3,8 ± 0,0	3,6 ± 0,0	3,7 ± 0,0	3,6 ± 0,0
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	ND*	ND*	ND*	ND*
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	15,5 ± 0,4	73,7 ± 0,1	67,2 ± 0,2	126,2 ± 0,6
NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	34,4 ± 0,2	37,4 ± 0,1	37,6 ± 0,4	36,2 ± 0,2
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	3,8 ± 0,1	7,0 ± 0,1	6,7 ± 0,1	7,0 ± 0,0
DQO (mg.L ⁻¹)	128 ± 0	121 ± 16	123 ± 12	121 ± 18
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	21,7 ± 0,0	19,3 ± 0,0	19,3 ± 0,5	19,4 ± 0,4
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	146,6 ± 0,6	61,9 ± 0,4	62,0 ± 0,3	61,7 ± 0,4

*ND = Não detectado.

Fonte: O autor (2025).

Durante a desinfecção, a temperatura foi mantida constante em todos os ensaios de oxidação, entre 21,8 e 21,9 °C para os três processos oxidativos NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX. A temperatura de 24,1 °C é referente a amostra bruta no momento da coleta do efluente. A mostra bruta coletada foi acondicionada sob refrigeração devido ao grande volume de amostra.

Na Tabela 15, também é observado um aumento do ORP, passando de 55 mV no pré-tratamento para 77,7, 63,2 e 64,9 mV para os respectivos oxidantes NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX. Esse aumento é esperado, uma vez que, as reações entre o cloro e a amônia são reações de oxirredução (Bergendahl e Stevens, 2005). Em reações de oxirredução, a variação do ORP está relacionada com a transferência de elétrons, oxidando o cloro e reduzindo a amônia para formar as diferentes espécies de cloraminas. Esse processo é

comum em águas residuárias. Assim, essas reações alteram o equilíbrio redox da solução, aumentando o ORP devido à presença dessas espécies oxidantes ou redutoras, sendo o ORP um importante aliado no monitoramento da desinfecção por espécies cloradas como o NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX (Bergendahl e Stevens, 2005; Kim e Hensley, 1997).

Com relação a variação de pH, Tabela 15, foi observada uma elevação do pH, passando de 6,30 para 6,82, 6,75 e 6,92 para os respectivos oxidantes NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX. Isso ocorre porque o hipoclorito, quando dissolvido em água, gera íons OH⁻, que são responsáveis pelo aumento do pH. Os íons OH⁻ tornam a solução mais alcalina, contribuindo para um ambiente em que o hipoclorito pode atuar como um desinfetante eficaz. No entanto, os resultados indicam que o pH, após o experimento, permaneceu abaixo de 7. Dessa forma, pode-se concluir que o ácido hipocloroso (HOCl) foi a espécie desinfetante predominante, uma vez que pH inferiores ao seu pKa <7,5 favorecem a forma molecular não dissociada (Fukuzaki, 2006). O efeito da ação do NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX foi investigado na remoção de DQO. A DQO permaneceu praticamente constante para todos os hipocloritos utilizados, passando de 128 para 121, 123 e 121 mg.L⁻¹ que corresponde, respectivamente, a desinfecção com NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX. Essa leve redução é resultado do processo de oxidação com os agentes oxidantes. El-Rehaili (1995), ao avaliar a influência de concentrações de cloro de 2 a 50 mg.L⁻¹, observou que dosagens abaixo de 10 mg.L⁻¹ indicaram uma redução ou modificação discreta nos parâmetros de DQO, sem alteração significativa nos mesmos. Isso leva à conclusão de que dosagens abaixo de 10 mg.L⁻¹ tendem a não causar impactos severos na qualidade do efluente tratado. Assim, a cloração em concentrações mais baixas, como 2 mg.L⁻¹ utilizada neste processo de desinfecção, parece proporcionar um tratamento que minimiza alterações negativas na qualidade do efluente.

A concentração inicial do N-NH₄⁺ era de 21,4 mg.L⁻¹, após o processo de cloração, diminuiu para 21,2, 21,4 e 18,2 mg.L⁻¹ quando tratado com NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX, respectivamente. Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) (teste F, p=0,05, 2 graus de liberdade) e os resultados do desvio padrão mostraram que pertencem à mesma distribuição normal (F calculado > F tabelado; p > 0,05). Portanto, foi aplicado um teste t de Student paramétrico para amostras independentes (teste t bicaudal, p=0,05, 2 graus de liberdade). Apenas o MIOX apresentou uma remoção estatisticamente significativa da concentração de N-NH₄⁺ (valor t de Student = [0,001]; p < 0,05). Comportamento semelhante foi observado para a concentração de N-NTK, que inicialmente era de 24,7

mg.L⁻¹, e depois passou para 22,4, 24,0 e 22,6 mg.L⁻¹ para os respectivos oxidantes NaClO, Ca(ClO)₂ e a solução de MIOX. Observa-se que a solução de MIOX apresenta a maior eficiência na redução de compostos nitrogenados em comparação com os hipocloritos comercialmente disponíveis. Essa redução pode ser atribuída a mistura de múltiplos oxidantes presentes na composição da MIOX. Vale ressaltar que o radical livre HO• não oxida diretamente a amônia na ausência de íons Cl⁻, enquanto Cl•, ClO• e cloro ativo mostraram alta capacidade de oxidação, com seletividade de nitrogênio acima de 90% (Li et al., 2023; Zheng et al., 2020; Zhang et al., 2018) . Em seu estudo sobre a cinética de reação entre a amônia e o cloro, Gupta et al., 1972, identificaram o íon hipoclorito (ClO⁻) como a espécie reativa, sugerindo a sua interação com o NH₄⁺. A análise dos resultados sugere que a reação ocorre entre íons de cargas opostas, o que pode explicar a rapidez da reação em comparação com o previsto pela teoria das colisões. Vale ressaltar que pH superiores a 5 fazem com que essas reações ocorram rapidamente. No presente estudo, a variação do pH encontrou-se acima de 5 em todos os processos de desinfecção estudados, conforme apresentado na Tabela 15. Na reação entre NH₃ e o Cl₂, ocorre a formação de íons cloreto (Cl⁻) como subprodutos da reação. A reação (9) descreve a reação química balanceada:



A reação também pode formar o nitrogênio (N₂) e o ácido clorídrico (HCl) como produtos. Portanto, os íons cloreto são gerados como parte dos produtos da oxidação da amônia pelo cloro. Esse é um dos motivos da alta concentração de cloretos no experimento. A concentração inicial de Cl⁻ antes do processo de oxidação com os agentes clorados era de 15,5 mg.L⁻¹ e passou a ser 73,7, 67,2 e 126,2 mg.L⁻¹ correspondendo, respectivamente, a desinfecção com NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX.

Como resultado do aumento do íon cloreto (Cl⁻) foi observado um incremento na condutividade, devido ao aumento da concentração de sais no experimento. Isso elevou a condutividade de 0,2 μS.cm⁻¹ para 587, 597 e 810 μS.cm⁻¹ correspondentes, respectivamente, ao NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX. Os resultados indicam que o MIOX possui potencial para um maior transporte de eletricidade e, conseqüentemente, maior condutividade, sugerindo que a solução de MIOX pode promover um maior transporte iônico na matriz aquosa (Bonté et al., 2008). Esse fenômeno é importante nos processos

de desinfecção, pois a presença e o movimento de íons podem influenciar a eficácia dos tratamentos oxidativos em matrizes aquosas (Vincent et al., 2016).

É importante destacar que não apenas o Cl^- desempenha um papel na dinâmica dos processos oxidativos. Outras espécies iônicas, como ClO_3^- , ClO_2^- , NO_2^- e NO_3^- , também podem ser influenciadas, ou até mesmo influenciar, o tratamento com HOCl obtido a partir dos processos de cloração. Ressalta-se que apesar de esperar que a maior parte da amônia seja convertida em N_2 , conforme demonstrado na reação 1, outros subprodutos nitrogenados intermediários podem ser gerados nesse processo, como NO_2^- e NO_3^- , através da reação (10) (Zhang et al., 2018).



A Tabela 15 apresenta a concentração de $21,4 \text{ mg.L}^{-1}$ do N-NH_4^+ , um dos precursores para a formação de NO_3^- e NO_2^- . O N-NH_4^+ é um composto nitrogenado que naturalmente faz parte da composição dos compostos encontrados no esgoto doméstico (Dong, Y. et al., 2019). Na Tabela 15, observa-se o aumento na concentração de NO_3^- , de $3,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para $7,0$, $6,7$ e $7,0 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondentes à desinfecção com NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX, respectivamente. Para o NO_2^- , a concentração permaneceu praticamente constante, com um leve aumento, de $34,4 \text{ mg.L}^{-1}$ para $37,4$, $37,6$ e $36,2 \text{ mg.L}^{-1}$, também correspondentes à desinfecção com NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX, respectivamente.

Segundo Margerum et al. (1994), a formação NO_3^- a partir do NO_2^- e cloramina envolve várias reações complexas com intermediários reativos (nitrito de cloro, NO_2Cl), que é acentuado em ambientes ácidos devido à protonação. A capacidade da cloramina de transferir Cl^+ e a influência de fatores como pH e concentração são fundamentais para compreender a cinética e o mecanismo dessas reações em ambientes aquáticos, especialmente em contextos de tratamento de águas residuais (Margerum et al., 1994). Embora o artigo não mencione um pH específico ideal, as reações de cloramina com nitrito NO_2^- são geralmente mais eficientes em pH inferiores a 7, onde a atividade dos íons H^+ é maior, favorecendo a formação de NO_2Cl . Em pH mais altos, a cloramina pode se decompor, reduzindo a eficiência da oxidação do nitrito em nitrato. Assim, as condições observadas no experimento forneceram um ambiente ideal para a formação de nitrato a partir de nitrito em processos que envolvem cloramina. Uma vez que, a

concentração de pH para os agentes oxidantes foi de 6,82, 6,75 e 6,92, correspondendo, respectivamente, a NaClO, Ca(ClO)₂, e MIOX.

Na Tabela 15, também não foram observadas grandes variações para as concentrações dos subprodutos intermediários clorados, como o ClO₂⁻ e o ClO₃⁻. No experimento, não foi detectada a presença do ClO₂⁻. Busch et al. (2019) discutiram a formação do ClO₂⁻ como um intermediário nas reações de decomposição do HOCl. Segundo os autores, o ClO₂⁻ pode se formar através de uma reação concertada em que o ânion hipoclorito (OCl⁻) ataca o átomo de cloro de outro OCl⁻, resultando na liberação de um cloro como Cl⁻. A formação de ClO₂⁻ ocorre preferencialmente em pH alcalino (pH ≥ 9), onde o OCl⁻ está disponível e as condições termodinâmicas favorecem a reação. A reação que leva à formação do ClO₂⁻ apresenta uma barreira de ativação relativamente alta, o que torna esse caminho reacional relevante apenas em determinadas condições. Assim, a formação de ClO₂⁻ está intimamente associada a reações que ocorrem em pH alcalino, onde o OCl⁻ é o principal reagente disponível. Nesse experimento, a variação de pH foi inferior a 7, desse modo não favorecendo a formação do ClO₂⁻. Entretanto, foram quantificadas concentrações de ClO₃⁻ no sistema, mas não foi observada uma grande variação da concentração quando realizada a desinfecção com NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX. A concentração inicial do ClO₃⁻ foi de 3,8 mg.L⁻¹ passando para 3,6, 3,7, e 3,6 mg.L⁻¹ após o tratamento com os agentes oxidantes, esses valores são correspondentes, respectivamente, ao NaClO, o Ca(ClO)₂ e a MIOX. Esses resultados indicam uma pequena redução na concentração de ClO₃⁻, porém, essa variação não é expressiva para concluir que ocorreu uma degradação significativa do composto nas condições experimentais do estudo.

Os resultados para a concentração do íon SO₄²⁻ mostram uma acentuada redução em sua concentração. A concentração inicial do SO₄²⁻ era de 146,6 mg.L⁻¹ e passou a ser 61,9, 62,0 e 61,7 mg.L⁻¹, que correspondem, respectivamente, a desinfecção com NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX. Esse controle na redução da concentração de SO₄²⁻ auxilia no controle de subprodutos indesejados como os sulfetos que são altamente tóxicos ao meio ambiente (Piveli, 2024). No entanto, eles não influenciam a formação de DBPs (Zhang et al., 2019). A concentração de PO₄³⁻ também foi quantificada, foi observada uma pequena redução da concentração desse íon. A concentração inicial era de 21,7 mg.L⁻¹ passando, para 19,3, 19,3 e 19,4 mg.L⁻¹ correspondendo, respectivamente, a desinfecção com NaClO,

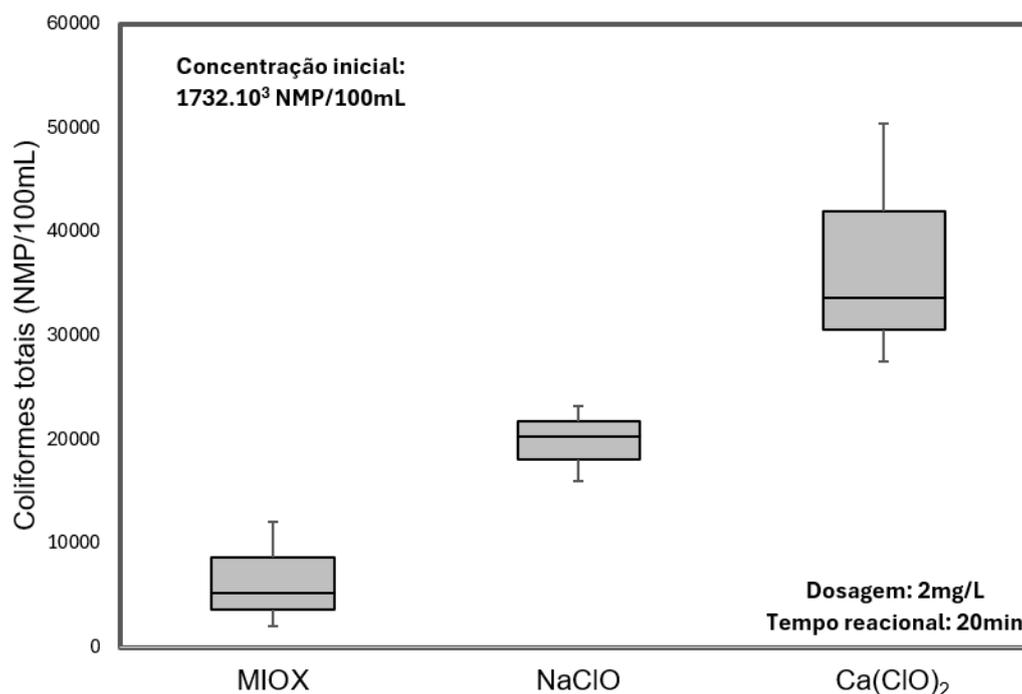
Ca(ClO)₂ e MIOX. A oxidação desse íon apresenta o mesmo comportamento para os hipocloritos estudados.

Na quantificação dos cátions Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺, não foi observada variação substancial nas concentrações de K⁺ e Mg²⁺. No entanto, notou-se um leve aumento na concentração de Na⁺ quando MIOX e NaClO foram adicionados, passando de 50,6 mg.L⁻¹ para 62,5 e 91,2 mg.L⁻¹, respectivamente, correspondentes ao NaClO e MIOX. O aumento da concentração de Na⁺ após o tratamento com MIOX provavelmente ocorre devido à presença residual de NaCl não convertido durante a eletrólise e à liberação de Na⁺ como subproduto do processo de geração da solução MIOX. Desse modo, trabalhos futuros poderão se concentrar na aplicação de etapas adicionais de tratamento, como processos de troca iônica ou osmose reversa, com o objetivo de reduzir a concentração residual de íons Na⁺. O mesmo aumento também foi observado na concentração do cátion Ca²⁺ quando o agente oxidante Ca(ClO)₂ foi utilizado, aumentando de 18,3 mg.L⁻¹ na amostra de pré-tratamento para 18,7 mg.L⁻¹ na amostra de pós-tratamento. É importante enfatizar que a presença de Ca²⁺ está associada à redução na formação de THMs (Zhang et al. 2019), assim como a presença de Mg²⁺, uma vez que ambos podem se ligar à matéria orgânica dissolvida por meio de grupos carboxílicos, o que afeta a formação de THMs durante o processo de cloração (Navalon et al.; 2009; Sharma et al., 2017; Zhang et al., 2019).

5.4 EFEITO DA INTERVENÇÃO DE DESINFECÇÃO NA REDUÇÃO MICROBIOLÓGICA.

A quantificação bacteriológica foi realizada para os coliformes totais e *E. coli*. Os resultados da concentração de coliformes totais após a desinfecção do esgoto com os hipocloritos Ca(ClO)₂, NaClO e MIOX estão apresentados na Figura 14. O teste de Kruskal-Wallis indicou diferenças significativas entre os grupos (H de Kruskal-Wallis = [0,027], p < 0,05).

Figura 14 Concentração de coliformes totais após a desinfecção com $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, NaClO e MIOX.



Fonte: O autor (2025).

Antes da etapa de desinfecção, foi realizada a quantificação dos grupos microbiológicos alvo no experimento. Nesse sentido, a concentração inicial de coliforme total era de 1732.10^3 NMP/100mL e de *E. coli* 816.10^3 NMP/100mL. Após a desinfecção com o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, NaClO e MIOX, a concentração de *E. coli* passou a ser <1 NMP/100mL para todos os agentes clorados estudados. Isso é indicativo de que todos os hipocloritos aplicados são eficientes na remoção desse microrganismo patogênico. Esse resultado corrobora com o estudo conduzido por Owoseni e colaboradores (2017), onde analisaram a sobrevivência da *E. coli* quando aplicadas diferentes concentrações de cloro. Os autores demonstraram uma alta eficiência na inativação da *E. coli* ao longo do tempo, alcançando uma dose ideal de cloro de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Vale ressaltar que, neste estudo, a dosagem aplicada foi de $2 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$. Entretanto, é possível observar na Figura 14 que a ação oxidante dos hipocloritos aplicados teve efeito diferente na desativação bacteriológica para a concentração microbiológica dos coliformes totais. A média da concentração de coliforme total, na Figura 14, foi de 33600, 20300 e 5200 NMP/100mL que correspondem, respectivamente, aos agentes oxidantes $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, NaClO e MIOX.

Compostos de cloro, como os $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e NaClO , ao serem adicionados à água, reagem formando ácido hipocloroso (HOCl) que se dissocia em OCl^- e H^+ (Sperling et

al., 2003; Gray et al., 2013). O HOCl e OCl⁻ são espécies químicas poderosas que podem reagir com proteínas, aminoácidos sulfurados, nucleotídeos e lipídios. Esses agentes oxidantes são conhecidos por causar danos à morfologia celular de microrganismos, incluindo bactérias como a *E. coli* e coliforme total, levando à inativação celular (Bridges et al., 2022). O HOCl é capaz de atravessar a membrana celular, devido à sua falta de carga, ao contrário do OCl⁻, que por ser carregado, não consegue permear membranas celulares intactas (Fukuzaki, 2006). Entretanto, Ersoy e colaboradores, em 2019, abordaram a avaliação comparativa da eficiência dos mecanismos de desinfecção do NaClO, ClO₂ e MIOX sobre a inativação da bactéria *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*).

A pesquisa de Ersoy et al. (2019), consistiu em examinar a viabilidade celular, danos na integridade da membrana e componentes celulares a fim de revelar os mecanismos subjacentes do processo de desinfecção. Os resultados obtidos constataram que a MIOX foi o oxidante mais eficaz na inativação bacteriana em um curto período quando comparada com os outros oxidantes. Esses resultados podem explicar o comportamento observado na Figura 14. Uma vez que, os resultados obtidos por Ersoy e colaboradores mostram uma eliminação bacteriana de 95,4%, em 1 minuto, quando aplicada a MIOX, enquanto o NaOCl e o ClO₂ alcançaram 73,9% e 72,6% de inativação bacteriana após 20 minutos.

Segundo Ersoy, a difusão das espécies de cloro na área intracelular, inativa a célula da mesma maneira, quando aplicado o NaClO, ClO₂ e MIOX. Essa mesma semelhança no processo de desinfecção foi observada por (Choi et al., 2022) ao compararem a MIOX com o cloro gasoso. No entanto, a MIOX consegue danificar a membrana mais rapidamente, indicado por aumento na condutividade e peroxidação lipídica em 30 segundos (Ersoy et al., 2019). Sendo o autor, todos os desinfetantes inativaram as bactérias por desestruturação da membrana, desequilíbrio iônico e danos celulares (Ersoy et al., 2019). Assim, a chave para a eficiência da desinfecção está na ação conjunta dos múltiplos oxidantes.

Segundo Bonetta et al. 2021, a desinfecção com NaClO é o tratamento mais eficaz em termos de redução de microrganismos indicadores de contaminação de efluentes (Bonetta et al., 2021). Entretanto, os resultados obtidos nessa pesquisa atualizam essa informação, pois é possível atribuir essa qualidade para as MIOX, nos termos de coliforme total e *E. coli*. Desse modo, é possível inferir que a desativação microbiológica aplicando a MIOX é mais eficiente para remoção de microrganismos patogênicos

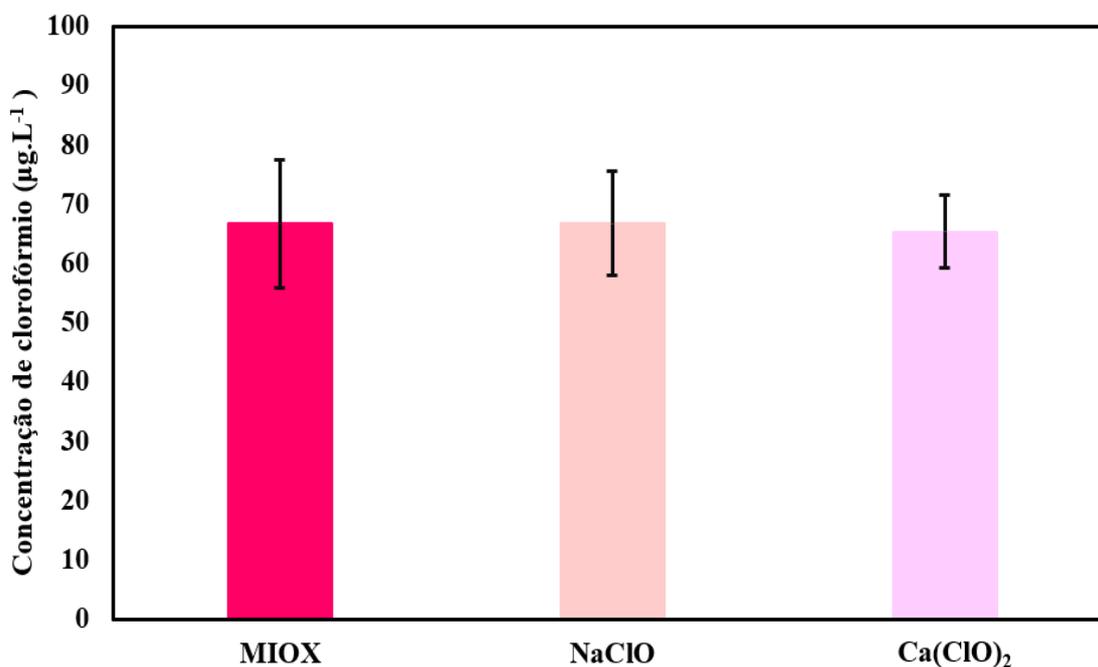
presentes em esgoto de origem anaeróbica. A MIOX demonstra ser uma tecnologia com potencial para reduzir significativamente os custos associados à desinfecção microbiológica quando comparada com o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e NaClO . Outra vantagem da MIOX pode ser o controle na formação de biofilmes (Oliveira et al., 2024; Choi et al., 2022).

A eficácia dos oxidantes, MIOX e cloro livre, também já foi investigada contra microrganismos resistentes aos desinfetantes tradicionais, como o cloro, incluindo *Cryptosporidium parvum* oocysts e as esporas de *Clostridium perfringens*. Uma dose de 5 mg.L^{-1} da MIOX produziu uma inativação $>3\text{-log}_{10}$ unidades ($>99,9\%$) de *Cryptosporidium parvum* oocysts e *Clostridium perfringens* spores em 4 horas. O cloro livre não produziu inativação mensurável de *Cryptosporidium parvum* oocysts em 4 ou 24 horas, embora as esporas de *Clostridium perfringens* tenham sido inativadas $1,4 \text{ log}_{10}$ unidades após 4 horas. Esses resultados destacam a vantagem na utilização da MIOX, que foi significativamente mais eficaz na redução da viabilidade desses microrganismos resistentes em um curto período de tempo (Venczel et al., 1997).

Para finalizar, a combinação de múltiplos oxidantes pode favorecer a desativação microbiana quando comparada com os NaClO e $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Isso se deve a possibilidade de ter diferentes mecanismos de inativação atuando no microrganismo patogênico. Cho e colaboradores (2010), ao avaliarem a ação de diferentes agentes oxidantes na desativação da *E. coli*, observaram que oxidantes fortes, como o ozônio, proporcionam um maior dano na superfície celular, enquanto o dano nos componentes internos da célula foi mais observado em oxidantes mais fracos, como o cloro livre. (Cho et al., 2010).

5.5 FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

A Figura 15 mostra a concentração de TCM após a desinfecção com os hipocloritos: NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX.

Figura 15 Concentração de clorofórmio no esgoto tratado com NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX.

Fonte: O autor (2025).

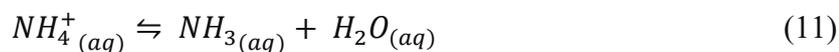
A quantificação da concentração dos THMs foi realizada, com foco nas principais espécies químicas formadas pelo processo de cloração, sendo elas: TCM, BDCM, DBCM e TBM. Não foi observada a formação de DBCM, BDCM e TBM para a dosagem de 2 mg Cl₂.L⁻¹ aplicada no experimento. Esse resultado reporta que, em dosagens mais baixas, a cloração favoreceu exclusivamente a formação do TCM.

A Figura 15 não revela diferenças significativas na quantificação do TCM, para os diferentes hipocloritos aplicados. As concentrações médias encontradas foram 67 µg.L⁻¹ de TCM para a cloração com o NaClO e o MIOX e 65 µg.L⁻¹ de TCM para a cloração com Ca(ClO)₂. Esses resultados estão em conformidade com a resolução n° 430/2011 do CONAMA. Essa resolução estabelece limites para o padrão de lançamento de efluentes, especificamente para a quantificação de 1000 µg.L⁻¹ de TCM. Assim, o efluente clorado atende aos requisitos estabelecidos por essa norma (CONAMA, 2011).

A formação dos THMs depende de vários fatores, como: a presença e composição da matéria orgânica natural, pH, temperatura da água que influencia a taxa de reação, cloro residual, tempo de contato, dosagem de cloro (Ma, D. et al., 2015). Assim, a predominância na formação de TCM se deve às características do esgoto. (Gallard e Von Gunten, 2002; Kothe et al., 2024; Rebelo et al., 2016).

Outro fator que pode influenciar na formação dos subprodutos de desinfecção é a presença da amônia nitrogenada ($\text{NH}_3\text{-N}$) em águas residuárias cloradas (Du et al., 2017). Wang e colaboradores (2022) citam que a presença de $\text{NH}_3\text{-N}$ reduz significativamente a formação da maioria dos DBPs em 82-100% (Wang et al., 2022). Assim, a concentração das cloraminas: NH_2Cl , NHCl_2 e NCl_3 e do cloro livre também foram quantificadas (Figura 15). Essa baixa concentração de TCM também pode ser explicada pela relação massa de Cl_2 ($\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}_2$) para $\text{NH}_3\text{-N}$ ($\text{mg.L}^{-1} \text{N}$) ($\text{Cl}_2\text{:N}$). A formação de DBPs aumenta com o aumento da razão ($\text{Cl}_2\text{:N}$). Isso foi observado por Zhang et. al. 2011 ao avaliar essa razão com uma variação de 4-11 na formação de THM e ácidos haloacéticos (HAA) (Zhang et al., 2011). Vale esclarecer que o aumento da concentração de HAA dependerá das características específicas da água residuária, uma vez que, também foi relatada a diminuição e/ou a manutenção da concentração de algumas espécies de HAA com o aumento da razão $\text{Cl}_2\text{:N}$ (Sun et al., 2009).

O valor estimado da concentração de $\text{NH}_3\text{-N}$ no estudo foi determinado através de cálculos teóricos de acordo com a reação (6) e pela equação de Henderson-Hasselbalch (8):

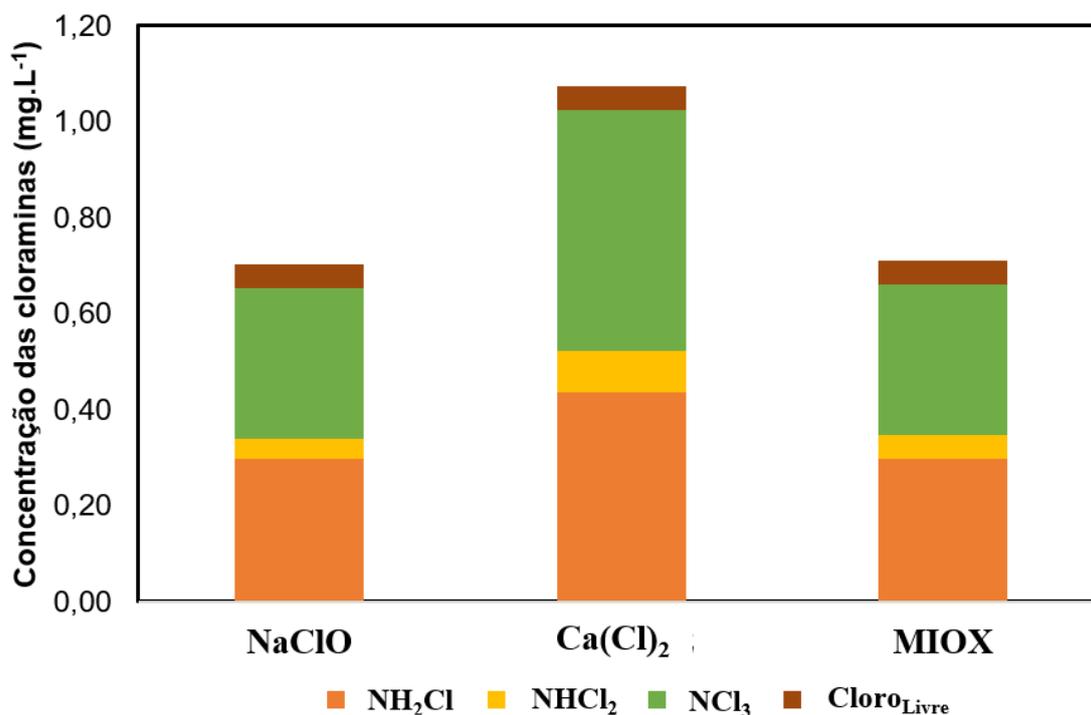


$$\text{pH} = \text{pK}_a - \text{Log} \frac{\text{HA}}{\text{A}^-} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde, $\text{pK}_a = 9,25$ e os valores do pH e do NH_4^+ foram obtidos experimentalmente.

No experimento, essas razões ($\text{Cl}_2\text{:N}$) estavam <1 para o NaClO , o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e a MIOX, o que explica a baixa concentração de THM encontrada. Outro fator que pode ter influenciado é o tempo reacional, pois esse é diretamente proporcional ao aumento da concentração de DBPs (Kothe et al., 2024; Rebelo et al., 2016). A Figura 16 apresenta a concentração de cloro residual (cloro livre e NH_2Cl , NHCl_2 e NCl_3) após a desinfecção com o NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX.

Figura 16 Mostra o cloro residual (cloro livre e NH_2Cl , NHCl_2 e NCl_3) após a desinfecção com o NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX.



Fonte: O autor (2025).

Após a cloração com $2 \text{ mg Cl}_2\text{L}^{-1}$ observou uma redução do cloro total. As espécies predominantes foram a NH_2Cl e NCl_3 . A concentração de cloro total encontrada foi de $0,71 \text{ mg.L}^{-1}$ para NaClO e MIOX, e $1,07 \text{ mg.L}^{-1}$ para $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Para todos os três hipocloritos, o valor de cloro livre ($\text{Cloro}_{\text{livre}}$) foi $< 0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. As concentrações de NH_2Cl , NHCl_2 e NCl_3 foram, respectivamente: para o NaClO : $0,30$, $0,04$ e $0,31 \text{ mg.L}^{-1}$, para o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$: $0,44$, $0,09$ e $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$ e para a MIOX: $0,30$, $0,05$ e $0,31 \text{ mg.L}^{-1}$.

Qiang et. al. 2004, observaram que a NH_2Cl foi a espécie dominante quando a razão $\text{Cl}_2:\text{N} \leq 5$ com pH entre 6,5-8,5 (Qiang; Adams, 2004). A variação de pH no experimento estava dentro da faixa observada por Qiang e colaboradores, sendo de 6,8 para NaClO , 6,7 para $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e 6,9 para MIOX. A NCl_3 , por ter a capacidade de passar por reações de transferência de elétrons e substituição eletrofílica, também pode contribuir para a formação de SBDs, como o clorofórmio (Soltermann et al., 2015). Essa formação ocorre devido à reação da NCl_3 com certos compostos, como 1,2-diidroxibenzeno, que pode ser gerado a partir da reação de compostos orgânicos (como: ácidos húmicos e fúlvicos) com os agentes de desinfecção (Soltermann et al., 2015).

Mesmo que a amônia possa reagir rapidamente com o cloro livre e se transformar em cloraminas durante o processo de cloração (Gleason et al., 2016; Qiang e Adams, 2004), a reatividade dos cloros combinados é muito mais fraca do que o cloro livre, resultando na formação de DBPs mais lenta durante a reação com a matéria orgânica nas águas residuárias (Zhang et al., 2011). Essa velocidade reacional, juntamente com os outros fatores, também pode ter contribuído para a baixa formação de clorofórmio reportada na Figura 15.

5.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO SPE-GC-MS PARA DETERMINAÇÃO DE E₁, E₂ E EE₂ EM UMA MATRIZ COMPLEXA DE AMOSTRAS AMBIENTAIS.

5.6.1 Seletividade

O tempo de retenção (TR) foi determinado utilizando soluções padrão individuais para cada analito (Tabela 16). A identificação de cada composto foi realizada por meio da relação entre a massa de um íon e sua carga elétrica (m/z), obtida por leitura no modo de varredura (scan) (Tabela 16). Na Figura 17, são apresentados os cromatogramas integrados dos analitos e suas, respectivas, massas extraídas.

Tabela 16 Razões m/z da estrona E₁, E₂ e EE₂.

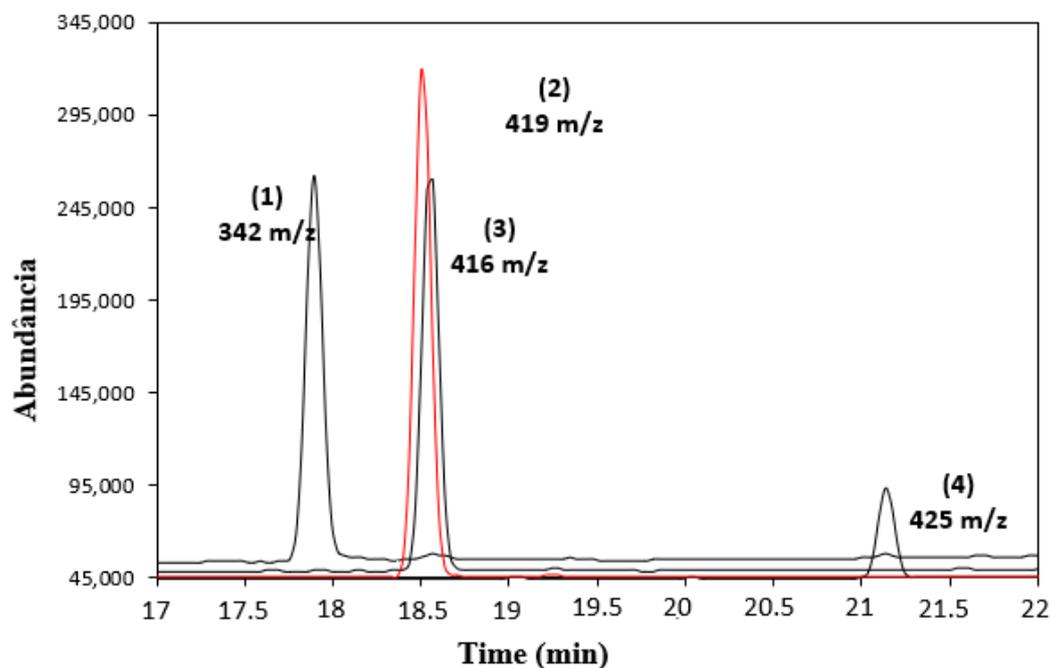
Analito	m/z	TR (min)
E ₁	342*, 73, 257, 218	17,926
E ₂	416*, 73, 285, 129	18,602
E ₂ -D ₃	419*, 73, 285, 129	18,568
EE ₂	425*, 73, 285, 196	21,204

* m/z de quantificação.

Fonte: O autor (2025).

O m/z utilizado para a quantificação foi o primeiro valor apresentado na Tabela 16 para cada analito. Os TR para os analitos E₁, E₂, EE₂ e o padrão E₂-D₃ estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 Cromatogramas das amostras mostrando os tempos.



Fonte: O autor (2025).

Na Tabela 16, são apresentados os TR que foram: 17,9, 18,5, 18,6 e 21,2 min correspondentes aos analitos E₁, E₂-D₃, E₂ e EE₂, respectivamente. A Figura 17, apresenta a análise dos cromatogramas sobrepostos extraídos para cada relação m/z avaliada no experimento. Nesse momento, não foi identificada interferência da amostra.

5.6.2 Linearidade

A linearidade foi avaliada com base nas curvas analíticas, conforme mostrado no Anexo 2, Figura A 1 a A 3. Essas curvas representam a relação entre a área média obtida das replicatas dos pontos da curva e suas concentrações correspondentes. Os coeficientes de correlação e as equações da reta para os analitos E₁, E₂ e EE₂ estão apresentados na Tabela 17.

A análise da linearidade das curvas analíticas foi realizada através da determinação do coeficiente de correlação (r). Conforme estabelecido pela ANVISA, o coeficiente de correlação deve ser igual ou superior a 0,99.

Tabela 17 Equações da reta analítica e valores de coeficientes de correlação (r) do E₁, E₂ e EE₂.

Analito	Equação da reta	r
E ₁	$y = 0,0018x - 0,0275$	0,994156
E ₂	$y = 0.0015x - 0.0081$	0.998107
EE ₂	$y = 0,0004x - 0,0107$	0,99184

Fonte: O autor (2025).

Todos os valores de r estão em conformidade com as diretrizes da ANVISA (Tabela 17). Além disso, a dispersão dos resultados foi avaliada por meio do teste de Grubbs (Grubbs e Beck, 1972), foi considerado um intervalo de confiança de 99,9%. Os resultados obtidos para o teste de Grubbs estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 Resultados dos valores mínimos e máximos do teste de Grubbs para o E₁, E₂ e EE₂.

Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	E ₁		E ₂		EE ₂	
	G<	G>	G<	G>	G<	G>
50	1.017917	0.981064	1.095918	0.862955	0.743064	1.136968
125	1.062636	0.922603	1.065136	0.918721	0.744241	1.136698
200	0.64546	1.151908	1.150706	0.658463	1.154701	0.57735
275	0.679938	1.148216	0.639933	1.152351	1.097901	0.858725
350	0.57735	1.154701	1.063233	0.921683	0.603758	1.154292
425	1.102688	0.848091	0.950169	1.043314	1.153664	0.619192
500	0.745265	1.136462	1.098734	0.856918	0.743871	1.136783

Fonte: O autor (2025).

Verificou-se que os valores calculados para o teste de Grubbs, Tabela 18, são inferiores ao valor tabelado de 1,155. Logo, não ocorreu dispersão entre os valores das replicatas para cada concentração da curva, demonstrando a linearidade do método.

5.6.3 Limites de quantificação e detecção

Os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estimados com base na inclinação da curva analítica e no desvio padrão da resposta do menor nível da curva, conforme descrito na validação da metodologia. Os valores de LD e LQ encontrados estão descritos na Tabela 19.

Tabela 19 Valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

Analito	LD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
E₁	5,34	16,19
E₂	11,16	33,83
EE₂	10,25	31,06

Fonte: O autor (2025).

5.6.4 Precisão

A precisão foi determinada utilizando o coeficiente de variação (CV). Os valores de CV para todos os analitos estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 Valores de CV (%) para a estrona E₁, E₂ e EE₂ para os pontos da curva.

Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	CV (%)		
	E₁	E₂	EE₂
50	4,73	3,70	4,83
125	3,56	4,54	4,00
200	3,43	2,83	3,97
275	3,22	0,97	1,49
350	4,77	3,44	2,07
425	1,59	2,19	3,42
500	3,95	4,67	4,08

Fonte: O autor (2025)

A ANVISA recomenda que o coeficiente de variação (CV) não ultrapasse 5% para que o método seja classificado como preciso. A avaliação do valor de CV foi realizada em todos os níveis das curvas analíticas e pode-se concluir que o método em questão é preciso para todos os compostos estudados.

5.6.5 Exatidão

A exatidão foi avaliada, em triplicata, por meio da recuperação nas concentrações mínima, média e máxima da curva analítica. O percentual médio de recuperação de cada um dos analitos está descrito na Tabela 21.

Tabela 21 Resultados da recuperação média (%) e do desvio padrão.

Analito	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação média (%)
E₁	50	103
	275	107
	500	112
E₂	50	105
	275	107
	500	109
EE₂	50	97
	275	102
	500	95

Fonte: O autor (2025).

Os resultados médios percentuais de recuperação na Tabela 21 foram de 103, 107 e 112 para o E₁, 105, 107 e 109 para o E₂ e 97, 102 e 95 para o EE₂, que correspondem, respectivamente, as concentrações de 50, 275 e 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Esses valores estão dentro da faixa de variação estabelecida pela ANVISA (ANVISA, 2017), que é de 80% a 120%, indicando que o método aplicado é confiável, preciso e exato.

A concentração por SPE apresentou resultados satisfatórios, e evitou a coextração de interferentes que poderiam prejudicar a análise. O uso do derivatizante MSTFA e da piridina como solvente catalisador também foi considerado adequado, pois contribuíram para aumentar a detecção dos analitos por GC-MS.

5.6.6 Efeito matriz

As RCA e as RCL das curvas analíticas no solvente e na matriz (efluente) estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 A razão dos coeficientes angulares (RCA) e lineares (RCL) para os analitos nos E₁, E₂ e EE₂.

Analito	RCA	RCL
E₁	0,38	0,71
E₂	0,8	0,99
EE₂	0,75	0,66

Fonte: O autor (2025).

Verificou-se, na Tabela 22, a presença de supressão do sinal em relação à matriz em todos os hormônios avaliados. Uma vez que os resultados das RCA foram 0,38, 0,8 e 0,75 para E₁, E₂ e EE₂, respectivamente. Assim, conclui-se que a matriz da amostra reduz a resposta do método analítico possivelmente à presença de compostos que interferem na ionização ou que competem com o analito durante a detecção. Avaliando a RCL, percebe-se uma pequena variação deste para o analito E₂ (0,99), indicando que existe um erro sistemático constante. Esses erros provavelmente estão associados às oscilações instrumentais. Entretanto, para os analitos E₂ e EE₂, observa-se que a presença dos componentes na matriz interfere significativamente com a detecção do analito.

5.7 OXIDAÇÃO DO E₂ POR NaClO, Ca(ClO)₂ E MIOX EM EFLUENTE ANAERÓBIO.

O efluente estudado foi fortificado com uma concentração conhecida de E₂ (500 ng.L⁻¹) e foi concentrado mil vezes em SPE, garantindo a presença do analito em sua composição. Essa solução foi submetida ao processo de oxidação com os agentes oxidantes Ca(ClO)₂, NaClO e MIOX.

Uma solução idêntica foi concentrada em SPE, mas não foi submetida à oxidação. Essa análise teve como objetivo determinar a concentração de E₂ retida na coluna de fase sólida, representando uma concentração inicial de 100 % de E₂ antes do processo de oxidação.

A Tabela 23 apresenta a concentração inicial de E₂ antes e após o processo de oxidação com os agentes oxidantes Ca(ClO)₂, NaClO e a MIOX e os percentuais de remoção do E₂ obtidos. Os valores expressos na Tabela 23 reportam a concentração real já dividida pelo fator de concentração de mil vezes.

Tabela 23 Concentração de E₂ antes e após a oxidação e seu percentual de remoção.

Agentes oxidantes	Concentração inicial de E₂ (ng.L⁻¹)	Concentração de E₂ após oxidação (ng.L⁻¹)	Percentual de E₂ removido (%)	pH
MIOX		367 ± 52	24,4	6,92 ± 0,01
Ca(ClO)₂	485 ± 0	380 ± 6	21,7	6,75 ± 0,01
NaClO		423 ± 127	12,7	6,82 ± 0,06

Fonte: O autor (2025).

Na Tabela 23, após a concentração em SPE, a solução que não foi submetida ao processo de oxidação obteve uma concentração de 485 ng.L⁻¹ do E₂. Esse resultado representa 100% da amostra retida sem o tratamento oxidativo. É importante destacar que concentrações de E₂, como a proposta nessa pesquisa, também são encontradas no meio ambiente (Santos, 2019; Brandt, 2012; Froehner et al., 2011).

A Tabela 23 também apresenta as concentrações de E₂ após o processo oxidativo. As concentrações obtidas após o tratamento de oxidação foram 367 ± 52, 380 ± 6 e 423 ± 127 ng.L⁻¹, que correspondem respectivamente as oxidações dos processos oxidativos com a MIOX, Ca(ClO)₂ e NaClO. Logo, pode-se inferir que os percentuais de remoção do E₂ foram 24,4, 21,7 e 12,7 %, respectivamente a MIOX, ao Ca(ClO)₂ e ao NaClO. Assim, é sugerido que para o composto hormonal E₂, a MIOX demonstra uma maior eficiência ao ataque químico quando a solução apresenta múltiplos oxidantes na sua composição. Segundo Hu e colaboradores (2003), a reação do E₂ com o NaClO ocorre rapidamente e, durante esse processo, os átomos de hidrogênio nos carbonos C₂ e C₄ do E₂ são substituídos por átomos de cloro, o que pode formar subprodutos clorados (Hu et al., 2003).

Além da presença de diferentes espécies de cloro que podem desempenhar um papel na redução do E₂ (Li et al., 2017), o aumento do pH também influencia na redução do E₂. Para o estudo em questão, o valor do pH para as desinfecções com a MIOX foi maior dentre os oxidantes hipocloritos estudados (Tabela 23). A influência do aumento do pH também foi observada por Li et al. (2017) e Deborde et al. (2004).

Souza et al. (2018), ao estudar o processo de oxidação do E₂, concluiu que não é completamente eficaz na remoção desse contaminante. O autor atingiu uma taxa de remoção de 36%. Esse resultado se assemelha com o resultado obtido nesse estudo.

Apesar do maior percentual de remoção do E₂ obtido por Souza e colaboradores, é importante mencionar que a matriz efluente utilizada no nosso experimento é muito mais complexa do que água devido a sua composição química (Souza et al, 2018).

É importante destacar que a remoção desses contaminantes está diretamente relacionada com a concentração de cloro aplicado, uma vez que, altas concentrações de cloro impactam diretamente na taxa de degradação dos DEs, resultando em tempos de meia-vida mais curtos (Deborde et al., 2004). Outra contribuição para o aumento da remoção desses contaminantes é o tempo reacional. Alum et al. (2004), conseguiram uma remoção entre 75 e 99% de E₂ em água destilada. Entretanto, os tempos reacionais que foram estudados são muito superiores ao tempo de 20 min aplicado nesse estudo, variando entre 1h - 24h. (Alum et al., 2004).

5.8 ESTUDO COMPARATIVO DOS EFEITOS OXIDATIVOS DO LAS POR NaClO, Ca(ClO)₂ E MIOX EM EFLUENTE ANAERÓBIO.

A concentração de LAS presente no efluente na saída do reator UASB foi determinada antes do processo de desinfecção e está representada na Tabela 24. A Tabela 24 descreve as concentrações iniciais da amostra de esgoto bruto e as frações de homólogos de LAS, que foram determinadas antes da cloração.

Tabela 24 A quantidade de LAS no efluente na saída do reator UASB.

Homólogos	Concentrações (mg.L⁻¹)
C ₁₀	0,33
C ₁₁	0,74
C ₁₂	0,61
C ₁₃	0,40
Total	2,08

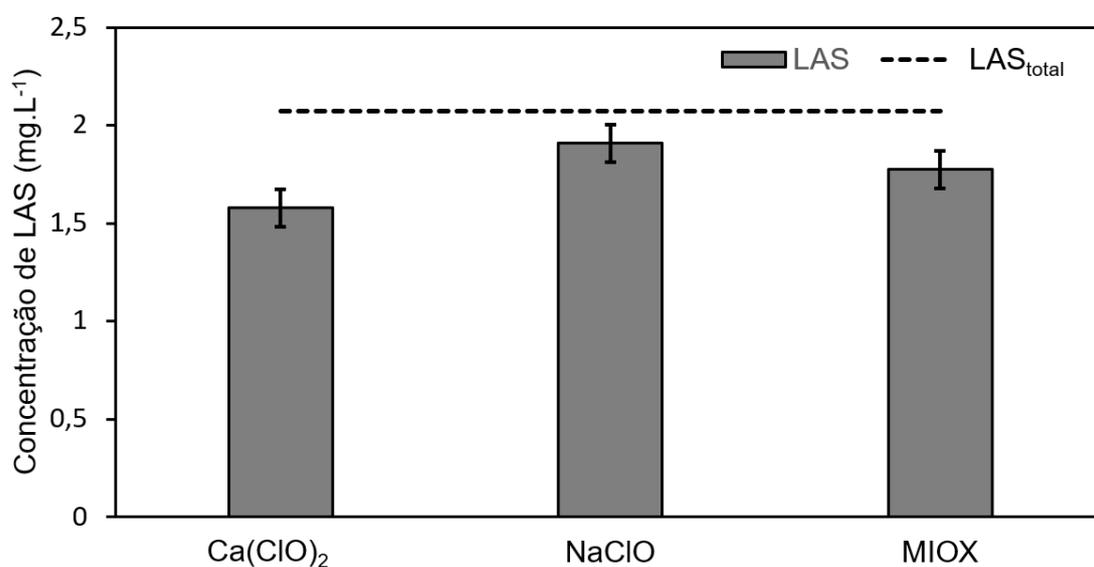
Fonte: O autor (2025).

Os homólogos avaliados eram cadeias alquil lineares com 10 a 13 átomos de carbono (homólogos de C₁₀ a C₁₃, respectivamente). Esta faixa foi escolhida porque o LAS, consistindo em uma mistura de homólogos de C₁₀, C₁₁, C₁₂ e C₁₃, predomina em produtos de limpeza modernos (ZÍGOLO et al., 2020).

5.8.1 Efeito da oxidação orgânica dos hipocloritos na concentração total de LAS

A Figura 18 apresenta a concentração inicial do LAS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) antes da cloração ($\text{LAS}_{\text{total}}$) e a concentração de LAS após o tratamento com os agentes oxidantes. Os agentes químicos utilizados para a cloração foram os hipocloritos: NaClO e $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ comercial, e a MIOX gerada pelo processo de eletrólise no local.

Figura 18 Concentração do LAS total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nas amostras cloradas com NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX.



Fonte: O autor (2025).

A concentração inicial de $\text{LAS}_{\text{total}}$, de $2,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foi reduzida após o processo de cloração em 24%, 14,5% e 8% quando tratada com $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, MIOX e NaClO , respectivamente. Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada (teste F, $p = 0,05$, 2 graus de liberdade) e os resultados do desvio padrão mostraram que pertenciam à mesma distribuição normal ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$; $p > 0,05$). Assim, foi aplicado o teste t paramétrico de Student para amostras independentes (teste t, $p = 0,05$, 4 graus de liberdade). Apenas o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ apresentou remoção estatisticamente significativa de LAS e dos homólogos ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$; $p < 0,05$). No entanto, deve-se observar que a remoção de LAS e seus homólogos por $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ocorreu por precipitação, uma vez que a reação do LAS e seus homólogos com o íon cálcio forma um composto praticamente insolúvel em água (Berna et al., 1989).

Na Figura 18, a concentração do LAS_{total} era de 2,08 mg.L⁻¹. Observa-se uma redução pouco significativa na concentração do LAS após os processos de cloração, o que caracteriza uma baixa reatividade do composto orgânico com os agentes hipocloritos. Os valores percentuais de redução na concentração de LAS após o processo de cloração foram 24 %, 14,5 % e 8 %, correspondendo aos respectivos agentes oxidantes: Ca(ClO)₂, NaClO e MIOX gerada por eletrólise no local.

Os resultados observados estão em conformidade com a literatura; esse é um comportamento registrado por outros autores ao investigarem a reação do LAS com os agentes oxidantes de origem clorada (Méndez-Díaz et al., 2009; Cheng et al., 2022). Por esse motivo, uma estratégia para aprimorar o desempenho do hipoclorito é adicionar tecnologias como radiação ultravioleta (UV) para aumentar a capacidade oxidante (WU et al., 2023). Em sistemas contendo cloro, os comprimentos de onda podem influenciar na fotólise do cloro, através da clivagem fotolítica de materiais livres disponíveis (como: de hipoclorito (OCl⁻) e o ácido hipocloroso (HOCl). Desse modo, contribui para a formação dos radicais hidroxila (\bullet OH), radical cloro (\bullet Cl) e o O₃ (Bulman et al., 2019). Essas espécies reativas de cloro, juntamente com os radicais livres gerados pela radiação UV, atuam em sinergia para promover a oxidação dos contaminantes presentes nas águas (Khajouei et al., 2022). O \bullet OH, por exemplo, por ser altamente reativo, pode degradar diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes nas águas residuárias (Kishimoto e Nishimura, 2015).

Letterman, em 2010, atribuiu em seu trabalho cinco mecanismos distintos da reatividade do hipoclorito, sendo esses: i) adição a ligações duplas, ii) substituição em compostos aromáticos, iii) substituição em átomos de nitrogênio, iv) oxidação por transferência de oxigênio e v) oxidação por transferência eletrônica (Letterman, 2010).

A reação do hipoclorito está diretamente relacionada à estrutura química do LAS. A molécula química do LAS possui em sua estrutura um anel benzênico, uma cadeia alifática e um grupo sulfonato, altamente eletronegativo (Bechtold e Pham, 2008) (Jardak et al., 2016; Mungray e Kumar, 2009). As reações químicas com o hipoclorito poderiam acontecer no anel aromático devido a sua suscetibilidade às reações de substituições eletrolíticas, pois o anel do benzeno possui uma alta densidade eletrônica, tornando-o um bom nucleófilo, capaz de reagir com espécies eletrolíticas (Méndez-Díaz et al., 2009; Koleva et al., 2009; Galabov et al., 2016; Mentorier, 2016). Outro fator que pode influenciar a cloração do anel aromático é a polaridade do solvente. Em 2002, Zhang e

Lund, ao investigarem a cloração do metilbenzeno, identificaram dois mecanismos distintos que dependiam da polaridade do solvente. Os autores observaram que a presença do solvente afeta a formação do íon arênio durante a cloração do metilbenzeno, sendo esse efeito atribuído à constante dielétrica do solvente. Em solventes com constante dielétrica inferior a 10, observou-se que a via direta da reação é preferencial em relação à formação do intermediário arênio. Por outro lado, em solventes com constante dielétrica superior a 10, a formação do íon arênio torna-se energeticamente favorável. Esses resultados indicam que a polaridade do solvente pode exercer influência sobre o mecanismo da reação de cloração (Zhang e Lund, 2002).

A reação de cloração também pode ocorrer na cadeia alifática. De acordo com (Rosen e Zhu, 1992) a estabilidade do NaOCl na presença dos surfactantes linear Alcanossulfonato de sódio; linear alquil-difeniléter-sulfonato de sódio, linear alquilbenzenossulfonato de sódio e N-octilpirrolidinona sugeriu que existe uma maior facilidade de oxidação dos átomos de carbono terciários, em comparação com os átomos primários ou secundários, o que contribui para a maior estabilidade dos surfactantes de cadeias lineares em comparação com os surfactantes de cadeias ramificadas. Lebedev et al. (2004) indicam que o etilbenzeno pode reagir moderadamente com o ânion hipoclorito, resultando na formação do grupo álcool por substituição nucleofílica após a cloração da cadeia. A reação radical é favorecida no primeiro carbono da cadeia alifática ligada ao anel devido à menor energia requerida para a perda de hidrogênio nessa posição, possibilitando a estabilização do radical resultante por ressonância graças à aromatização do benzeno. Entretanto, no caso do LAS, à presença do grupo sulfonato desfavorece as reações de substituição do anel aromático, por ser um grupo que atrai elétrons (radical desativante), assim, a reação de substituição no anel aromático é desfavorecida.

Os resultados alcançados evidenciam que o percentual de remoção do LAS segue a seguinte ordem para os agentes oxidantes: $\text{NaClO} < \text{MIOX} < \text{Ca}(\text{ClO})_2$. Desse modo, sugere-se que a presença de múltiplos oxidantes também tenha favorecido o ataque à estrutura química do LAS em comparação com o NaClO, uma vez que os dois agentes possuem o mesmo íon em sua estrutura. Isso porque os resultados indicaram uma melhora quando aplicada a MIOX em relação ao NaClO. A principal diferença entre a MIOX e o NaClO está na composição química, pois a solução mista pode conter outros oxidantes, tais como: $\bullet\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 e o ClO_2 (Bradford, 2011), como também, a formação de espécies voláteis de cloro Cl_2 e o monóxido de cloro (Cl_2O) (Mostafa et al., 2018; Wu et

al., 2019b), conferindo propriedades distintas e potencialmente vantajosas no tratamento de efluentes devido à presença de diferentes rotas de oxidação na fase homogênea. (Scialdone et al., 2021).

Os resultados reportados na Figura 18 revelam que o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ é o oxidante que causou maior redução na concentração do surfactante, em comparação com os oxidantes avaliados. O processo de oxidação do hipoclorito com o LAS também pode ser influenciado pela presença de cátions, como por exemplo Ca^{2+} , pois ele pode diminuir a concentração do surfactante devido à formação de um precipitado (sal CaLAS_2) (Ádám et al., 2023). Nesses casos, a redução na concentração de LAS não se deve exclusivamente à reação de oxidação, mas também envolve reações de complexação, especificamente a precipitação de CaLAS_2 , que remove o LAS da solução sem alterar sua estrutura molecular. Ádám et al. (2023) sugerem que a remoção de LAS por meio da adição de íons Ca^{2+} ocorre predominantemente por precipitação, e não por oxidação; análises espectroscópicas e de difração de raios X demonstram que o surfactante permanece quimicamente intacto no precipitado, na forma de sal de cálcio, sem evidências de degradação oxidativa. Os padrões de difração de raios X indicam que os sólidos precipitados e calcificados são predominantemente amorfos ou apresentam baixa cristalinidade.

Esse comportamento está relacionado com a variação na energia de ligação entre os íons Na^+ e Ca^{2+} aos grupos principais dos LAS, pois eles podem desempenhar um papel essencial na interação desses íons com esse surfactante. A ligação dos íons Ca^{2+} aos grupos principais desses surfactantes é consideravelmente mais forte do que a ligação dos íons Na^+ , isso ocorre devido a duas razões principais: (1) maior energia de ligação dos íons Ca^{2+} , isso significa que o íon Ca^{2+} possui uma interação mais intensa e estável com os grupos principais do surfactante; e (2) concentração mais elevada do íon Ca^{2+} na vizinhança da camada de adsorção dos surfactantes, isso significa que há mais íons Ca^{2+} disponíveis para interagir com os grupos do LAS. Esses fatores combinados implicam em uma interação mais intensa dos íons Ca^{2+} com os LAS, o que pode resultar em efeitos como uma precipitação mais fácil desse surfactante (Ivanova et al., 2017).

Esse precipitado formado também foi observado por Ádám e colaboradores, em 2023, para uma concentração de Ca^{2+} superior a $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, obtido em toda faixa de concentração do surfactante estudada ($0,01$ a $5,00 \text{ g.L}^{-1}$). Entretanto, esse mesmo precipitado pode ser formado em baixas concentrações de Ca^{2+} ($<10^{-1} \text{ mol.m}^3$ [$<0,0001$

g.L⁻¹]) (Somasundaran et al., 1984). Os resultados indicaram que a presença do íon multivalente (Ca²⁺) reduzia significativamente a concentração micelar crítica (CMC) do precipitado, devido a ligação Ca²⁺ aos grupos hidrofóbicos dos surfactantes, o que reduz a repulsão eletrostática entre as moléculas de surfactante, facilitando sua migração para a interface ar-água “efeito salting-out”. A presença de íons Ca²⁺ torna o ambiente menos hidrofílico para as moléculas de surfactante, o que promove a formação de micelas em concentrações mais baixas de surfactante (Ádám et al., 2023).

5.8.2 Efeitos da cloração na concentração dos homólogos C₁₀, C₁₁, C₁₂ e C₁₃ do LAS

As concentrações (mg.L⁻¹) desses homólogos após o processo de desinfecção com os hipocloritos NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX, juntamente com seus respectivos percentuais de redução (%), são exibidas na Tabela 25. O percentual de redução foi obtido comparando as concentrações iniciais dos homólogos C₁₀, C₁₁, C₁₂ e C₁₃ apresentadas na Tabela 24 com as concentrações dos homólogos após o processo de desinfecção apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25 As concentrações (mg.L⁻¹) após a desinfecção com NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX, e suas respectivas reduções percentuais (%).

Homólogos	Ca(ClO) ₂	NaClO	MIOX	Ca(ClO) ₂	NaClO	MIOX
	mg.L ⁻¹			Redução (%)		
C ₁₀	0,26 ± 0,04	0,26 ± 0,01	0,24 ± 0,04	20,2	22,6	26,2
C ₁₁	0,58 ± 0,02	0,65 ± 0,04	0,62 ± 0,05	22,1	11,9	16,1
C ₁₂	0,47 ± 0,01	0,61 ± 0,07	0,51 ± 0,03	23,3	0,9	16,9
C ₁₃	0,30 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,38 ± 0,03	26,7	7,2	6,9

Fonte: O autor (2025).

Na Tabela 25, a reação química envolvendo os hipocloritos e o LAS, não foi verificada uma ordem preferencial de degradação dos homólogos C₁₀<C₁₁<C₁₂<C₁₃, quando os oxidantes continham o íon monovalente Na⁺. Essa ordem preferencial é um conceito já estudado para os processos de biodegradação (Zígolo et al., 2020; García et al. 2005). Assim, pode-se sugerir que, nesse contexto específico, o impedimento estérico causado pelo grupo fenilsulfonato, não foi o fator determinante para os oxidantes: MIOX e NaClO.

O impedimento estérico ocorre quando grupos volumosos em uma molécula dificultam reações ou movimentos, por ocuparem o espaço ao redor de certos átomos (Voronenkov e Osokin 1972). Para o LAS, o grupo responsável pelo grande volume de sua estrutura é a cadeia alquílica, onde encontram-se os homólogos (C_{10} e C_{11}) que representam as cadeias mais curtas e os homólogos (C_{12} e C_{13}) que representam as cadeias mais longas (Moldovan et al., 2011).

A partir do estudo proposto por Voronenkov e Osokin, 1972, pode-se inferir a relação com base nos conceitos de impedimento estérico sobre o LAS, apesar dos autores não abordarem explicitamente esse biossurfactante. Segundo os princípios propostos pelos autores, a cadeia linear do LAS (cadeia alquílica) pode exercer efeitos de impedimento estérico na molécula. Em outras palavras, grupos volumosos impõem resistência à aproximação de reagentes, como os hipocloritos, afetando diretamente a estrutura, reatividade e propriedades físicas das substâncias.

A cadeia linear do LAS influencia diretamente a conformação do anel aromático e do grupo sulfonato, afetando a estabilidade da molécula por meio de interações estéricas. Esse impedimento estérico, causado pelos homólogos C_{10} até C_{13} , também pode dificultar a aproximação de reagentes ao grupo sulfonato ou ao anel do benzeno. Esse comportamento pode afetar a taxa e o mecanismo de reações químicas, como a sulfonação ou a formação de sais. Assim, dependendo do arranjo desses grupos dentro da molécula, essas interações podem impactar propriedades físicas, como densidade, ponto de fusão e índice de refração.

Contudo, esse comportamento foi observado para o agente oxidante contendo o íon multivalente Ca^{2+} . Ainda assim, são escassas na literatura investigações que abordem a influência da ação do hipoclorito sobre os homólogos C_{10} , C_{11} , C_{12} e C_{13} do LAS, o que evidencia a relevância desse tipo de estudo. Nesse sentido, sugere-se que diferentes mecanismos podem influenciar o comportamento de remoção desses homólogos: as reações químicas do $Ca(ClO)_2$ podem ser influenciadas por impedimento estérico e/ou esse comportamento pode ser predominantemente conduzido pela formação de um complexo insolúvel entre íons Ca^{2+} e o ânion LAS^- , levando à precipitação de $CaLAS_2$.

Outros fatores, também podem influenciar os processos químicos de oxidação do LAS quando avaliados a redução na concentração dos homólogos. É possível que essa variação de resultados seja atribuída a complexidade nas interações entre o LAS e os mediadores redox presentes nos oxidantes utilizados, tais como: o OCl^- e o Cl_2 , indicando

a necessidade de mais estudos para elucidar esses mecanismos, como também a diferença no tamanho da nuvem eletrônica do íon Ca^{2+} o que permite reagir com mais facilidade com outros compostos químicos e formar ligações mais estáveis (Ivanova et al., 2017). No entanto, ainda existe a necessidade de realizar estudos voltados para os processos químicos de degradação nessa temática.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que a cloração do efluente com altas dosagens de MIOX (55–65 mg Cl₂/L) atendeu aos limites estabelecidos pelo CONAMA para pH, amônio e THM, e também manteve as concentrações de todas as espécies de THMs abaixo dos valores permitidos pelo FDEP (EUA) para lançamento em corpos hídricos. Estes resultados indicam que a alta concentração de nitrogênio (amoniacoal e total) foi uma condição essencial para a redução significativa da concentração de THM.

Quando os estudos foram desenvolvidos na dosagem de 2 mg.L⁻¹ dos hipocloritos NaClO, Ca(ClO)₂ e MIOX, essa baixa concentração somente favoreceu a formação do TCM para todos os agentes oxidantes em estudo. Os resultados obtidos não mostram diferenças significativas entre os agentes clorados. Essa baixa concentração pode estar associada a fatores distintos, como a presença da amônia nitrogenada, a baixa dosagem do agente oxidante e o tempo de reação.

Dentre os estudos com hipocloritos, a solução de MIOX se destacou em relação à inativação microbiológica dos microrganismos patogênicos coliformes totais e *E. coli*, quando comparada com o NaClO e Ca(ClO)₂. Os hipocloritos e a solução de múltiplos oxidantes são eficientes na desinfecção de *E. coli*, com resultados mostrando uma concentração <1 NMP/100mL para todos os agentes desinfectantes. No entanto, as concentrações de coliformes totais apresentaram resultados distintos para os oxidantes.

A concentração inicial dos coliformes totais era de 1732.10³ NMP/100mL e após a cloração, passou a ser 33600, 20300 e 5200 NMP/100mL, correspondendo, respectivamente, aos agentes oxidantes Ca(ClO)₂, NaClO e MIOX. Isso indica que o uso da solução MIOX pode permitir menores dosagens com alta eficácia, reduzindo custos operacionais e sendo uma alternativa promissora para o tratamento de esgoto. Essa diferença estatística entre os grupos foi confirmada pelo teste de Kruskal-Wallis (H de Kruskal-Wallis = [0,027], p < 0,05).

A metodologia de validação apresentou resultados satisfatórios apenas para o hormônio E₂, com boa linearidade, precisão e exatidão na faixa de 50 a 500 µg.L⁻¹, sendo adequada para quantificação por GC-MS. Para os hormônios E₁ e EE₂, a recuperação dos analitos na matriz ambiental foi insatisfatória.

O estudo mostrou que, embora baixas concentrações de hipocloritos não sejam eficazes para a remoção total do hormônio E₂, a solução de MIOX apresentou a maior

eficiência (24,4%) em comparação com $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (21,7%) e NaClO (12,7%). Essa superioridade pode ser atribuída às diferentes rotas de oxidação presentes na composição do MIOX.

Os resultados apresentaram uma baixa reatividade do LAS com agentes oxidantes de origem clorada, mesmo aquele que continha o MIOX. Dentre os oxidantes estudados, a solução de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ apresentou a maior eficiência na redução da concentração do LAS, sendo essa redução possivelmente devido à formação do precipitado CaLAS_2 . Esse resultado foi seguido pela solução MIOX e por último, a NaClO . Desse modo, pode sugerir que os múltiplos oxidantes influenciam no processo de oxidação, sendo mais eficientes do que soluções que contêm unicamente o NaClO . No entanto, para um maior percentual de remoção do LAS, ainda é necessária a utilização de tecnologias complementares, para aumentar a capacidade oxidante nos sistemas.

Com relação aos principais parâmetros físico-químicos monitorados, foi observado um aumento nas seguintes variáveis:

- ✓ Na variação de ORP, passando de 55 mV no pré-tratamento para 77,7, 63,2 e 64,9 mV para os respectivos oxidantes NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX. Esse aumento é associado às reações entre o cloro e a amônia, que são reações de oxirredução. As reações de oxirredução estão relacionadas com a transferência de elétrons, oxidando o cloro e reduzindo a amônia para formar as diferentes espécies de cloraminas.
- ✓ Na condutividade de 0,2 mg.L^{-1} para 587, 597 e 810 mg.L^{-1} correspondentes, respectivamente, ao NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX.
- ✓ Na variação de pH, passando de 6,30 para 6,82, 9,75 e 6,92 para os respectivos oxidantes NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e MIOX. Essa elevação está associada à formação do HOCl , pois ele é o agente desinfetante predominante na faixa de pH inferior a 7.

Foi observada uma leve redução na concentração inicial de N-NH_4^+ (21,4 mg.L^{-1}) quando a solução de MIOX foi utilizada, com a nova concentração passando a ser 18,2 mg.L^{-1} . Essa variação não foi significativa para o NaClO (21,2 mg.L^{-1}) e $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (21,6 mg.L^{-1}). Pode-se inferir que a solução de MIOX tem a maior eficiência na redução de compostos nitrogenados do que os hipocloritos obtidos comercialmente (NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$).

7 COMENDAÇÕES

- ❖ Avaliar a formação de outros SPD, como os ácidos haloacéticos;

- ❖ Realizar estudo econômico comparativo da substituição do cloro convencional (NaClO e $\text{Ca}(\text{ClO})_2$) pela MIOX em estações de tratamento de águas residuárias em escala piloto;

- ❖ Avaliar o poder de oxidação das soluções mistas em outros microcontaminantes;

- ❖ Desenvolver um estudo em escala piloto avaliando a formação dos THMs e os processos de desinfecção de microrganismos patogênicos, como exemplo: *Enterococcus spp.*, *Clostridium perfringens* e vírus entéricos (adenovírus, rotavírus) e protozoários (*Giardia*, *Cryptosporidium*);

- ❖ Realizar um estudo da toxicidade da MIOX em comparação com o NaClO e o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$;

- ❖ Avaliar a ação das soluções mistas em microrganismos patogênicos virais.

8 REFERÊNCIAS

Abreu Neto et al. **Influence of operating parameters on trihalomethanes formation in on-site hypochlorite generation by electrolysis.** In: Proceedings of the 3rd International Conference on Disinfection and DBPs, International Water Association (IWA), Milan, Italy, 2022.

Ádám, A. et al. Binding of Ca²⁺ ions to alkylbenzene sulfonates: micelle formation, second critical concentration and precipitation. **Materials**, 2023.

Adeel, M. et al. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. **Environment International**, 2017.

Alexandrou, L. D. et al. A new method for the fast analysis of trihalomethanes in tap and recycled waters using headspace gas chromatography with micro-electron capture detection. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 2017.

Alum, A. et al. Oxidation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. **Environmental Toxicology**, 2004.

ANA. **Agência Nacional das Águas. Agência reguladora dedicada a fazer cumprir objetivos e diretrizes da Lei das Águas do Brasil, a lei nº 9.433 de 1997**, 2020. “<https://www.ana.gov.br/aceso-a-informacao/institucional>.” Publicado em: 2020. Acesso em: 20 de agosto de 2022.

Andra, S. S. et al. Obesity-mediated association between exposure to brominated trihalomethanes and type II diabetes mellitus: An exploratory analysis. **Science of the Total Environment**, 2014.

ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 166, De 24 de Julho de 2017.** Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências., 2017.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**, 23^a ed. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 2017.

Batista Vieira, I. F. et al. Qualidade da água em área rural sob influência antrópica Zona da Mata de Pernambuco. **Revista DAE**, 2020.

Bechtold, T., Pham, T. **Textile chemistry.** De Gruyter. 2 ed. Germany, 2008.

Bergendahl, J. A.; Stevens, L. Oxidation reduction potential as a measure of disinfection effectiveness for chlorination of wastewater. **Environmental Progress**, 2005.

Berna, J. L.; Ferrer, J.; Moreno, A. The fate of LAS in the environment. **Tenside Surfactants Detergents**, 1989.

Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, 2009.

Bonetta, S. et al. Comparison of UV, peracetic acid and sodium hypochlorite treatment in the disinfection of urban wastewater. **Pathogens**, 2021.

Bonté, S. Le. et al. Relation between conductivity and ion content in urban wastewater, **Revue des Sciences de l'Eau**, 2008.

Boudenne, J.L., et al. **Inorganic chloramines analyses in water**. In: Comprehensive Analytical Chemistry, 1st ed., Vol. 92. Elsevier, 2021.

Bradford, W. L. **The differences between on-site generated mixed-oxidant solution and sodium hypochlorite**. 2011. p. 1–30. Disponível em: https://cdn2.hubspot.net/hub/312816/file-357588552-pdf/Downloads/technicaldownloads/Master_Feat. Acesso em: 12 de maio de 2024.

Brandt, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento)**. Dissertação de Mestrado em Saneamento do Programa de Pós-Graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos da universidade federal de Minas Gerais, 2012.

Brandt, M.J. et al. Specialized and Advanced Water Treatment Processes. Twort's Water Supply. Seventh Ed., Butterworth-Heinemann. 2017.

Brasil. Lei Nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007: Estabelece diretrizes nacionais para osaneamento básico. **Diário Oficial da União**, 2007.

Brasil. **Ministry of Health. Minister's Office, Ordinance Nº 888**, of May 4, 2021. (in Portuguese.) Brasília, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.coac.2021.01.002>.

Bridges, D. F. et al. Fundamental Differences in Inactivation Mechanisms of Escherichia coli O157:H7 Between Chlorine Dioxide and Sodium Hypochlorite. **Frontiers in Microbiology**, 2022.

Bulman, D. M. et al. The impact of pH and irradiation wavelength on the production of reactive oxidants during chlorine photolysis. **Environment Science and Technology**, 2019.

Busch, M.; Simic, N.; Ahlberg, E. Exploring the Mechanism of Hypochlorous Acid Decomposition in Aqueous Solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2019.

Casson, L.; Bess, J. W. **Conversion to on-site sodium hypochlorite generation: water and wastewater applications**. Lewis publishers. First ed. USA, 2003.

Cetesb. **Vazamento de hipoclorito de sódio em Piquete é atendido pela Cetesb**. CETESB.SP.GOV.BR. 2011. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/blog/2011/03/24/vazamento-de-hipoclorito-de-sodio-em-piquete-e-atendido-pela-cetesb/>. Acesso em: 10 de maio de 2024.

Cheng, X., et al. Current status of hypochlorite technology on the wastewater treatment and sludge disposal: Performance, principals and prospects. **Science of the Total Environment**, 2022.

Cho, M., et al. Mechanisms of Escherichia coli inactivation by several disinfectants. **Water Research**, 2010.

Choi, Y., et al. Comparison of disinfectants for drinking water: chlorine gas vs. on-site generated chlorine. **Environmental Engineering Research**, 2022.

Chou, K. **Endocrine System and Endocrine Disruptors**. Elsevier Inc. USA, 2019.

Chowdhury, I. R. et al. Human exposure and risk of trihalomethanes during continuous showering events. **Science of the Total Environment**, 2020.

COMPESA – Companhia Pernambucana de saneamento. **Esgoto sanitário**. COMPESA. 2024. Disponível em: <https://servicos.compesa.com.br/esgotamento-sanitario/>. Acesso em: 13 de junho de 2024.

Conama. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. “Dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como o estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”**. Official Gazette, 2005. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-daagua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-357-de-17-de-marco-de-2005/view>. Acesso em: 10 de agosto de 2022.

Conama. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 do conselho nacional do meio ambiente – CONAMA. “Fornece as condições e padrões de lançamento de efluentes”**. Official Gazette, 2011. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/CONAMA/RE0430-130511.PDF>. Acesso em: 15 de agosto de 2022.

Deblonde, T. et al. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 2011.

Deborde, M. et al. Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors. **Environmental Science and Technology**, 2004.

Deborde, M.; Von Gunten, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**, 2008.

Diamanti-Kandarakis, E. et al. Endocrine-disrupting chemicals: An Endocrine Society scientific statement. **Endocrine Reviews**, 2009.

Dominguez-Tello, A. et al. Effervescence-assisted spiral hollow-fibre liquid-phase microextraction of trihalomethanes, halonitromethanes, haloacetonitriles, and halo ketones in drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, 2020.

Dong, Y. et al. Removal of ammonia nitrogen from wastewater: A review. **Transactions of the ASABE**, 2019.

Dotson, A. D. et al. Organic nitrogen occurrence and characterization. **ACSSymposium Series**, 2008.

Dulio, V. et al. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. **Environmental Sciences Europe**, 2018.

El-Rehaili; A. M. Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination. **Water Research**, 1995.

EP. **Directive (EU) 2020/2184 of European Parliament and of the Council**. Official Journal of the European Union, 2019 (March 2019), 1-62. 2020. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj> . Acesso em: 20 de agosto de 2022.

Ersoy, Z. G., et al. Comparative evaluation of disinfection mechanism of sodium hypochlorite, chlorine dioxide and electroactivated water on *Enterococcus faecalis*. **LWT - Food Science and Technology**, 2019.

Font-Ribera, L. et al. Long-term exposure to trihalomethanes in drinking water and breast cancer in the Spanish multicase-control study on cancer (MCC-SPAIN). **Environment International**, 2018.

Franco, E. S. et al. Validation of a robust LLE-GC-MS method for determination of trihalomethanes in environmental samples. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2018.

Froehner, S., et al. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, 2011.

Fukuzaki, S. Mechanisms of Actions of Sodium Hypochlorite in Cleaning and Disinfection Processes. **Biocontrol Science**, 2006.

Funasa. **Fundação Nacional de Saúde. Ministério da saúde. Entidade vinculada ao Ministério da Saúde do governo do Brasil encarregada de promover saneamento básico à população**, 2017. Publicado em 2017. Acesso em 20 de agosto de 2022.

Funasa. **Manual de saneamento**. Ministério da saúde. 3 ed. Brasília/DF, 2004.

Gad, Shayne C. **Trihalomethanes**. Editor: Philip Wexler, Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition), Academic Press, 2024. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00923-4>.

Galabov, B., et al. Electrophilic aromatic substitution: new insights into an old class of reactions. **Accounts of Chemical Research**, 2016.

Gallard, H.; Von Gunten, U. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. **Water Research**, 2002.

García, M. et al. Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis. **Chemosphere**, 2005.

Geissen, V et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, 2015.

Gleason, J. M. *et al.* Temperature dependence of hydroxyl radical reactions with

chloramine species in aqueous solution. **Physiology & behavior**, [s. l.], v. 176, n. 3, p. 139–148, 2016.

Gonçalves, R. F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 438 p. Project Prosab, 2003.

GOV. **Alteração de regulamentação do Marco Legal do Saneamento Básico**, 2023. Disponível em: <www.gov.br/secom/pt-br/assuntos/obrasilvoltou/infraestrutura/alteracao-de-regulamentacao-do-marco-legal-do-saneamento-basico>. Acesso em 23 de maio de 2024.

Gray M. J. et al. Bacterial Responses to Reactive Chlorine Species Michael. **Annual Review of Microbiology**, 2013.

Grobin, A.; Roškar, R.; Trontelj, J. The environmental occurrence, fate, and risks of 25 endocrine disruptors in Slovenian waters. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 906, n. June 2023, 2024.

Grubbs, F. E.; Beck, G. Extension of Sample Sizes and Percentage Points for Significance Tests of Outlying Observations. **Technometrics**, 1972.

Gupta, P., et al. Kinetic Study of the Reaction between Ammonia and Chlorine. *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 1972.

Hamm, B. DBP reduction using mixed oxidants generated on site. **Journal American Water Works Association**, 2002.

Hehenberger, A. **Derivatization study of selected steroid compounds**. Bachelor Thesis. Institute of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science, University of South Bohemia in České Budějovice, 2016

Hu, J., et al. How dose calcium hypochlorite promotes the methane production from sludge anaerobic digestion: A mechanism study from enhanced biodegradability of recalcitrant substances. **Journal of Water Process Engineering**, 2022.

Hu, J., et al. Products of Aqueous Chlorination of 17 β -Estradiol and Their Estrogenic Activities. **Environmental Science and Technology**, 2003.

Ibge. **Atlas de Saneamento: abastecimento de água e esgotamento sanitário**. 3 ed. Rio de Janeiro, 2021.

Ivanova, V., et al. Sulfonated methyl esters, linear alkylbenzene sulfonates and their mixed solutions: micellization and effect of Ca²⁺ ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects**, 2017.

Jardak, K., et al. Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. **Environment Science and Pollution. Research**, 2016.

Khajouei, G., et al. UV/chlorine advanced oxidation processes for degradation of contaminants in water and wastewater: a comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2022.

Kim, Y. H.; HENSLEY, R. Effective control of chlorination and dechlorination at wastewater treatment plants using redox potential. **Water Environment Research**, 1997.

Kishimoto, N.; Nishimura, H. Effect of pH and molar ratio of pollutant to oxidant on a photochemical advanced oxidation process using hypochlorite. **Environmental Technology**, 2015.

Kothe, A. *et al.* Trihalomethanes in developed and developing countries. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 196, n. 1, 2024.

Koleva, G., et al. Electrophile affinity: a reactivity measure for aromatic substitution. **Journal of the American Chemical Society**, 2009.

Krantzberg, G.; Hartley, P. Feasible policy development and implementation for the destruction of endocrine disruptors in wastewater. **Science of the Total Environment**, 2018.

Lebedev, A. T. et al. GC-MS comparison of the behavior of chlorine and sodium hypochlorite towards organic compounds dissolved in water. **Water Research**. 2004.

Letterman, R. **Water quality and treatment - A handbook of community water supplies**. American water works association. Fifth ed. USA, 2010.

Li, C., et al. Kinetics and mechanism of 17 β -estradiol chlorination in a pilot-scale water distribution systems. **Chemosphere**, 2017.

Li, Q., et al. Chlorine-mediated electrochemical advanced oxidation process for ammonia removal: Mechanisms, characteristics and expectation. **Science of the Total Environment**, 2023.

Liang, L.; Singer, P. C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. **Environmental Science Technology**, 2003.

Linhares, B. D. **Filtros Granulares (Areia e Carvão Ativado) Para Pós-Tratamento De Efluente Anaeróbio**. Dissertação (Mestre em Engenharia civil e ambiental) - Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2017.

Ma, D. et al. Factors affecting trihalomethane formation and speciation during chlorination of reclaimed water, **Water Science and Technology**. 72 (2015) 616–622.

Makris, K. C., et al. Association between exposures to brominated trihalomethanes, hepatic injury and type II diabetes mellitus. **Environment International**, 2016.

Malcolm J. Brandt et al. Chapter 11 - Disinfection of Water. **Twort's Water Supply (Seventh Edition)**, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00011-9>.

Margerum, D. W. et al. Water Chlorination Chemistry: Nonmetal Redox Kinetics of Chloramine and Nitrite Ion. **Environmental Science and Technology**, 1994. v. 28, n. 2, p. 331–337.

Marinho, I. C. et al. Effect of individual or combined physical and chemical factors on the anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulphonate. **Journal of Environmental Management**, 2022. v. 321, n. April.

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

Mdr - Ministério do Desenvolvimento Regional. **Panorama do saneamento básico no Brasil**. Secretaria Nacional de Saneamento. Brasília-DF, 2021.

Mead, S; Brocklehurst, C. **State of the World's sanitation: An urgent call to transform sanitation for better health, environments, economies and societies**. New York, 2020.

Medeiros, RC; Daniel LA. Wastewater chlorination: residual chlorine variation and the use of easy parameters to measure the breakpoint. **Revista DAE**. 2017.

Méndez-Díaz, J. et al. Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems. **Water Research**, 2009.

Mentorier, J. **Arene chemistry: reaction mechanisms and methods for aromatic compounds**. Wiley. First ed. Canada, 2016.

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

Moldovan, Z. et al. The determination of the linear alkylbenzene sulfonate isomers in water samples by gas-chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 2011.

Mostafa, E., et al. Electrochimica Acta Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl₂, Cl₂O and ClO₂. **Electrochimica Acta**, 2018.

Moura, L; Landau, E. C. **Variação geográfica do saneamento básico no Brasil em 2010: domicílios urbanos e rurais**. Brasília, DF: Embrapa, 2016.

Mungray, A. K.; Kumar, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, 2009.

Nasr, M.; Negm, A. M. **Cost-effective wastewater treatment technologies**. In: **Handbook of environmental chemistry**. Vol.118, Ed. Springer, 2023.

Navalon, S. et al. Ca²⁺ and Mg²⁺ present in hard waters enhance trihalomethane formation, **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

Nunes, R. F.; Teixeira, A. C. S. C. An overview on surfactants as pollutants of concern: Occurrence, impacts and persulfate-based remediation technologies. **Chemosphere**,

2022.

Oliveira, I. M. et al. A review of research advances on disinfection strategies for biofilm control in drinking water distribution systems. **Water Research**, 2024.

Owoseni, M. C., et al. Chlorine Tolerance and Inactivation of *Escherichia coli* recovered from wastewater treatment plants in the Eastern Cape, South Africa. **Applied Sciences**, 2017.

Pérez Pavón, J. L., et al. Determination of trihalomethanes in water samples: A review. **Analytica Chimica Acta**, 2008.

Piveli, R. P. M. T. K. **Capítulo 7 - Ânions de interesse em estudos de controle de qualidade das águas: sulfato, sulfeto, cloreto, cianeto**. Qualidade Das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos, 2024. Disponível em: http://www.pha.poli.usp.br/default.aspx?id=53&link_uc=disciplina. Acesso em: 16 de junho de 2024.

Qiang, Z.; Adams, C. D. Determination of Monochloramine Formation Rate Constants with Stopped-Flow Spectrophotometry. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 1435–1444, 2004.

Rebello, A. et al. Wastewater reuse: modeling chloroform formation. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 24, p. 24560–24566, 2016.

República, P. **Lei Nº 14.026, de 15 de julho de 2020**. Atualiza o marco legal do saneamento básico. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2020.

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. **Reviews in Mutation Research**, 2007.

Rivera, S.; Matousek, R. **On-site Generation of Hypochlorite - Overview**. American water works association. EUA. 1. ed., 2015.

Rocha, J. Desinfecção de efluente sanitário anaeróbico com cloro: formação de trihalometanos e inativação microbiana. [Dissertação]. [Recife, PE]: Universidade Federal de Pernambuco; 2023. <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/49307>.

Rosen, M.; Zhu, Z. The stability of sodium hypochlorite in the presence of surfactants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 1992.

Sabeen, A. H. et al. Quantification of environmental impacts of domestic wastewater treatment using life cycle assessment: A review. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

Santos, A. B. **Caracterização, Tratamento e Gerenciamento de Subprodutos de Correntes de Esgotos Segregadas e Não Segregadas em Empreendimentos Habitacionais**. André Bezerra dos Santos-organizador. Fortaleza: Imprece, 2019.

Santos. **Colisão entre carretas provoca vazamento de produto químico e interdita**

aRodovia dos Imigrantes. G1.GLOBO. 2017. Disponível em: g1.globo.com/sp/santos-regiao/noticia/colisao-entre-carretas-provoca-vazamento-de-produto-quimico-e-interdita-a-rodovia-dos-imigrantes-sp.ghtml. Acesso em: 01 de Junho de 2024.

Scialdone, O. et al. Electrochemical production and use of chlorinated oxidants for the treatment of wastewater contaminated by organic pollutants and disinfection. **Current Opinion in Electrochemistry**, 2021.

Sedlak, D. L.; Gunten, U. Von. The chlorine dilemma. **Science**, 2011.

Sharma, V.K. et al. Impact of metal ions, metal oxides, and nanoparticles on the formation of disinfection byproducts during chlorination, *Chemical Engineering Journal*, 2017.

Stefán, D. et al. Formation of chlorination by-products in drinking water treatment plants using breakpoint chlorination. *Microchemical Journal*, 2019.

Siddique, A. et al. Multipathways human health risk assessment of trihalomethane exposure through drinking water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2015.

Silva, G. H. R.; Daniel, L. A. Desinfecção de efluente anaeróbio com o uso de ozônio/cloro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 2015.

Silva, L. G., et al. Quantification of linear alkylbenzene sulphonate in sewage treatment plant and in rivers by high performance liquid chromatograph and solid phase extraction. **Química Nova**, 2017. Doi:10.21577/0100-4042.20170007.

SINISA. **Relatório dos serviços de esgotamento sanitário**, Ministério das Cidades Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, Brasília, 2024.

Soltermann, F.; Canonica, S.; Von Gunten, U. Trichloramine reactions with nitrogenous and carbonaceous compounds: Kinetics, products and chloroform formation. **Water Research**, [s. l.], v. 71, p. 318–329, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.014>.

Somasundaran, P., et al. Role of surfactant precipitation and redissolution in the adsorption of sulfonate on minerals. **Society of Petroleum Engineers of AIME**, 1984.

Sousa Filho J.W. et al. Full-scale application of an electrochemical disinfection solution in a municipal drinking water treatment plant. **Water and Environment Journal**. 2022.

Souza, B. P., et al. Pharmaceuticals oxidation by chlorine and byproducts formation in aqueous matrices in bench scale. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 2018.

Sperling, M. Von, et al. **Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismo patogênicos e substâncias nocivas-aplicações para fins produtivos com agricultura, aquicultura e hidroponia**. In *Desinfecção de Efluentes Sanitários*. 2003.

Srivastav, A. L. et al. Disinfection by-products in drinking water: Occurrence, toxicity and abatement. **Environmental Pollution**, 2020.

Sul. **Gás cloro vaza em Estação de Tratamento de Água**. *Jornal Cruzeiro*. 2013.

Disponível em: <[https://www2.jornalcruzeiro.com.br/materia/445874/gas-cloro-vaza-em-estacao-de-tratamento-de-agua#:~:text=O Corpo de Bombeiros de,já estava tomado pelo gás](https://www2.jornalcruzeiro.com.br/materia/445874/gas-cloro-vaza-em-estacao-de-tratamento-de-agua#:~:text=O%20Corpo%20de%20Bombeiros%20de,j%C3%A1%20estava%20tomado%20pelo%20g%C3%A1s.)>. Acesso em : 13 de junho de 2024.

Sun, Y. X., et al. Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. **Chemosphere**, 2009.

Tanui, I. C. et al. Occurrence and potential risk of steroid hormones in selected surface water and wastewater treatment plants in western Kenya. *Environmental Pollution*, [s. l.], v. 367, n. December 2024, p. 125623, 2025.

Thokchom, B.; Radhapyari, K.; Dutta, S. **Occurrence of trihalomethanes in drinking water of Indian states: a critical review**. *Disinfection By-products in Drinking Water*, 2020.

Tian, C. et al. Disinfection by-products formation and precursors transformation during chlorination and chloramination of highly polluted source water: Significance of ammonia. **Water Research**, 2013.

Ting, Y. F.; Praveena, S. M. Sources, mechanisms, and fate of steroid estrogens in wastewater treatment plants: a mini review. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2017.

Venczel, L. V, et al. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts and *Clostridium perfringens* Spores by a Mixed-Oxidant Disinfectant and by Free Chlorine. **Applied and Environmental Microbiology**, 1997.

Villanueva, C. M. et al. Global assessment of chemical quality of drinking water: The case of trihalomethanes. **Water Research**, 2023.

Vincent M., et al. Antimicrobial applications of copper, **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 2016.

Vorononkov, V. V; Osokin, Y. G. Effects of Steric Hindrance in Molecules on the Properties and Synthesis of Hydrocarbons. **Russian Chemical Reviews**, 1972.

Wang, Z. et al. Effect of ammonia on acute toxicity and disinfection by-Products formation during chlorination of secondary wastewater effluents. **Science of The Total Environment**. 2022.

OMS. **Guidelines for drinking-water quality**: Fourth edition incorporating the First and Second Addenda. WHO, Geneva, 2022.

Wu, C. T. et al. Feasibility study for the production of multi-oxidants from the desalination of seawater brine. **Water Quality Research Journal**, 2019a.

Wu, C., et al. An efficiency analysis for the production of chlorine dioxide by the electrolysis of brine in seawater desalination plants. **Water Quality Research Journal**, 2019b.

Wu, Z. et al. Accelerated transformation of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant

in the UV/chlorine process: Kinetics and formation of chlorinated disinfection by-products. **Chemosphere**, 2023.

Yu, R. F. Feed-forward dose control of wastewater chlorination using on-line pH and ORP titration. **Chemosphere**, 2004.

Zainudin, F. M. et al. Characterization of trihalomethanes (THMs) levels in surfacewater, domestic and industrial wastewater. **Journal of Environmental Science and Technology**, 2016.

Zhang, M. et al. Li, Effects of ion species on the disinfection byproduct formation in artificial and real water, **Chemosphere**, 2019.

Zhang, C., et al. Active chlorine mediated ammonia oxidation revisited: Reaction mechanism, kinetic modelling and implications. **Water Research**, 2018.

Zhang, H. et al. Formation of disinfection by-products in the chlorination of ammonia-containing effluents: Significance of Cl₂/N ratios and the DOM fractions. **Journal of Hazardous Materials**, 2011.

Zhang, M.; Lund, C., An experimental and computational study of solvent effects in toluene chlorination. **Journal of Physical Chemistry A**, 2002.

Zheng, W., et al. Discovering the importance of ClO• in a coupled electrochemical system for the simultaneous removal of carbon and nitrogen from secondary coking wastewater effluent. **Environmental Science and Technology**, 2020.

Zhu, F. J. et al. Removal characteristic of surfactants in typical industrial and domestic wastewater treatment plants in Northeast China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2018.

Zigolo, M. A. et al. Correlation between initial biodegradability determined by docking studies and structure of alkylbenzene sulfonates: A new tool for intelligent design of environmentally friendly anionic surfactants. **Science of the Total Environment**, 2020.

10 ANEXO 2

- 1- As Figuras A1 a A3 representam as curvas analíticas do efeito matriz nos analitos E₁, E₂ e EE₂.

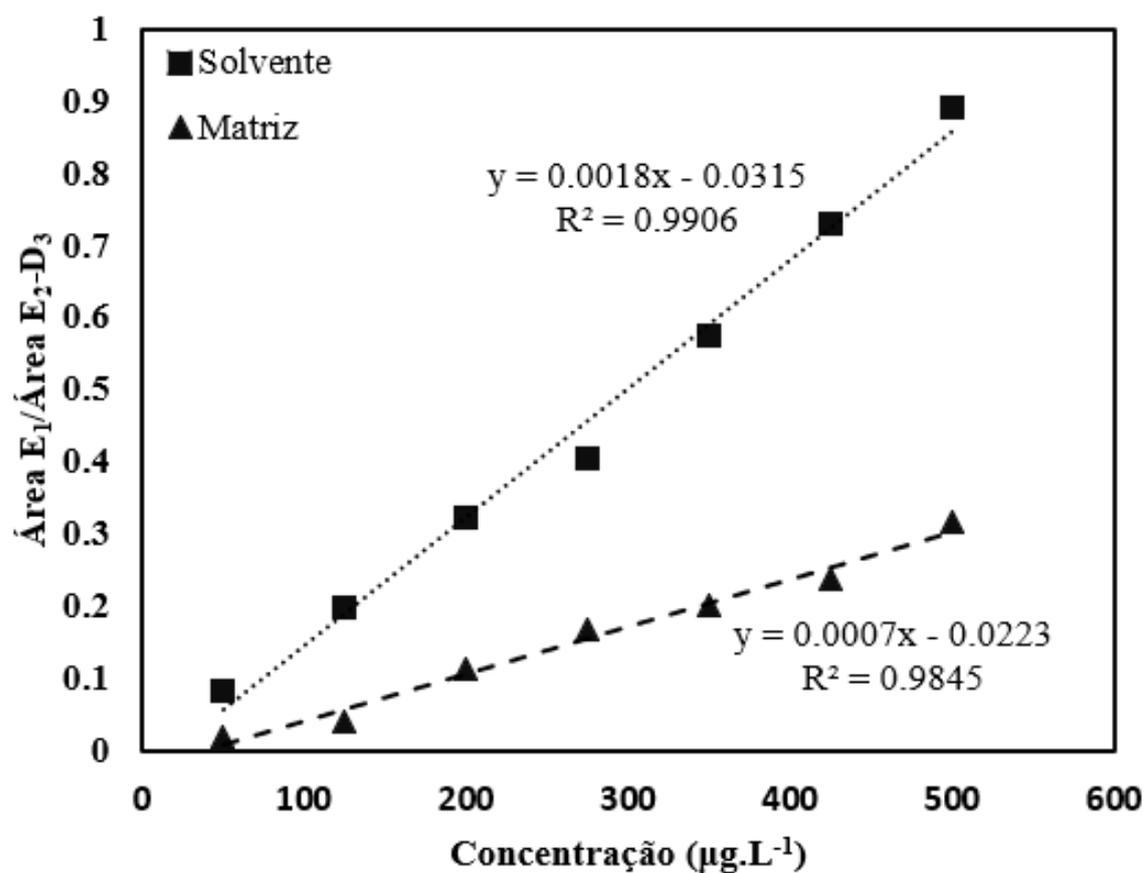
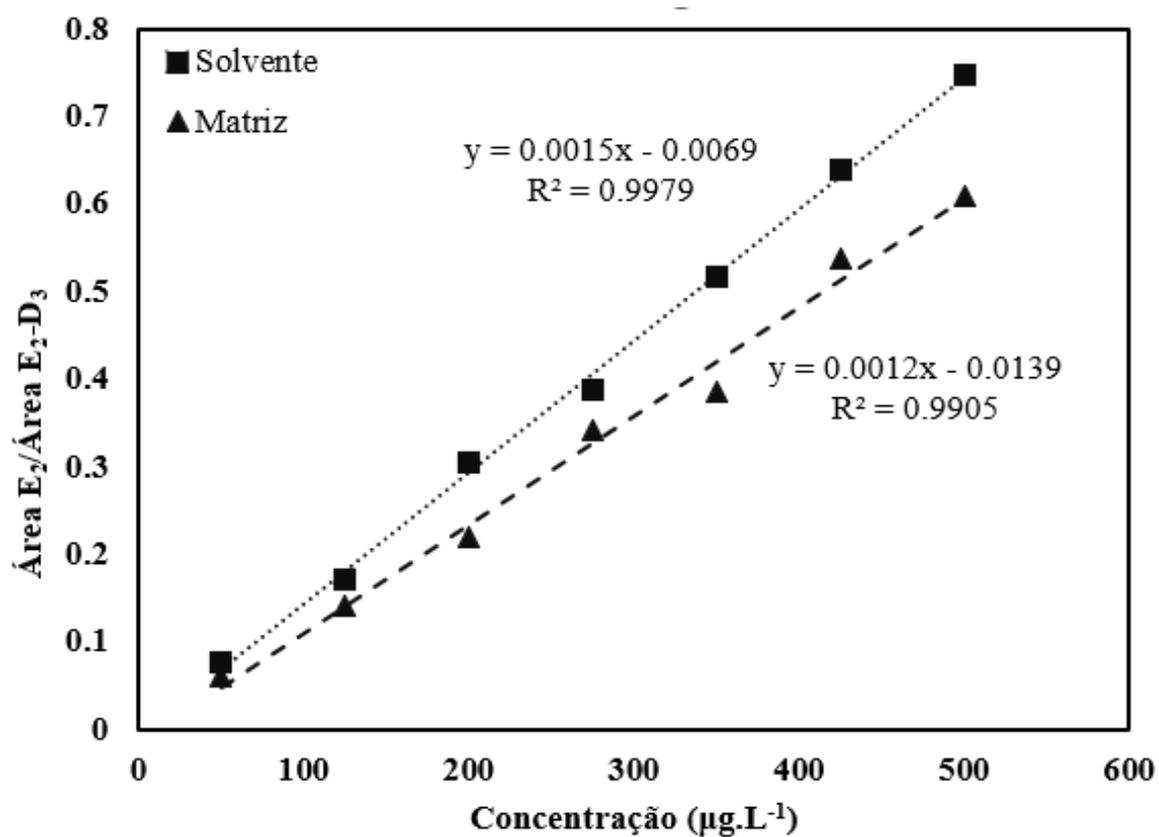
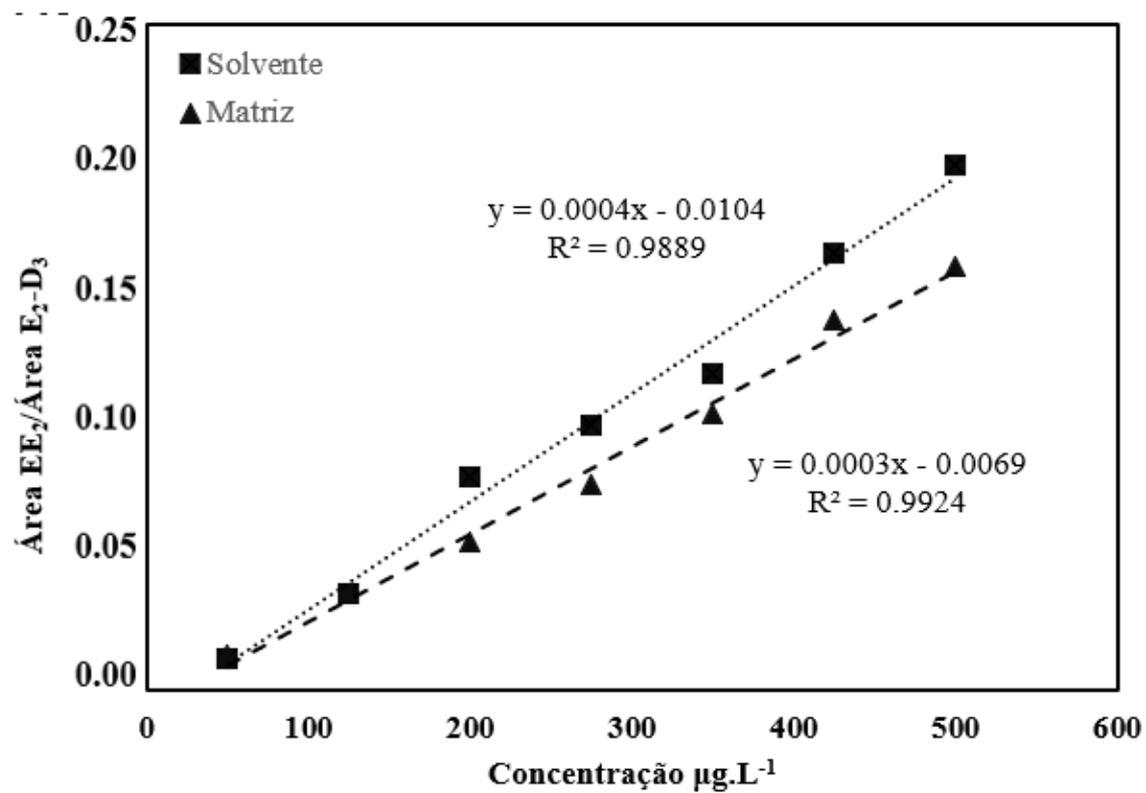


Figura A 1: Curva analítica do efeito matriz no analito E₁.

Figura A 2 Curva analítica do efeito matriz no analito E₂.

Figura A 3 Curva analítica do efeito matriz no analito EE₂.