

## CINÉTICA DA INATIVAÇÃO DE MICRORGANISMOS PATOGENICOS NO PROCESSO DE DESINFECÇÃO COM OXIDAÇÃO AVANÇADA (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>)

### KINETICS OF THE INACTIVATION OF PATHOGENIC MICRO-ORGANISMS IN THE DISINFECTION PROCESS WITH ADVANCED OXIDATION (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>)

Vicente Elício Porfiro Sales Gonçalves da Silva<sup>a</sup>, Adriana Guimarães Costa<sup>a</sup> Hugo Leonardo de Brito Buarque<sup>a</sup>, Raimundo Bemvindo Gomes<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, *campus* Fortaleza.

[vicenteelicio@gmail.com](mailto:vicenteelicio@gmail.com), [enge.dri@yahoo.com.br](mailto:enge.dri@yahoo.com.br), [hbuarque@yahoo.com.br](mailto:hbuarque@yahoo.com.br)

Submissão: 17 de agosto de 2020    Aceitação: 18 de novembro de 2020

#### Resumo

O presente trabalho buscou determinar a cinética do processo de inativação de microrganismos indicadores de patogenicidade em efluentes de processos anaeróbios submetidos à desinfecção com peroxônio (O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Para isso, realizou-se a otimização de parâmetros operacionais do processo, seguido do estudo cinético e do cálculo da energia de ativação. Para definir as condições ótimas de operação, realizaram-se três planejamentos experimentais a 30°C: um de triagem e dois de otimização. Para o estudo cinético e o cálculo da energia de ativação, utilizaram-se três dosagens diferentes de peroxônio em quatro temperaturas: 25, 30, 35 e 40°C. Com o planejamento experimental, observou-se que a dosagem de ozônio e a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ótimas foram, respectivamente, 9,8 ppm e 2,2. Assim, para os ensaios cinéticos, fixou-se a razão molar em 2,2 e variou-se a concentração apenas de ozônio, utilizando 8, 10 e 12 ppm. O estudo cinético mostrou que, de forma geral, para qualquer temperatura, quando se aumenta a concentração de ozônio, diminui o tempo mínimo de inativação de Coliformes termotolerantes. A partir da menor concentração testada, 8 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, verificou-se que um tempo de contato de 5, 4, 2 e 1 minutos para, respectivamente, 25, 30, 35 e 40°C, era necessário para atingimento da concentração de coliformes termotolerantes abaixo do valor de 5000 NMP/100mL. Na concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, era preciso apenas 1 minuto para as temperaturas de 25 a 35°C, e menos que isso para a de 40°C. Por fim, na concentração máxima estudada, 12 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, independente da temperatura, um tempo de contato de menos de um minuto era suficiente para enquadrar no valor limite mencionado. A energia de ativação encontrada está bem próxima daquela reportada para o cloro e é maior que outros processos alternativos de desinfecção. Assim, observa-se que o uso da peroxonização é promissor no tratamento de efluentes, especialmente os tratados de forma anaeróbia.

**Palavras-chave:** Coliformes termotolerantes; Ozonização; Peróxido de Hidrogênio; Peroxonização; Tratamento Anaeróbio; Desinfecção de esgotos.

#### Abstract

The present work sought to determine the kinetics of the inactivation process of microorganisms that indicate pathogenicity in effluents from anaerobic processes submitted to peroxonium disinfection (O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). For this, the operational parameters of the process were optimized, followed by the kinetic study and the calculation of the activation energy. To define the optimal operating conditions, three experimental plans were carried out at 30°C: one for screening and two for optimization. For the kinetic study and the calculation of the activation energy, three different dosages of peroxone were used at four temperatures: 25, 30, 35 and 40°C. With the experimental planning, it was observed that the optimal ozone dosage and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ratio are, respectively, 9.8 ppm and 2.2. Thus, for the kinetic tests, the molar ratio was fixed at 2.2 and the ozone concentration was varied using 8, 10 and 12 ppm. The kinetic study showed that, in general, for any temperature, when the ozone concentration is increased, the minimum inactivation time of thermotolerant

Coliforms decreases. From the lowest concentration tested, 8 mg.L<sup>-1</sup> of O<sub>3</sub>, it was found that a contact time of 5, 4, 2 and 1 minutes for, respectively, 25, 30, 35 and 40°C, was necessary to reach the concentration of thermotolerant coliforms below the value of 5000 NMP/100mL. At the concentration of 10 mg.L<sup>-1</sup> of O<sub>3</sub>, it took just 1 minute for temperatures of 25 to 35°C, and less than that for 40°C. Finally, at the maximum concentration studied, 12 mg.L<sup>-1</sup> of O<sub>3</sub>, regardless of temperature, a contact time of less than one minute was sufficient to fit the mentioned limit value. The activation energy found is very close to that reported for chlorine and is greater than other alternative disinfection processes. Thus, it is observed that the use of peroxonization is promising in the treatment of effluents, especially those treated anaerobically.

**Keywords:** Thermotolerant coliforms; Ozonation; Hydrogen peroxide; Peroxonization; Anaerobic treatment; Sewage disinfection.

## 1. INTRODUÇÃO

Embora o tratamento aeróbio ainda seja utilizado em larga escala para tratar águas residuárias, o tratamento anaeróbio tem ganhado espaço devido à sua simplicidade de operação, implementação e manutenção, à possibilidade de geração de biogás, à baixa produção de lodo (o qual já se encontra estabilizado), a não necessidade de utilizar substâncias químicas no processo, à baixa emissão de gases do efeito estufa quando o biogás é minimamente queimado, e às altas eficiências de remoção de contaminantes (AHMED; LIN, 2017; GONG *et al.*, 2020).

A digestão anaeróbica envolve o processo de decomposição do material biodegradável na ausência de quaisquer aceptores de elétrons, como sulfato, nitrato e oxigênio. O processo de digestão começa com a hidrólise bacteriana a partir da quebra de polímeros orgânicos insolúveis, como carboidratos, tornando-os disponíveis para outras bactérias. As bactérias acidogênicas, então, convertem os açúcares e aminoácidos em dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e ácidos orgânicos. Já as bactérias acetogênicas realizam a conversão desses ácidos orgânicos resultantes em ácido acético, junto com amônia, hidrogênio e dióxido de carbono adicionais. Finalmente, os metanogênicos convertem esses produtos em metano e dióxido de carbono. O produto final dos sistemas de digestão anaeróbia são águas residuárias que normalmente apresentam, fora dos padrões de descarga, as concentrações de sólidos em suspensão, DQO particulada e dissolvida, nitrogênio amoniacal, fósforo, sulfuretos e microrganismos patógenos (METCALF; EDDY, 2016).

Dentre os microrganismos patogênicos mais encontrados no esgoto estão as bactérias, helmintos, protozoários e vírus, além disso, mais

de 80% das doenças que são identificadas nos países em desenvolvimento são de origem hídrica (METCALF; EDDY, 2016). No Brasil, devido às dificuldades e custos inerentes à identificação dos diversos organismos patogênicos, é prática comum a identificação e quantificação de organismos indicadores de contaminação, notadamente *Escherichia coli*, coliformes fecais e estreptococos fecais.

Para remover os microrganismos patogênicos é utilizado o processo de desinfecção, sendo o cloro o desinfetante mais utilizado no mundo (MEDEIROS; DANIEL, 2015; GONG *et al.*, 2016) devido à sua grande eficácia, seu baixo custo e sua facilidade de operação (LI *et al.*, 2017). No entanto, quando esgotos com elevadas cargas orgânicas são clorados, há a produção de subprodutos como trihalometanos e cloraminas que, ao serem lançados nos corpos d'água receptores, podem causar danos à saúde da população se a água não for devidamente tratada (GONG *et al.*, 2016). Assim, faz-se necessário uma busca por desinfetantes alternativos. Atualmente, a pesquisa de tratamento de efluentes está focada no desenvolvimento de processos de oxidação avançados (POAs), que são técnicas baseadas na geração de espécies de oxigênio altamente reativas, como o radical hidroxila (HO) (TACHIKAWA; YAMANAKA, 2014; METCALF, L.; EDDY, 2016). Os POAs são baseados na fotólise de substâncias como ozônio e/ou peróxido de hidrogênio ou na combinação de um semicondutor e um oxidante como o peróxido de hidrogênio e irradiação UV.

O uso de ozônio envolve duas reações que ocorrem simultaneamente pelas vias de oxidação direta ou indireta do radical hidroxila livre (SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018; WLAZLO *et al.*, 2020). A reação de oxidação direta do ozônio é altamente seletiva, mas

relativamente lenta, atacando as ligações ricas em elétrons como aromáticos, olefinas e aminas, ocorrendo em condições ácidas. Já a oxidação indireta depende de pH alto, exposição a UV ou adição de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio. No entanto, a formação de radicais hidroxila do ozônio é afetada pelo pH da solução e é relativamente baixa. Por esse motivo, a combinação do ozônio com outros agentes é necessária para conduzir o tratamento pela via indireta.

O peróxido de hidrogênio é um precursor muito importante que pode influenciar o processo de ozonização. Depois de adicionar peróxido de hidrogênio ao ozônio, uma parte deste é dissociada em HO<sub>2</sub>, que tem uma capacidade de *start* maior do que a hidroxila, é altamente reativo, não seletivo e acelera a decomposição do ozônio (RODRIGUEZ-CHUECA *et al.*, 2015; SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018), aumentando, assim, as taxas de degradação de poluentes orgânicos e de inativação de microrganismos patógenos. O ozônio individualmente ataca primeiro a membrana bacteriana, e sua combinação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> interrompe a atividade enzimática das bactérias, agindo sobre os grupos sulfidrílica de certas enzimas (WLAZLO *et al.*, 2020). Além da membrana celular e da parede celular, a peroxonização atua no material nuclear dentro da célula (LANAO *et al.*, 2008). Ainda de acordo com Wlazlo *et al.* (2020), a atividade antimicrobiana do peroxônio excede a do cloro 50 vezes, em um tempo de ação muito menor do que o do hipoclorito de sódio.

Apesar da abundante literatura sobre desinfetantes alternativos, os estudos utilizando a combinação de O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram mais voltados para a remoção de matéria orgânica (SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018; PHUNGSAI *et al.*, 2019) e para o estudo das reações e possíveis subprodutos formados (MAO *et al.*, 2018). A aplicação na remoção de microrganismos ainda não está consolidada e a maioria dos estudos de inativação não apresenta a cinética (LANAO *et al.*, 2008; TACHIKAWA; YAMANAKA, 2014; WLAZLO *et al.*, 2020). Dessa forma levantou-se a hipótese de que seu uso poderia substituir o cloro no processo de desinfecção no tratamento de águas residuárias. Para testar esta hipótese, realizou-se um estudo que se dividiu em três etapas principais: planejamento experimental para definição das

condições ótimas de trabalho; estudo cinético com três dosagens principais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>; e determinação da energia de ativação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Caracterização da área de estudo e do afluente aos ensaios

O efluente utilizado na pesquisa foi proveniente da estação de tratamento de esgoto (ETE) da CAGECE localizada no conjunto habitacional Pequeno Mondubim, cuja população é de 3.250 habitantes, na cidade de Fortaleza, Ceará, Brasil.

A estação é composta por gradeamento, seguido de caixa de areia e Calha *Parshall* (tratamento preliminar); depois, o efluente é bombeado por uma estação elevatória para decanto-digestores do tipo *Imhoff* (tratamento primário) e filtros anaeróbios (tratamento secundário). No final do processo, o efluente é submetido à cloração.

O efluente utilizado nos ensaios experimentais desta pesquisa foi coletado logo após o sistema de decanto-digestor e filtro anaeróbio, antes da cloração. Sua caracterização realizou-se seguindo os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). Para caracterização do efluente da ETE em estudo, efetuaram-se 15 coletas, sempre no período de 8 horas da manhã, no segundo trimestre. As coletas foram feitas em frascos específicos para cada tipo de análise, sendo estes devidamente limpos, secos, descontaminados e identificados. As amostras foram acondicionadas em caixas isotérmicas com gelo, para mantê-las preservadas entre 4°C e 10°C, sendo posteriormente transportadas para análises em laboratório.

A interferência exercida pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas análises de DQO foi eliminada por meio da determinação da sua concentração na amostra pelo método iodométrico e posterior determinação de sua DQO, segundo Carvalho (2016).

Nos ensaios cinéticos, realizou-se, também, a determinação do residual de ozônio pelo método espectrofotométrico gravimétrico, conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017) e o residual de peróxido de hidrogênio, conforme Jeffery *et al.* (1989).

## 2.2 Configuração do aparato experimental

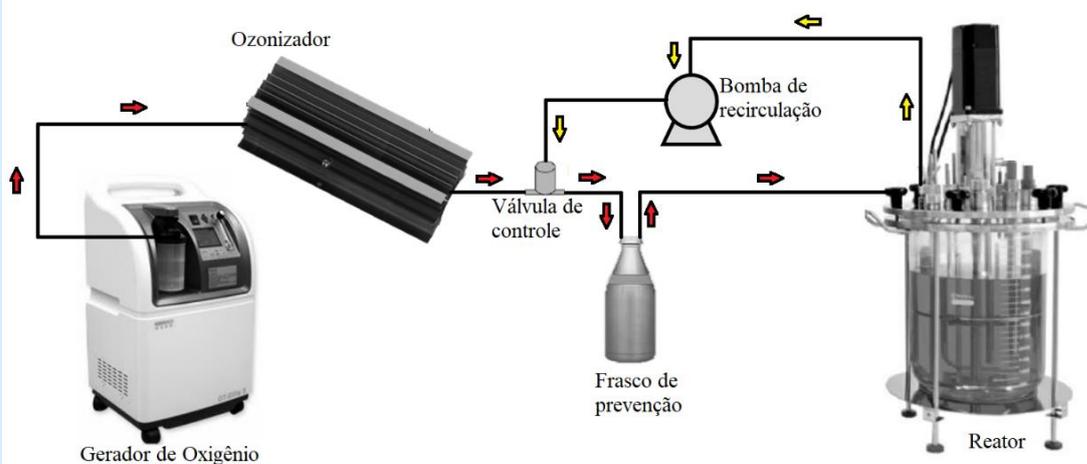
Os ensaios de desinfecção foram realizados em bancada de laboratório (Figura 1), utilizando um reator TEC-BIO-FLEX da marca TECNAL, de 4,5 litros, com sistema de monitoramento e controle de agitação, temperatura e pH. Nele, foi instalado um sistema de geração de ozônio da marca REMO CORPORATION AN SERIES. A geração de ozônio é realizada por plasma e produz até 15 g.h<sup>-1</sup> de ozônio, a depender da concentração de oxigênio. Este foi gerado num concentrador de oxigênio da marca SYSMED, modelo OT-Elite 5, gerando oxigênio com pureza até 98% e com vazão de até 5 L.min<sup>-1</sup>.

As mangueiras acopladas nos equipamentos, responsáveis pela transferência dos gases, eram de silicone, com diâmetro interno de 3mm e cerca de 100cm de comprimento, tanto do concentrador de oxigênio

para o ozonizador, quanto deste para o reator.

Para otimização do aparato reacional, optou-se por trabalhar com a injeção de ozônio de forma difusa, utilizando uma pedra porosa do tipo “bolacha” incorporada no fundo do reator. O volume de esgoto utilizado foi de 4 litros, permitindo que uma parte do ozônio injetado ficasse no *headspace*. Dessa forma, através de uma bomba peristáltica, o ozônio não-dissolvido foi injetado no *headspace*. Por fim, caso houvesse picos de elevada pressão interior e o efluente retornasse pelas mangueiras, acoplou-se um frasco de 250mL para evitar que esse efluente atingisse os demais equipamentos. O peróxido de hidrogênio utilizado foi da marca Dinâmica, 35% v/v 130VOL, e adicionado, nos ensaios com peroxônio, com uma seringa antes do ozônio, visto que o sistema teria que ficar totalmente fechado após adição de ozônio.

**Figura 1: Aparato experimental dos ensaios de desinfecção (fluxo com setas vermelhas indicam o início do processo)**



Fonte: os Autores.

## 2.3 Otimização das condições experimentais da peroxonização

Para analisar e determinar as principais condições operacionais em que a desinfecção fosse suficientemente eficiente com o peroxônio, um planejamento experimental foi realizado em três etapas: uma de triagem e duas etapas de otimização. Através desse delineamento, pode-se

determinar a interferência de diferentes variáveis e as interações entre elas (AHMADI *et al.*, 2005).

Adotou-se temperatura ambiente e pH neutro em função das indicações de estudos anteriores (LÜDDEKE *et al.*, 2015; ALEXANDER *et al.*, 2016). Além disso, admitiu-se que o tempo de contato para os ensaios de cada planejamento experimental seria de 8 minutos, visto que, após esse tempo, o ozônio é basicamente convertido a

O<sub>2</sub> em sua totalidade (MARCELINO *et al.*, 2017). Como a agitação não tem influência significativa no processo, fixou-se o valor de 70 rpm, conforme os trabalhos de Silva e Daniel (2015).

O primeiro planejamento experimental (PE) foi um delineamento fatorial completo, elaborado visando analisar três variáveis independentes (fatores): a dosagem de ozônio, a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> e a vazão de oxigênio. Para o segundo e o terceiro PE, utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR). Os experimentos conduzidos a partir deste delineamento são compostos de um ponto central, que é executado com réplicas e dá uma estimativa interna do erro puro e de pontos fora do intervalo. O DCCR é bastante utilizado quando

as condições de operação são facilmente controláveis e quando há uma combinação de várias variáveis independentes, cujas interações afetam as respostas desejadas (AHMADI *et al.*, 2005).

Os intervalos admitidos (Tabela 1) para cada fator no primeiro PE foram obtidos a partir do levantamento bibliográfico das condições operacionais utilizadas em estudos com ozônio e peróxido no processo de desinfecção (MIRANDA; OLIVEIRA; SILVA, 2014; SILVA; DANIEL, 2015; MIKLOS *et al.*, 2018). Para os dois PE seguintes, os intervalos para cada fator foram escolhidos a partir da análise dos resultados do primeiro PE.

**Tabela 1: Intervalos admitidos para cada fator em cada planejamento experimental (PE) deste estudo**

FATOR	1º PE	2º PE	3º PE
Dosagem de ozônio (ppm)	8 a 15	12 a 20	8 a 12
Relação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	0,5 a 1,0	1,0 a 2,0	2,0 a 3,0
Fluxo de oxigênio (LPM)	1 a 5	5	5

Fonte: os Autores.

Para analisar a efetividade de cada fator, admitiu-se que a concentração de coliformes termotolerantes (Eficiência) e os custos operacionais seriam as variáveis respostas do processo. A variável-resposta Eficiência foi calculada a partir da Equação 1, em que N é o NMP/100mL de CTT nos ensaios e N<sub>0</sub> corresponde a essa mesma quantificação, só que na amostra bruta (CARVALHO, 2016).

$$Eficiência = -\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) \quad (1)$$

De acordo com o delineamento fatorial completo para 3 fatores e o DCCR para 2 fatores, ambos indicam 11 experimentos. É importante ressaltar que a sequência da realização dos ensaios foi de forma aleatória e todos foram feitos em uma única coleta de efluente da ETE para cada PE, ou seja, com o mesmo efluente em cada PE, para evitar que este apresentasse características destoantes. A amostragem foi simples, sempre no período da manhã, no canal de condução do efluente da ETE, logo antes do ponto de dosagem de cloro.

Em cada PE, calcularam-se as taxas de remoção de CTT e de degradação de DQO, amônia e sólidos suspensos totais (SST). Esses cálculos foram realizados através da aferição percentual das concentrações afluente e efluente, conforme a Equação 2, em que %R é a remoção ou degradação em termos percentuais, h<sub>i</sub> é a concentração afluente e h<sub>f</sub> é a concentração efluente.

$$\%R = \frac{(h_i - h_f) \cdot 100}{h_i} \quad (2)$$

Além disso, definiu-se como “custo operacional” o somatório dos gastos com o Gerador de Oxigênio, Ozonizador e Peróxido de Hidrogênio. Outras variáveis, como a operação do reator, não entraram no cálculo, pois o que diferia em todos os ensaios da pesquisa eram apenas as concentrações de O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os gastos com Gerador de Oxigênio e Ozonizador levaram em conta a potência de cada equipamento e o tempo que permaneciam ligados em cada ensaio, fixando um valor em Real (R\$) para o kW (no Ceará, o preço do kW no momento da análise de dados era R\$ 0,000195). Já o custo com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi calculado a partir da quantidade de mL que era

utilizada em cada ensaio e seu valor em Real (no momento da análise de dados o valor do mL era R\$ 0,0216).

Para encontrar uma combinação de fatores experimentais que forneça um bom resultado para múltiplas variáveis de resposta, o *software* Statgraphics® Centurion XV usa o conceito de funções de desejabilidade. O programa, então, encontra a melhor combinação dos fatores experimentais. A desejabilidade é uma combinação ponderada e padronizada das variáveis-respostas para definir o melhor cenário dentre as condições testadas (LUCARINI, 2003). Assim, quanto mais próximo da unidade for o valor dessa desejabilidade, melhores serão as condições de otimização do processo.

A análise das variáveis-respostas também se deu por Gráficos de Pareto, em que se buscou verificar a influência destas variáveis de forma isolada e conjunta. O Gráfico de Pareto trata-se de um histograma que agrupa e ordena o comportamento das variáveis, elencando suas significâncias.

Além do CTT, DQO, amônia e sólidos suspensos, foram monitorados os parâmetros ferro total, sólidos totais, cor, turbidez e residuais de ozônio e de peróxido de hidrogênio.

## 2.4 Determinação e modelagem de curvas cinéticas

Curvas cinéticas de desinfecção (inativação de CTT) do efluente estudado, utilizando peroxônio, foram determinadas em quatro temperaturas específicas (25, 30, 35 e 40°C) e em três dosagens iniciais diferentes. A obtenção das curvas nas quatro temperaturas permite avaliar a influência desta propriedade no processo de desinfecção com peroxônio, como também estimar a energia de ativação do processo, o que pode ser útil no projeto de unidades reais de desinfecção.

As três dosagens iniciais de ozônio empregadas (8, 10 e 12 mg de O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>), a razão H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> e o tempo de injeção do ozônio foram selecionados com base na otimização obtida na etapa anterior de planejamento experimental. As demais condições operacionais foram as mesmas utilizadas nessa etapa do estudo. Outros detalhes envolvidos na condução dos ensaios cinéticos estão baseados em Hu, Cheng e Lin (2015).

O modelo cinético empregado no ajuste dos dados experimentais foi uma adaptação do modelo Hom, que tem ótima adequação para o

decaimento microbiano ao longo do tempo, além de permitir quantificar e avaliar a influência da concentração do desinfetante no processo (PRETORIUS; PRETORIUS, 1999). A adaptação do modelo de Hom realizada neste estudo foi utilizar a dosagem inicial do desinfetante em vez do seu teor residual. Assim, a expressão do modelo utilizado foi aquela apresentada na Equação 3.

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -k C_0^n t^m \quad (3)$$

em que  $k$  é o coeficiente cinético de inativação de CTT;  $C_0$  é a dosagem inicial do desinfetante;  $t$  é o tempo de contato;  $n$  e  $m$  são constantes empíricas do modelo.

A energia de ativação foi estimada a partir de uma regressão linear aplicada à relação de Arrhenius linearizada, como expressa na Equação 4 (PRETORIUS; PRETORIUS, 1999; METCALF; EDDY, 2016).

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

em que  $k_0$  é o fator pré-exponencial da equação;  $E_a$  é a energia de ativação do processo;  $R$  é a constante universal dos gases; e  $T$  é a temperatura absoluta do sistema.

É importante mencionar que foram realizadas três coletas de efluente da ETE, de modo que as curvas cinéticas obtidas para cada dosagem inicial de peroxônio e nas quatro temperaturas pré-estabelecidas fossem determinadas para um mesmo efluente, evitando que fatores não controláveis (características do efluente) pudessem agregar erros na análise da influência da temperatura e na estimativa da energia de ativação.

A estimativa dos parâmetros dos modelos foi conduzida utilizando o programa computacional Microcal® Origin® versão 9.1. O nível de significância aplicado no estudo para avaliar as diferenças estatisticamente significativas foi de 5%.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### 3.1 Caracterização do efluente

De acordo com a caracterização do efluente (Tabela 2), observou-se que este apresentava perfil semelhante aos efluentes tratados anaerobiamente no Ceará, conforme os trabalhos de Silva *et al.* (2018). Parâmetros que são estritamente relacionados à presença de

sólidos, como cor, turbidez e sólidos totais, em suspensão e dissolvidos, se enquadram dentro da margem atribuída após o tratamento com uso de decanto digestor seguido de filtro anaeróbio (LOHANI; BAKKE; KHANAL, 2015).

O pH está próximo da neutralidade, valor típico de efluentes de sistemas anaeróbios que se apresentam com boa estabilidade operacional. Além disso, de acordo com Lüddecke *et al.* (2015) e Alexander *et al.* (2016), esta faixa de pH

favorece a eficácia do ozônio em processos de desinfecção.

Em relação à degradação da matéria orgânica, a DBO e DQO apresentaram-se abaixo da média encontrada a partir do tratamento anaeróbio (ANUMOL; SNYDER, 2015), podendo significar que o grau de poluição orgânica do esgoto doméstico não está tão elevado e/ou que o sistema decanto-digestor seguido de filtro anaeróbio está funcionando adequadamente.

**Tabela 2: Caracterização do afluente ao reator de desinfecção**

PARÂMETRO	VALOR (MP + DP)
Cor (UC)	262,5 ± 12,3
Temperatura (°C)	29,2 ± 0,3
Turbidez (NTU)	63,2 ± 6,8
pH	7,06 ± 0,17
Sólidos Totais (mg/L)	502 ± 53
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	59 ± 9
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	443 ± 44
Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	92 ± 9
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mgO <sub>2</sub> /L)	9 ± 0,6
Amônia (mg N-NH <sub>3</sub> /L)	20,1 ± 3,0
Cloreto (mg/L)	147,3 ± 3,3
Fósforo (mg/L)	10,1 ± 1,2
Ferro (mg/L)	0,7 ± 0,02
Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	5,6.10 <sup>6</sup> ± 0,11.10 <sup>6</sup>
<i>E.coli</i> (NMP/100mL)	4,6.10 <sup>6</sup> ± 0,27.10 <sup>6</sup>

Legenda: MP = Média padrão e, DP= Desvio padrão

Fonte: os Autores.

Em termos dos compostos nitrogenados, é importante ressaltar que o valor médio de amônia está elevado. Isso é típico de efluentes tratados em sistemas anaeróbios, os quais não removem significativamente nutrientes. A presença de compostos nitrogenados pode implicar em aumento do consumo de desinfetante quando este for o cloro, além disso, pode originar compostos amoniacaais que prejudicariam o corpo hídrico receptor (MEDEIROS; DANIEL, 2015), fato este que não ocorre quando o agente desinfetante é o peróxido.

Por fim, como esses processos não são utilizados para a remoção de patógenos, é esperado que a carga de coliformes termotolerantes esteja bem acima do limite estabelecido pela legislação federal, que é de 5x10<sup>3</sup> NMP/100mL, justificando a necessidade de um pós-tratamento.

### 3.2 Otimização das condições experimentais da peroxonização

Os experimentos para definir as melhores condições experimentais do uso da peroxonização foram divididos em três planejamentos experimentais (PE). O primeiro teve o objetivo de realizar uma triagem para saber como o processo se comportaria. A partir daí, os dois planejamentos experimentais seguintes foram feitos com o intuito de restringir as faixas dos fatores em estudo. Na Tabela 3, é apresentada a matriz de cada planejamento, abordando os fatores estudados (Dosagem de O<sub>3</sub>, Relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> e vazão de O<sub>2</sub>), as variáveis-resposta (Custo operacional e eficiência) e os parâmetros de monitoramento (Amônia, DQO e SST).

**Tabela 3: Matriz dos planejamentos experimentais**

(continua)

PRIMEIRO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: Triagem								
Ensaio	Dosagem O <sub>3</sub> (ppm)	Relação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	Vazão O <sub>2</sub> (L/min)	Remoção de CTT (%)	Custo (R\$)	Degradação da DQO (%)	Degradação da Amônia (%)	Remoção de SST (%)
1	15,0	0,50	5,0	99,9973	6,44	61,27	11,02	32,33
2	8,0	0,50	5,0	93,2653	3,43	42,06	2,42	26,84
3	15,0	0,50	1,0	99,8857	15,31	43,34	5,48	26,84
4	11,5	0,75	3,0	99,8857	6,15	49,79	14,71	34,15
5	8,0	1,00	1,0	99,9184	8,41	41,01	18,24	25,01
6	11,5	0,75	3,0	99,9714	6,15	53,28	17,98	37,81
7	8,0	1,00	5,0	99,9908	3,78	43,08	4,85	26,84
8	8,0	0,50	1,0	99,8857	8,06	40,66	1,16	25,01
9	11,5	0,75	3,0	99,9861	6,15	54,81	21,61	39,64
10	15,0	1,00	1,0	99,9449	15,96	48,39	8,17	28,67
11	15,0	1,00	5,0	99,9999	7,08	57,28	24,72	41,47
<b>CO<sub>m</sub></b>	<b>15,0</b>	<b>1,00</b>	<b>5,0</b>	-	-	-	-	-
SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: Otimização inicial								
1	16,0000	1,50000	5,0	99,9989	10,91	61,27	60,36	82,35
2	12,0000	2,00000	5,0	99,9999	6,70	51,05	44,13	68,63
3	12,0000	1,00000	5,0	99,4762	5,67	50,36	37,54	62,75
4	16,0000	0,79289	5,0	99,9937	7,27	47,13	14,36	49,02
5	10,3431	1,50000	5,0	99,9911	5,20	50,92	34,14	60,78
6	16,0000	2,20711	5,0	99,9978	9,23	51,37	48,54	64,71
7	16,0000	1,50000	5,0	99,9957	8,25	57,35	50,43	74,51
8	20,0000	1,00000	5,0	99,9911	9,45	49,96	21,44	52,94
9	21,6569	1,50000	5,0	99,9998	10,91	52,20	46,36	70,59

**Tabela 3: Matriz dos planejamentos experimentais**

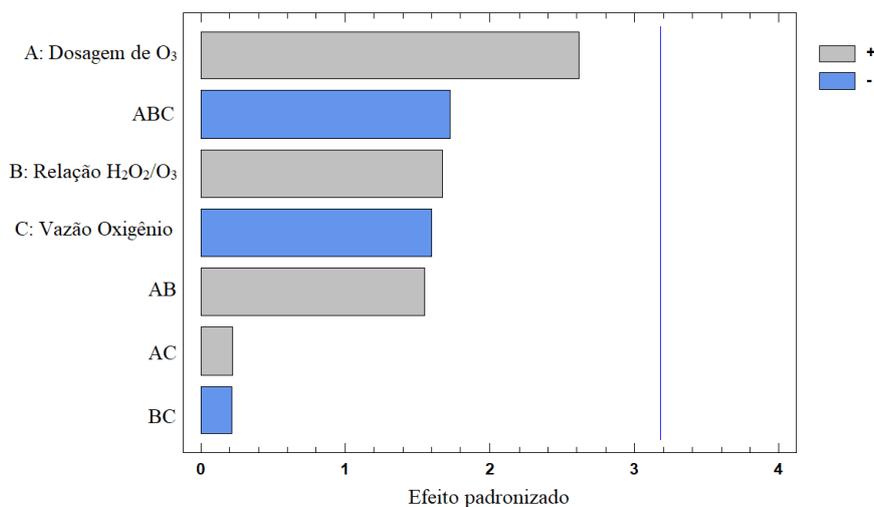
(conclusão)

SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: Otimização inicial								
Ensaio	Dosagem O <sub>3</sub> (ppm)	Relação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	Vazão O <sub>2</sub> (L/min)	Remoção de CTT (%)	Custo (R\$)	Degradação da DQO (%)	Degradação da Amônia (%)	Remoção de SST (%)
10	16,0000	1,50000	5,0	99,9993	8,25	57,45	54,36	78,43
11	20,0000	2,00000	5,0	99,9911	11,17	68,7	64,36	88,24
<b>CO<sub>m</sub></b>	<b>10,4500</b>	<b>2,19000</b>	<b>5,0</b>	-	-	-	-	-
TERCEIRO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: Otimização final								
1	12,0000	3,00000	5,0	99,8522	10,56	74,1	46,74	79,66
2	12,0000	2,00000	5,0	99,9980	6,70	62,53	43,79	72,88
3	10,0000	3,20711	5,0	99,5217	6,48	71,5	50,41	84,75
4	10,0000	2,50000	5,0	99,9991	5,86	59,99	31,05	66,10
5	12,8284	2,50000	5,0	99,9930	9,52	69,71	44,75	74,58
6	8,0000	2,00000	5,0	99,9435	4,35	50,10	13,67	44,07
7	10,0000	2,50000	5,0	99,9991	5,86	59,69	29,88	64,41
8	7,17157	2,50000	5,0	99,8348	4,21	53,41	20,64	55,93
9	10,0000	1,79289	5,0	99,9800	5,25	54,35	27,65	61,02
10	10,0000	2,50000	5,0	99,9991	5,86	60,38	32,87	69,49
11	8,0000	3,00000	5,0	98,6522	8,04	51,91	16,54	50,85
<b>CO<sub>m</sub></b>	<b>9,7698</b>	<b>2,22600</b>	<b>5,0</b>	-	-	-	-	-

Legenda: CTT – Coliformes termotolerantes; DQO – Demanda Química de oxigênio; SST – Sólidos suspensos totais; CO<sub>m</sub> = Condição ótima estabelecida pelo modelo.

Fonte: os Autores.

**Figura 2: Eficiência no primeiro Planejamento Experimental. Linha azul: Limite de significância ( $p < 0,05$ )**



Fonte: os Autores.

Com os resultados obtidos com o PE de triagem, a partir do gráfico de Pareto para a variável-resposta eficiência do processo, não se observou qualquer significância estatística para nenhum fator em estudo (Figura 2). Rodriguez-Chueca *et al.* (2015) apontam que no processo de peroxonização o diferencial são os acréscimos do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que, em baixas dosagens de peroxonização, tem a liberação desses radicais limitada, assim como seu poder oxidativo.

Além disso, a partir da Tabela 3, ao constatar as condições ótimas oriundas dos ensaios deste PE de triagem, verificou-se que essas condições estavam no limite máximo do que foi testado em cada fator, sugerindo que o ótimo pudesse estar além do intervalo estudado.

Outra condição observada nesse PE de triagem foi que a vazão de oxigênio não influenciaria na eficiência de remoção de CTT, estando atrelada apenas ao custo, uma vez que quanto maior fosse a vazão de oxigênio, menor seria o custo. Isso acontece porque quando a vazão é maior, o tempo necessário de operação do gerador de oxigênio é menor. Yoon *et al.* (2014) também apontam que a vazão de oxigênio operada ao máximo confere menores custos no processo de ozonização. No entanto, Tang *et al.* (2015) inferem que essa diminuição dos custos não é significativa para baratear a ozonização.

Dessa forma, tornou-se indispensável a realização de um novo PE, aumentando-se os intervalos para cada fator e fixando a vazão de oxigênio em 5 LPM para otimizar os custos.

No segundo PE, definido como PE inicial

de otimização, expandiu-se os intervalos para a dosagem de O<sub>3</sub> e para a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>. E, ao plotar o gráfico de Pareto para a eficiência, nota-se que o efeito combinado entre os fatores cujo intervalo foi aumentado comportou-se de forma significativa e negativa (Figura 3). Ou seja, quando se aumenta a Dosagem de O<sub>3</sub> juntamente com a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, a eficiência tende a ser maior.

Mesmo realizando uma extrapolação das margens limites da dosagem de O<sub>3</sub>, a concentração ótima de ozônio no PE inicial de otimização ficou em torno de 10 mg·L<sup>-1</sup>, em que os pontos axiais mínimos do delineamento composto central rotacional foram responsáveis por comprovar tal fato. No entanto, o ponto ótimo da relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> manteve-se no extremo do intervalo testado, permanecendo a indagação de que a condição ótima dessa variável pudesse estar fora dos limites em estudo.

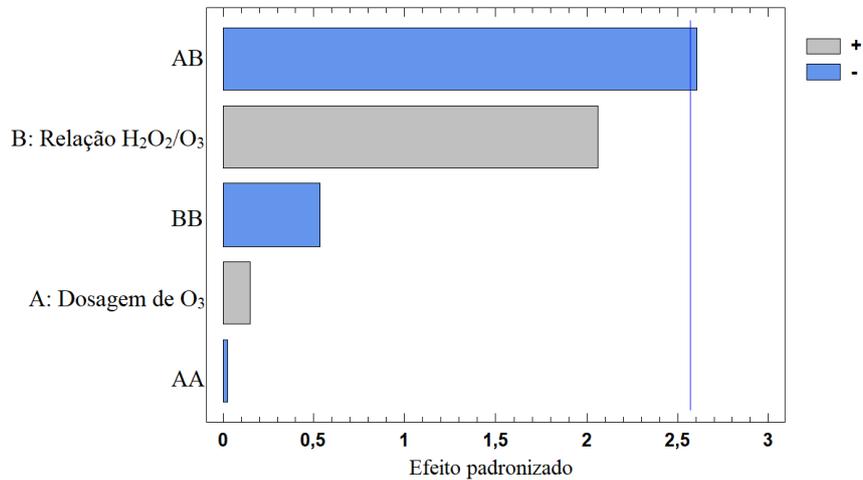
Sendo assim, um terceiro PE foi realizado, denominado PE final de otimização, em que, ainda com a vazão de oxigênio fixada em 5 L·min<sup>-1</sup> diminuiu-se o intervalo da dosagem de O<sub>3</sub> e aumentou-se a faixa de estudo da relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.

Corroborando com o esperado, ao elaborar o gráfico de Pareto para a variável-resposta custo operacional do processo (Figura 4), evidenciou-se que a dosagem de O<sub>3</sub> e a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> apresentaram efeitos significativo e positivo, ou seja, quanto maior forem esses fatores, maior será o custo. Ressalta-se que o processo de ozonização isolado, apesar de ser bastante

eficiente, tem seus entraves por apresentar altos custos (PHATTARAPATTAMAWONG *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2017). Custos estes que são

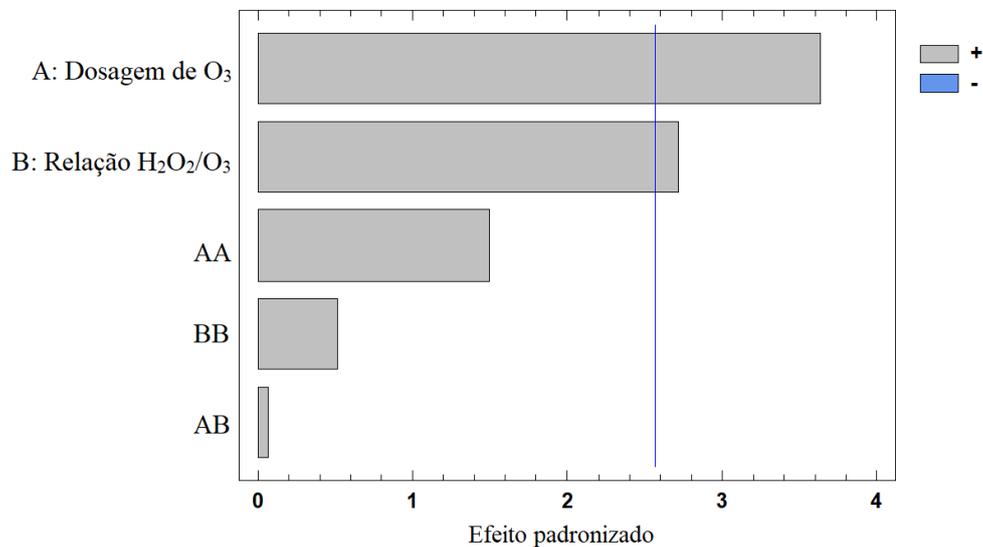
minimizados quando se opta por combinar o ozônio com outros reagentes, neste caso, com o peróxido de hidrogênio.

**Figura 3: Eficiência no segundo planejamento experimental.**  
**Linha azul: Limite de significância (p<0,05)**



Fonte: os Autores.

**Figura 4: Custo Operacional no terceiro planejamento experimental.**  
**Linha azul: Limite de significância (p<0,05)**



Fonte: os Autores.

Para a variável-resposta eficiência, observa-se que quase todos os efeitos combinados e os fatores isolados apresentam impacto significativo, com exceção da combinação AB (Figura 5). Diante disso, a dosagem de ozônio apresentou impacto positivo, sendo que quanto maior era a dosagem, maior foi a

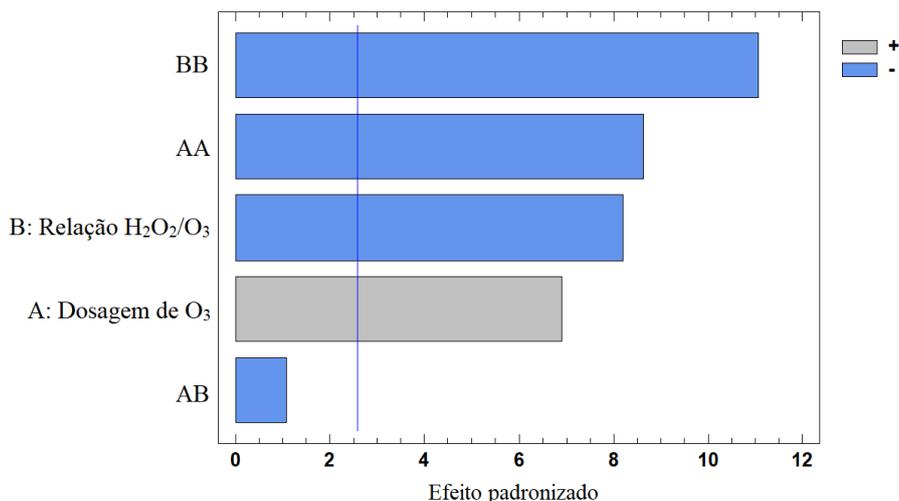
eficiência. Entretanto, se essa dosagem for muito grande, a eficiência tende a cair (efeito AA). Assim como o efeito AA, a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> e seu efeito duplo (BB) também ficaram significativos e de impacto negativo, ou seja, chegou-se a um estágio do processo que quanto mais aumentava a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, mais existia a

probabilidade de acontecer o efeito oposto, em que a eficiência do processo decai. Isso é resultado das reações competitivas com os radicais OH oriundos da aplicação em excesso de  $H_2O_2$  que, nessa situação de excesso, age capturando os radicais livres hidroxilas.

Portanto, é necessário que haja um equilíbrio entre as dosagens de ozônio e de

peróxido de hidrogênio, para que uma superdosagem de um não minimize o poder de ação do outro. Lüddecke *et al.* (2015) inferem que quanto maior for a dosagem com essas duas substâncias juntas, menor será a eficiência do sistema, uma vez que os efeitos acabam se anulando.

**Figura 5: Eficiência no terceiro planejamento experimental.**  
**Linha azul: Limite de significância ( $p < 0,05$ )**



Fonte: os Autores.

A partir da análise multivariada de eficiência e custo operacional, observou-se que a condição desejável se encontrava dentro do intervalo admitido para os dois fatores (Figura 6). Dessa forma, o delineamento nesse PE permitiu concluir que a dosagem de  $O_3$  ótima foi de 9,8 ppm e a relação ideal de  $H_2O_2/O_3$  foi de 2,2. Estudos de Miranda, Oliveira e Silva (2014) e Silva *et al.* (2017) testaram a dosagem de ozônio em torno de 10 ppm e tiveram cerca de 99,999% de redução de *coliformes termotolerantes*, conseguindo enquadrar esse parâmetro nos limites legislativos. No entanto, a relação  $H_2O_2/O_3$  observada neste estudo está muito acima do encontrado por Miranda, Oliveira e Silva (2014) e Chhetri, Baun e Andersen (2017), que foi de 0,5 a 1. Esse fato pode ser justificado pela característica do efluente e pelo sistema de tratamento, visto que o sistema do efluente desses autores era

oriundo de reatores UASB.

Não há estudos que investiguem a condição ideal de peroxonização, pois os autores apenas fixaram dosagens e relações para analisar o efeito. Assim, para o perfil do esgoto utilizado, após o tratamento em decanto-digestor seguido de filtro anaeróbio, estes parâmetros tornam-se suficientemente satisfatórios para enquadrar o efluente nas condições exigidas pela legislação no que se refere à desinfecção.

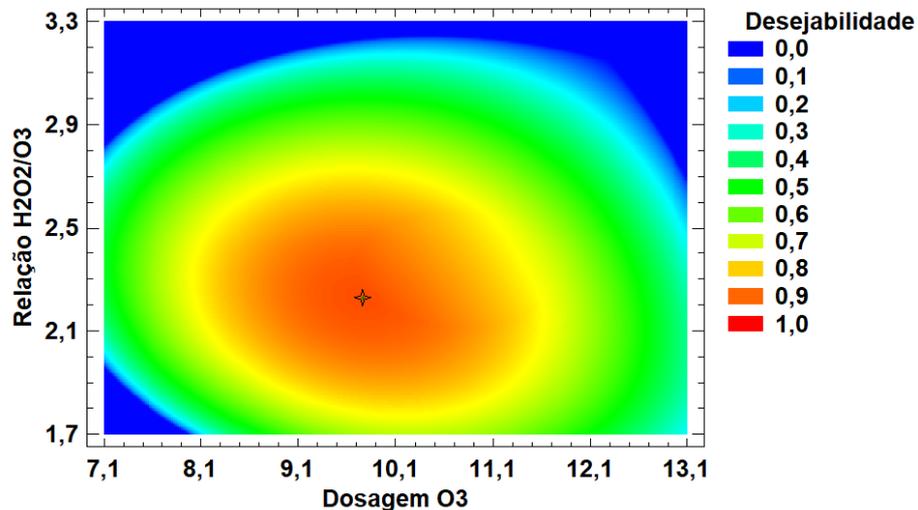
### 3.3 Cinética da desinfecção utilizando peroxônio

A Figura 7 mostra as curvas cinéticas da desinfecção por peroxonização, admitindo a razão  $H_2O_2/O_3$  de 2,2, obtido a partir do planejamento experimental final. Foram investigadas três concentrações diferentes de ozônio (8, 10 e 12  $mg.L^{-1}$ ), incluindo o ponto ótimo obtido

pelo planejamento experimental, e outras duas que circundam este ponto ótimo. Cada dosagem foi avaliada para quatro temperaturas diferentes (25, 30, 35 e 40

°C), escolhidas em razão da temperatura média do esgoto comumente encontrada em países tropicais (CHERNICHARO *et al.*, 2015; METCALF; EDDY, 2016).

**Figura 6: Superfície Resposta do planejamento experimental para Eficiência e Custo Operacional.**



Nota: A cruz representa a condição desejável para o intervalo em estudo  
Fonte: os Autores.

O estudo cinético do esgoto utilizando a peroxonização mostrou que, de forma geral, para qualquer temperatura, quando se aumentava a concentração de ozônio, havia uma subsequente diminuição do tempo mínimo de inativação de CTT, para que se atingisse o limite estabelecido pela legislação vigente no Ceará em termos de CTT ( $5 \times 10^3$  NMP/100 mL). Além disso, para uma mesma dosagem, nessas condições estudadas, o aumento da temperatura eleva positivamente a cinética da desinfecção.

As Tabelas 4 a 6 mostram todos as análises realizadas nas três dosagens em cada uma das quatro temperaturas em estudo. A partir da menor concentração testada, 8 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, verificou-se que, para atender a legislação vigente no Ceará nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C, era necessário um tempo de contato de 5, 4, 2 e 1 minutos, respectivamente. Para a concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, oriunda do PE final de otimização, para enquadrar a redução de CTT na legislação, era necessário apenas 1 minuto para as

temperaturas de 25 a 35°C, e menos que isso para a de 40°C. Já para a concentração máxima estudada, 12 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, independente da temperatura, em menos de um minuto, há o atendimento satisfatório da legislação. Esses tempos de contato, nessas três concentrações de ozônio, foram menores que em estudos com condições similares utilizando cloro, dióxido de cloro e hipoclorito de sódio (LI *et al.*, 2017).

Além disso, observa-se que, com 8 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, a concentração de CTT continua sofrendo redução após os 20 minutos de contato, em qualquer temperatura. Neste mesmo tempo, uma concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, numa temperatura de 25°C, a concentração de CTT torna-se a mínima detectada pelo método (admitindo-se que zerou). O mesmo aconteceu nas temperaturas de 30 e 35°C com 13 minutos de contato e em 40°C com 9 minutos. \*

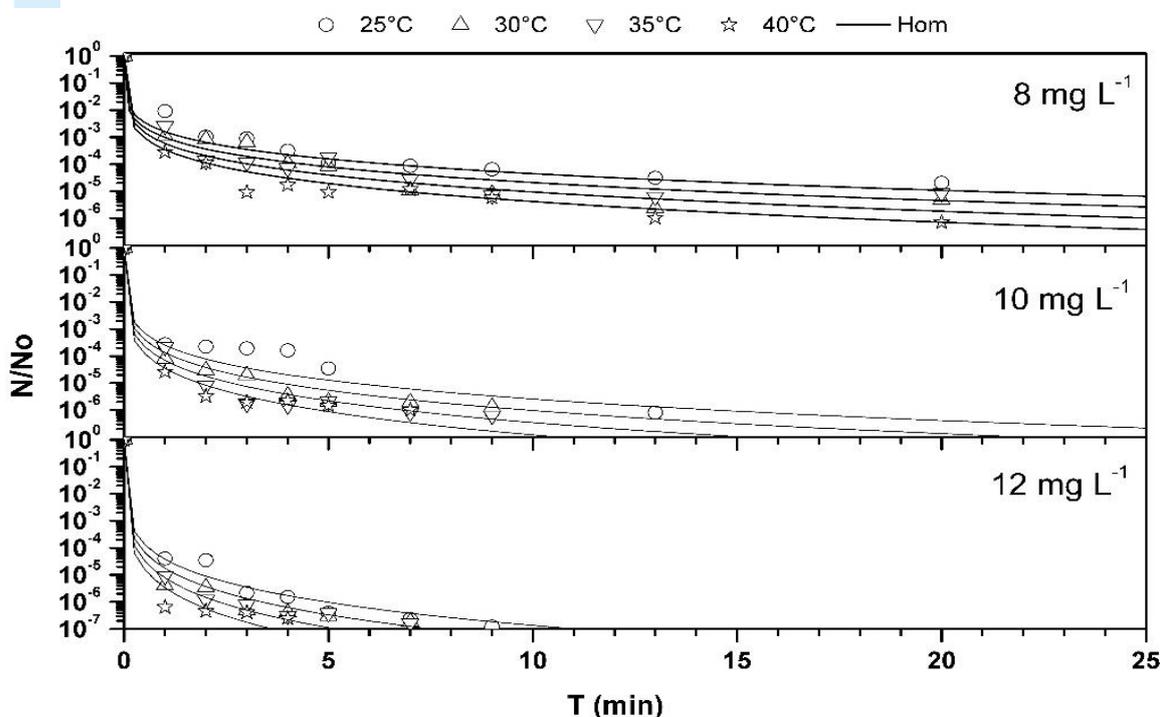
Para a maior dosagem, 12 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C com, respectivamente, 13, 9, 9 e 5 minutos,

houve a concentração mínima dos CTT.

Os residuais de ozônio e de peróxido de hidrogênio foram monitorados em todos os ensaios de determinação da cinética, e, de maneira geral, estes residuais decaem com o tempo e são cada vez menores com o acréscimo da temperatura. Todos os residuais de ozônio foram menores do que os encontrados em trabalhos similares (MIRANDA; OLIVEIRA; SILVA, 2014; CARVALHO, 2016), e os de peróxido de hidrogênio se mantiveram em torno do

esperado. Thiagarajah *et al.* (2016) apontam que residuais de  $O_3$  abaixo de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  têm chance mínima de gerarem subprodutos nocivos ou que comprometam o sistema. Além disso, observou-se que mesmo em dosagens maiores, os residuais de ozônio e de peróxido de hidrogênio decaem com o aumento da temperatura, comprovando que a velocidade da reação tem um papel fundamental no processo da desinfecção e geração de possíveis subprodutos

Figura 7: Curvas de inativação de CTT utilizando peroxonização



Fonte: os Autores.

Em relação aos demais parâmetros monitorados, observa-se que os valores de DQO e SST, antes de aplicar o processo de peroxonização, estão acima do limite estabelecido pela legislação do Ceará (respectivamente  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e, após a desinfecção com peroxônio, há um enquadramento nos padrões de lançamento (Tabela 7). Em relação à amônia, expressada em termos de nitrogênio amoniacal, seus valores, tanto no início quanto no fim do processo, estão abaixo do padrão estabelecido pela legislação, e, além disso, o valor final de

remoção encontra-se bem abaixo do observado em processos de desinfecção com cloro (SILVA; DANIEL, 2015).

A partir dos valores da fração  $\ln(N/N_0)$  obtida experimentalmente, o modelo de Hom foi ajustado por regressão não linear, obtendo-se os valores da constante cinética inicial ( $K_0$ ), a energia de ativação ( $Q$ ) e as constantes empíricas ( $m$ ,  $n$ ) para as dosagens aplicadas de peroxônio. Os valores de  $K_0$ ,  $Q$  ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),  $n$  e  $m$  foram, respectivamente, 53.20, 11050.9, 1.1284 e 0.1916.

**Tabela 4: Monitoramento da cinética com dosagem de 8 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> em quatro temperaturas**

	Tempo (minutos)	Remoção de CTT (%)	Remoção de SST (%)	Degradação de Amônia (%)	Degradação de DQO (%)	Residual de O <sub>3</sub> (mL)	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)
25°C	1	99,0926	3,08	0,79	7,78	0,106	1,71
	2	99,8963	3,08	2,06	10,76	0,086	1,35
	3	99,9093	6,15	3,80	15,45	0,079	1,25
	4	99,9685	12,31	5,22	28,04	0,054	1,20
	5	99,9893	16,92	10,76	32,94	0,049	1,06
	7	99,9913	18,46	12,18	36,19	0,042	0,95
	9	99,9935	23,08	14,72	36,19	0,035	0,85
	13	99,9969	21,54	16,46	40,32	0,028	0,83
	20	99,9980	24,62	19,15	43,81	0,022	0,79
30°C	1	99,8926	9,23	5,28	11,90	0,073	0,645
	2	99,9167	11,63	6,49	15,42	0,051	0,507
	3	99,9352	16,92	8,15	18,75	0,041	0,472
	4	99,9894	20,00	9,51	24,70	0,033	0,451
	5	99,9917	26,15	14,79	31,61	0,031	0,400
	7	99,9989	32,31	16,15	36,18	0,029	0,359
	9	99,9992	36,92	18,57	38,73	0,024	0,321
	13	99,9998	41,54	20,23	42,76	0,019	0,314
	20	99,9995	46,15	22,80	44,26	0,015	0,298
35°C	1	99,7458	11,59	1,92	13,00	0,066	0,630
	2	99,9867	24,64	5,46	16,98	0,046	0,495
	3	99,9883	34,78	7,96	21,38	0,037	0,461
	4	99,9929	43,48	11,21	26,64	0,024	0,440
	5	99,9817	47,83	15,34	29,64	0,025	0,390
	7	99,9972	55,07	19,76	32,86	0,019	0,350
	9	99,9993	57,97	21,68	38,50	0,017	0,314
	13	99,9994	62,32	25,96	41,75	0,012	0,306
	20	99,9992	65,22	26,99	49,11	0,011	0,291
40°C	1	99,9717	20,29	3,01	14,70	0,028	0,511
	2	99,9888	27,54	7,22	15,23	0,015	0,442
	3	99,9991	37,68	9,17	17,59	0,011	0,423
	4	99,9983	40,58	13,23	21,63	0,009	0,398
	5	99,9991	47,83	18,50	24,70	0,009	0,386
	7	99,9988	52,17	24,66	29,71	0,006	0,354
	9	99,9994	65,22	27,07	35,75	0,005	0,307
	13	99,9999	76,81	29,92	41,51	0,004	0,201
	20	99,9999	82,61	33,53	48,79	0,004	0,105

Legenda: CTT – Coliformes termotolerantes; DQO – Demanda Química de oxigênio; SST – Sólidos suspensos totais;

Fonte: os Autores.

**Tabela 5: Monitoramento da cinética com dosagem de 10 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> em quatro temperaturas**

	Tempo (minutos)	Remoção de CTT (%)	Remoção de SST (%)	Degradação de Amônia (%)	Degradação de DQO (%)	Residual de O <sub>3</sub> (mL)	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)
25°C	1	99,9725	8,91	2,22	6,20	0,193	1,66
	2	99,9775	13,86	7,39	6,76	0,063	1,52
	3	99,9806	21,78	8,23	18,26	0,060	1,50
	4	99,9838	48,51	8,39	34,93	0,058	1,00
	5	99,9965	50,50	9,02	54,37	0,057	0,97
	7	99,9999	63,37	9,65	57,85	0,054	0,96
	9	99,9999	67,33	10,35	63,06	0,050	0,95
	13	99,9999	67,33	11,55	65,97	0,045	0,92
	20	100,0000	78,22	28,80	69,84	0,041	0,86
30°C	1	99,9919	8,40	5,20	51,46	0,131	0,524
	2	99,9970	9,16	7,44	57,53	0,026	0,476
	3	99,9981	12,98	9,65	58,54	0,025	0,442
	4	99,9997	21,37	10,60	58,54	0,025	0,408
	5	99,9998	21,37	10,28	59,05	0,024	0,408
	7	99,9998	42,75	11,71	61,07	0,024	0,401
	9	99,9999	58,78	14,40	61,07	0,024	0,381
	13	100,0000	59,54	17,72	62,59	0,023	0,374
	20	100,0000	67,18	22,47	69,67	0,023	0,361
35°C	1	99,9781	7,41	5,73	58,50	0,059	0,56
	2	99,9992	21,30	8,05	63,69	0,041	0,44
	3	99,9998	50,93	9,29	63,78	0,033	0,41
	4	99,9999	61,11	12,38	64,56	0,021	0,37
	5	99,9998	70,37	14,09	64,99	0,022	0,37
	7	99,9999	77,78	20,90	66,33	0,017	0,36
	9	99,9999	82,41	22,45	66,72	0,015	0,28
	13	100,0000	86,11	23,22	68,01	0,011	0,27
	20	100,0000	90,74	30,03	74,07	0,010	0,26
40°C	1	99,9974	30,56	17,70	68,08	0,025	0,375
	2	99,9997	60,19	17,84	68,08	0,006	0,362
	3	99,9998	65,74	17,84	69,22	0,006	0,353
	4	99,9998	79,63	31,59	69,98	0,004	0,343
	5	99,9999	83,33	47,21	70,36	0,004	0,322
	7	99,9999	86,11	47,37	70,74	0,004	0,317
	9	100,0000	85,19	51,70	72,26	0,003	0,256
	13	100,0000	90,74	53,68	72,64	0,003	<0,1
	20	100,0000	95,37	66,17	75,68	0,003	<0,1

Legenda: CTT – Coliformes termotolerantes; DQO – Demanda Química de oxigênio; SST – Sólidos suspensos totais;  
 Fonte: os Autores.

**Tabela 6: Monitoramento da cinética com dosagem de 12 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> em quatro temperaturas**

	Tempo (minutos)	Remoção de CTT (%)	Remoção de SST (%)	Degradação de Amônia (%)	Degradação de DQO (%)	Residual de O <sub>3</sub> (mL)	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)
25°C	1	99,99598	20,52	4,17	53,94	0,098	2,08
	2	99,99652	24,97	10,53	58,17	0,091	1,91
	3	99,99978	39,32	12,68	60,11	0,084	1,88
	4	99,99985	45,30	14,63	60,36	0,065	1,26
	5	99,99996	52,14	15,61	72,20	0,061	1,21
	7	99,99998	62,39	16,45	79,33	0,055	1,20
	9	99,99999	70,94	18,40	81,17	0,051	1,19
	13	100,00000	78,63	30,39	82,35	0,048	1,16
	20	100,00000	84,62	41,27	83,58	0,045	1,09
30°C	1	99,99959	30,28	12,48	58,05	0,084	1,076
	2	99,99965	34,19	18,30	61,90	0,071	0,978
	3	99,99995	55,56	20,25	63,67	0,064	0,908
	4	99,99996	58,12	22,04	63,90	0,057	0,837
	5	99,99997	68,38	22,93	74,68	0,054	0,829
	7	99,99998	73,50	23,69	81,17	0,049	0,825
	9	100,00000	81,20	25,48	82,85	0,042	0,783
	13	100,00000	84,62	36,43	83,92	0,039	0,769
	20	100,00000	90,60	46,37	85,05	0,034	0,741
35°C	1	99,99910	36,07	12,88	66,50	0,079	0,91
	2	99,99988	45,90	15,03	69,58	0,074	0,83
	3	99,99992	63,11	16,17	70,99	0,066	0,77
	4	99,99997	74,59	19,03	71,17	0,061	0,71
	5	99,99996	80,33	20,60	79,78	0,057	0,75
	7	99,99998	84,43	26,90	84,96	0,051	0,70
	9	100,00000	90,98	28,33	86,30	0,042	0,66
	13	100,00000	93,44	44,44	87,16	0,033	0,65
	20	100,00000	95,90	51,44	88,06	0,027	0,63
40°C	1	99,99994	29,51	33,58	83,68	0,071	0,789
	2	99,99995	73,57	42,70	84,19	0,058	0,718
	3	99,99996	70,49	44,34	84,76	0,042	0,666
	4	99,99998	92,62	53,65	85,13	0,038	0,614
	5	100,00000	94,26	64,24	85,32	0,031	0,651
	7	100,00000	96,72	64,04	85,51	0,022	0,605
	9	100,00000	97,54	67,28	86,26	0,015	0,574
	13	100,00000	97,54	68,62	86,45	0,011	0,564
	20	100,00000	98,36	77,08	89,10	0,080	0,543

Legenda: CTT – Coliformes termotolerantes; DQO – Demanda Química de oxigênio; SST – Sólidos suspensos totais;

Fonte: os Autores.

A energia de ativação encontrada está bem próxima da energia de ativação do cloro (METCALF; EDDY, 2016) e cerca de 1,5 vezes menor que o necessário no processo de desinfecção com radiação

ultravioleta (CARVALHO, 2016). Além disso, quando comparada com estudos de cinética apenas com o ozônio, essa energia de ativação é 1,8 vezes menor e a velocidade da reação é 2 vezes maior,

favorecendo o processo de peroxonização (BOURGIN *et al.*, 2017). Outro fato a se observar é que a ordem da reação está em torno de 1, sugerindo que não há mecanismos intermediários de inativação.

Dessa forma, nota-se que o uso de ozônio combinado com peróxido de hidrogênio é promissor no tratamento de efluentes, especialmente os tratados de

forma anaeróbia, uma vez que o índice de remoção de CTT é maior quando comparado a outros processos de desinfecção. Além disso, apresenta baixa concentração de residuais, o que diminui a possibilidade de formação de subprodutos que venham causar toxicidade ao processo e ao corpo hídrico receptor.

**Tabela 7: Valores absolutos de cada parâmetro no início e no final da cinética**

Temperatura	Dosagem de ozônio	DQO inicial	DQO final	SST inicial	SST final	AM inicial	AM final
25°C	8ppm	311	175	138	104	6,32	5,11
	10ppm	394	119	101	22	6,32	4,50
	12ppm	387	63	117	18	6,95	4,08
30°C	8ppm	315	176	135	73	6,32	4,88
	10ppm	392	119	108	35	6,32	4,90
	12ppm	387	58	115	11	6,72	3,60
35°C	8ppm	301	153	130	45	6,29	4,59
	10ppm	396	103	105	10	6,23	4,36
	12ppm	389	46	120	5	6,85	3,33
40°C	8ppm	305	156	137	24	6,29	4,18
	10ppm	393	96	98	5	6,23	2,11
	12ppm	389	42	118	2	6,88	1,58

Legenda: DQO – Demanda Química de oxigênio (mg.L<sup>-1</sup>); SST – Sólidos suspensos totais (mg.L<sup>-1</sup>); AM – Amônia (mg N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>).

Fonte: os Autores.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir do planejamento experimental, evidenciou-se que quanto maior era a dosagem de O<sub>3</sub> e a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, maior foi o custo e a eficiência de remoção de CTT. No entanto, um aumento exagerado da dosagem afetava negativamente a eficiência do processo. A análise multivariada de eficiência da desinfecção e custo operacional revelou que a dosagem de O<sub>3</sub> ótima era de 9,8 ppm e a relação ideal de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> era de 2,2.

O estudo cinético da desinfecção mostrou que, de forma geral, para qualquer temperatura, quando se aumenta a concentração de ozônio, diminui o tempo mínimo de inativação de CTT. A energia de ativação encontrada esteve bem próxima daquela reportada para o desinfetante mais comumente utilizado, e a

ordem da reação remete que não há mecanismos intermediários de inativação.

Por fim, sugere-se que este estudo seja realizado em escala piloto ou real e que haja um monitoramento de toxicidade do sistema e dos possíveis subprodutos.

#### REFERÊNCIAS

AHMADI, M.; VAHABZADEH, F.; BONAKDARPOUR, B.; MOFARRAH, E.; MEHRANIAN, M..Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 187-195, 2005.

AHMED, M.; LIN, L. Ferric reduction in organic matter oxidation and its applicability for

anaerobic wastewater treatment: a review and future aspects. **Reviews in Environmental Science and Bio/technology**, v. 16, n. 2, p. 273-287, 2017.

ALEXANDER, J.; KNOPP, G.; DOTSH, A.; WIELAND, A.; SCHWARTZ, T. Ozone treatment of conditioned wastewater selects antibiotic resistance genes, opportunistic bacteria, and induce strong population shifts. **Science of the Total Environment**, v. 559, p. 103-112, 2016.

ANUMOL, T.; SNYDER, S. A. Rapid analysis of trace organic compounds in water by automated online solid-phase extraction coupled to liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 132, p. 77-86, 2015.

APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (Ed.). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 2017.

BOURGIN, M.; BOROWSKA, E.; HELBING, J.; HOLLENDER, J.; KAISER, H.; KIENLE, C.; MCARDELL, C.; SIMON, E. Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process  $O_3/H_2O_2$ : Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water. **Water Research**, v. 122, p. 234-245, 2017.

CARVALHO, M. C. S. **Ozônio no tratamento de águas residuárias de laticínios: otimização e cinética de degradação de matéria orgânica**. 109p. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

CHERNICHARO, C. A. L.; VAN LIER, J. B.; NOYOLA, A.; RIBEIRO, T. B. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. **Reviews in Environmental Science and Bio/technology**, v. 14, n. 4, p. 649-679, 2015.

CHHETRI, R. K.; BAUN, A.; ANDERSEN, H. R. Algal toxicity of the alternative disinfectants performic acid (PFA), peracetic acid (PAA), chlorine dioxide ( $ClO_2$ ) and their by-products hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and chlorite ( $ClO_2^-$ ). **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 220, n. 3, p. 570-574, 2017.

GONG, T.; ZHANG, X.; LI, Y.; XIAN, Q. Formation and toxicity of halogenated disinfection byproducts resulting from linear alkylbenzene sulfonates. **Chemosphere**, v. 149, p. 70-75, 2016.

GONG, W.; FAN, Y.; XIE, B.; TANG, X.; GUO, T.; LUO, L.; LIANG, H. Immobilizing *Microcystis aeruginosa* and powdered activated carbon for the anaerobic digester effluent treatment. **Chemosphere**, v. 244, p. 1-10, abr. 2020.

HU, C.Y.; CHENG, M.; LIN, Y.L. Chlorination of bensulfuron-methyl: Kinetics, reaction factors and disinfection by-product formation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 46-51, 2015.

JEFFERY, G.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. **Vogel's textbook of quantitative chemical analysis**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.

LANAO, M.; ORMAD, M.P.; IBARZ, C.; MIGUEL, N.; OVELLEIRO, J.L. Bactericidal effectiveness of  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$  and  $O_3/TiO_2$  on *Clostridium perfringens*. **Ozone: Science & Engineering**, v. 30, n. 6, p. 431-438, 2008.

LI, Y.; YANG, M.; ZHANG, X.; JIANG, J.; LIU, J. YAU, C. F.; GRAHAM, N. J. D.; LI, X. Two-step chlorination: A new approach to disinfection of a primary sewage effluent. **Water Research**, v. 108, p. 339-347, 2017.

LOHANI, S. P.; BAKKE, R.; KHANAL, S. N. Load limit of a UASB fed septic tank-treated domestic wastewater. **Water Science And Technology**, v. 72, n. 8, p. 1455-1461, 2015.

LUCARINI, A. C. **Hidrólise contínua de sacarose em um reator enzimático com membrana**. 316p. 2003. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímica- Farmacêutica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LÜDDEKE, F.; HEß, S.; GALLERT, C.; WINTER, J.; GÜDE, H.; LÖFFLER, H. Removal of total and antibiotic resistant bacteria in advanced wastewater treatment by ozonation in combination with different filtering techniques. **Water Research**, v. 69, p. 243-251, 2015.

MAO, Y.; GUO, D.; YAO, W.; WANG, X.; YANG, H.; XIE, Y. F.; KOMARNENI, S.; YU, G.; WANG, Y. Effects of conventional ozonation and electro-peroxone pretreatment of surface water on disinfection by-product formation during

subsequent chlorination. **Water Research**, v. 130, p. 322-332, 2018.

MARCELINO, R. B. P.; LEAO, M. M. D.; LAGO, R. M.; AMORIM, C. C. Multistage ozone and biological treatment system for real wastewater containing antibiotics. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p.110-116, 2017.

MEDEIROS, R. C.; DANIEL, L. A. Study of sequential disinfection for the inactivation of protozoa and indicator microorganisms in wastewater. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 37, n. 2, p. 203-209, 2015.

METCALF, L.; EDDY, H. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HUBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MIRANDA, N. D.; OLIVEIRA, E. L.; SILVA, G. H. R. Study of constructed wetlands effluent disinfected with ozone. **Water Science And Technology**, v. 70, n. 1, p.108-113, 2014.

PHATTARAPATTAMAWONG, S.; KAISER, A. M.; SARACEVIC, E.; SCHAAR, H. P.; KRAMPE, J. Optimization of ozonation and peroxone process for simultaneous control of micropollutants and bromate in wastewater. **Water Science and Technology**, v. 2017, n. 2, p. 404-411, 2018.

PHUNGSAI, P.; KURISU, F.; KASUGA, I.; FURUMAI, H. Molecular characteristics of dissolved organic matter transformed by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments and the effects on formation of unknown disinfection by-products. **Water Research**, v. 159, p. 214-222, 2019.

PRETORIUS, P. C.; PRETORIUS, W. A. Disinfection of purified sewage effluent with monochloramine. **Water S.A.**, v. 25, n. 4, p. 463-471, 1999.

RODRIGUEZ-CHUECA, J.; MELERO, M. P. O.; ABAD, R. M.; FINOL, J. E.; NARVIÓN, J. L. O. Inactivation of *Escherichia coli* in fresh water with advanced oxidation processes based on the combination of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>. Kinetic modeling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 13, p. 10280-10290, 2015.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: a comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 56-76, 2018.

SILVA, G. H. R.; CONTRERA, R. C.; BRUNING, H.; DANIEL, L. A. Anaerobic effluent disinfected with ozone/hydrogen peroxide. **Ciência & Engenharia**, v. 21, n. 1, p. 01-07, 2017. \_\_\_\_\_; DANIEL, L. A. Desinfecção de efluente anaeróbico com o uso de ozônio/cloro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 279-288, 2015.

SILVA, V. E. P. S. G. S.; BUARQUE, P. M. C.; FERREIRA, W. N.; BUARQUE, H. L. B.; SILVA, M. A. M. Influence of sewage sludge, as a substrate, in the plasticity of functional characteristics of plants. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 5, p. 1-9, 2018.

TACHIKAWA, M.; YAMANAKA, K. Synergistic disinfection and removal of biofilms by a sequential two-step treatment with ozone followed by hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 64, p. 94-101, 2014.

TANG, G.; JIA, Z.; YU, X.; LIN, D.; WANG, H.; MA, F.; XU, W.; ZHAN, C.; WANG, Y. New advanced treatment of biologically treated effluents from traditional Chinese medicine wastewater using the coupling process of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAF. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 56, p. 167-173, 2015.

THIAGARAJAH, J. R.; CHANG, J.; GOETTEL, J. A.; VERKMAN, A. S.; LENCER, W. I. Aquaporin-3 mediates hydrogen peroxide-dependent responses to environmental stress in colonic epithelia. **Proceedings of the National Academy Of Sciences**, v. 114, n. 3, p. 568-573, 2016.

WLAZLO, L.; DRABIK, K.; AL-SHAMMARI, K. I. A.; BATKOWSKA, J.; NOWAKOWICZ-DEBEK, B.; GRZYLIŃSKA, M. Use of reactive oxygen species (ozone, hydrogen peroxide) for disinfection of hatching eggs. **Poultry Science**, v. 99, n. 5, p. 2478-2484, 2020.

YOON, Y.; HWANG, Y.; KWON, M.; JUNG, Y.; HWANG, T.; KANG, J. Application of O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as post-treatment processes for color removal in swine wastewater from a membrane

filtration system. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2801-

2805, 2014.