

## Artigo Técnico

# Desinfecção de efluente anaeróbico com o uso de ozônio/cloro

*Anaerobic effluent disinfection using ozone/chlorine*

Gustavo Henrique Ribeiro da Silva<sup>1</sup>, Luiz Antonio Daniel<sup>2</sup>

## RESUMO

O principal objetivo desta pesquisa foi estudar o processo de oxidação, a eficiência da inativação de coliformes e a formação de subprodutos da ozonização, associado com a desinfecção de efluente sanitário anaeróbico proveniente de um reator UASB. Tal evento foi realizado por meio da aplicação das dosagens de ozônio de 5,0 mg.O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> + 10 mg.Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (ensaio 1); 8,0 mg.O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> + 20 mg.Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (ensaio 2) e 10,0 mg.O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> + 30 mg.Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (ensaio 3). Neste trabalho, utilizou-se efluente da Estação de Tratamento de Esgoto da Universidade de São Paulo, no Brasil. As reduções médias totais da demanda química de oxigênio para os efluentes ozonizados/clorados foram de 9, 32 e 37% para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. A inativação dos coliformes totais variou de >5,7 até 6,4 log<sub>10</sub> e >5,8 até >6,0 log<sub>10</sub> para *Escherichia coli*. A formação de aldeídos não sofreu mudanças significativas (p=0,05) para as dosagens e os tempos de contato aplicados após os ensaios de ozonização/cloração.

**Palavras-chave:** ozônio; cloro; subprodutos; desinfecção; efluente municipal; efluente anaeróbico.

## ABSTRACT

The main purpose of this research was to study the oxidation process, the coliform inactivation effectiveness, and the formation of ozone disinfection byproducts, which were associated with disinfection of the anaerobic sanitary wastewater effluent from a UASB reactor. Such event was performed with ozone applied at doses of 5.0 mg.O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> + 10 mg.Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (essay 1); 8.0 mg.O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> + 20 mg.Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (essay 2), and 10.0 mg.O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> + 30 mg.Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (essay 3). The wastewater used in this research was generated at the Wastewater Treatment Plant of Universidade de São Paulo, in Brazil. The total mean decreases of the chemical oxygen demand for ozonized/chlorinated effluents were 9, 32 and 37% for assays 1, 2 and 3 respectively. The total coliform inactivation varied from >5,7 to 6,4 log<sub>10</sub> and >5,8 to >6,0 log<sub>10</sub> for *Escherichia coli*. The formation of aldehydes did not suffer any significant changes (p=0,05) for dosages and contact times applied after ozonation/chlorination assays.

**Keywords:** ozone; chlorine; byproducts; disinfection; municipal effluent; anaerobic wastewater.

## INTRODUÇÃO

A cloração é, mundialmente, o método mais utilizado no processo de desinfecção de águas residuárias antes de seu lançamento em corpos d'água, em função de produção, custo, armazenamento, transporte e facilidade na aplicação. Entretanto, há algumas décadas, o cloro tem recebido publicidade negativa, principalmente pelo fato de, na década de 1970, ter sido identificado que a cloração das águas de abastecimento e esgoto contendo compostos orgânicos podia levar à formação de trihalometanos (THMs), sobre os quais há indicações da produção de efeitos prejudiciais à saúde (WHITE, 1999).

Os THMs mais comumente encontrados nas águas de abastecimento e residuárias são: clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), bromodiclorometano (CHBrCl<sub>2</sub>), dibromoclorometano (CHBr<sub>2</sub>Cl) e bromofórmio (CHBr<sub>3</sub>). Esses subprodutos são carcinogênicos (BRYANT *et al.*, 1992) e foram classificados como possíveis carcinogênicos em humanos, pela Agência Internacional de Pesquisa ao Câncer (IARC, 1999). O THM com mais facilidade de ser detectado é o clorofórmio.

Nos últimos anos, em função da maior atenção dada às saúdes ambiental e pública, houve um aumento da preocupação com a possível toxicidade dos agentes desinfetantes e dos respectivos subprodutos da desinfecção.

<sup>1</sup>Professor-assistente Doutor do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - Saneamento, Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) - Bauru (SP), Brasil.

<sup>2</sup>Professor Doutor do Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo (SP), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Gustavo Henrique Ribeiro da Silva - Avenida Engenheiro Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01 - Vargem Limpa - 17033-360 - Bauru (SP), Brasil - E-mail: gustavoribeiro@feb.unesp.br

**Recebido:** 02/03/15 - **Aceito:** 04/03/15 - **Reg. ABES:** 83662

Devido a tais limitações do processo de cloração, aos parâmetros cada vez mais restritivos para emissão de efluentes e à crescente necessidade do reúso de águas, têm sido avaliadas tecnologias alternativas ao cloro.

Desse modo, métodos de desinfecção como ozonização e ozonização seguida de cloração, que têm se destacado como promissores na desinfecção de esgoto sanitário, precisam ser mais estudados para melhores avaliações de sua potencial formação de subprodutos.

Embora o ozônio seja um desinfetante bastante utilizado para águas de abastecimento, ele não é muito aplicado para desinfecção de águas residuárias em função da alta exigência, em quantidade de ozônio (ROBSON & RICE, 1991; XU *et al.*, 2002; GEHR *et al.*, 2003).

A matéria orgânica é rapidamente oxidada pelo ozônio e pode ser realizada antes (pré-ozonização) ou após o tratamento biológico, porém a aplicação após o tratamento biológico é mais comumente realizada como etapa de polimento a fim de atender aos padrões químicos e microbiológicos para lançamento nos corpos receptores ou naqueles casos em que se deseje reusar o efluente (RICE *et al.*, 1981; PARASKEVA & GRAHAM, 2002; METCALF & EDDY, 2002).

Devido ao alto potencial de oxidação do ozônio, há certa preocupação quanto à natureza dos subprodutos formados e sua possível toxicidade (MONARCA *et al.*, 2000; PARASKEVA & GRAHAM, 2002). Alguns pesquisadores têm identificado a formação de compostos específicos (aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos) como subprodutos da ozonização (MILTNER *et al.*, 1992; CHIANG *et al.*, 1999).

Os aldeídos são formados a partir do resultado de oxidação da matéria orgânica no esgoto e são os principais subprodutos da ozonização; por isso, é preciso estar alerta aos efeitos que podem ocasionar à saúde pública, embora não haja nenhuma legislação estabelecida.

A formação de aldeídos pelo processo de ozonização das águas de abastecimento está bem estabelecida (LANGLAIS *et al.*, 1991; MELIN & ODEGAARD, 2000; HUANG *et al.*, 2005). Os principais aldeídos formados são: formaldeído ( $H_2CO$ ), acetaldeído ( $C_2H_4O$ ), glioxal ( $C_2H_2O_2$ ) e metilglioxal ( $C_3H_4O_2$ ), que são potencialmente carcinogênicos e mutagênicos. Além disso, foram observados alguns tumores em animais de laboratório (BULL & KOPFLER, 1991).

Em função de o formaldeído ser reportado frequentemente como um potencial causador de agravos à saúde ambiental e humana, é de grande relevância a produção de pesquisas científicas sobre o comportamento de sua formação. Por outro lado, embora ainda não haja uma legislação estabelecida para acetaldeído, glioxal e metilglioxal, eles também devem ser melhor estudados, uma vez que a literatura também os refere como carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos. Os objetivos principais deste trabalho foram apresentar dados do pós-tratamento do efluente de reator UASB, que recebeu águas residuárias domiciliares por meio de oxidação química, utilizando-se ozônio seguido de cloro, e avaliar a formação de subprodutos e inativação dos coliformes termotolerantes.

## METODOLOGIA

### Efluente

As amostras de água residuária sanitária não desinfetada foram provenientes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Área 1 do campus da Universidade de São Paulo (USP), em São Carlos, no Estado de São Paulo. O efluente anaeróbio utilizado foi obtido de reator tipo UASB, com volume total de 18,8 m<sup>3</sup>. Este reator recebeu efluente advindo de tratamento preliminar (gradeamento, caixa de areia e caixa de gordura).

As características do afluente e efluente do reator UASB estão apresentadas na Tabela 1.

### Ensaio de ozonização/cloração

Os ensaios foram realizados em batelada, em uma unidade experimental de ozonização em escala-piloto (Figura 1), constituída de gerador de gás ozônio; coluna de ozonização, em material inerte; difusor microporoso de bolhas (20 µm de diâmetro médio dos poros), localizado no fundo da coluna; e frasco lavador com iodeto de potássio (para capturar ozônio que não reagisse no processo), como observado na Figura 1. Na presente pesquisa, utilizou-se o gerador de ozônio, da marca EAGLESAT®, modelo PZ 7, e o gerador de oxigênio ( $O_2/5$  LPM), modelo PX 350. O último separa o oxigênio do ar por meio do processo de adsorção chamado *Pressure Swing Adsorption* (PSA).

O sistema PZ 7 estava dimensionado para produzir  $7,0 \pm 0,7$  g. $O_3$ .h<sup>-1</sup> a partir do fluxo de oxigênio, produzido pelo gerador de oxigênio (PX350).

A unidade experimental piloto foi instalada na ETE da Área 1 do campus da USP, em São Carlos. Para os ensaios de ozonização, foram utilizados componentes básicos, a saber: compressor de ar, gerador de ozônio, coluna de ozonização, coluna retentora de espuma e frasco lavador de gás para captura do ozônio que não reagisse no processo de ozonização (Figura 1).

A coluna de ozonização foi construída com tubo de acrílico transparente, de 2 m de altura e 100 mm de diâmetro interno. Estava preenchida

**Tabela 1 - Características do afluente e efluente do reator UASB.**

Parâmetro	Afluente Média±DP	Efluente Média±DP
pH (Mínimo-Máximo)	6,3-7,5 <sup>(1)</sup>	6,5-6,6 <sup>(1)</sup>
Alcalinidade (mg.CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	212±75 <sup>(2)</sup>	303±49 <sup>(2)</sup>
DQO (mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	566±216 <sup>(2)</sup>	183±152 <sup>(2)</sup>
Sólidos em suspensão totais (mg.L <sup>-1</sup> )	121±75 <sup>(2)</sup>	82±76 <sup>(2)</sup>
Sólidos totais (mg.L <sup>-1</sup> )	557±310 <sup>(2)</sup>	388±127 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>: valores mínimo e máximo; <sup>(2)</sup>: média±desvio padrão. DP: desvio padrão

com o efluente anaeróbio, proveniente do reator UASB, até uma altura igual a 1,52 m e volume equivalente a 11,94 L.

Para a etapa seguinte de desinfecção, ou seja, a aplicação de cloro, foram coletados aproximadamente 2,0 L do efluente ozonizado, sem remoção do ozônio residual. Os ensaios em que se aplicava cloro (hipoclorito de sódio) foram realizados em sistema de batelada, empregando béqueres de vidro de borossilicato com volume igual a 2,0 L, dispostos sobre um equipamento *Jar-Test* com volume igual a 1,5 L de efluente ozonizado. A rotação utilizada no *Jar-Test* para a agitação da amostra, durante o tempo de contato preestabelecido, foi de 70 rpm.

Tais ensaios foram realizados no Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Água (LATAR), na USP, novamente em São Carlos. As soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas a partir de uma solução de hipoclorito de sódio, com concentração igual a 1,0 g.L<sup>-1</sup>. Os tempos de contato de 10, 20 e 30 minutos eram cronometrados logo após a aplicação da solução no efluente ozonizado

do reator UASB. No final do ensaio de cloração, eram aplicados 1,5 mg.mg<sup>-1</sup>L<sup>-1</sup> de Cl<sub>2</sub> residual de metabissulfito de sódio para descloração do efluente.

Devido à instabilidade da solução de cloro em relação a sua concentração, à luz e à temperatura ambiente, a cada ensaio foi necessário definir a concentração da solução 1,0 g.L<sup>-1</sup> de cloro, a fim de definir o volume da solução de cloro a ser aplicada para satisfazer a concentração de cloro requerida para cada ensaio.

Os ensaios foram feitos em batelada e em quintuplicata. É possível verificar na Tabela 2 as dosagens de ozônio e cloro, como também os tempos de contato aplicados nos ensaios de ozonização seguidos por cloração. A finalidade em se estudar a ozonização seguida da cloração foi para avaliar o sinergismo entre o ozônio e o cloro na desinfecção e o comportamento dos subprodutos formados. Quanto às dosagens aplicadas, a finalidade foi analisar as dosagens extremas de desinfetantes para avaliar a desinfecção e a formação de subprodutos de ozônio.

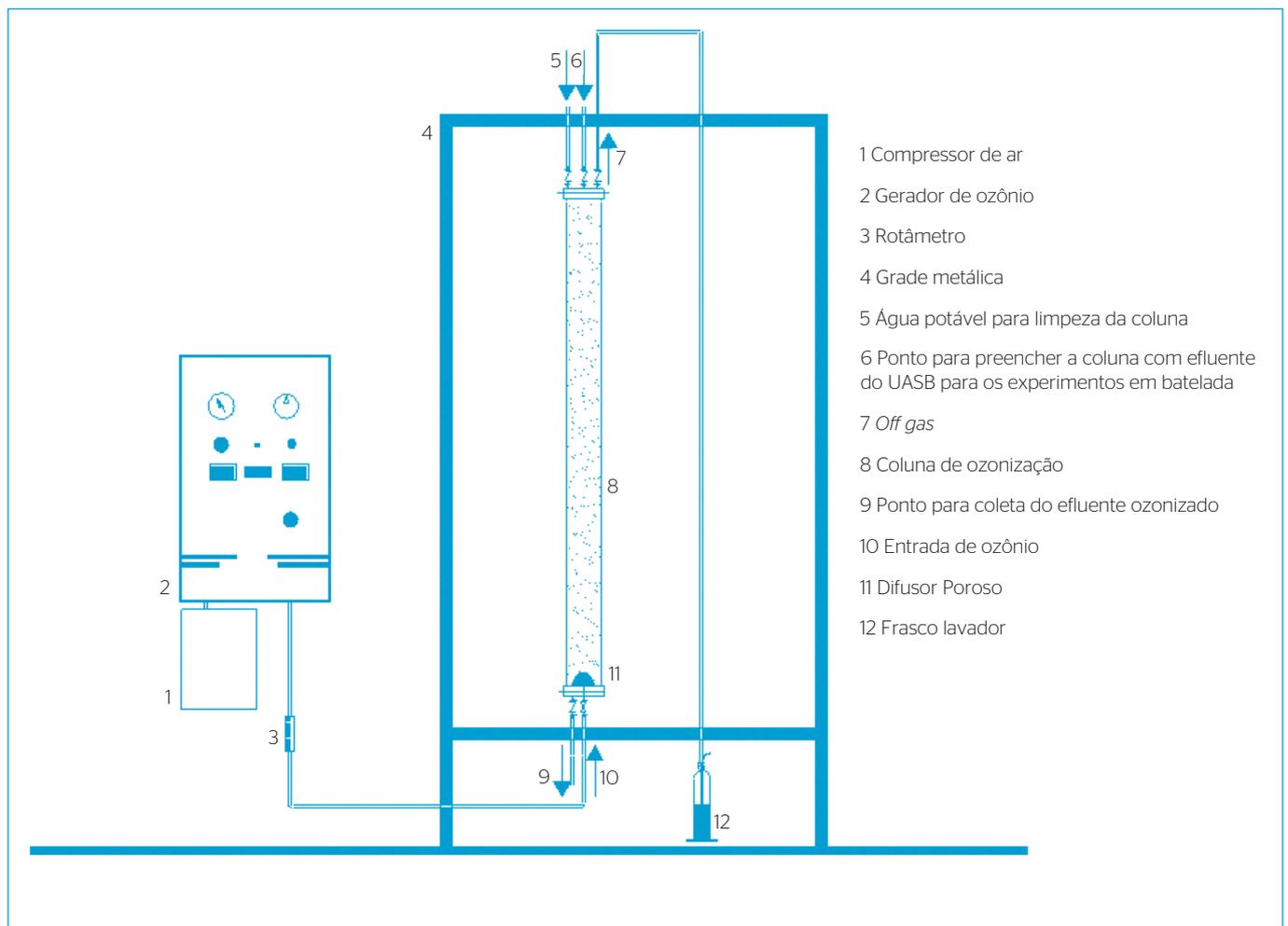


Figura 1 - Esquema da unidade piloto utilizada nos ensaios de ozonização.

A taxa de aplicação do ozônio, ou massa total de ozônio, dividida pelo tempo de contato, pode ser transformada em unidades de  $\text{mg.O}_3\text{.L}^{-1}\text{.min}^{-1}$ . O fluxo de gás ozônio aplicado variou de 1,36 e 4,98  $\text{L.min}^{-1}$ .

### Determinações analíticas

A concentração de ozônio no *off-gas* foi determinada conforme o método iodométrico 4.500 Cl – B (APHA; AWWA; WEF, 2005). Em função da rápida decomposição do ozônio, o ozônio residual dissolvido era sempre medido imediatamente após a coleta da amostra por meio do método DPD (N,N-dietyl-p-fenileno diamina), um espectrofotômetro modelo Dulcotest DT 11 e reagentes da Merck (*Chlor-Test* 1.14803.001).

A demanda química de oxigênio (DQO) foi estabelecida usando o método do refluxo fechado 5.220 – D (APHA; AWWA; WEF, 2005) e um espectrofotômetro Hach DR 2000; a medida do pH foi feita de acordo com o método 4.500 H+ B (APHA; AWWA; WEF, 2005), com um aparelho da marca Digimed, modelo DM-20. A DQO e as medidas foram realizadas antes e após a ozonização e a cloração.

Os residuais total e livre de cloro foram medidos segundo o método iodométrico (4.500 Cl<sub>2</sub> – G; APHA; AWWA; WEF, 2005), em um espectrofotômetro DR/4000 da marca Hach e kits de mesma marca, números 10070 e 10069, respectivamente.

Após a realização dos ensaios, foram coletadas amostras do efluente ozonizado e daquele ozonizado/clorado para determinações de pH, coliformes totais, *E. coli* e aldeídos (formaldeído, acetaldeído, glioxal e metilglioxal).

O método aplicado para determinar as moléculas de baixo peso molecular dos compostos carbonílicos na água usando O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil hidroxilamina hidrocloreto –PFBOA-HCl) como agente derivatizante, originalmente foi descrito por Yamada & Somiya (1989) e aperfeiçoado por Glaze *et al.* (1989). Esse método é recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA – método 554.1). O O-(2,3,4,5,6-PFBOA-HCl) e os padrões de aldeídos foram adquiridos da Aldrich-Chemie (Steinheim, Alemanha). O PFBOA foi preparado gravimetricamente a 1,0  $\text{mg.mL}^{-1}$ , em água.

Para a solução-estoque, 135 mg de formaldeído (37% de solução em água), 50 mg de acetaldeído, 125 mg de glioxal (40% de solução

em água) e 125 mg de metilglioxal (40% de solução em água) foram dissolvidos em 50 mL de água para preparar uma solução-estoque de 1.000 ppm de todos os componentes. Tal solução foi diluída em água para o preparo das soluções padrões. Hexano (Fisher, OPTIMA) foi usado como solvente de extração, ao qual foi adicionado padrão interno, decafluorobifenila (Aldrich, 99%), a 20  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

O método de derivação forma as correspondentes oximas, as quais foram analisadas por um cromatógrafo a gás (HP 5890), equipado com detector de captura de elétrons e coluna HP-5 (30  $\text{m} \times 0,32 \text{ mm i.d.} \times 0,25 \mu\text{m}$ ) com limite para detecção de 0,38  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Coliformes totais e *E. coli* foram escolhidos como indicadores de contaminação fecal para este estudo, pois, usualmente, são controlados em descargas de efluente e reúso. O método microbiológico usado foi baseado no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005), por meio da técnica de filtração em membranas com o meio *Chromocult® Coliform Agar* (Merck Cat. n. 1.10426), que, simultaneamente, determina a presença de coliformes totais e *E. coli*. Para a quantificação de *E. coli*, foram filtrados 100 mL de amostra em membrana estéril de porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$  (Gelman® GN-6). Após a filtração, as membranas com bactérias eram colocadas em placas de Petri sobre o meio de cultura e incubadas a  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ , durante  $24 \pm 1$  hora. Após o tempo de incubação, as colônias que apresentassem coloração azul-escuro/violeta eram reconhecidas como *E. coli*. Os resultados devem ser expressos sempre em UFC/100 mL.

Para avaliar a existência, ou não, de diferenças significativas entre os valores médios de pH, DQO, concentrações de formaldeído, acetaldeído e glioxal metilglioxal, e eficiência de inativação para coliformes fecais e *E. coli*, empregou-se o método estatístico para “comparação de médias de duas amostras” (MILLER & MILLER, 1993).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### pH

Os valores médios de pH obtidos para o efluente do reator UASB, o efluente ozonizado e o efluente ozonizado/clorado para as diferentes dosagens e tempos de contatos aplicados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 2** – Dosagens de ozônio e cloro e tempos de contato aplicados nos ensaios de ozonização seguidos de cloração.

Ensaio	Ozônio/Cloro			Dosagem ( $\text{mg.Cl}_2\text{.L}^{-1}$ )	Tempo de contato (minutos)	Volume de esgoto pré-ozonizado (L)	Número de repetições
	Dosagem ( $\text{mg.O}_3\text{.L}^{-1}$ )	Tempo de contato (minutos)	Volume de esgoto na coluna (L)				
1	5,0	5	11,94	10,0	10	1,50	5
2	8,0	10		20,0	20		
3	10,0	15		30,0	30		

Os valores de pH tiveram aumento para os efluentes ozonizados, provavelmente devido a um *stripping* de  $\text{CO}_2$ , que também estão correlacionados com a taxa de fluxo do gás ozônio aplicado ( $1,36$  e  $4,98 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Foi realizado o teste estatístico de comparação de médias de duas amostras para cada dosagem e tempo de contato aplicado, que indicou diferença significativa ( $p=0,05$ ) entre o efluente do reator UASB e os efluentes ozonizados. Os valores de pH para os efluentes ozonizados e ozonizados/clorados não apresentaram diferença significativa ( $p=0,05$ ).

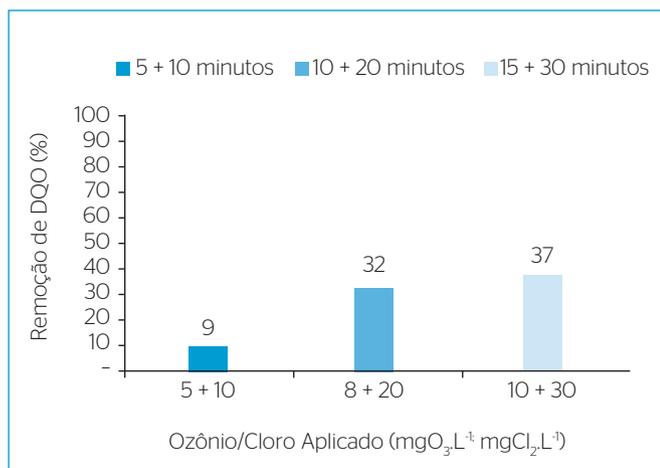
### Demanda química de oxigênio

Os valores médios da DQO obtidos para o efluente do reator UASB, efluentes ozonizados e efluentes ozonizados/clorados para os ensaios 1, 2 e 3 estão apresentados na Tabela 4.

As porcentagens de remoção da DQO para os ensaios 1, 2 e 3 após os ensaios de ozonização/cloração estão presentes na Figura 2.

**Tabela 3** - Valores médios de pH afluente e efluente para os ensaios 1, 2 e 3.

Amostra	pH		
	Dosagem aplicada		
	5,0 mg.O <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> + 10,0 mg.Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	8,0 mg.O <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> + 20,0 mg.Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	10,0 mg.O <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> + 30,0 mg.Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>
Efluente reator UASB	6,60±0,13	6,64±0,08	6,75±0,13
Efluente ozonizado do reator UASB	6,93±0,14	7,01±0,09	7,07±0,15
Efluente ozonizado/clorado do reator UASB	7,00±0,15	7,07±0,19	7,19±0,19



**Figura 2** - Remoção da demanda química de oxigênio (DQO) para os ensaios 1, 2 e 3 após ozonização/cloração.

Já aquelas para após a ozonização foram 28, 50 e 46%, para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente.

O aumento observado para os valores totais médios de remoção do ensaio 1 para o 2 foi estatisticamente significativo ( $p=0,05$ ), porém a diminuição notada para os ensaios 1 ao 3 e ensaios 2 ao 3 não foi estatisticamente observada ( $p=0,05$ ).

A remoção da DQO pode ter sido ocasionada pelo *stripping* de alguns gases orgânicos (por exemplo, metano), mas não totalmente pela oxidação da matéria orgânica devido à ozonização. O mesmo ensaio realizado para avaliar se o borbulhamento de oxigênio provocaria aumento no valor do pH foi feito para se analisar se haveria *stripping* de alguns gases orgânicos, como consequência, remoção da DQO. Foram obtidas as seguintes remoções 32, 37 e 45% para os tempos de 5, 10 e 15 minutos, respectivamente.

Wu *et al.* (1999) aplicaram ozônio em efluente proveniente de limpeza da granja de suínos (estrupe de suínos) e constataram a redução da concentração de diversos compostos químicos. Esta diminuição, além de estar associada à oxidação da matéria orgânica pelo ozônio aplicado, também estava relacionada ao *stripping* de compostos, ocasionado pelo transporte das bolhas — os autores utilizaram nitrogênio, oxigênio e ozônio.

Assirati (2005) estudou a ozonização dos efluentes de lagoas e filtros de areia. A dosagem de ozônio aplicada para os efluentes das lagoas (acima de  $33,0 \text{ mg}\cdot\text{O}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ) e para os filtros de areia de (acima de  $15,0 \text{ mg}\cdot\text{O}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ) não foram suficientes para causar alterações estatísticas significativas nas amostras de DQO.

Xu *et al.* (2002) também não observaram alterações estatísticas na DQO de efluentes secundários submetidos a doses de ozônio de até  $21,1 \text{ mg}\cdot\text{O}_3\cdot\text{L}^{-1}$ .

Os resultados do presente estudo não estão em concordância com as observações de Assirati (2005) e Xu *et al.* (2002). Este estudo demonstrou haver alterações significativas nos valores de DQO para o efluente ozonizado. Essa discrepância pode ser explicada pelo fato de os outros autores apenas terem observado a remoção de ozônio por oxidação, enquanto a presente pesquisa notou a oxidação, assim como o *stripping* de alguns gases.

As porcentagens da remoção média de DQO para os ensaios 1, 2 e 3 após a ozonização/cloração foram de 9, 32 e 37%, respectivamente. Houve diminuição na remoção de DQO após a ozonização/cloração.

O mesmo comportamento visto para os ensaios nos quais foram aplicados apenas cloro, também foi observado na pesquisa de El-Rehaili (1995), na qual houve aumento da DQO para o efluente clorado. Também foi constatado nos casos em que era aumentada a dosagem aplicada, que também havia aumento da DQO. Este comportamento também foi observado quando foram aplicadas dosagens de 10,0; 20,0 e 30,0  $\text{mg}\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$ . O autor o explica como uma possível modificação

na matriz orgânica pela ação de ozônio seguida de cloro, o que a tornaria mais facilmente biodegradável e mais acessível à oxidação nos testes de DQO.

### Coliformes totais e *E. coli*

O ozônio não foi removido após a desinfecção inicial para que as condições pudessem simular sistemas de tratamento de águas residuais reais.

Os residuais de ozônio dissolvido foram inferiores a 0,18; 0,15 e 0,11 mg.L<sup>-1</sup>, e os residuais *off-gas* foram 0,80; 0,15 e 0,10 mg.L<sup>-1</sup> para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. As concentrações de cloro residual total foram 6,60; 13,60 e 25,60 mg.L<sup>-1</sup> e para cloro residual livre foram 6,20; 13,20 e 20,60 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Logo após o tempo de contato apropriado, adicionou-se metabissulfito de sódio para neutralizar o ozônio e o cloro residual.

Os resultados da inativação de coliformes totais e *E. coli* utilizando como desinfetantes o ozônio e ozônio seguido de cloro, para o efluente do reator UASB, estão apresentados na Tabela 5.

De acordo com os dados reportados na literatura, a eficiência na desinfecção por ozonização é pouco afetada para os valores de pH entre 6,0 e 8,0 (LANGLAIS *et al.*, 1991; SILVA *et al.*, 2007; 2010; 2011). Todas as amostras apresentaram valores de pH dentro desta faixa (6,0 e 8,0), o que indica, portanto, não ter havido influência do pH na inativação de coliformes totais e *E. coli*.

Nos ensaios 1, 2 e 3, os coliformes totais observados tiveram resultados: 1,0 x 10<sup>7</sup>; 9,0 x 10<sup>6</sup> e 1,0 x 10<sup>7</sup> UFC/100 mL para os efluentes do reator UASB e 4,0 x 10<sup>4</sup>; 8,0 x 10<sup>2</sup> e 1,2 x 10<sup>2</sup> UFC/100 mL para os efluentes ozonizados/clorados, respectivamente.

A inativação obtida para os coliformes totais no ensaio de ozonização seguido de cloração, no qual foram consumidos

4,20 mg O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>/3,63 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (ensaio 1), variou de 2,4 a 6,9 log. O valor médio geométrico para este ensaio foi de 5,7 log. Para o ensaio 2, no qual foram consumidos 7,11 mg O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>/6,57 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, a inativação variou de 3,9 a 6,9 log e o valor médio geométrico foi de 6,0 log. No ensaio 3, no qual foram consumidos 9,23 mg O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>/4,54 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, a inativação variou de 4,8 a 6,9 log e o valor médio geométrico foi de 6,4 log.

Para os ensaios 1, 2 e 3, observou-se ao *E. coli*: 2,0 x 10<sup>6</sup>; 2,0 x 10<sup>6</sup> e 4,0 x 10<sup>6</sup> UFC/100 mL para efluente do reator UASB e valores <1,0 UFC/100 mL para os efluentes ozonizados/clorados, respectivamente.

A inativação obtida para *E. coli* no ensaio de ozonização seguido de cloração, em que foram consumidos 4,16 mg O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>/3,63 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (ensaio 1), variou de 5,00 a 6,60 log. O valor médio geométrico para este ensaio foi de 5,9 log. Para o ensaio 2, com consumo de 7,11 mg O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>/6,57 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, a inativação variou de 5,0 a 6,6 log e o valor médio geométrico foi de 5,8 log. No ensaio 3, em que foram consumidos 9,23 mg O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>/4,54 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, a inativação variou de 5,3 a 7,1 log e o valor médio geométrico foi de 5,8 log.

O teste estatístico revelou que os valores médios de inativação dos coliformes totais e *E. coli* não mudaram significativamente (p=0,05) quando o tempo de contato e a dosagem de ozônio e cloro aumentaram.

Embora tenha sido reportado que as doses de 1,0 a 5,0 mg.O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> são suficientes para alcançar os padrões de coliformes ao abastecimento de água potável, essa situação não é a mesma em caso de efluentes municipais, pois o ozônio é consumido rapidamente pela matéria orgânica e por impurezas oxidáveis.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/05, apenas uma amostra desinfetada do ensaio 1 não atendeu ao valor imposto para lançamento em corpo receptor classe 2 para coliformes totais; para todas

**Tabela 4** - Valores médios da demanda química de oxigênio (DQO) para os ensaios 1, 2 e 3.

Ensaio	Dosagem (mg.O <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Tempo de contato (minutos)	Dosagem (mg.Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	Tempo de contato (minutos)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )		
					Efluente do reator UASB	Efluente ozonizado	Efluente ozonizado/clorado
1	5,0	5	10,0	10	87±48	63±37	79±39
2	8,0	10	20,0	20	107±57	54±29	73±36
3	10,0	15	30,0	30	103±63	56±29	65±31

**Tabela 5** - Inativação dos coliformes totais e *E. coli* em função do tempo de contato e consumo efetivo de ozônio/cloro para o efluente ozonizado/clorado.

Ensaio	Ozônio consumido (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo de contato (minutos)	Cloro consumido (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo de contato (minutos)	Inativação (log)	
					Coliformes totais	<i>E. coli</i>
1	4,20	5	3,63	10	>5,7±1,8	>5,9±0,7
2	7,11	10	6,57	20	>6,0±1,2	>5,8±0,8
3	9,23	15	4,54	30	>6,4±0,9	>6,0±0,9

as outras, foram atingidos os valores estabelecidos pela norma, tanto para coliformes totais, como para *E. coli*.

### Aldeídos para os ensaios de ozonização/cloração

As concentrações médias de formaldeído, acetaldeído, glioxal e metilglioxal encontradas para o efluente do reator UASB e os ozonizados e ozonizados/clorados para os ensaios 1, 2 e 3 podem ser observadas na Figura 3.

Nos ensaios 1, 2 e 3, a formação de subprodutos, após a ozonização, apresentou concentração média da formação de formaldeído igual a 195,7; 287,6 e 127,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. A concentração média de acetaldeído foi de 209,5; 387,4 e 124,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente; enquanto a de glioxal foi de 28,1; 33,0 e 17,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente, para os três ensaios. A concentração média de metilglioxal depois da ozonização foi de 9,8; 7,1 e 7,4  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente.

A análise estatística revelou que os valores médios para formação de formaldeído, glioxal e metilglioxal não mudaram significativamente para os ensaios 1, 2 e 3 ( $p=0,05$ ), quando foram aumentados

o tempo de contato e a dosagem. Para os valores médios de formação de acetaldeído, somente houve mudança significativa quando a dosagem e o tempo de contato aumentaram do ensaio 2 para o 3. Este comportamento pode ser explicado por uma saturação da formação do acetaldeído, pelo consumo total dos precursores ou talvez pelo acetaldeído ter sido transformado em outros subprodutos ou, ainda, ter sido oxidado pelo ozônio.

Esse resultado se difere do que foi reportado por Nawrocki *et al.* (2003), os quais estudaram a ozonização da água de abastecimento na Polônia e demonstraram que as concentrações de formaldeído e acetaldeído são fortemente dependentes do tempo de contato.

O teste estatístico revelou que os valores de formação de acetaldeído não foram maiores que os de formaldeído.

Os valores totais apresentados da formação de formaldeído e acetaldeído contradizem com os estudos realizados por Schechter e Singer (1995), Nawrocki *et al.* (2003), Wert *et al.* (2007). Em suas pesquisas, notou-se a predominância da formação de formaldeído, comportamento não observado nesta pesquisa. Este fato pode ser explicado devido ao formaldeído ter atingido a concentração de saturação, ter

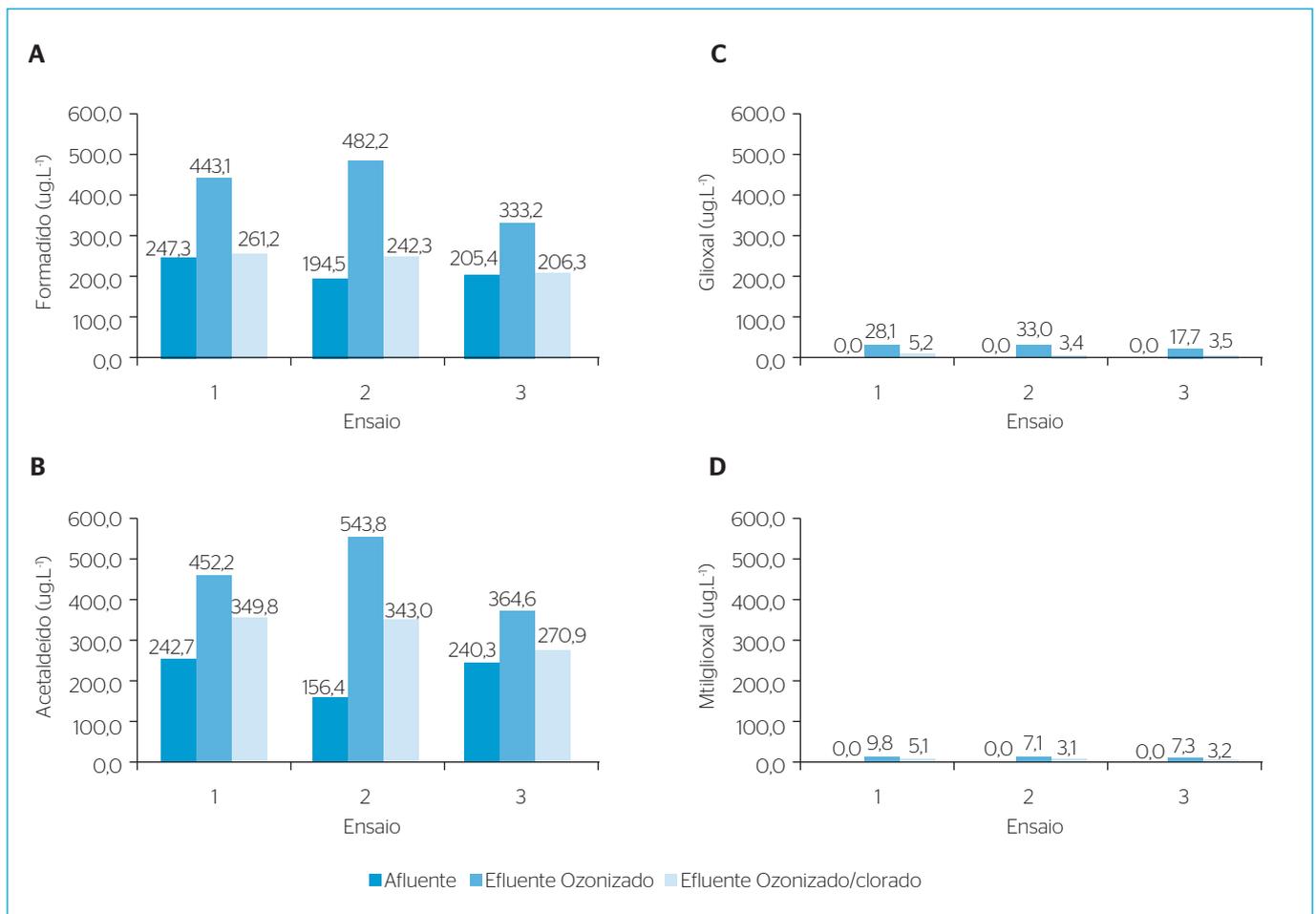


Figura 3 - Formaldeído (A); acetaldeído (B); glioxal (C) e metilglioxal (D) para os ensaios 1, 2 e 3.

sido transformado em outros subprodutos, ou mesmo ter sido oxidado pelo ozônio. Os resultados do presente estudo estão em acordo com aqueles apresentados por Silva *et al.* (2007), que ozonizaram efluente anóxico da ETE de *Bennekom* – Holanda, e não observaram predominância da formação de acetaldeídos.

Na maioria dos países, não existem níveis estabelecidos para a descarga de formaldeído em corpos d'água. Sendo assim, foram utilizados, para efeito de comparação, os valores encontrados nas diretrizes de alguns países para formaldeído em água. Para os ensaios 1, 2 e 3, a concentração média de formaldeído para os tempos de contato aplicados estão abaixo dos níveis permissíveis (900,0 e 500,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), presentes nas diretrizes da Organização Mundial de Saúde – OMS (IPCS, 2002) e da *Australian Drinking Water Guidelines* (NHMRC–NRMMC 2004). Entretanto, os resultados estiveram acima da concentração máxima permitida para os padrões japoneses (SUGAYA *et al.*, 2001) e poloneses (NAWROCKI & BILOZOR, 1997), ou seja, 80,0 e 50,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente.

Os ensaios 1, 2 e 3 obtiveram o mesmo comportamento reportado por Nawrocki *et al.* (2003) e Silva *et al.* (2010), os quais observaram que a formação de metilgloxal não depende do tempo de contato e da dosagem de ozônio consumido.

Na presente pesquisa foram encontradas concentrações inferiores às observadas por Wert *et al.* (2007), que aplicaram ozônio em efluente terciário, em escala de bancada e em escala-piloto; para as dosagens de 3,6 e 7,0  $\text{mg O}_3\text{.L}^{-1}$  e tempo de contato igual a 18 minutos, detectou-se a formação de 23,0 e 42,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , concentrações superiores àquelas encontradas no presente estudo.

Os valores na concentração média da formação de aldeídos decresceram após a cloração, em função da transformação dos aldeídos em outros subprodutos ou, ainda, a sua volatilização, pois o efluente era agitado para a mistura do cloro durante os ensaios de cloração utilizando o *Jar-Test*.

Os valores de pH também não influenciaram a formação de subprodutos, pois não tiveram grande variação e também apresentaram valores altos, porque, de acordo com Rice *et al.* (1986), Hoigné e Bader (1988), Singer (1990) e Nawrocki e Kalkowska (1998), altos valores de pH inibem a formação de aldeídos. No entanto, há ainda algumas controvérsias sobre este comportamento. De acordo com Weinberg &

Glaze (1996), os radicais de hidroxila podem oxidar parte dos aldeídos em altos valores de pH.

O teste estatístico mostrou não ter havido mudança significativa ( $p=0,05$ ) nos valores de formaldeído, acetaldeído, glixal e metilgloxal após a cloração.

As concentrações de formaldeído e acetaldeído nesta pesquisa são no mínimo preocupantes, dada a potencial indução à carcinogenicidade, mutagenicidade e teratogenicidade, encontrada em testes realizados com animais.

## CONCLUSÕES

A ozonização seguida de cloração do efluente de reator UASB apresentou bons resultados para inativação dos coliformes fecais e *E. coli*, evidenciando boa eficiência e produzindo um efluente de melhor qualidade. De acordo com a Resolução CONAMA 357/05, apenas uma amostra do ensaio 1 não atendeu ao valor indicado na norma de 1.000 coliformes termotolerantes para lançamento em corpo receptor classe 2; para todas as outras amostras e ensaios, foram atingidos os valores estabelecidos pela norma, tanto para coliformes totais, como para *E. coli*.

A remoção média da DQO para os ensaios 1, 2 e 3 foi de 40,9% após a ozonização. Esta pode ter sido o resultado da remoção de alguns gases (por exemplo, metano), bem como da oxidação de matéria orgânica em função da ozonização. Para os ensaios 1, 2 e 3, após ozonização/cloração, houve uma diminuição nas remoções de DQO. A remoção média de DQO para os ensaios 1, 2 e 3 foi de 26,0% após a ozonização/cloração.

A formação de formaldeído, glixal e metilgloxal não variou significativamente com a dosagem e o tempo de contato ( $p=0,05$ ). Os valores médios do acetaldeído foram alterados significativamente ( $p=0,05$ ) somente quando a dosagem de ozônio e o tempo de contato aumentaram do ensaio 2 para o 3. O teste estatístico mostrou que as quantidades médias de acetaldeído formado não foram superiores às de formaldeído. As concentrações de formaldeído detectadas estão abaixo dos níveis permissíveis de acordo com a OMS (900,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e normas australianas (500,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) para águas de abastecimento.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (APHA, AWWA, WEF). (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 ed. Washington, DC.

ASSIRATI, D.M. (2005) *Desinfecção de efluentes de ETE com ozônio para uso agrícola*. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Departamento de Saneamento e Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 152 p.

- BRYANT, E.A.; FULTON, G.P.; BUDD, G.C. (1992) *Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water*. New York, NY: Hazen and Sawyer.
- BULL, R.J. & KOPFLER, F.C. (1991) *Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-products*. Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation.
- CHIANG, P.C.; KO, Y.W.; LIANG, C.H.; CHANG, E.E. (1999) Modeling an ozone bubble column for predicting its disinfection efficiency and control of DBP formation. *Chemosphere*, v. 39, n. 1, p. 55-70.
- EL-REHAILI, A.M. (1995) Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination. *Water Research*, v. 29, n. 6, p. 1571-1577.
- GEHR, R.; WAGNER, M.; VEERASUBRAMANIAN, P.; PAYMENT, P. (2003) Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research*, v. 37, n. 19, p. 4573-4586.
- GLAZE, W.H.; KOGA, M.; CANCELLA, D.; WANG, K.; MCGUIRE, M.J.; LIANG, S.; DAVIS, M.K.; TATE, C.H.; AIETA, E.M. (1989) Evaluation of Ozonation By-Products from Two California Surface Waters. *Journal of the American Water Works Association*, v. 81, n. 8, p. 66-73.
- HOIGNÉ, J. & BADER, H. (1975) Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Intermediates. *Science*, v. 190, n. 4216, p. 782.
- HUANG, W.J.; FANG, G.C.; WANG, C.C. (2005) The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. *Science of the Total Environment*, v. 345, n. 1-3, p. 261-272.
- LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D.R. (1991) *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Micg., 569 p.
- MELIN, E.S. & ODEGAARD, H. (2000) The effect of Biofilter Loading Rate on the Removal of Organic By-products. *Water Research*, v. 34, n. 18, p. 4464-4476.
- METCALF & EDDY (2002) *Wastewater engineering treatment and reuse*. New York: McGraw-Hill, 4. ed., 1819 p.
- MILLER, J.C. & MILLER, J.N. (1993) *Statistics for analytical chemistry*. 3 ed. Ellis Horwood PTR Prentice Hall, New York, 233 p.
- MILTNER, R.J.; SHUKAIRY, H.M.; SUMMERS, R.S. (1992) Disinfection by-product formation and control by ozonation e biotreatment. *Journal of the American Water Works Association*, v. 84, n. 11, p. 53-55.
- MONARCA, S.; FERETTI, D.; COLLIVIGNARELLI, C.; GUZZELLA, L.; ZERBINI, I.; BERTANZA, Z.; PEDRAZZANI, R. (2000) The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4261-4269.
- NAWROCKI, J. & BIŁOZOR, S. (1997) Brominated oxidation by-products in drinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research & Technology - Aqua*, v. 46, n. 6, p. 304.
- NAWROCKI, J. & KALKOWSKA, I. (1998) Effect of pH and hydrogen peroxide on aldehyde formation in ozonation process. *Journal of Water Supply: Research & Technology - Aqua*, v. 47, p. 50-56.
- NAWROCKI, J.; ŚWIETLIK, J.; RACZYK-STANISŁAWIAK, U.; DĄBROWSKA, A.; BIŁOZOR, S.; ILECKI, W. (2003) Influence of Ozonation Conditions on Aldehyde and Carboxylic Acid Formation. *Ozone: Science and Engineering*, v. 25, n. 1, p. 53-62.
- NHMRC-NRMMC (National Health and Medical Research Council and Natural Resource Management Ministerial Council) (2004). Australian Drinking Water Guidelines, NHMRC and NRMMC, Canberra. [http://www.nhmrc.gov.au/publications/\\_files/adwg\\_11\\_06.pdf](http://www.nhmrc.gov.au/publications/_files/adwg_11_06.pdf)
- PARASKEVA, P. & GRAHAM, N.J. (2002) Ozonation of municipal wastewater effluents. *Water Environment Research*, v. 74, n. 6, p. 569-581.
- RICE, R.G.; BOLLYKY, W.J.; LACY, W.J. (1986) *Analytical Aspects of Ozone Treatment Water and Wastewater*. Chelsea, Michigan: Lewis Publications, Inc.
- RICE, R.G.; EVISON, L.M.; ROBSON, C.M. (1981) Ozone disinfection of municipal wastewater-current state-of-the-art. *Ozone Science and Engineering*, v. 3, n. 4, p. 239-272.
- ROBSON, C.M. & RICE R.G. (1991) Wastewater ozonation in the USA - history and current status - 1989. *Ozone Science and Engineering*, v. 13, n. 1, p. 23-40.
- SCHECHTER, D.S. & SINGER, P.C. (1995) Formation of Aldehydes During Ozonation. *Ozone Science and Engineering*, v. 17, n. 1, p. 53-69.
- SILVA, G.H.R.; DANIEL, L.A.; BRUNING, H.; RULKENS, W.H. (2011) *Study of Anaerobic Effluent Disinfected with Ozone*. In: 2<sup>nd</sup> North American Conference on Ozone, Ultraviolet & Advanced Oxidation Technologies. Toronto, Canada.
- SILVA, G.H.R.; DANIEL, L. A.; BRUNING, H.; RULKENS, W.H. (2010) Anaerobic effluent disinfection using ozone: Byproducts formation. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 18, p. 6992-6997.
- SILVA, G.H.R.; DANIEL, L.A.; BRUNING, H.; RULKENS, W.H. (2007) *Wastewater disinfection using ozone: study of by-products formation*. Proceedings of 6th IWA Specialty Conference on Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability. Antwerp - Belgium.
- SINGER, P.C. (1990) Assessing ozonation research needs in water treatment. *Journal of the American Water Works Association*, v. 82, n. 10, p. 78-91.
- SUGAYA, N.; NAKAGAWA, T.; SAKURAI, K.; MORITA, M.; ONODERA, S. (2001) Analysis of Aldehydes in Water by Head Space-GC/MS. *Journal of Health Science*, v. 47, n. 1, p. 21-27.
- THE INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC (1999) *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/htdocs/indexes/vol52index.html>>. Acesso em: out. 2007.
- WEINBERG, H.S. & GLAZE, W.H. (1996) An overview of ozonation disinfection by-products. In: MINEAR, R.A.; AMY, G.L. (eds) *Disinfection by-products in water treatment - the chemistry of their formation and control*. Lewis, Boca Raton, Florida, p 165.

WERT, E.C.; ROSARIO-ORTIZA, F.L.; DRURYB, D.D.; SNYDERA, S.A. (2007) Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research*, v. 41, n. 7, p. 1481-1490.

WHITE, G.C. (1999) *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. 4<sup>th</sup> ed. New York: Wiley-Interscience, John Wiley and Sons Inc.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2002) *International Programme on Chemical Safety (IPCS) - Formaldehyde*. Geneva, International Programme on Chemical Safety (Concise International Chemical Assessment Document 40).

WU, J.J.; PARK, S.; HENGEMUEHLE, S.M.; YOKOYAMA, M.T.; PERSON, H.L.; GERRISH, J.B.; MASTEN, S.J. (1999) The use of ozone to reduce the concentration of malodorous metabolites in swine manure slurry. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v. 72, p. 317-327.

XU, P.; JANEX, M.L.; SAVOYE, P.; COCKX, A.; LAZAROVA, V. (2002) Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research*, v. 36, n. 4, p. 1043-1055.

YAMADA, H. & SOMIYA, I. (1989) Determination of Carbonyl Compounds in Ozonated Water by the PFBOA Method. *Ozone Science & Engineering*, v. 11, n. 2, p. 127-141.