

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

ROBERSON DAVIS SÁ

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO, POR PROCESSO FOTO FENTON, DE UM
EFLUENTE DE EQUIPAMENTO LABORATORIAL AUTOMATIZADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Curitiba

2017

ROBERSON DAVIS SÁ

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO, POR PROCESSO FOTO FENTON, DE UM
EFLUENTE DE EQUIPAMENTO LABORATORIAL AUTOMATIZADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia - DAQBI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz
Coorientadora: Ms. Lidia Lima

Curitiba

2017

ROBERSON DAVIS SÁ

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO, POR PROCESSO FOTO-FENTON, DE UM EFLUENTE DE EQUIPAMENTO LABORATORIAL AUTOMATIZADO

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. DR^a. KARINA QUERNE DE CARVALHO PASSIG
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – PROF. DR^a. ADRIANE MARTINS DE FREITAS
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientador – PROF. DR. MARCUS VINÍCIUS DE LIZ
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Co-Orientador – Me. LIDIA LIMA
Hospital de Clínicas (UFPR)

Coordenador de Curso – PROF. Me ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

Curitiba, 12 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Marcus Vinicius de Liz, pela orientação de qualidade apresentada por ele em todos os momentos deste trabalho, sendo definitivamente fundamental em sua conclusão.

A Mestra Lídia Lima, minha Coorientadora, por abrir as portas e conseguir autorizações necessárias ao início do trabalho, bem como por suas contribuições ao longo do processo.

A Professora Doutora Lucia Regina Rocha Martins por ter me incentivado a realizar esse trabalho e indicado o orientador.

A Doutora Adriane Martins de Freitas e Doutora Karina Querne de Carvalho Passig, por aceitarem participar da banca avaliadora, por suas contribuições e apoio ao desenvolvimento dos objetivos propostos.

Ao Professor Doutor Júlio Cezar Azevedo por abrir as portas de seu laboratório e ceder seus equipamentos e pessoal, os quais me auxiliaram na realização de análises.

A Professora Doutora Claudia Regina Xavier, por abrir as portas do seu laboratório, pelas suas contribuições e incentivo.

A todos os integrantes do GPTEC, os quais contribuíram de inúmeras formas com esse trabalho.

A Rúbia Bottini, Vanessa Carvalho, Sergio Kirilov, Camila Peitz, Mariana Dias, Vinicius de Paula e Tais Filipe, pela ajuda nas análises e dúvidas que surgiram.

Ao colega Luiz Augusto Loureiro, pela indicação e oportunidade de realizar um trabalho gratificante.

Aos meus pais e irmãos pelo incentivo, e a Deus por ter me dado a oportunidade de iniciar e concluir mais essa etapa em minha vida.

Obrigado!

RESUMO

SÁ, Roberson Davis. **AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO, POR PROCESSO FOTO FENTON, DE UM EFLUENTE DE EQUIPAMENTO LABORATORIAL AUTOMATIZADO.** 2017, 91f. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Processos Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Dentre os efluentes, existem aqueles com características especiais, os quais necessitam de tratamento diferenciado, ou pré-tratamento, para então serem dispostos no ambiente ou rede de esgoto. Grande parte dos municípios brasileiros não possuem qualquer tipo de rede coletora de esgotos ou tratamento de efluentes e, os que possuem, contam com tecnologia ineficiente na remoção de altas cargas orgânicas, micro poluentes, compostos tóxicos e substâncias recalcitrantes. De acordo com a Resolução CONAMA 430/11, os resíduos hospitalares podem ser lançados na rede de coleta de esgoto, desde que atendam aos parâmetros da NBR 9800/87. No entanto, esta resolução não estabelece valores-limite para a caracterização físico-química do lixo hospitalar. O CONAMA também estabelece no artigo 23, seção III, que esses resíduos podem ser avaliados quanto à sua toxicidade. Os efluentes gerados nos estabelecimentos de apoio a saúde possuem características especiais que os tornam únicos em sua composição. Neste trabalho foi realizado o monitoramento físico-químico do efluente líquido gerado em um equipamento automatizado de análises laboratoriais de um estabelecimento de apoio à saúde de grande porte. Análises antes e após tratamento por foto-Fenton usando radiação UVA demonstram que o processo é um promissor meio de tratamento de efluentes gerados por esses equipamentos. Dois testes foram realizados, o primeiro, processo abrandado, utilizando uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio suspensa acima do efluente, simulando a incidência de energia solar sob o efluente, e o segundo método, utilizando a mesma lâmpada mergulhada nas amostras. O sistema mergulhado alcançou valores de redução da DQO da ordem de 79% após 3 horas de tratamento. Os resultados de COT também confirmam alta capacidade de mineralização do processo, da ordem de 90%. Os compostos fenólicos foram reduzidos em 94%. Ainda, testes de fitotoxicidade do efluente foram realizados e os resultados apontaram uma redução significativa, demonstrando que mais estudos relacionados a otimização das condições de tratamento devem ser realizados visando obter maiores reduções e menor impacto ambiental para o descarte desse tipo de efluente.

Palavras-chave: Efluente de laboratório de análises; Efluente Hospitalar; Processo Oxidativo Avançado; Estabelecimento de Apoio a Saúde.

ABSTRACT

SÁ, Roberson Davis. **EVALUATION OF THE TREATMENT, BY PHOTO FENTON PROCESS, OF AN EFFLUENT OF AUTOMATED LABORATORY EQUIPMENT.** 2017, 91f. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Processos Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Among the effluents, with the special characteristics, which need different treatment, or pre-treatment, are then disposed in the sewage system or network. Most of the Brazilian municipalities that do not have any kind of sewage collection or effluent treatment, which have inefficient technology in the removal of high organic loads, micro pollutants, toxic compounds and recalcitrant substances. According to CONAMA Resolution 430/11, hospital waste can be discharged into the sewage collection network, provided that it meets the parameters of NBR 9800/87. However, this resolution does not establish limit values for the physico-chemical characterization of hospital waste. CONAMA also establishes in article 23, section III, that these residues can be evaluated for their toxicity. The effluents generated in health care establishments have special characteristics that make them unique in their composition. In this work the physical-chemical monitoring of the liquid effluent generated in an automated laboratory analysis equipment of a large health support establishment was carried out. Analyzes before and after photo-Fenton treatment using UVA radiation demonstrate that the process is a promising means of treating effluents generated by such equipment. Two tests were carried out, the first, a slowed process, using a high pressure mercury vapor lamp suspended above the effluent, simulating the incidence of solar energy under the effluent, and the second method, called the intense process, using the same dipped lamp in the samples. The immersed system reached COD reduction values of the order of 79% after 3 hours of treatment. The results of COT also confirm high process mineralization capacity, of the order of 90%. The phenolic compounds were reduced by 94%. Furthermore, effluent phytotoxicity tests were performed and the results indicated a significant reduction, demonstrating that more studies related to the optimization of the treatment conditions should be carried out in order to obtain greater reductions and less environmental impact for the disposal of this type of effluent.

Keywords: Analytical laboratory effluent; Hospital Effluent; Advanced Oxidative Process; Establishment of Health Support.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sysmex XN-3000TM Sistema de Automação Compacta em hematologia.....	25
Figura 2. Representação do reator fotoquímico de bancada – Lâmpada Suspensa.....	37
Figura 3. Representação do reator fotoquímico de bancada – Lâmpada Mergulhada.....	38
Figura 4.A Amostra de Efluente (10%) antes do tratamento.....	41
Figura 4.B Amostra de Efluente (10%) pós tratamento.....	41
Figura 5.A Consumo de Peróxido e degradação da DQO – Lâmpada Suspensa.....	42
Figura 5.B Consumo de Peróxido e degradação da DQO – Lâmpada Mergulhada.....	42
Figura 6. Comparação entre os processos Suspenso e Mergulhado – Consumo de DQO.....	45
Figura 7. Comparativo da Degradação de Fenol (%).....	52
Figura 8. Resultado da análise de Fósforo Total – Comparativo.....	53
Figura 9. Resultado da análise de Ortofosfato – Comparativo.....	54
Figura 10. Resultado da análise de formas nitrogenadas – Comparativo...	55
Figura 11.A Teste com Lactuca sativa – Sistema Lâmpada Suspensa – Controle.....	57
Figura 11.B Teste com Lactuca sativa – Sistema Lâmpada Suspensa – Amostra.....	57
Figura 12.A Teste com Lactuca sativa – Sistema Lâmpada Mergulhada – Controle.....	58
Figura 12.B Teste com Lactuca sativa – Sistema Lâmpada Mergulhada – Amostra.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do esgoto segundo Metcalf, L. e Eddy, H.P.....	20
Tabela 2. Efluentes líquidos industriais - Parâmetros básicos.....	23
Tabela 3: Potencial de oxidação das substâncias moleculares mais comuns e das espécies radicais, em estado padrão.....	29
Tabela 4. Parâmetros analisados e metodologia empregada.....	36
Tabela 5 – Controle experimental – Lâmpada Suspensa.....	38
Tabela 6 – Controle experimental – Lâmpada Mergulhada.....	39
Tabela 7. Dados obtidos na caracterização inicial do efluente.....	40
Tabela 8. Parâmetros analisados após o tratamento do Efluente.....	42
Tabela 9. Comparativo de biodegradabilidade do efluente.....	46
Tabela 10. Comparação da degradação da DBO.....	47
Tabela 11. Eficiência dos processos biológicos convencionais na remoção da DBO.....	48
Tabela 12. Comparação da degradação DQO e COT.....	50
Tabela 13. Comparativo Fenol Residual x Legislação.....	52
Tabela 14 – Resultados dos testes de fitotoxicidade crônica.....	56

LISTA DE QUADROS

Quadro1: Compostos presentes no esgoto hospitalar e as suas características.....	18
Quadro 2. Caracterização Físico-química e microbiológica do esgoto hospitalar de DDTI (França).....	19
Quadro 3: Classificação usual dos processos avançados de oxidação.....	29
Quadro 4: Resultados obtidos com os processos foto-fenton e combinado..	32
Quadro 5: Dados para classificação da biodegradabilidade do efluente.....	40
Quadro 6 – Controle de adição do H ₂ O ₂ e Fe ²⁺	43
Quadro 7. Comparação de consumo de peróxido de hidrogênio e DQO.....	45

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOP	Processos Avançados de Oxidação (do inglês <i>Advanced Oxidation Processes</i>)
CE	Comunidade Europeia
CE50	Concentração efetiva média
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CI	Carbono Inorgânico
CT	Carbono Total
DAQBI	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EAS	Estabelecimento de Apoio a Saúde
EP	Equivalente Populacional
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
GPTEC	Grupo de Pesquisa em Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICR	Índice de Crescimento Relativo
IG	Índice de Germinação
MDF	Chapa de Fibra de Madeira de Média Densidade (do inglês <i>Medium Density Fiberboard</i>)
MMA	Ministério do Meio Ambiente
OMS	Organização Mundial da Saúde
SST	Sólidos Suspensos Totais
UASB	Cobertura de Lodo Anaeróbio de Fluxo Ascendente (do inglês <i>upflow anaerobic sludge blanket</i>)
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultra Violeta
(DDTI)	Departamento de Doenças Tropicais e Infecciosas

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

cm	centímetros
L	Litro
µm	micrometros
mg	miligrama
mL	mililitro
min	minuto
nm	nanômetros
pH	potencial hidrogeniônico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICADA A EFLUENTES DO SERVIÇO DE SAÚDE.....	21
3.2 EFLUENTE FOCO DO ESTUDO.....	24
3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR.....	26
3.4.1 Tratamentos Convencionais.....	26
3.4.1.1 Processos Biológicos.....	26
3.4.1.2 Processos Físicos-Químicos.....	27
3.4.2 Tratamentos por Processos Avançados de Oxidação.....	28
3.4.2.1 Tratamentos pelo Processo Fenton.....	30
3.4.2.2 Tratamentos pelo Processo Foto-Fenton.....	31
3.5 ECOTOXICIDADE.....	33
4 METODOLOGIA.....	35
4.1 EFLUENTE DE ESTUDO.....	35
4.2 REAGENTES E INSUMOS.....	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE ESTUDO.....	36
4.4 PROCESSOS FOTO-FENTON.....	36
4.4.1 Sistema foto-Fenton com lâmpada suspensa.....	37
4.4.2 Sistema foto-Fenton com lâmpada mergulhada.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE ESTUDO.....	40
5.2 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS.....	42
5.2.1 H ₂ O ₂ Residual, Fe ²⁺ e Demanda Química de Oxigênio.....	42
5.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	46
5.2.3 Cloretos.....	48
5.2.4 Carbono Orgânico Total.....	49
5.2.5 Fenóis Totais.....	50
5.2.6 Fósforo Total e Ortofosfato.....	52
5.2.7 Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato.....	54
5.2.8 Ensaio de Ecotoxicidade Aguda com <i>Lactuca sativa</i> - Alface.....	55
5.2.9 Biodegradabilidade.....	58
6 CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS.....	60
APENDICE A - Trabalho Apresentado no VIII ENQAmb.....	69
APENDICE B - Trabalho Apresentado na III Conferência Latino Americana de Hospitais Verdes e Saudáveis – 10º Seminário Hospitais Saudáveis 2017.....	79
ANEXO A - Controle Analítico.....	84

1 INTRODUÇÃO

Segundo a OMS, realizando investimento em saneamento básico durante um período de 10 anos, cada real investido retornará a economia de 4 reais com a saúde pública. O investimento em saneamento é mais barato do que tratar as doenças provocadas pela falta de infraestrutura, evitando, inclusive a morte de pessoas, a poluição e degradação do ambiente (SAMPAIO, 2015).

Devido ao aumento populacional em várias partes do mundo, os estabelecimentos de assistência à saúde devem, gradativamente, aumentar seus leitos ou criam-se novas unidades de assistência (LIU *et al.*, 2010).

Cabe aos órgãos governamentais a implantação e administração da maior parte das atividades de saneamento nos municípios. Tais atividades visam a prevenção de doenças e a conservação do ambiente. O tratamento da água, a coleta e o tratamento do esgoto, a limpeza das vias públicas, a coleta de resíduos, a drenagem das águas pluviais, entre outros (GODOY, 2014).

Entretanto, sabe-se que o problema da falta de rede coletora de esgoto é mundial, em várias partes do globo é prática comum a descarga dos efluentes diretamente nos corpos d'água, sem tratamento prévio algum ou com tratamento ineficiente (LIU *et al.*, 2010), evidenciando falta de investimento no tratamento destes efluentes. Os efluentes originados nos Estabelecimentos de Apoio a Saúde (EAS) não recebem a devida atenção na questão de separação e tratamento diferenciado devido ao atual entendimento das agências do governo, as quais tratam esse efluente como doméstico ou industrial. Na tentativa de mudar esta concepção pesquisas envolvendo efluentes de EAS tem aumentado nos últimos anos, buscando-se um maior conhecimento de sua caracterização química e os efeitos adversos ao meio ambiente (LEE *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2012; VERLICCHI *et al.*, 2012).

As estações de tratamento de efluentes usualmente utilizadas pelas concessionárias dos municípios ao redor do mundo foram projetadas com a finalidade de remover matéria carbonácea, microrganismos patogênicos, como a *Escherichia coli*, poluentes orgânicos como fósforo e nitrogênio, porém, com o avanço da tecnologia de medicamentos, elevado consumo dos fármacos e aumento da utilização de insumos de análises laboratoriais devido ao aumento de pacientes e leitos, torna-se cada vez mais necessário remover os diversos macro poluentes e contaminantes, incluindo os micropoluentes emergentes (VERLICCHI *et al.*, 2015).

Ainda, sabe-se que os processos de tratamento convencionais (biológicos) são afetados por inibidores, tais como: temperatura, pH, micro-organismos, tempo de contato, tipo de reator, presença de metais pesados, dentre outros fatores (PRAYITNO *et al.*, 2014).

Realizar o tratamento das águas residuárias hospitalares separadamente reduziria a carga farmacêutica e as altas concentrações de contaminantes orgânicos e substâncias recalcitrantes nas estações de tratamento de esgotos municipais. Porém, estudos indicam que o tratamento do efluente hospitalar por separação de fase não é uma opção viável para reduzir o potencial de risco de contaminação do ambiente (ESCHER *et al.*, 2010).

Tendo em vista a complexa composição dos efluentes oriundos de equipamentos laboratoriais e sua interferência nas estações de tratamento convencionais, o pré-tratamento desse efluente, na fonte geradora, se torna uma necessidade que deve ser incluída nos programas de gerenciamento de resíduos (KAJITVICHYANUKUL E SUNTRONVIPARTNO, 2006).

Neste sentido, trabalhos recentes (DINIS, 2015; MACHADO, 2014) indicam o uso de processos avançados de oxidação como técnica de tratamento para os efluentes originados em EAS.

Dentre eles estão incluídos os efluentes dos equipamentos automatizados utilizados em análises clínicas, os quais ainda são negligenciados pelos EAS e concessionárias de coleta e tratamento de efluentes.

Os processos avançados de oxidação se mostram como uma saída eficiente para esse tipo de resíduo, seja como pré tratamento ou tratamento individual, e estão sendo utilizados em várias pesquisas ao redor do mundo, seja para redução de matéria orgânica carbonácea, macro nutrientes, fármacos ou redução dos efeitos ecotóxicos (COSTA *et al.*, 2008).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Comparar dois processos de tratamento foto-Fenton, abrandado e intenso, para degradação do efluente gerado em um equipamento de análises clínicas de um estabelecimento de apoio a saúde.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente com determinação de DQO, DBO, pH, nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal, ortofosfato, fósforo total, fenóis e cloretos, antes e após tratamento pelo processo foto-Fenton;
- Avaliar a fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* (alface) como indicativo de potencial tóxico do efluente, antes e após tratamento; e
- Comparar os valores dos parâmetros físicos e químicos obtidos com os padrões estabelecidos na legislação vigente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A preservação dos recursos hídricos está diretamente ligada aos investimentos em saneamento. Os corpos hídricos são constantemente atingidos pelo descarte incorreto de resíduos sólidos ou líquidos devido à falta de uma política de saneamento básico e educação ambiental que acompanhe a expansão urbana. A falta de água potável em alguns centros urbanos está ligada a escassez do recurso que se torna finito na mesma velocidade que o aumento da poluição. Os investimentos realizados pelo governo brasileiro em várias esferas da administração pública se mostram insuficientes, deixando milhões de seus cidadãos sem acesso à rede de esgoto e de água tratada (SAMPAIO, 2015).

O meio ambiente, quando afetado pelos problemas sanitários, retorna à população o desequilíbrio causado por ela mesma. A diarreia, doença que atinge mais de quatro bilhões de casos por ano no mundo, sendo responsável por 30% das mortes de crianças com menos de um ano de idade, está diretamente ligada à falta de saneamento e em consequência a poluição ambiental (GUIMARÃES, CARVALHO e SILVA, 2007).

Dados de 2011 do IBGE indicavam que no país 84,6% das pessoas contavam com sistema de coleta de lixo e 62,6 % eram atendidas por rede de esgotos, porém aproximadamente metade disso era tratada de forma adequada (IBGE, 2011).

Até aonde se pode investigar não foram encontrados na literatura dados referentes à questão específica de geração de resíduos relacionados a equipamentos usados em Estabelecimentos de Apoio a Saúde (EAS), com apenas um trabalho abordando o tratamento prévio de resíduos deste tipo de equipamento (MACHADO, 2014). Todos os demais trabalhos abordam de forma genérica o efluente gerado pelos EAS ou efluentes hospitalares, não sendo relatadas outras situações de segregação ou tratamento específico para este tipo de resíduo.

Esta condição levou à análise da situação da geração do resíduo de interesse através da perspectiva de seu lançamento conjunto com resíduos de EAS, mais especificamente da situação dos resíduos hospitalares, onde as amostras foram coletadas.

Neste sentido, o descarte de efluente originado em EAS sem tratamento prévio, torna-se preocupante por poder acarretar desequilíbrio ambiental e riscos à saúde pública. Uma abordagem a respeito de efluentes hospitalares já mostra o quão

preocupante é a situação dos efluentes hospitalares, onde geralmente se encontra o efluente de interesse neste trabalho.

A caracterização do efluente de um hospital de médio porte na cidade de Natal – RN, por métodos físico químicos (pH, condutividade, DBO e DQO), quantificação de íons metálicos de chumbo, níquel e cádmio e microbiológica de coliformes termotolerantes apresentou resultados muito elevados nos parâmetros de condutividade, DBO e DQO, considerando a Resolução 357/2005 do CONAMA. Em relação à quantificação dos íons metálicos, realizada por espectrometria de absorção atômica de chama, as concentrações encontradas desses metais estavam dentro dos padrões aceitáveis (SILVA *et al.*, 2011).

Ainda, o descarte conjunto de diferentes tipos de efluentes gerados em EAS diretamente na rede coletora de esgotos se associa a problemas como o aumento de organismos resistentes a antibióticos (LATH *et al.*, 2014). Entretanto o problema relacionado aos efluentes hospitalares ou a tratamentos pontuais realizados nestes estabelecimentos ainda é pouco abordado na maioria dos países.

O efluente gerado nas unidades de saúde é complexo, pois é uma combinação de todas as atividades executadas no local, como atividades médicas e não médicas, incluindo atividades em salas de cirurgia, salas de exame, laboratórios, salas de enfermagem, salas de radiologia, cozinhas e lavanderias, contendo micro-organismos patogênicos, resíduos de medicamentos, produtos químicos e materiais orgânicos biodegradáveis. Essa combinação, quando lançada em excesso no meio ambiente, causa poluição, desequilíbrio ambiental no meio aquático e problemas de saúde pública aos seres humanos (PRAYITNO *et al.*, 2014).

Estudos de Mesdaghinia *et al.* (2009), relacionados à gestão de efluentes hospitalares, identificaram problemas de tratamento nas estações com processo de lodo ativado, com remoção de DBO, DQO e Sólidos Sedimentáveis da ordem de 78%, 74% e 49%, respectivamente. Os problemas observados no tratamento foram desde elevação e aumento de lodo à produção de odores indesejáveis. Os problemas são agravados devido a modelos impróprios de planta e projeto de construção das instalações. Segundo seus estudos, o efluente analisado nos hospitais possui alta biodegradabilidade, fator esse desejável para aumento da eficiência dos tratamentos biológicos empregados.

A grande dificuldade em gerenciar esse tipo de resíduo é o fato de que dentro de uma instalação de assistência à saúde podemos encontrar várias

condicionantes que os diferem dos demais estabelecimentos e meio urbano. Fatores como tamanho do estabelecimento, quantidade de leitos, número de pacientes internos e ambulatoriais, tipos de serviços, entre outros, caracterizam de formas diferentes e soluções diferentes para o tratamento do resíduo (AUKIDY *et al.*, 2014).

Desinfetantes clorados, a base de amônia e íons metálicos estão presentes nos EAS aja vista serem usados na desinfecção de ambientes e combate a bactérias. Alguns equipamentos, como os utilizados em diálises, são desinfetados com produtos à base de formaldeídos (WHO, 2013).

O contraste utilizado para realizar raios-X possui em sua composição compostos halogêneos (em particular, moléculas de iodo), sabidamente tóxicos, mesmo em baixas concentrações, para organismos aquáticos. Muitos são persistentes e bioacumulativos. Não existem estudos com resultados de longo prazo sobre os efeitos adversos dessas substâncias (WHO, 2013).

Segundo estudos presentes na literatura, risco elevado presente nos efluentes de saúde está associado a substâncias radioativas presentes em terapias com o uso de medicina nuclear. O Isótopo IODO 131 é o mais utilizado, podendo 90% da dose radioativa ministrada ser excretada pelos pacientes tratados (RODRÍGUEZ, 2012; TAVAKOLI, 2005).

A eminente presença de agentes infecciosos e de microrganismos patogênicos (bactérias, protozoários, helmintos e vírus), pronunciada em efluentes hospitalares, fornece e determina uma característica de risco biológico para estes, relacionados principalmente as fezes de seres humanos infectados e, principalmente, transmitidos pela via fecal-oral (microrganismo entérico) e, em segundo lugar, pela descarga de fluido corporal, geralmente em pequenas quantidades (CARRARO *et al.*, 2016).

O surgimento de organismos com resistência a antibióticos no lodo de estações de tratamento apresenta, de forma clara, que o método de tratamento utilizado não elimina as bactérias que estão se tornando mais resistentes, dando a impressão de que os efluentes gerados nos EAS não estão recebendo as tratativas adequadas as suas características. A bactéria *Klebsiella pneumoniae*, produtora de um gene de resistência a antibióticos foi identificada no lodo de uma estação de tratamento efluente (ETE) de um EAS no estado do Rio de Janeiro (GAUTAM *et al.*, 2007; PRADO *et al.*, 2008).

Os efluentes oriundos de hospitais podem conter microrganismos patogênicos, metais pesados, produtos químicos tóxicos, resíduos radioativos, substâncias farmacêuticas parcialmente metabolizadas, entre outros (CLARA *et al.*, 2012; SUAREZ *et al.*, 2009), além de uma grande diferença na carga orgânica.

As concentrações obtidas em caracterização físico-química das águas residuais hospitalares encontraram resultados superiores, em poluentes como DBO, DQO, sólidos sedimentáveis e carbono orgânico total, aos valores obtidos para esses parâmetros na literatura para águas residuais domésticas (EMMANUEL *et al.*, 2001; METCALF, L e EDDY, H. P., 1991; PESSOA E JORDÃO, 1995; SILVA *et al.*, 2011).

Lavanderias hospitalares geram uma grande quantidade de efluente, sendo atualmente foco de trabalhos relacionados a tratamento de efluente de EAS (BUENO E VILELA, 2014; KERN *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2011; ZOTESSO *et al.*, 2017). O Quadro 1 apresenta os principais grupos de substâncias presentes no esgoto hospitalar e que merecem atenção especial.

Quadro 1. Compostos presentes no esgoto hospitalar e as suas características

Compostos presentes no esgoto hospitalar	Características
Agentes citostáticos	Frequentemente carcinogênicos, mutagênicos ou embriotóxicos
Antibióticos e desinfetantes	Toxicidade bacteriana e potencial para promover resistência bacteriana
Hormônios	Desreguladores endócrinos
Clorofenóis e outros reagentes que liberam cloro, meios de diagnósticos como meios de contraste de raios-X contendo iodeto orgânico	Contribuem para a adsorbância de compostos halogenados orgânicos (AOX). Estes são frequentemente não biodegradáveis e se difundem no ambiente aquático e /ou entram na cadeia alimentar
Metais pesados	Mercúrio (Hg) presente em desinfetantes (ingredientes ativos, ex: Mercurochrom®, Nitromersol), agentes citostáticos contendo platina (Pt) ou meios de contraste de ressonância magnética contendo gadolínio (Gd): não são facilmente degradados e são altamente tóxicos em alguns estados oxidativos

Fonte: KUMMERER, 2001.

Existem características atribuídas ao esgoto hospitalar, tais como uma grande concentração de agentes citostáticos, medicamentos, metais pesados, desinfetantes, hormônios, reagentes contendo cloro e radioisótopos (EMMANUEL *et al.*, 2005; GAUTAM *et al.*, 2006; KUMMERER, 2001).

Algumas substâncias presentes nos esgotos de EAS são frequentemente tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas e podem comprometer o equilíbrio do ecossistema aquático.

Na França, um estudo de risco ambiental decorrente do descarte de efluentes hospitalares sem um tratamento adequado dentro da rede de coleta pública foi realizado. Promoveram-se duas campanhas de amostragem (2001 e 2002) nos efluentes originários do Departamento de Doenças Tropicais e Infecciosas (DDTI), com capacidade de 144 leitos. O esgoto foi coletado antes de entrar na rede de esgoto hospitalar, o qual recebe o volume total dos efluentes de vários departamentos do hospital, desembocando na rede de esgoto urbana sem um pré tratamento (EMMANUEL *et al.*, 2005).

Os parâmetros físico-químicos e biológicos analisados (Quadro 2) foram: pH, SST, DBO, DQO e COT (carbono orgânico total), coliformes e um ensaio de ecotoxicidade (EMMANUEL *et al.*, 2005).

Quadro 2. Caracterização Físico-química e microbiológica do esgoto hospitalar de DDTI (França)

Parâmetros	Concentrações		Valores de referência	Referência
	2001	2002		
pH (U)	8,8	8,2	-	
DBO5 (mg/ L)	1559	1530	30	MATE ¹
DQO (mg/ L)	2516	2664	125	MATE ¹
COT (mg/ L)	350	3095	-	
Cloro (mg/ L)	359	127,1	-	
SST (mg/L)	298	236	-	
Bactérias fecais (NMP/100ml)	2 x 10 ³	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁸	Barkay <i>et al.</i> , 1995

Fonte: adaptado de EMMANUEL *et al.*, 2005.

* ND: não determinado

¹ MATE (Ministere de l'aménagement du territoire et de l'environnement – J. Officiel de la France 1998, 52/3247

Os resultados analisados indicam um pH ligeiramente alcalino, próximo da neutralidade (8,2 a 8,8). As concentrações de DBO (1559 e 1530 mg L⁻¹), DQO (2516

e 2664 mg L⁻¹) e COT (350 a 3095 mg L⁻¹) foram maiores do que os valores obtidos para esgoto doméstico. Os valores obtidos para estes parâmetros foram maiores que os valores propostos por Metcalf, L. e Eddy, H. P. (1991) para esgotos domésticos (EMMANUEL *et al.*, 2005).

As concentrações de SST alcançaram 298 e 236 mg L⁻¹ e foram menores do que o valor de até 350 mg L⁻¹ proposto para o esgoto doméstico (METCALF, L. e EDDY, H. P., 1991). As concentrações de cloro de 127,1 a 359 mg L⁻¹ ultrapassaram os valores propostos para esgoto urbano convencional. A diferença pode estar relacionada ao alto índice de utilização de desinfetantes a base de cloro utilizado nos EAS (EMMANUEL *et al.*, 2005).

Os valores de NH₄⁺ (28 a 68 mg L⁻¹) e DQO podem ter correlação com a toxicidade do efluente. A amônia em concentrações totais maiores que 1,04 mg L⁻¹ afeta a fauna aquática. De acordo com o estudo, os efluentes hospitalares possuem alto grau de contaminação ambiental (EMMANUEL *et al.*, 2005).

Segundo Metcalf, L. e Eddy, H. P. (1991), os esgotos se classificam (Tabela 1) em forte, médio e fraco, de acordo com a concentração de DBO e DQO existente no mesmo.

Tabela 1. Classificação do esgoto segundo Metcalf, L. e Eddy, H. P.

Tipo de Esgoto	DBO (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)
Forte	400	1000
Médio	220	500
Fraco	110	250

Fonte: adaptado de Metcalf, L. e Eddy, H. P., 1991; Pessoa e Jordão, Tratamento de Esgotos sanitários, 1995; e Mendonça, 1991.

Além do Brasil, países como França, Índia, Suíça, Taiwan, Argentina e Itália lançam a maior parte de seus resíduos líquidos hospitalares diretamente no esgoto (ZOTESSO *et al.*, 2017).

3.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICADA A EFLUENTES DO SERVIÇO DE SAÚDE

A legislação de grande parte dos países trata o efluente hospitalar da mesma forma com que trata o efluente doméstico. Os países da Europa, principalmente, adotam políticas públicas para o descarte dos diversos efluentes gerados no interior de um estabelecimento de saúde. Não existe uma norma geral, mas várias diretrizes para os diversos resíduos, desde a proibição da descarga em rede pública até a permissão de diluição de alguns outros contaminantes (CARRARO *et al.*, 2016).

Na Europa não existe uma norma específica para a gestão de efluentes hospitalares, porém a Comunidade Europeia (CE) possui uma diretiva modificada em 1998 sobre o tratamento do efluente originado em EAS. Tal normativa exige que o estabelecimento possua uma pré-autorização, quando for considerado industrial (em determinados países), antes da descarga na rede municipal.

Em 2000 a CE emitiu uma nova diretiva sobre a gestão de resíduos declarando que alguns resíduos líquidos hospitalares (produtos farmacêuticos, medicamentos, resíduos de substâncias utilizadas como solventes, sabões, substâncias orgânicas não halogênicas, etc.) não devem ser descartados no esgoto, mas sim, tratado como resíduo sólido, coletado e disposto como tal. Os efluentes da rede “sanitária doméstica” do hospital, não possuem uma normativa específica, ficando a cargo dos Estados Membros legislarem sobre seus critérios. Se uma instalação hospitalar é considerada, pela legislação local, como industrial, caso da Espanha e França, será necessário caracterizar essas águas residuais a fim de receber autorização para despejá-las na rede pública municipal. Geralmente é necessário um pré-tratamento.

Em países onde o efluente EAS é considerado doméstico, não são necessárias autorizações nem caracterizações específicas para despeja-los, como é o caso na Alemanha (CARRARO *et al.*, 2016).

No Brasil a legislação Federal pertinente ao descarte de efluentes é a Resolução Nº 430/2011, que complementa e altera a Resolução nº 357/2005, ambas do CONAMA, porém, nada há que se falar sobre o efluente proveniente dos EAS.

A Resolução CONAMA, 358/2005, em seu Artigo 21, estabelece que os resíduos líquidos com características de periculosidade, quando não forem submetidos a processo de reutilização, recuperação ou reciclagem, devem receber

tratamento específico para sua disposição final, e salienta no § 3º que em estado líquido não devem ser encaminhados para disposição final em aterros.

O Artigo 22, § 2º, da mesma Resolução, também determina que, se os resíduos em estado líquido não possuem características de periculosidade, podem ser lançados em corpo receptor ou na rede pública de esgoto, desde que atendam respectivamente as diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento competentes, passando a responsabilidade de fiscalização e exigências aos órgãos ambientais locais e concessionárias de saneamento.

A Portaria nº 256/2013, do Instituto Ambiental do Paraná (IAP), determina o preenchimento da Declaração de Carga Poluidora a todas as instalações geradoras de efluentes, porém, não estabelece critérios específicos para prestadores de serviço de saúde.

A maior concessionária de captação e tratamento de efluentes do estado do Paraná enquadra o efluente proveniente dos EAS como industrial, citando inclusive a NBR 9800 como referência de parâmetros máximos para o descarte (Tabela 2), mas de fato os casos são estudados individualmente, através de critérios estipulados por cada um de seus técnicos.

A adição de hipoclorito de sódio é a recomendação usual dos técnicos para vários estabelecimentos, visando à inativação biológica do efluente. O valor acessível de tal tratamento é o que o torna largamente empregado.

A reação do cloro livre com a matéria orgânica pode formar subprodutos orgânicos halogenados, além de outros compostos inorgânicos em função do oxidante empregado. Os trihalometanos foram os primeiros detectados na água, seguidos pelos haloacéticos, haloacetonitrilas, haloacetonas e halopicrinas. Pesquisas realizadas durante oito anos, identificaram mais de 200 subprodutos de desinfecção utilizando ozônio, dióxido de cloro, cloraminas e cloro (DI BERNARDO e PAZ, 2009).

Tabela 2 - Efluentes líquidos industriais - Parâmetros básicos

Parâmetro	Unidade de medida	Limite(A) - exceto pH, valores máximos admissíveis
pH	-	de 6 a 10
Temperatura	° C	40
Sólidos sedimentáveis em teste de 1 h	mL L ⁻¹	20
Óleos e graxas	mL L ⁻¹	100
Regime de lançamento	L s ⁻¹	1,5 Q vazão média horária
Arsênio TOTAL	mg L ⁻¹	1,5
Cádmio TOTAL	mg L ⁻¹	0,1
Chumbo TOTAL	mg L ⁻¹	1,5
Cianeto	mg L ⁻¹	0,2
Cobre TOTAL	mg L ⁻¹	1,5
Cromo hexavalente	mg L ⁻¹	0,5
Cromo total	mg L ⁻¹	5,0
Surfactantes (MBAS)	mg L ⁻¹	5,0
Estanho TOTAL	mg L ⁻¹	4,0
Fenol	mg L ⁻¹	5,0
Ferro solúvel (Fe ²⁺)	mg L ⁻¹	15,0
Fluoreto	mg L ⁻¹	10,0
Mercúrio TOTAL	mg L ⁻¹	0,01
Níquel TOTAL	mg L ⁻¹	2,0
Prata TOTAL	mg L ⁻¹	1,5
Selênio TOTAL	mg L ⁻¹	1,5
Sulfato	mg L ⁻¹	1000
Sulfeto	mg L ⁻¹	1
Zinco TOTAL	mg L ⁻¹	5,0

Fonte: NBR 9800, 1987.

(A) Valores limites a serem observados para lançamento no Sistema Coletor Público de Esgoto Sanitário dotado de tratamento adequado.

A cloração não deve ser utilizada indiscriminadamente na desinfecção de esgotos, pois os microrganismos presentes no meio podem incorporar-se as partículas presentes e que possuem tamanho suficiente para alojarem e protegem das ações do cloro (PIVELI e KATO, 2006). Nota-se que, por ser assunto recente, pouca é a literatura acerca da ecotoxicidade do efluente dos EAS e os seus impactos no ambiente, dessa forma, as legislações ainda não possuem uma base sólida para serem implementadas e colocadas em prática, sendo necessária a produção de mais trabalhos sobre o tema (ORIAS e PERRODIN, 2013).

Na contramão dos países desenvolvidos, em 2002, através de Nota Técnica, a ANVISA considerou que efluentes líquidos hospitalares não representavam maior risco para a saúde pública e ambiental do que os esgotos sanitários domésticos, permanecendo esse entendimento, por parte do Órgão, até os presentes dias (ANVISA/MMA, 2002).

Muitos estudos já revelaram que tal declaração da ANVISA não está de acordo com os resultados apresentados nas pesquisas ao redor do mundo, as quais

estão mudando o entendimento em vários países (AUKIDY *et al.*, 2014; CHIARELLO *et al.*, 2016; CLARA *et al.*, 2012; ORIAS e PERRODIN, 2013; SILVA *et al.*, 2011; VERLICCHI *et al.*, 2010; VERLICCHI *et al.*, 2015).

A questão do gerenciamento e da destinação final adequada dos resíduos sólidos dos serviços de saúde tem sua normatização fixada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004).

Em 2003 a ANVISA sancionou a Resolução da Diretoria Colegiada – (RDC) Agência Nacional de Vigilância Sanitária - www.anvisa.gov.br (ANVISA) n.º 33, de 25 de fevereiro de 2003, que dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos oriundos de instituições de atenção à saúde. Tal normativa tem por função prevenir e reduzir os riscos à saúde e ao meio ambiente dos inúmeros resíduos gerados pelos serviços de saúde.

Em 2004 uma resolução em conjunto com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), com o título “Regulamento Técnico para o Gerenciamento de Resíduos de Serviços de Saúde”, sob o número 306 da ANVISA, pretendeu harmonizar o entendimento das instituições. O tema resíduos sólidos está bem definido no cenário legal e normativo por meio da Resolução nº 05/93 do CONAMA, porém, ainda não há uma normativa para a questão do efluente hospitalar, o qual necessita de políticas, definições, fiscalizações e principalmente ações que sinalizem a preocupação governamental que o tema exige, por sua complexidade, dimensão e impacto direto na vida das populações (VECCHIA, 2009).

A normativa 306/2004 ainda se faz omissa nesse tema, uma vez que admite o amplo descarte diluído em abundância de água, passando a responsabilidade de autorizar, caso necessário, ao órgão local de meio ambiente, o qual também não possui uma normativa específica sobre o manejo desse tipo de efluente.

3.2 EFLUENTE FOCO DO ESTUDO

O efluente a ser estudado foi gerado no Laboratório de Análises Bioquímicas de um hospital da cidade de Curitiba/PR.

No estudo ora apresentado, o efluente foi coletado do equipamento SYSMEX XN-3000™ - Sistema de Automatização Compacta em Hematologia (Figura 1).

Figura 1. Sysmex XN-3000TM Sistema de Automatização Compacta em Hematologia



Fonte: XN-3000_Guia Rápido_MKT-70-1193. 12-11

Realiza mais de 5000 análises diárias, durante o período de 24 horas, onde utiliza em suas análises e lavagem os seguintes reagentes: Cloreto de sódio 0,7% e 15,7%, Tampão Tricine 0,2%, 0,17% e 4,3%, EDTA-2K 0,02% e 0,4%, Lauril sulfato de sódio 1,7 g/L, Sais de quaternário de amônia orgânico 0,20% e 0,07%, Surfactante aniônico 0,10%, 0,17% e 0,12%, Tensoativos aniônicos 0,03%, Corante polimetina 0,004% e 0,005%, Etilenoglicol 84,8% e 96,9% e 99,9%, Corante polimetina 0,03% e 0,002%, Metanol 3,0% e 7,9%, Etanol 15,1% e Hipoclorito de Sódio (disponível na concentração de cloro de 5,0%).

Os equipamentos realizam autolavagem com soluções de limpeza, gerando um volume de efluentes líquidos altamente recalcitrantes e complexo por ser uma mistura de substâncias, sendo descartadas na rede de esgoto municipal interligada ao hospital, sem tratamento específico ou verificação dos padrões de lançamento, toxicidade e patogenicidade.

O volume gerado de efluente está diretamente ligado a quantidade de amostras analisadas pelo equipamento, o qual gera cerca de 500mL a cada 10

análises, dando volume próximo a 250 L/dia. Entretanto, para o hospital aonde foi feita a coleta, são 7 equipamentos de análises clínicas rodando amostras de forma quase ininterrupta. Acredita-se que em laboratórios específicos de grande porte esse número possa ser ainda maior.

3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR

3.4.1 Tratamentos Convencionais

3.4.1.1 Processos Biológicos

Alguns trabalhos da literatura estudaram a eficiência dos sistemas biológicos para o tratamento de efluente hospitalar.

Segundo Prado (2007), um sistema de tratamento por reator UASB em um EAS não foi capaz de remover satisfatoriamente coliformes totais, microrganismos tais como *Pseudomonas aeruginosa*, *Aeromonas spp* e diplococos Gram positivos presentes no efluente. O mesmo efluente passou por filtros anaeróbicos, obtendo um resultado mais satisfatório na remoção dos microrganismos. Também foram identificadas bactérias resistentes a antibióticos, as quais permaneceram no efluente tratado e lodo formado na ETE.

Chitnis *et al.* (2004) analisaram a redução da população bacteriana em um sistema de tratamento de esgoto hospitalar e concluíram que *Pseudomonas* e *Staphylococos* foram mais resistentes ao processo de tratamento sendo que suas concentrações foram mantidas até o estágio final de cloração. O efluente tratado com cloro no último estágio (tanque de tratamento) destruiu a massa bacteriana e as bactérias residuais ($5,1 \times 10^2/\text{mL}$) foram predominantemente de esporos de bacilos aeróbios (PRADO, 2007).

As tecnologias de tratamento de esgotos empregadas no Brasil são eficientes no que se refere à remoção de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Sólidos em Suspensão (SS), mas, quanto a remoção de amônia, nitrogênio, coliformes fecais e fósforo, não produz resultados exigidos pela legislação (SPERLING, 2005).

A carga toxica elevada parece não ter causado danos significativos a ETE. Refere a fração de DQO/DBO encontrada no afluente hospitalar e nos efluentes das etapas do processo de tratamento, encontrou-se relações acima da faixa de 3,5 ou 4,

indicando que a fração não biodegradável do esgoto é elevada e que outro tipo de tratamento, como o físico-químico, poderia ser a melhor opção (PRADO, 2007).

3.4.1.2 Processos Físicos-Químicos

A coagulação, floculação e flotação são processos físico-químicos que podem ser aplicados em diferentes estágios do tratamento de efluentes, como por exemplo o pré tratamento de efluentes hospitalares antes de entrar em sistemas de esgoto municipal (GAUTAM, 2007).

Gautam *et al.* (2007) realizaram teste de bancada utilizando o processo físico químico como rota para o tratamento de águas residuais hospitalares de um EAS multi-especialidade na Índia. A caracterização inicial apresentou um pH de 7,36 e Sólidos Dissolvidos Totais de 1540 mg L⁻¹, sólidos suspensos, 531 mg L⁻¹, DQO, 1067 mg L⁻¹, contagem bacteriana de 2,15x10⁷ UFC mL⁻¹ pelo método Pour Plate. Utilizou-se cloreto férrico como coagulante.

Em simulação realizada no Jar Test, com ciclo de mistura, floculação e sedimentação, com volume de 1000 mL de água bruta para coagulação utilizando-se cloreto férrico. Após 2 h para sedimentação, o efluente passou por nova análise retornando uma redução de 98% na DQO (22 mg L⁻¹), com uma queda de pH para 6,43. O resultado foi considerado satisfatório por Gautam *et al.* (2007), mas, para que haja uma desinfecção é necessário que seja aplicado um processo complementar de polimento.

A filtração removeu uma quantidade de sólidos em suspensão de 42 mg L⁻¹, após, submeteu-se o efluente a desinfecção num período de contato de 30 min de duração, com uma dose de 20 mg L⁻¹ de hipoclorito de cálcio. Notou-se após a desinfecção que a DQO reduziu ainda mais, atingindo 16 mg L⁻¹.

A água tratada teve uma contagem bacteriana de 42x10⁴ UFC mL⁻¹ pelo método de propagação da placa e 35x10⁴ UFC mL⁻¹ pelo método Pour Plate, ou seja, uma redução percentual de quase 98,5% após cloração, mas permanecendo fora dos limites de descarga.

Para atingir concentrações compatíveis de patógenos, o efluente filtrado deve ser submetido a uma desinfecção mais eficiente, sugerindo-se desde a cloração ou até mesmo a utilização de luz ultravioleta.

O lodo da ETE deve receber cuidados especiais, como a digestão anaeróbica ou destinação em aterro controlado para resíduo perigoso ou incinerados.

Gautam *et al.* (2007) concluíram que o método físico-químico pode ser uma opção viável para o tratamento de efluentes hospitalares no tocante a contaminantes orgânicos.

Ressaltamos que o custo de destinação de resíduos é um fator limitante para os EAS.

3.4.2 Tratamentos por Processos Avançados de Oxidação

A presença de micropoluentes, inibidores microbiológicos, compostos recalcitrantes e a alta carga de contaminantes orgânicos presentes no efluente hospitalar tornam os processos convencionais de tratamento ineficientes para sua completa remoção. Os processos avançados de oxidação surgem como alternativa para a eliminação desses poluentes (MARMITT *et al.*, 2010).

Os AOP são os processos com maior destaque e estão sendo largamente testados e utilizados como pré tratamento ou polimento de efluentes, obtendo-se um ótimo resultado nas experiências onde foram empregados (ARSLAN *et al.*, 2014; PRAYITNO *et al.*, 2014; WILDE *et al.*, 2014; ZOTESSO *et al.*, 2017). Além disso, o baixo custo de alguns Processos Avançados de Oxidação se torna uma área de interesse para os centros médicos (MACHADO, 2014).

Através da geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente reativo devido ao seu alto potencial de oxidação (2,8 V), os AOP desencadeiam uma série de reações que têm a capacidade de oxidar completamente muitos poluentes orgânicos. Caso o composto possua característica muito recalcitrante e não se mineralize completamente, o AOP pode transforma-lo em uma substância mais label e degradável por processos biológicos (FREIRE, 2012).

Os resultados obtidos com estudos e utilização dessas vias de tratamento vêm proporcionando uma série de resultados positivos, apontando melhora na qualidade das águas tratadas, reduzindo o risco de contaminação do meio ambiente e da saúde pública (ZOTESSO *et al.*, 2017).

São possíveis de serem utilizados como agentes oxidantes: ozônio, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), isolados ou combinados, em associação com

catalisadores. Entretanto, os radicais hidroxila gerados apresentam uma baixa seletividade (ARSLAN *et al.*, 2014; PRAYITNO *et al.*, 2014; WILDE *et al.*, 2014).

Na Tabela 3 verifica-se que o radical hidroxila, quando comparado a outros oxidantes, possui um potencial de oxidação bastante elevado, sendo inferior somente ao do flúor.

Tabela 3: Potencial de oxidação das substâncias moleculares mais comuns e das espécies radicais, em estado padrão.

SUBSTÂNCIAS/ ESPÉCIES	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (HO●)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Radical Peridroxil (HO ₂ ●)	1,70
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36

Fonte: Araújo *et al.*, 2016; Shin *et al.*, 2008.

Com relação à utilização de catalisadores, os AOP podem ser agrupados em duas classes: processos heterogêneos (uso de catalisadores sólidos) e processos homogêneos, ambos podendo utilizar radiação ultravioleta (UV) (HUANG *et al.*, 1993). O Quadro 3 apresenta os principais AOP encontrados na literatura.

Quadro 3: Classificação usual dos processos avançados de oxidação.

PROCESSO	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO
HETEROGÊNEO	Eletro-Fenton	TiO ₂ /O ₂ /UV
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
HOMOGÊNEO	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	H ₂ O ₂ /UV
		O ₃ / H ₂ O ₂
		O ₃ / HO●
		Ultra-Som (US)
		H ₂ O ₂ /US
		UV/US
		O ₃ / UV
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ / UV (foto-Fenton)		

Fonte: adaptado de Liz, 2013

Como principais vantagens da utilização dos AOPs podem-se incluir a não transferência de fase do contaminante, com a mineralização e ausência de subprodutos com efetividade, mesmo em micros poluentes (NOGUEIRA et al., 2007).

A utilização dos AOPs como pré tratamento de efluentes hospitalares tem sido bastante estudada. Kajitvichyanukul e Suntronvipartno (2006) obtiveram redução de 77% para DQO, 61% em DBO, obtendo-se um índice de biodegradabilidade (BOD/DQO) igual a 0,52, consideravelmente biodegradável (KAJITVICHYANUKUL E SUNTRONVIPARTNO, 2006).

3.4.2.1 Tratamentos pelo Processo Fenton

O mecanismo envolvido no processo Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que empregam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores da decomposição do H_2O_2 , gerando radicais hidroxila.

Teste de degradação realizado por Diniz (2014) com efluente hospitalar apresentou como melhor condição o experimento com concentração de 1000 mg L^{-1} de H_2O_2 e 500 mg L^{-1} de Fe II (2:1). O tempo de duração do processo foi de 120 minutos.

De acordo com o estudo, o decaimento inicial foi acelerado, ocorrendo no primeiro minuto, após, relata que houve estabilização. A pesquisadora atribui essa rápida queda a degradação de compostos de fácil degradação.

Ao final do experimento obteve-se uma eficiência de remoção de DBO de 98%, DQO 84%, COT 55%, satisfazendo exigências da legislação local para estes parâmetros.

Foi observado, também, a necessidade de se fazer um polimento pós tratamento, visando remover nitrogênio amoniacal residual, o qual não atendeu os limites legais (22%).

A autora também fez ressalvas quanto a ecotoxicidade. Houve um desvio positivo apresentado pelo organismo-teste na presença do contaminante e que esse fato não representa que seja um sinal benéfico, mas sim que a detecção da hormese pode se dar devido ao mecanismo de evolução do organismo, sendo necessários novos estudos acerca da toxicidade crônica do efluente tratado (DINIZ, 2014).

3.4.2.2 Tratamentos pelo Processo Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é um meio de melhorar a eficiência do processo Fenton. Raios UV são associados e realizam a regeneração dos íons ferrosos. A fotólise de Fe^{3+} , através dos raios UV, contribui para a formação de Fe^{2+} , através da regeneração desse catalisador, para que o mesmo possa atuar novamente na reação de Fenton, favorecendo a produção de radicais hidroxila.

Kajitvichyanukul e Suntronvipartno (2006) realizaram estudo com efluente hospitalar de Bangkok, Tailândia, com uma vazão diária de $350\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$. As coletas ocorreram num período de 28 dias, pois apresentavam muitas variações em sua composição diária. As fontes geradoras foram as salas de análise (60%) e laboratórios (40%). Foram coletadas antes de entrar na rede de esgoto do EAS, o qual possui uma ETE que não estava tratando o efluente há vários meses devido ao despejo de efluentes tóxicos das atividades hospitalares.

O aparelho experimental consistiu em um reator de quartzo cilíndrico de dupla parede, com refrigeração a água e uma lâmpada germicida de 10W com uma faixa de comprimento de onda nominal de 254 nm. A refrigeração manteve a temperatura da reação dentro de uma faixa de 25-31 °C. O volume de efluente esteve em 1000 mL. A agitação se fez com um agitador magnético utilizando uma velocidade constante a 150 rpm. Houve apenas uma adição de H_2O_2 ou $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ durante os experimentos. O período de reação foi de 2 h para todas as experiências. As mudanças na demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio ($\text{DBO}_{5,20}$) e pH foram utilizadas para avaliar a eficiência do processo de tratamento biológico após o pré-tratamento com foto-Fenton. Os carbonos orgânicos totais iniciais e tratados (COT) foram analisados após filtração em papel de filtro de 0,45 μm . O valor inicial de biodegradabilidade do efluente bruto (DBO/DQO) foi igual a 0,30.

Conforme relatado por Fresenius *et al.* (1990), a biodegradação é favorável a partir do momento em que a proporção de DBO/DQO se situa na faixa igual ou superior a 0,5. Estando a proporção em 0,5, ou abaixo, possivelmente existam substâncias químicas com baixa biodegradabilidade, capazes de diminuir ou retardar o processo biológico.

O efluente bruto apresentou alta toxicidade quando realizado teste com *V. fischeri*, tendo 100% de inibição neste teste.

Após as duas horas de tratamento o efluente sofreu nova análise de parâmetros, atingindo os valores desejáveis de DBO, DQO e COT, segundo a legislação local. A relação (DBO/DQO) alcançou o índice de 0,52, o qual segundo Marco *et al.* (1997), é consideravelmente biodegradável.

Segundo Kajitvichyanukul e Suntronvipartno (2006), o resultado indica que o processo foto-Fenton é capaz de degradar as estruturas moleculares da matéria orgânica recalcitrante e as mineralizar ou converter em matéria de fácil degradação.

O tratamento biológico foi testado no efluente bruto, atingindo uma remoção máxima de DQO na ordem de 30% após 72 horas de tratamento.

Conforme apresentado na Quadro 4, o resultado do experimento atingiu índices satisfatórios de redução dos contaminantes.

Quadro 4: Resultados obtidos com os processos foto-fenton e combinado

Parâmetro	Efluente Bruto	Pré Tratamento	Tratamento final
DQO(mg/L)	1350	310	67.5
DBO(mg/L)	410	159	8
Cl ⁻ (mg/L)	300	47	30
NH ₄ ⁺ -N (mg/L as N)	80	20	13
NO ₂ ⁻ -N (mg/L as N)	<0.0005	<0.0005	<0.0005
NO ₃ ⁻ -N (mg/L as N)	0.50	0.35	0.20

Fonte: Kajitvichyanukul e Suntronvipartno (2006)

Existem várias substâncias orgânicas resistentes à degradação biológica compondo o efluente hospitalar que mostram resistência a processos biológicos de tratamento. A utilização do processo foto-Fenton como pré tratamento obteve um resultado muito satisfatório, pois, a melhora significativa de biodegradabilidade possibilitou a utilização de processo de tratamento com lodo ativado após redução de toxicidade. A melhor condição de utilização do processo apresentou uma proporção de dosagem de DQO:H₂O₂:Fe²⁺ de 1:4:0,1 e pH 3. O valor da relação DBO/DQO aumentou de 0,30 para 0,52. Os sistemas acoplados apresentaram uma ótima solução para o tratamento de águas residuais hospitalares.

3.5 ECOTOXICIDADE

Com a finalidade de estimar o potencial ecotóxico presente em uma amostra, seja água ou sedimentos, são realizadas análises laboratoriais em ambiente controlado e com espécies conhecidas como organismos teste. Dependendo de suas alterações, estima-se o grau de toxicidade das substâncias presentes nas amostras. Os organismos-teste são expostos a diferentes concentrações de amostra e os efeitos adversos produzidos sobre eles são observados e quantificados. Os resultados produzidos por estes testes não permitem obter uma resposta absoluta sobre o risco tóxico que uma amostra apresenta aos seres humanos, uma vez que os organismos teste são diferentes (COSTA *et al.*, 2008), mas permite estimar a toxicidade que um efluente apresentará em relação a outro. Ainda, como temos organismos diferentes se recomenda avaliar a toxicidade em organismos de níveis tróficos diferentes.

Análises físico-químicas são utilizadas para atestar o padrão de qualidade de um efluente. Parâmetros como DBO, DQO, Óleos e Graxas, Sólidos Sedimentáveis, pH, entre outros, nos fornecem informações para comparação entre o resíduo e os padrões máximos de lançamento no ambiente de acordo com os parâmetros previamente definidos em legislação (COSTA *et al.*, 2008).

As análises físico-químicas identificam e quantificam concentrações de substâncias presentes em uma amostra. Os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre a biota. Assim, as análises químicas e os testes de toxicidade se complementam. As amostras que envolvem uma mistura de substâncias químicas apresentam uma complexidade em sua composição, sendo inviável realizar uma análise específica para cada composto que possa estar presente nesse meio, como é o caso de efluentes industriais, os quais são constituídos por uma variedade de substâncias químicas. A identificação e quantificação por si só não estimam os efeitos adversos sobre o meio ambiente onde estão presentes, haja vista que as combinações e recombinações entre os diversos compostos existentes geram subprodutos desconhecidos. Os efeitos tóxicos dependem de diversos fatores, os quais não podem ser atribuídos a um único composto presente no meio (GUERRARDI *et al.*, 1990; ORIAS e PERRODIN, 2013; RONCO *et al.*, 2004).

Os AOP são promissores métodos de tratamento indicados para tratar efluentes de difícil degradação, mas, nem sempre conseguem mineralizar todos os compostos presentes no resíduo. Em reações que degradam parcialmente os

contaminantes, pode ocorrer o rearranjo de moléculas levando a formação de compostos tóxicos, em especial, os fenólicos. Torna-se muito importante realizar uma avaliação de ecotoxicidade, com a finalidade de descobrir se a amostra mineralizou por completo ou tornou-se algo mais tóxico (LUNA *et al.*, 2014).

Existem diferentes tipos de análises de toxicidade. A fito toxicologia é um subgrupo da toxicologia ambiental (COSTA *et al.*, 2008).

A Resolução CONAMA 430 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes industriais, dentre os parâmetros, a avaliação do efeito tóxico do efluente sob o ambiente (COMANA, 2011). A Resolução CEMA 081/2010, estabelece os padrões de lançamento de efluentes quanto à ecotoxicidade no estado do Paraná (CEMA, 2010).

3.5.1 Avaliação da Fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

A *Lactuca sativa* (semente de alface) é uma das espécies mais indicadas pela *US Environmental Protection Agency* para testes de fitotoxicidade. A simplicidade dos testes realizados com essa planta, juntamente com seu baixo custo e elevado nível de sensibilidade a variações ambientais, a colocam em uma posição favorável para os bioensaios (CHARLES *et al.*, 2011).

Esse teste realizado em plantas vasculares avalia a interferência do poluente sobre efeitos adversos na germinação da semente e no seu desenvolvimento nos primeiros dias de crescimento, averiguando a ecotoxicidade do componente antes e depois do tratamento (YOUNG *et al.*, 2012).

4 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais, reagentes, equipamentos utilizados e metodologia das análises físico-químicas realizadas, em laboratório, nas amostras do efluente, estão descritos nos tópicos deste capítulo.

4.1 EFLUENTE DE ESTUDO

Para este trabalho 5 L de efluente foram coletados do equipamento SYSMEX XN-3000™ - Sistema de Automatização Compacta em Hematologia utilizando-se frascos de vidro âmbar, devidamente limpos e sem contaminação. As amostras do efluente foram acondicionadas em caixa térmica em presença de gelo e transportadas até o laboratório. Após homogeneização, o efluente foi distribuído em 5 frascos de 1 L, rotulados e armazenados em congelador, a -18 °C. As análises foram realizadas dentro dos prazos estipulados pela norma específica (ABNT NBR 9898, 1987).

A composição do efluente conta com reagentes que são utilizados em maior ou menor grau, de acordo com a demanda necessária: Cloreto de sódio, Tampão Tricine, EDTA-2K, Lauril sulfato de sódio, Sais de quaternário de amônia orgânico, Surfactante aniônico, Tensoativos aniônicos, Corante polimetina, Etilenoglicol, Metanol, Etanol e Hipoclorito de Sódio, além do material biológico coletado para análise.

4.2 REAGENTES E INSUMOS

Para realização dos experimentos com foto-Fenton, utilizou-se sulfato ferroso (ISO FAR) e peróxido de hidrogênio 35% (Peróxidos do Brasil).

Os ensaios ecotoxicológicos, com *Lactuca sativa*, foram realizados no Laboratório de Ecotoxicidade do DAQBI – UTFPR.

Os reagentes de grau analítico encontravam-se disponíveis no Laboratório de Contaminantes Ambientais do GPTEC (UTFPR).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE ESTUDO

Antes de iniciar e após os experimentos foram determinados parâmetros físico-químicos de caracterização (Tabela 6).

A quantidade de reagentes utilizada nos experimentos foi determinada a partir da concentração de matéria orgânica em termos de DQO inicial.

Tabela 6. Parâmetros Analisados e metodologia empregada.

Parâmetro	Unidade	Método	Nº do Método	Referência
pH	-	Potenciométrico	4500_B	APHA, 2012
DQO	mg L ⁻¹	Espectrofotométrico	5220 D	APHA, 2012
DBO _{5,20}	mg L ⁻¹	Respirométrico	5210 D	APHA, 2005
COT	mg L ⁻¹	Espectrofotométrico	5310C	APHA, 2012
Cloretos	mg L ⁻¹	Argentométrico	4500 B	APHA, 2012
PT	mg PO ₄ ³⁻ L ⁻¹	Espectrofotométrico	4500_P	APHA, 2005
PO ₄ ³⁻	mg PO ₄ ³⁻ L ⁻¹	Espectrofotométrico	4500 E	APHA, 2012
FT	mg L ⁻¹	Espectrofotométrico	5530C	APHA, 2012
NH ₄ ⁺	mg L ⁻¹	Espectrofotométrico	4500 B e C	APHA 2012
NO ₂ ⁻	mg L ⁻¹	Espectrofotométrico	4110 B	APHA 2005
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	Espectrofotométrico	4110 B	APHA 2005

Fonte: O autor

4.4 PROCESSOS FOTO-FENTON

O reator fotoquímico de bancada utilizado pertence ao GPTEC. O reator é operado dentro de uma caixa em MDF, isolando a luminosidade para evitar a exposição dos operadores aos raios UV. O reator fotoquímico possui capacidade de 500 mL, equipado com refrigeração por água e agitação magnética. A irradiação artificial é dada por meio de uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, de 125 W, sem o bulbo protetor, inserida na solução por meio de um bulbo de vidro borossilicato (radiação UVA). Para o estudo seguiram-se dados da literatura que indicaram que o pH ótimo se situa na faixa de 2,8 (TROVÓ, 2012).

A quantidade de reagentes utilizada no experimento foi determinada a partir da DQO inicial, e a reinjeção de H₂O₂ foi realizada para reestabelecer as condições iniciais do processo e dar continuidade na reação.

A DQO do efluente foi acompanhada durante os processos para que se observasse, ao final, o progresso da degradação.

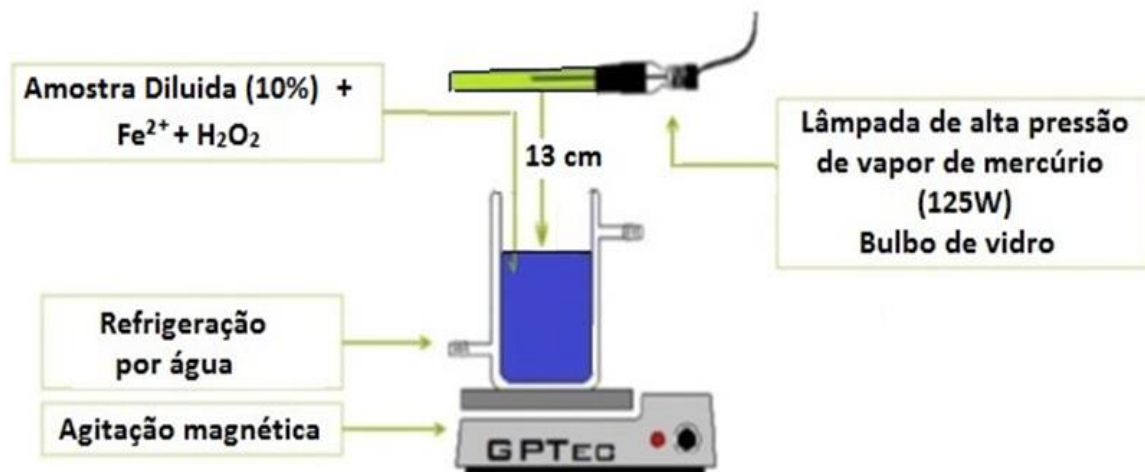
A análise de COT e toxicidade foi realizada no efluente após o tempo final de reação.

O processo foi realizado em duas condições, sendo um processo utilizando a lâmpada suspensa sobre o efluente e outro processo utilizando a lâmpada mergulhada no efluente.

4.4.1 Sistema foto-Fenton com lâmpada suspensa

Consistiu em colocar a lâmpada disposta 13 cm acima do efluente (Figura 2). O índice de radiação utilizado foi de $1,35 \text{ mW cm}^{-2}$. Esta condição simula a intensidade de irradiação solar relatada na literatura (LIZ, 2013) para experimentos realizados na região de Curitiba, variável de 1,2 a $2,6 \text{ mW cm}^{-2}$.

Figura 2. Representação do reator fotoquímico de bancada – Lâmpada Suspensa



Fonte: Adaptado de Liz, 2013

Durante o período de irradiação o efluente foi agitado magneticamente, a temperatura da reação manteve-se próxima a 21°C , e o processo foi conduzido de acordo com os dados da Tabela 5.

Tabela 5 – Controle experimental – Lâmpada Suspensa

Condicionante	Varição
Tempo Reacional	120 minutos
Reinjeção de H ₂ O ₂	30 minutos
Concentração H ₂ O ₂ por injeção	300 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹
Concentração H ₂ O ₂ injetado na reação	1200 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹
Concentração de Fe ²⁺	15 mg L ⁻¹ (*)
Proporção de Dosagem DQO:H ₂ O ₂	1:0,5
Intervalos de tempo para medição da DQO	30 minutos
	60 minutos
	90 minutos
	120 minutos

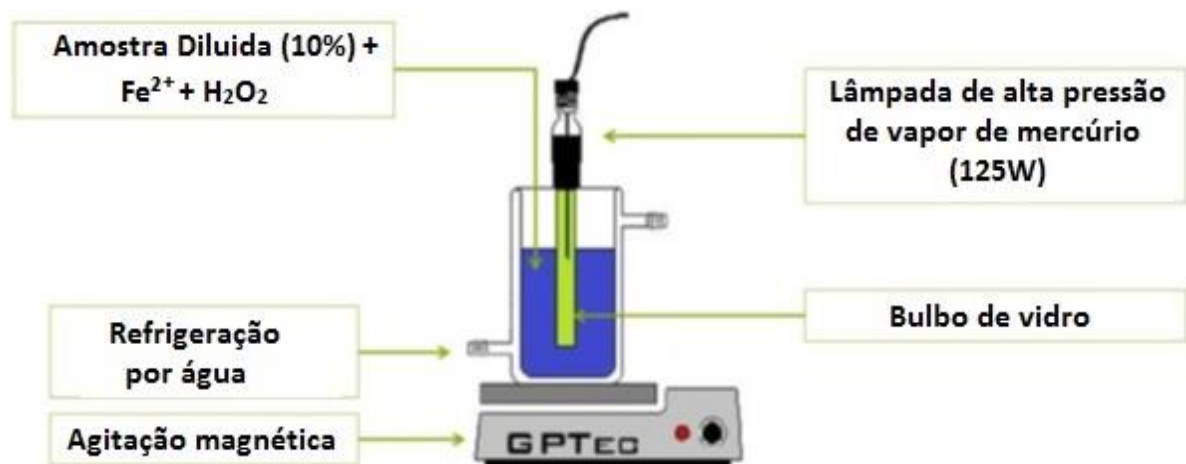
Fonte: O autor

* Injeção única

4.4.2 Sistema foto-Fenton com lâmpada mergulhada

Na segunda condição avaliada, a lâmpada, com proteção do bulbo de vidro, foi mergulhada na solução obtendo-se uma irradiância UVA de 22,3 mW cm⁻² (Figura 3).

Figura 3. Representação do reator fotoquímico de bancada – Processo Intenso



Fonte: Adaptado de Liz, 2013

Houve agitação magnética durante todo o período de irradiação, a temperatura da reação próxima a 21°C, o processo foi conduzido de acordo com os dados da Tabela 6.

A concentração inicial de peróxido de hidrogênio manteve-se em 300 mg L⁻¹, entretanto, verificou-se a necessidade de reinjeção a cada 15 minutos.

Tabela 6 – Controle experimental – Lâmpada Suspensa

Condicionante	Variação
Tempo Reacional	180 minutos
Reinjeção de H ₂ O ₂	15 minutos
Concentração H ₂ O ₂ por injeção	300 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹
Concentração H ₂ O ₂ injetado na reação	3600 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹
Concentração de Fe ²⁺	15 mg L ⁻¹ (*)
Proporção de Dosagem DQO:H ₂ O ₂	1:1,5
Intervalos de tempo para medição da DQO	30 minutos
	60 minutos
	90 minutos
	120 minutos
	150 minutos
	180 minutos

Fonte: O autor

* Injeção única

As amostras do efluente receberam ajuste de pH, sendo usado soluções de ácido sulfúrico nas concentrações de 0,1 e 1M. Posteriormente, foi adicionado o catalisador sulfato ferroso (Fe²⁺). A concentração escolhida se baseou no limite determinado em legislação, mais exatamente na NBR 9800, a qual é utilizada pela concessionária de tratamento de efluente local. Seguiu-se a adição de volume pré-estabelecido de H₂O₂ (concentração de 300 mg L⁻¹).

A reação teve início após o acionamento da lâmpada UV.

Em todos os tempos de retirada de alíquotas o consumo de H₂O₂ era próximo ao total (95%), não restando quantidade significativa para prosseguir a reação. O Fe²⁺ existente no meio reacional não gerou lodo, mesmo após ajuste de pH para 7,0 ± 0,5 com adição de solução de NaOH (25%), não sendo necessário filtrar a amostra em papel de filtro para separação das fases sólido/líquido e análise do clarificado (H₂O₂ residual e DQO).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE ESTUDO

Admitindo-se a matéria orgânica um problema dos efluentes, inicialmente a amostra foi caracterizada quanto aos parâmetros pH, DBO, DQO e COT, sendo observados os valores conforme Tabela 7.

Tabela 7. Dados obtidos na caracterização inicial do efluente

Parâmetro	Valores
pH	7,45
DQO	2379 mg L ⁻¹
DBO _{5, 20}	762 mg L ⁻¹
COT	410 mg L ⁻¹
Cloreto	355 mg L ⁻¹
Pt	35,1 mg L ⁻¹
PO ₃₋₄	3,6 mg L ⁻¹
Fenóis Totais	497 mg L ⁻¹
NH ₄ ⁺	Não detectado
NO ₂₋	0,074 mg L ⁻¹
NO ₃₋	3,2 mg L ⁻¹
Biodegradabilidade (DBO/DQO)	0,32

Fonte: O autor

Considerando a escala apresentada por Eckenfelder (1999), a relação DBO/DQO situada entre 25%-50%, classifica o efluente como moderadamente biodegradável (Quadro 5).

Quadro 5: Dados para classificação da biodegradabilidade do efluente

Valor DBO/DQO	Característica
>50%	Muito biodegradável
25-50%	Moderadamente biodegradável
10-25%	Refratário
<10%	Não Biodegradável

Fonte: Eckenfelder, 1999.

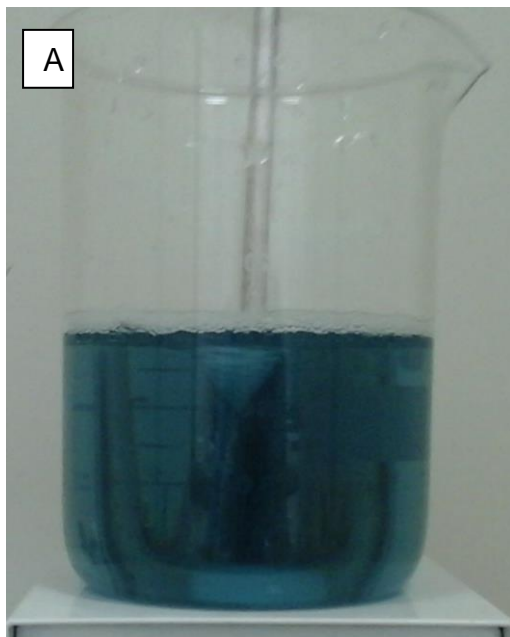
A relação $DBO/DQO \leq 0,5$ indica que o efluente apresenta substâncias químicas com baixa biodegradabilidade, diminuindo ou atrasando o processo de biodegradação.

Emmanuel *et al.* (2005) relatam a relação DBO/DQO do efluente de seu estudo como refratário (10%-25%). Ainda, comparando-se a relação DBO/DQO do efluente bruto deste trabalho (0,32), observa-se resultado próximo ao obtido por Kajitvichyanukul e Suntronvipart (2006), para um efluente hospitalar (0,30), onde também foram realizados tratamentos por processo foto-Fenton com a finalidade de diminuir a baixa biodegradabilidade para então utilizar um sistema de lodo ativado que não estava funcionando devido a composição tóxica do resíduo.

No presente estudo, os valores elevados de DQO sugerem que o efluente seja diluído para que o processo foto-Fenton seja mais efetivo, dessa forma foi realizada diluição a 10%.

O efluente apresenta cor azulada intensa, como pode ser observado na Figura 4.A, a alteração observada na Figura 4.B indica alteração nos cromóforos presentes e uma ação do processo de tratamento.

Figura 4. Amostra de Efluente (10%) antes e pós tratamento.



Fonte: O autor.

Os resultados das reações foram significativamente diferentes (Tabela 8) na maioria dos parâmetros.

Tabela 8. Parâmetros analisados após o tratamento do Efluente

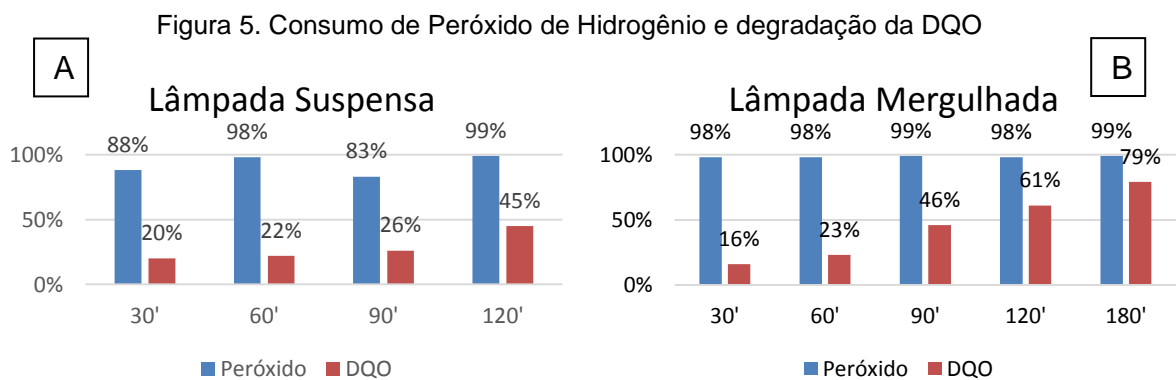
Parâmetro	Bruto 10%		Reação 1 (120 minutos)		Reação 2 (180 minutos)	
pH	7,45		2,8		2,8	
DQO	2379	mg.L ⁻¹	1306	mg.L ⁻¹	498	mg.L ⁻¹
DBO	762	mg.L ⁻¹	164	mg.L ⁻¹	171	mg.L ⁻¹
COT	410	mg.L ⁻¹	406	mg.L ⁻¹	41	mg.L ⁻¹
Cloreto	355	mg.L ⁻¹	355	mg.L ⁻¹	355	mg.L ⁻¹
Pt	35	mg.L ⁻¹	16	mg.L ⁻¹	3,6	mg.L ⁻¹
PO ₃ ⁻⁴	3,6	mg.L ⁻¹	1,9	mg.L ⁻¹	1,7	mg.L ⁻¹
Fenóis Totais	497	mg.L ⁻¹	74	mg.L ⁻¹	32	mg.L ⁻¹
NH ₄ ⁺	Não detectado	mg.L ⁻¹	0,09	mg.L ⁻¹	Não detectado	mg.L ⁻¹
NO ₂ ⁻	0,07	mg.L ⁻¹	Não detectado	mg.L ⁻¹	Não detectado	mg.L ⁻¹
NO ₃ ⁻	0,3	mg.L ⁻¹	0,2	mg.L ⁻¹	0,3	mg.L ⁻¹
Biodegradabilidade (DBO/DQO)	0,32		0,12		0,35	

Fonte: O autor

5.2 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS

5.2.1 H₂O₂ Residual, Fe²⁺ e Demanda Química de Oxigênio

Durante o andamento dos experimentos o consumo de H₂O₂ foi monitorado. Constatou-se ter, em média, consumido 88% no Processo Abrandado e 98% no Processo Intenso (Figura 5).



Fonte: O autor

O consumo se mostra semelhante ao percentual de consumo de peróxido de hidrogênio apresentado por Diniz (2014), 97% do oxidante adicionado ao meio reacional, razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ se manteve equilibrada durante todo o período por ela observado. As reinjeções de peróxido de hidrogênio no Processo Abrandado foram definidas após determinar, em coletas preliminares, que nos primeiros 25 minutos ainda existia uma quantidade significativa desse reagente no meio reacional e seu consumo quase completo ocorreu aos 30 minutos. As alíquotas foram retiradas nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos para a análise do H_2O_2 residual e DQO.

Os Processos Abrandado e Intenso foram conduzidos conforme Quadro 6.

Quadro 6 – Controle de adição do H_2O_2 e Fe^{2+}

Processo Abrandado	Processo Intenso
Duração do processo: 120 minutos	Duração do processo: 180 minutos
Reinjeção de H_2O_2: a cada 30 minutos	Reinjeção de H_2O_2: a cada 15 minutos
Concentração inicial: 300 mg L^{-1}	Concentração inicial: 300 mg L^{-1}
Tempos de injeção: 0'; 30'; 60'; 90'.	Tempos de injeção: 0'; 15'; 30'; 45'; 60'; 75'; 90'; 105'; 120'; 135'; 150'; 165'.
1200mg L^{-1} utilizados ao longo da reação.	3600mg L^{-1} utilizados ao longo da reação
Fe^{2+}: injeção única de 15 mg L^{-1}	Fe^{2+}: injeção única de 15 mg L^{-1}

Fonte: O autor

Para o Processo Abrandado definiu-se, em testes preliminares, que a concentração inicial ideal de peróxido de hidrogênio era 300 mg L^{-1} para uma concentração de Fe^{2+} de 15 mg L^{-1} , observando-se a regeneração cíclica do Fe^{3+} para Fe^{2+} satisfatória, não foi necessário injeta-lo novamente no meio reacional (NOGUEIRA et al., 2007). Durante o monitoramento da reação, não houve falta de reagente e o andamento do processo não foi interrompido.

O Processo Intenso necessitou de reinjeção de peróxido de hidrogênio de forma mais constante devido a cinética reacional do Fe^{3+} disponibilizar mais rapidamente o Fe^{2+} . Ademais, essa disponibilidade ocasionou um maior consumo do oxidante. Durante os testes preliminares, observou-se que, apesar da alta velocidade de regeneração do Fe^{2+} , a reinjeção do peróxido de hidrogênio se mostrou mais eficaz quando adicionado em uma menor concentração em menor tempo, justificando a reinjeção de 300 mg L^{-1} a cada 15 minutos.

Quanto à redução da DQO da Reação 1, alcança seu melhor resultado ao fim do processo, 120 minutos, houve 45% de diminuição na concentração inicial, mas não atingindo sua completa mineralização dos compostos presentes na amostra.

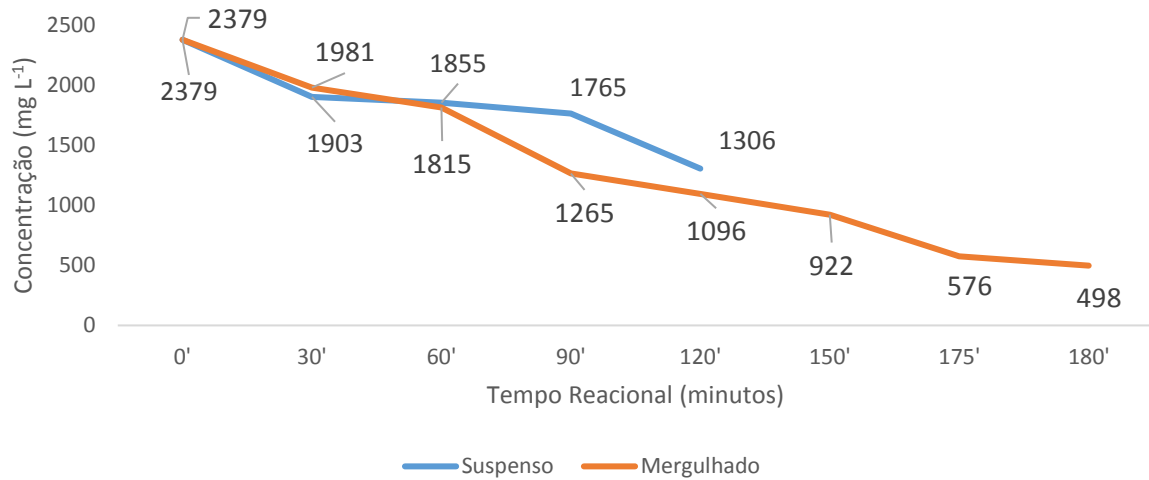
Machado (2014) comparou os processos Fenton e foto-Fenton, realizando adição de peróxido de hidrogênio de forma fracionada no processo Fenton e uma única adição no processo foto-Fenton. Os resultados encontrados por ele sugeriram que o processo Fenton apresentava melhor resultado nesse tipo de efluente, porém, admite em seus resultados que tal fato, divergente da literatura (KAVITHA, 2004; DINIZ, 2014), pode estar relacionado à adição única de oxidante no processo foto-Fenton e que o mesmo teria sido consumido antes do término da primeira hora reacional.

Os resultados apresentados em seus estudos são similares aos obtidos no sistema mergulhado, porém, diferentes de Machado (2014), esse experimento recebeu adição de oxidante de forma fracionada, a cada 15 minutos.

Antes de cada adição o consumo de peróxido de hidrogênio era avaliado, sempre apresentando consumo acima de 98% da concentração inicial de 300 mg L⁻¹ inicial, figura 6, justificando essa adição, nesse período de tempo, possibilitando que o ensaio fosse estendido de maneira satisfatória até 180 minutos.

Durante o andamento do processo Intenso notou-se um melhor rendimento na degradação da DQO, por esse motivo optou-se em prolongar o tempo em 60 minutos. Aos 102 minutos a degradação da DQO atingiu os 65% da inicial. Aos 180 minutos a DQO reduziu-se significativamente, o que já era esperado para o processo intenso, finalizando o experimento, com uma redução de 79% em relação a amostra bruta e uma mineralização muito superior ao processo abrandado. A redução da DQO das amostras foi acompanhada durante os processos (Figura 6) para que se observasse, ao final, o progresso da degradação.

Figura 6. Comparação entre os sistemas Suspenso e Mergulhado – Consumo de DQO



Fonte: O autor

Para este estudo a adição fracionada do oxidante apresentou uma melhora na eficiência do processo, devido à baixa disponibilidade de Fe^{2+} .

Um resumo dos resultados obtidos neste trabalho, em comparação com outros autores pode ser visto na Quadro 7.

Quadro 7. Comparação de consumo de peróxido de hidrogênio e degradação da DQO

Efluente	Tratamento	H_2O_2 mg L^{-1}	Fe^{2+} mg L^{-1}	DQO _i mg L^{-1}	Red. DQO (%)	Autor
Equipamento de análises hematológicas	FF. Lamp Hg de alta pressão 250 W (24,7 mW cm^{-2}) 13 cm acima da solução	2230	446	700	76% (2 h)	Machado <i>et al.</i> , 2014
	FF. Lamp Hg de alta pressão 125 W (1,35 mW cm^{-2}) 13 cm acima da solução	1200	15	2379	45% (2 h)	Reação 1
	FF. Lamp Hg de alta pressão 125 W (22,3 mW cm^{-2}) submersa na solução	3600	15	2379	79% (3 h)	Reação 2
Hospitalar	FF lamp. Germicida 10 W submersa na solução	9000	225	2250	77% (2h)	Kajitvichyanukul e Suntronvipart, 2006
	Fenton	9120	2000	1338	92% (2h)	Berto <i>et al.</i> , 2009

Fonte: O autor

O processo apresentava seu melhor rendimento logo após a adição do peróxido de hidrogênio e logo iniciava seu declive reacional, chegando aos 15 minutos com consumo de quase 100%.

5.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio

Apesar do tempo maior de reação, não houve diferença significativa entre os processos quanto à redução da DBO inicial ($762 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

Manteve-se um resultado de aproximadamente 78% de degradação em ambos os casos, sendo $164 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ no processo com lâmpada suspensa e $171 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ no processo com lâmpada mergulhada, conforme apresentado na Tabela 9.

Os valores apresentados não se enquadram na literatura como característicos de um efluente doméstico, o valor típico de DBO para esgoto doméstico fica na faixa de $120\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$ (SPERLING, 1996).

Os valores observados na Tabela 9 sugerem que a matéria label foi degradada de forma muito próxima nas duas reações, o que não foi observado para a DQO, matéria mais recalcitrante. O processo suspenso foi seletivo a redução da DBO, enquanto o processo mergulhado degradou matéria label e recalcitrante.

Tabela 9. Comparativo de biodegradabilidade do efluente

Parâmetro	Bruto	Reação 1	Reação 2
DBO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	762	164	171
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	2379	1306	498
DBO/DQO	0,32	0,12	0,34

Fonte: O autor

O processo pode vir a servir como um pré-tratamento do efluente, conforme apresentado por Kajitvichyanukul & Suntronvipart (2006).

Uma melhor degradabilidade do efluente pode ser observada no processo abrandado, onde a relação DBO/DQO apresentou leve aumento.

O mesmo não pode ser observado com a Reação 1, onde a recalcitrância aumentou devido a não mineralização completa da matéria carbonácea durante o tempo de reação aplicado.

Comparando-se a relação DBO/DQO da amostra final do primeiro processo (abrandado), percebe-se que houve piora na qualidade do efluente, pois o coeficiente de biodegradabilidade está em 0,12, representando efluente refratário.

O sistema mergulhado apresenta sensível melhora, obtendo-se coeficiente de biodegradabilidade de 34%, mantendo-se um efluente com característica

moderadamente biodegradável, mas com concentração de matéria carbonácea reduzida.

No processo foto-fenton, uma oxidação incompleta pode gerar compostos intermediários tóxicos, a avaliação da relação DBO/DQO do efluente final é uma forma de verificar a eficiência do tratamento (LU *et al.*, 2011).

No sistema com a lâmpada suspensa, apesar do tratamento ter se apresentado eficiente para remoção da matéria carbonácea label (78%), os resultados podem ter sido mascarados pela toxicidade presente nas amostras bruta e tratadas, ocorrendo a morte, dos microrganismos presentes no teste, antes da degradação total (DINIZ, 2014).

Kajitivichyanukul & Suntronvipart (2006) associaram o processo foto-Fenton com um processo biológico de lodo ativado. O resultado da remoção de DBO pós foto-Fenton foi de 61%, após a amostra ser degradada pelo processo biológico associado, a remoção final atingiu 98% da DBO. Segundo os autores esse valor não teria sido possível sem o processo oxidativo avançado, uma vez que a toxicidade presente na amostra inicial era altamente nociva aos microrganismos presentes no lodo ativado da estação de tratamento. Pode se observar um comparativo de degradação (Tabela 10) entre os trabalhos.

Tabela 10. Comparação da degradação da DBO

Experimento	Bruto	Pós foto-Fenton	
	mg O ₂ L ⁻¹	mg O ₂ L ⁻¹	% Degradação
Kajitivichyanukul & Suntronvipart (2006)	410	159	61
Reação 1	762	164	78
Reação 2	762	171	78

Fonte: O autor

Fica evidente a eficiência do tratamento na remoção da concentração de matéria orgânica e redução da recalcitrância do efluente (mergulhado), assim como citado no trabalho de Kajitivichyanukul & Suntronvipart (2006).

Estudos apresentam várias técnicas capazes de reduzir a matéria carbonácea em efluentes laboratoriais, porém, os efluentes possuem características que são formadas de acordo com seu local de geração. O fator toxicidade deve ser sempre analisado quando pretende-se utilizar um sistema de tratamento biológico.

Segundo Jafrudeen e Naved Ahsan (2012), os processos biológicos podem atingir elevados níveis de remoção de DBO (Tabela 11).

O sistema de tratamento biológico com membranas submersas permite obter eficiência de redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), próximas de 99%, produzindo efluentes com DBO inferior a 5,0 mg O₂ L⁻¹ (SECKLER *et al.*, 2016).

Tabela 11. Eficiência dos processos biológicos convencionais na remoção da DBO

Processo	Eficiência de Remoção (%)	Tempo de Retenção (horas)
Lodo Ativado	90	12-15
Lodo Ativado com Aeração Forçada	95	18-24
Reator de Lote Sequencial	95-97	*
Reator de Leito Fluidizado	95-98	*
Reator de Leito Fixo e Aeração Submersa	95-98	*
Biorreator de Membrana	99	*

Fonte: Jafrudeen e Naved Ahsan (2012); *Seckler et al.* (2016)

*Não informado pelo autor

Ressalte-se, a elevada concentração de material carbonáceo requer um elevado tempo de retenção para que atinja níveis ótimos de tratamento. As estações de tratamento convencionais não estão preparadas para substâncias refratárias. Apesar da necessidade de acidificação, os processos avançados de oxidação possuem algumas vantagens, como o baixo tempo de retenção durante o tratamento (LIU *et al.*, 2010).

5.2.3 Cloretos

Ambas as amostras apresentaram o mesmo valor da análise inicial (355 mg L⁻¹), não havendo alteração nesse parâmetro após o processo foto-Fenton.

De acordo com a literatura, os cloretos são prejudiciais aos processos oxidativos que utilizem a •OH como oxidante, pois complexam em oxidantes mais fracos devido a não seletividade do catalisador (ARAÚJO *et al.*, 2016).

O Cl_2 é um oxidante fraco, e causa diminuição significativa na taxa reacional. Em uma reação de oxidação de compostos orgânicos através do processo Fenton com presença de Cl^- em solução observou-se que as constantes de velocidade, para reação dos radicais $\text{HO}\cdot$ e $\text{Cl}_2\cdot$ com Orange II, determinadas por espectroscopia cinética a laser: $k_{\text{OH}\cdot} + \text{Orange II} = 6,0 \times 10^9 \text{ (M s)}^{-1}$ e $k_{\text{Cl}_2\cdot} + \text{Orange II} = 3,7 \times 10^7 \text{ (M s)}^{-1}$, diminuíram significativamente na taxa de descoloração para Orange II após a adição de Cl^- (10 mM). Os resultados obtidos estão de acordo com a teoria da reação radical para o caso particular da reação de Fenton (KIWI *et al.*, 2004).

Outro ponto a se comentar, quando falamos em cloretos, é que alguns íons orgânicos reduzidos podem ser oxidados nas condições do teste de DQO, podendo causar erros nos resultados. A adição de sulfato mercúrio (HgSO_4) na amostra promove eliminação dessa interferência, mas é somente efetiva em concentrações inferiores a 2000 mg L^{-1} , sendo utilizada a proporção de 10:1 ($\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$) (SABESP, 1997).

Como a concentração de cloretos chegou a 355 mg L^{-1} , não seria interessante a utilização do sulfato de mercúrio na proporção elevada (10:1).

A remoção de cloretos normalmente é realizada por adsorção, tornando-se o processo um tanto caro, mas utilizado em larga escala com carvão ativado.

5.2.4 Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total foi obtido das amostras finais das reações.

O método empregado foi o indireto, porém, como as amostras necessitaram ter pH ajustado a 2,8 para que o processo foto-Fenton ocorresse de forma ótima, ocasionou-se a dissolução dos sais inorgânicos presentes na amostra e de certa forma, apresentando os resultados como se a análise fosse realizada da forma direta.

Observou-se no sistema suspenso uma redução do COT inferior a 1%, e para o Processo Intenso uma redução da ordem de 90%.

Os valores quando comparados com a DQO (Tabela 12) são passíveis de interpretações devido à presença de interferentes para DQO.

O valor inferior da DQO, em relação ao COT, pode ser interpretado pela própria variação aceitável para o método, além da presença de substâncias

sabidamente interferentes no processo, como cloretos, e cadeias alquílicas, atribuídas a reagentes usados no próprio processo instrumental, como Cloreto de sódio, hipoclorito de sódio, lauril sulfato de sódio, sais orgânicos de quaternário de amônia, surfactantes aniônicos e tenso ativos aniônicos (APHA, 2015).

Tabela 12. Comparação da degradação DQO e COT

	Bruto mg O ₂ L ⁻¹	Reação 1 mg O ₂ L ⁻¹	Reação 2 mg O ₂ L ⁻¹
DQO	7622	1647	1718
% Degradação	-	78	77
COT	4107	4067	411
% Degradação	-	~1%	90

Fonte: O autor

Avaliando a taxa de mineralização do efluente, percebe-se melhora, uma vez que a remoção do COT foi superior a 77% da DQO no Processo Intenso.

Remoções elevadas de carga orgânica mediante uso do Foto-Fenton também têm sido evidenciadas em outros trabalhos (KAJITIVICHYANUKUL & SUNTRONVIPART, 2006; BERTO *et al.*, 2009; ELMOLLA & CHAUDURI, 2011) bem como o aumento da biodegradabilidade final do efluente.

Apesar do COT apresentar alterações devido à presença de cloretos, para a quantificação de matéria orgânica a análise de carbono é a mais confiável e recomendada. Outro fator importante a se ressaltar é que a análise de COT utiliza poucos reagentes, gera pouco resíduo, consome pouca energia e é pouco poluidor do ambiente. Estudos indicam que os custos de análise de COT são baixos e, em média, em 3,7 anos recupera-se o investimento na aquisição de um analisador de carbono (DALLAZEN, 2010).

5.2.5 Fenóis Totais

O efluente em estudo possui em sua composição alta carga de substâncias fenólicas devido aos reagentes utilizados em seus processos de análises laboratoriais ou a reações resultantes de rearranjos de moléculas durante ou após sua utilização.

Estudos relatam que é natural que ocorra degradação de aproximadamente 90% dos compostos fenólicos nas amostras durante período inferior a 120 minutos, mas, após esse tempo, pode ocorrer rearranjo de moléculas e voltarem a se formar

ou formar compostos mais tóxicos. Isto ocorre quando o AOP não atingiu a degradação completa com geração de dióxido de carbono (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

No experimento com lâmpada mergulhada houve redução de fenóis, porém, conforme comprovado no teste de ecotoxicidade com *Lactuca sativa*, não houve redução de toxicidade.

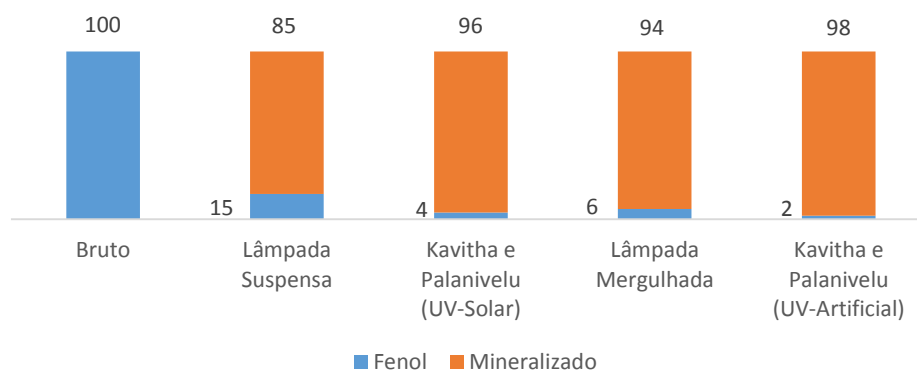
A toxicidade pode estar ligada ao fato do processo não ter conseguido desarranjar todos os compostos químicos presentes no efluente mesmo após os 120 minutos de reação e ter ocorrido o rearranjo das moléculas que foram quebradas, gerando compostos mais tóxicos que os iniciais.

No experimento com lâmpada mergulhada a degradação dos fenólicos foi superior, e sua toxicidade foi reduzida. Importante destacar que a amostra final foi submetida a um processo de 180 minutos, e, subintendesse, que não houve rearranjo de moléculas dos compostos fenólicos (LU *et al.*, 2011).

Estando a lâmpada no processo suspenso, a intensidade de irradiação da lâmpada de bulbo de mercúrio estava simulando a luz solar como fonte de radiação e, após os 120 minutos de reação, apresentou degradação na ordem de 85% do fenol quantificado na amostra bruta. Kavitha e Palanivelu (2004) trataram fenol usando o processo Fenton-Solar, obtendo mineralização de 96 % do Fenol presente na amostra, semelhante aos resultados encontrados nos processos utilizados neste estudo (Figura 7).

A degradação do fenol foi semelhante nos estudos, podendo a diferença encontrada nos resultados também ser atribuída aos cloretos presentes em grande quantidade no efluente de estudo, conforme já abordado em tópico específico anteriormente.

Figura 7. Comparativo da Degradação de Fenol (%)



Fonte: O autor

A regeneração do Fe^{2+} aumenta o poder de degradação no processo foto-Fenton. O aumento da eficiência da degradação de fenol pela regeneração realiza um processo cíclico, o qual gera mais radicais hidroxila (KAVITHA, 2004).

O experimento de Fenton-solar realizado por Kavitha *et al.* (2004) foi realizado com radiação solar na faixa gama de 400-595 W/m², 98-100 klx. Para o experimento UV-artificial utilizou-se lâmpada de mercúrio de média pressão (150 W), localizada no centro do reator de uma forma vertical.

A água foi circulada entre a lâmpada e o recipiente de vidro para reduzir o calor gerado durante a reação, com agitação magnética externa ao equipamento montado, similar ao utilizado no processo abrandado.

Comparativamente identifica-se que a reação de foto-Fenton artificial aumenta a eficiência da degradação dos compostos de fenol, apresentando eficiência de degradação de aproximadamente 98%, contra 96% da reação de UV-solar (KAVITHA *et al.*, 2004).

Apesar da remoção de fenol observada em ambos os processos (Abrandado e Intenso) ter atingido porcentagens superiores a 80%, o valor final é superior ao estabelecido em legislação e norma técnica (Tabela 13), sendo necessário realizar novos testes focados na redução desse parâmetro.

Tabela 13. Comparativo Fenol Residual x Legislação

Legislação	NBR 9800	Amostra Bruta	Lâmpada Suspensa	Lâmpada Mergulhada
0,5 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	497 mg L ⁻¹	74 mg L ⁻¹	32 mg L ⁻¹

Fonte: O autor

Não foi identificada correlação na concentração de fenóis nos efluentes comparados, por esse motivo optou-se por comparativo percentual.

Os resultados deste trabalho sugerem que o AOP (foto-Fenton), na concentração de ferro reduzida, é uma tecnologia viável para mineralização completa dos fenóis, tendo como subproduto CO₂ e H₂O (GERNJAK *et al.*, 2004).

5.2.6 Fósforo Total e Ortofosfato

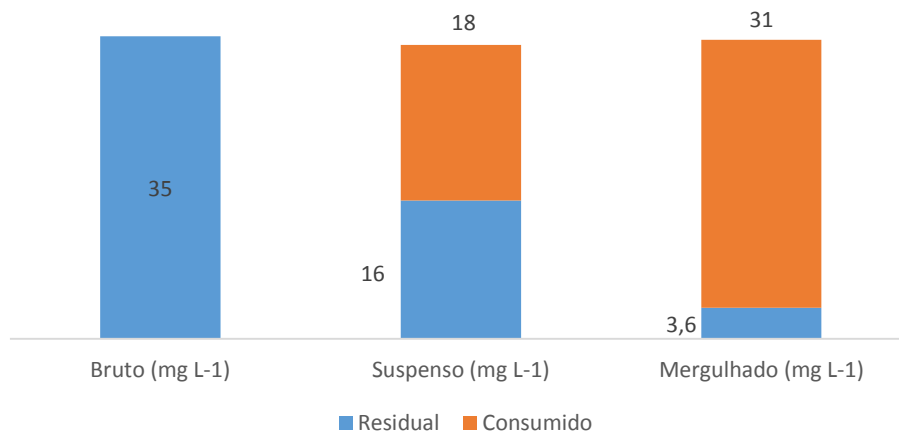
O fósforo é um dos mais importantes nutrientes participantes dos processos biológicos, por esse motivo faz parte do grupo dos macro nutrientes. A caracterização

desse parâmetro é imprescindível nos efluentes que se pretende tratar. Sua disposição em rios e lagos causa eutrofização e posterior morte da fauna ictiológica de um ambiente de água doce (SPERLING, 1996a).

A redução do fósforo total é um excelente indicador de que os macros poluentes orgânicos podem ser eliminados pelo processo foto-fenton.

Houve redução da disponibilidade do fósforo se comparada a amostra bruta (35 mg L^{-1}) com os resultados das reações (Figura 8), entende-se satisfatório, 16 mg L^{-1} , $3,6 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

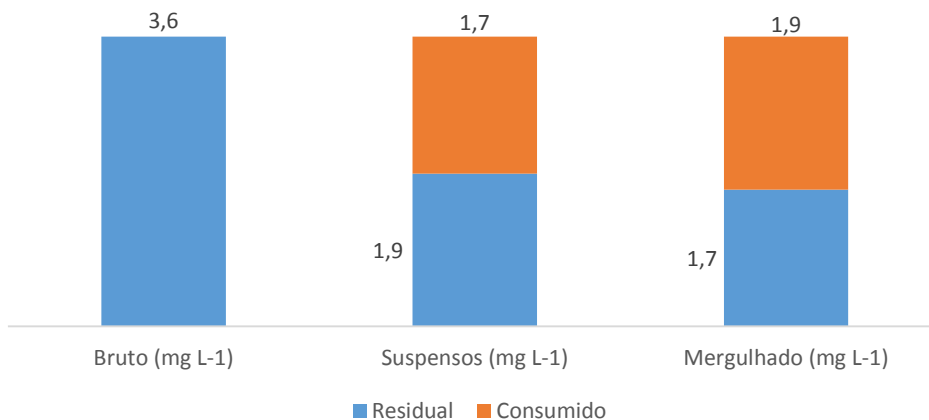
Figura 8. Resultado da análise de Fósforo Total – Comparativo



Fonte: O autor

O ortofosfato (Figura 9) não apresentou uma diferença significativa entre as reações ($1,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$).

Figura 9. Resultado da análise de Ortofosfato – Comparativo



Fonte: O autor

Alcançou redução de aproximadamente 50% se comparado a amostra bruta (3,6 mg.L⁻¹).

5.2.7 Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato

O excesso de nitrogênio no ambiente é tão prejudicial quanto sua falta.

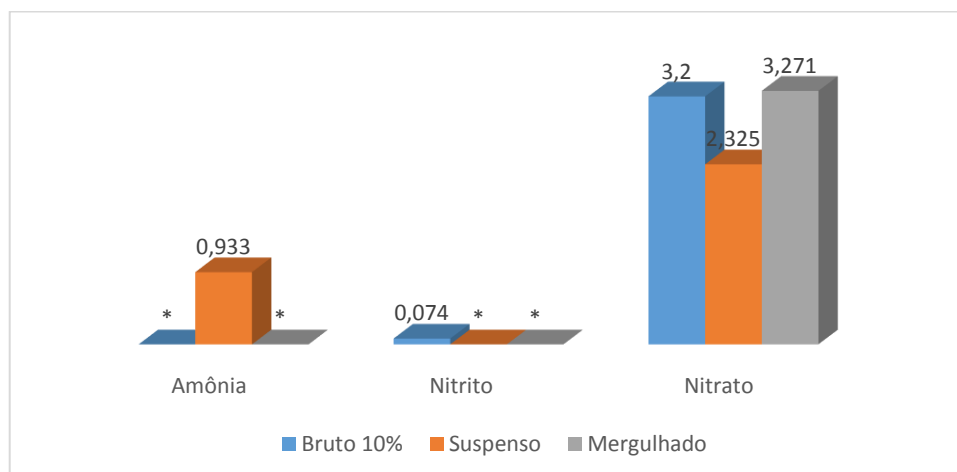
Assim como o fósforo, o nitrogênio está presente na maioria dos efluentes de origem doméstica, e, seu lançamento nos corpos receptores, quando não tratado adequadamente, pode causar a eutrofização dos mesmos, levando, a médio prazo, a erradicação da fauna ictiológica do local. Por esse motivo, tornou-se importante a análise desse parâmetro nos esgotos (SPERLING, 1996a).

A amostra inicial não apresentou nitrogênio amoniacal, índice muito baixo de nitrito (0,074 mg.L⁻¹) e uma quantidade de 3,2 mg.L⁻¹ de nitrato.

O comparativo das reações pode ser observado na Figura 10, onde verificamos que no sistema com lâmpada suspensa houve o surgimento de amônia. Nesse contexto Malestky e Bauer (1998) e Dantas *et al.* (2003), citam ter observado que a degradação de compostos orgânicos nitrogenados produz amônia e vestígios de nitrato.

Neste caso, a concentração de amônia aumentou no processo abrandado, o qual não obteve rendimento excepcional, possivelmente devido a não degradação da amônia.

Figura 10. Resultado da análise de formas nitrogenadas – Comparativo



Fonte: O autor
*Não detectado

Quanto ao sistema mergulhado, o qual retornou melhores valores em todos os parâmetros da série nitrogenada, podemos entender que houve a formação de amônia, segundo Malestky e Bauer (1998), e que essa foi mineralizada. Houve surgimento de nitrito ao longo da reação. Atribui-se o melhor rendimento observado no processo intenso as variantes adotadas.

5.2.8 Ensaios de Ecotoxicidade Aguda com *Lactuca sativa* - Alface

Após a realização da degradação do material presente na amostra, o efluente foi submetido ao teste ecotoxicológico. Como o resultado final do tratamento era o objetivo da análise, os tempos intermediários das reações não foram avaliados no teste. Os testes foram realizados em triplicata.

No sistema suspenso o tempo final foi de 120 minutos, já no mergulhado, o tempo estendeu-se até 180 minutos, haja vista apresentar melhora significativa quanto à redução de DQO, esperando-se que tal melhora também fosse significativa para a redução da ecotoxicidade do efluente (Tabela 14).

Tabela 14 – Resultados dos testes de fitotoxicidade crônica

	Comprimento da raiz (cm)	ICR	IG	Efeito
Efluente Bruto	0	-	0%	Inibição de germinação
Efluente Bruto 10%	0.5378	0,19 p<0,01	100%	Inibição no crescimento radicular
Lâmpada Suspensa	-	-	0%	Inibição de germinação
Lâmpada Mergulhada	1.6333	0,62 p<0,01	100%	Inibição no crescimento radicular

Fonte: O autor

O pH das amostras estava em 2,8 e necessitou ser previamente ajustado para 7, antes dos ensaios, utilizando-se, para tanto, de hidróxido de sódio (0,1 mol.L⁻¹ e 1,0 mol.L⁻¹). Não houve necessidade de utilização de solução de catalase para abatimento do peróxido residual, pois, após ambas as reações o consumo da solução de peróxido foi em média 92% na reação 1 e 98% na reação 2.

Uma alíquota da amostra bruta foi submetida ao teste de ecotoxicidade com semente de *Lactuca sativa*, com a intenção de obter o resultado do real efluente que está sendo descartado no local gerador.

Para efeitos de comparação com as amostras pós foto-Fenton, uma amostra diluída a 10% sem passar pelo tratamento, foi submetida ao mesmo teste.

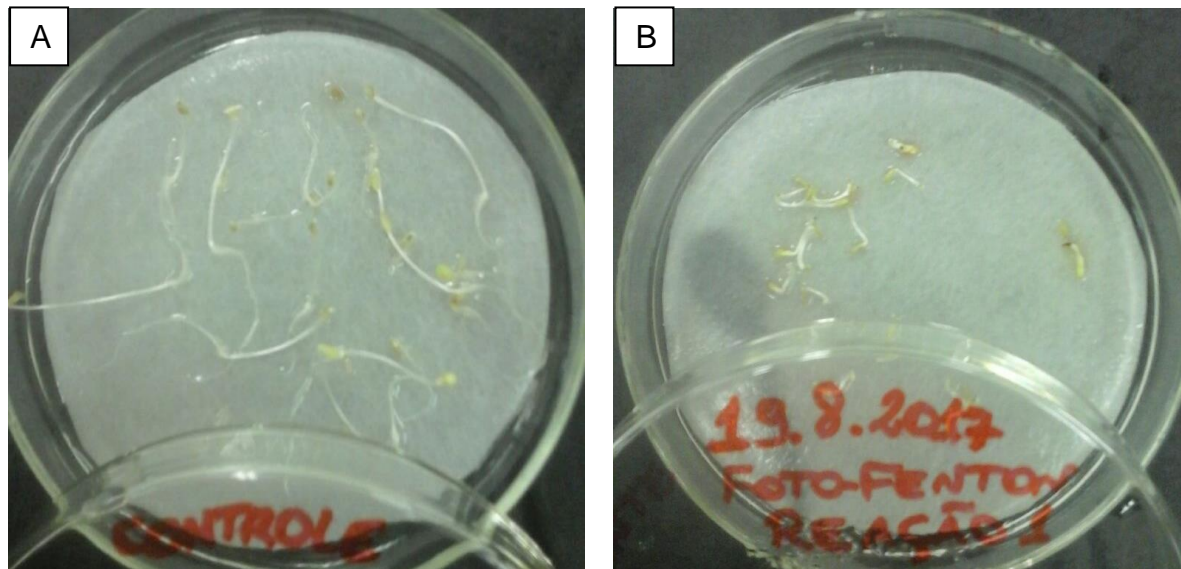
Em ambas as amostras, efluente bruto e diluído a 10%, foi observada inibição significativa no crescimento radicular de *Lactuca sativa*, apresentando ICR = 0,19 e $p < 0,01$ no ensaio ANOVA seguido por teste de Tukey. Fato que demonstra o elevado potencial tóxico do efluente antes do tratamento, sendo possivelmente associado à complexa composição química e a presença de compostos biologicamente ativos, causando toxicidade a organismos não alvo (BERTO *et al.*, 2009).

Resta claro a preocupação da legislação quando classifica o resíduo do serviço de saúde, que contém resíduos químicos - GRUPO B) como perigosos por apresentar risco à saúde pública ou ao ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade (RDC ANVISA 306/2004).

Fica demonstrado que a diluição do efluente (10%) não foi suficiente para reduzir sua elevada toxicidade, necessitando da aplicação de um tratamento ou de uma diluição maior.

A diluição do efluente não é uma atitude desejável, uma vez que seria necessário utilizar água de melhor qualidade para diluir tal efeito tóxico (CONAMA 430, ART 10), desta forma, resta o tratamento do efluente antes de seu descarte. Com a identificação de fontes geradoras de um efluente mais agressivo, unidades específicas para elas seriam ideais, inclusive reduzindo custos com tratamentos desnecessários a alguns efluentes sabidamente não poluentes ou que necessite somente de remoção de matéria carbonácea (FREDERIC E YVES, 2014).

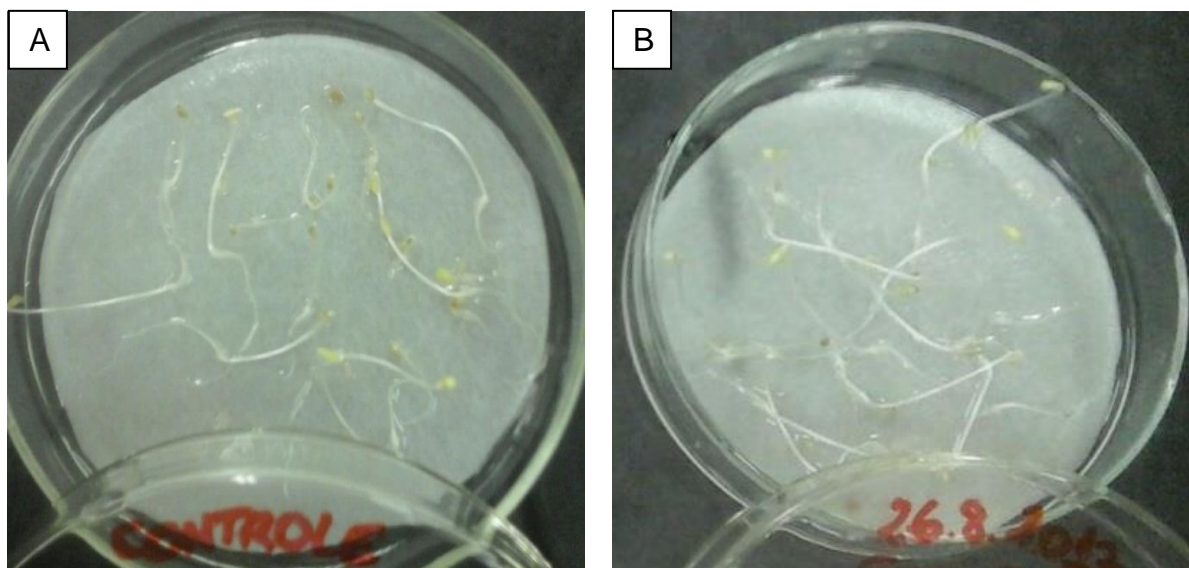
A amostra analisada ao final do processo com a lâmpada suspensa (Figura 11.B), apresentou aumento na toxicidade em relação ao efluente bruto diluído a 10%, neste caso, houve inibição na germinação das sementes (IG=0%).

Figura 11. Teste com *Lactuca sativa* – Sistema Lâmpada Suspensa

Fonte: O autor

Podemos observar os efeitos negativos nas radículas, se comparado a amostra controle (Figura 11.A). Esse resultado pode estar relacionado à formação de subprodutos de degradação, uma vez que não houve mineralização das formas químicas presentes no efluente (Cardoso, 2004).

Para a amostra analisada ao final do processo com a lâmpada mergulhada (Figura 12.B), houve inibição significativa no alongamento das radículas, apresentando $ICR=0,62$ e $p<0,01$ no ensaio ANOVA seguido por teste de Tukey. A Figura 12.B apresenta a amostra controle, para efeitos de comparação.

Figura 12. Teste com *Lactuca sativa* – Sistema Lâmpada Mergulhada

Fonte: O autor

Porém ficou evidente a redução da toxicidade em relação ao sistema com a lâmpada suspensa e ao efluente bruto diluído a 10%, o que demonstrou que a otimização do tratamento, usando a lâmpada submersa na solução, e maior tempo total de reação (180min) possibilitou a observação de melhores condições para parâmetros físico-químicos e biológicos.

Os testes toxicológicos se fazem muito importantes sempre que se utilize o processo foto-Fenton, uma vez que inúmeros experimentos demonstram aumento de toxicidade após serem submetidos a esse tipo de processo (DINIZ, 2015).

As metodologias de avaliação de toxicidade têm se tornado cada vez mais importantes, e novos organismos teste tem sido pesquisados. Os efluentes hospitalares têm se tomado foco de pesquisas envolvendo seus riscos ao ambiente.

Um dos fatores de destaque é a falta de conhecimento acerca das interações dos seus contaminantes com o meio ambiente (DINIZ, 2015; LIN *et al.*, 2010; PERRODIN *et al.*, 2013).

5.2.9 Biodegradabilidade

Comparando-se a relação DBO/DQO das amostras, percebe-se que houve piora na qualidade do efluente no processo abrandado, pois, o coeficiente de biodegradabilidade está em 0,12, representando efluente refratário.

O processo intenso apresenta leve melhora, apresentando coeficiente de biodegradabilidade de 0,34, mantendo-se um efluente com característica moderadamente biodegradável, mas com concentração de matéria carbonácea reduzida.

No processo foto-Fenton, uma oxidação incompleta pode gerar compostos intermediários tóxicos, a avaliação da biodegradabilidade do efluente final é uma forma de avaliar a eficiência do tratamento (LU *et al.*, 2011).

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos durante as análises demonstram que o processo, foto-Fenton, é um promissor meio de tratamento de efluentes originados em Estabelecimentos de Apoio a Saúde.

O processo denominado Suspenso, foi testado com a intenção de utilizar um sistema foto-Fenton sem a necessidade de luz artificial. Conforme pudemos verificar, o método não alcançou os mesmos índices de degradação encontrados nos resultados do método denominado Mergulhado.

Dessa forma, acredita-se que a segunda reação é a rota mais indicada para essa amostra, os resultados obtidos alcançam valores de redução da DQO da ordem de 79% após 3h de tratamento.

Os resultados de COT também confirmam alta capacidade de mineralização no segundo processo, da ordem de 90%.

A redução dos compostos fenólicos é fator chave para verificarmos a eficiência desses métodos, haja vista a amostra bruta ter apresentado alta concentração em seu meio e alta toxicidade.

Ainda, a fitotoxicidade do efluente foi reduzida de forma significativa quando utilizada a lâmpada mergulhada, demonstrando que mais estudos relacionados à otimização das condições de tratamento devem ser realizados para obter melhores reduções de toxicidade.

A adição continuada é eficiente e melhora o desempenho do reator fotocatalítico, o qual, em seus primeiros 5 minutos apresenta os mais altos índices de geração de radical hidroxila, e, no tempo de 15 minutos quase não existe peróxido de hidrogênio no meio reacional, sendo necessária nova adição.

A regeneração cíclica de Fe^{3+} para Fe^{2+} , nos possibilita não realizar nova adição no meio, evitando a geração de lodo, e mais tarde economia com destinação de sólidos contaminados.

O experimento apresentou resultados condizentes e de acordo com a literatura existente, fortalecendo a ideia de que o processo foto-Fenton é indicado e disponível a utilização, devendo ser difundido e aplicado em unidades de pequeno a grande porte, tornando-se um pré tratamento ou parte de um tratamento para descarte de efluentes, complexos e diferenciados, de acordo com os padrões de descarte exigidos pela legislação atual.

REFERÊNCIAS

ALBA, A.R.F.; HERNANDO, D.; AGÜERA, A.; CÁCERES, J.; MALATO, S. **Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency.** Water Research, n. 36, p.4255–4262, 2002.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC n.º 33, de 25 de fevereiro de 2003, Regulamento Técnico para o Gerenciamento de Resíduos de Serviços de Saúde.** D.O.U de 05/03/2003.

ANVISA, MMA. **Nota Técnica: UINFS/GGTES/ANVISA, 2002.** Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/NotaTecnica_3aReuniSubGTServSaude.pdf>. Acessado em 08 de outubro de 2017.

ANVISA. **Resolução RDC n.º 306. Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde.** 2004.

APHA-AWWA-WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20th ed., American Public Health Association: Washington DC, 1999.

APHA-AWWA-WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21th ed., American Public Health Association: Washington DC, 2005.

APHA-AWWA-WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 22th ed., American Public Health Association: Washington DC, 2012.

ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** Rev. Ambient. Água vol. 11 n.º 2 Taubaté – Apr. / Jun. 2016.

ARSLAN, A.; VELI, S.; BINGOL, D. **Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O3/UV and O3/UV/H2O2 processes.** Separation and Purification Technology 132. 2014. p. 561–567.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 9800. Criteria for disposal of industrial liquid effluents in sanitary sewerage public collector system.** Rio de Janeiro, 1987.

AUKIDY, M. A.; VERLICCHI, P.; VOULVOULIS, N. **A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents.** Science of the Total Environment 493. 2014. p. 54–64.

BERTO, J; ROCHENBACH G.C; BARREIROS, M.A; CORRÊA, A. X; PELUSO, S. S; RADETSKI, C.M. **Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewaters.** Ecotoxicology and Environmental Safety 72. 2009. p. 1076–1081.

BUENO, F.C. e VILELA, L. L. **ESTUDO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE LAVAGEM DE ROUPAS HOSPITALARES**. Trabalho de Conclusão de Curso. Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Alfenas – Campus de Poços de Caldas, MG. 2014.

CARDOSO, J. D. **Comparação de Métodos para a Determinação de Matéria Orgânica em Amostras Ambientais**. Revista Científica da UFPA, Volume 4, 2004.

CARRARO, E.; SI. Bonetta; C. BERTINO; E. LORENZI; SA, Bonetta; G. GILLI. **Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries**. Journal of Environmental Management 168. 2016, p. 185 e 199.

CEMA, **Resolução Nº 081. Critérios e padrões de ecotoxicidade para o controle de efluentes líquidos lançados nas águas superficiais no Estado do Paraná**. 2010.

CEMA. **PORTARIA IAP Nº 256. Aprova e estabelece os critérios e exigências para a apresentação da DECLARAÇÃO DE CARGA POLUIDORA, através do SISTEMA DE AUTOMONITORAMENTO de Atividades Poluidoras no Paraná e determina seu cumprimento**. 2013.

CEMA. **Resolução 081. Dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para o controle de efluentes líquidos lançados nas águas superficiais no Estado do Paraná**. 2010.

CHARLES, J. **Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant: (Lactuca sativa) as a bioindicator**. Ecotoxicology and Environmental Safety, Nova Iorque, v. 74, nº 7. 2011. p. 2057-2064.

CHIARELLO, M.; MINETTO, L.; DELLA GIUSTINA, S. V.; BEAL, L. L.; MOURA, S. **Popular pharmaceutical residues in hospital wastewater: Quantification and qualification of degradation products by mass spectroscopy after treatment with membrane bioreactor**. Environmental Science and Pollution Research, 23. 2016. 16079.

CHITNIS V; CHITNIS S; VAIDYA K; RAVIKANT S; PATIL S; CHITNIS D.S. **Bacterial Population Changes in Hospital Effluent Treatment Plant in Central India**. Water Research. 38. 2004. 441 – 447.

CLARA, M.; WINDHOFER, G.; WEILGONY, P.; GANS, O.; DENNER, M.; CHOVANEC, A.; ZESSNER, M. **Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment**. Chemosphere 87. 2012. p. 1265–1272.

CONAMA. **Resolução nº 05/93. Gestão de Resíduos e Produtos Perigosos**. Publicada no DOU no 166, de 31 de agosto de 1993, Seção 1, p. 12996-12998

CONAMA. **Resolução Nº 358. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências.** Art. 11. 2005.

CONAMA. **Resolução Nº 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005.** Art. 16, § 3º. 2011.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação.** Química Nova. V. 31. 2008. p. 1820-1830.

DALLAZEN, M. C. **Considerações Práticas da Interferência de Cloretos na Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Teor de Carbono Orgânico (TOC), Avaliando Diferentes Métodos Analíticos.** Monografia. Curso de Química Industrial. UNIVATES. 2010

DANTAS, T. L.; PORTO, J. H. J. e MUNIZ, R.F.P.M. **Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery Wastewater.** Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v. 25. 2003. Nº 1, p. 91-95.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L.. **Seleção de tecnologias de tratamento de água.** São Carlos, SP: LDiBe. 2009. p. 72.

DINIZ, L. M. **AVALIAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON E FOTO-FENTON NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E TOXICIDADE EM UM EFLUENTE HOSPITALAR.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2015.

ECKENFELDER, W.W. **Industrial Water Pollution Control.** McGraw-Hill Science/Engineering/Math. 1999. New York, U.S.A.

ELMOLLA, E. S. e CHAUDHURIB, M. **Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment.** Journal of Hazardous Materials. Volume 192, Issue 3, 15 September 2011. p. 1418-1426.

EMMANUEL E., BLANCHARD J-M., KECK G., PERRODIN Y. **Caractérisation chimique, biologique et écotoxicologique des effluents hospitaliers.** Déchets Sciences et Techniques, revue francophone d'écologie industrielle, Nº 22 – 2ème trimestre, 2001. p. 31-33.

EMMANUEL, E.; PERRODINA, Y.; KECK, G.; BLANCHARD, J.M.; VERMANDE, P. **Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network.** Journal of Hazardous Materials. 117. 2005. p. 1–11.

ESCHER, B. I.; BAUMGARTNER, R.; KOLLER, M.; TREYER, K.; LIENERT, J.; MCARDELL, Christa S. **Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital Wastewater.** Water Research 45. 2011. p. 75 e 92.

ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, D.; OLLIS, F. **Engineering aspects of the integration of chemical and biological oxidation: simple mechanistic models for the oxidation treatment.** *Journal of Environmental Engineering*. 130. 2004. p. 967–974.

FREIRE, L.F.A. **Estudo do sistema Fenton-Solar aplicado a remoção de fenol.** Dissertação. Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Rio de Janeiro, 2012.

FRESENIUS, W.; SCHNEIDER, W.; OHNKE, B. B.; OPPINGHAUS, K. P. **Technologie des eaux résiduaires—Production, collecte traitement et analyse des eaux résiduaires,** Springer-Verlag, Berlin. 1990. p. 1137.

GAUTAM, A.; KUMAR, S.; SABUMON, P.C. **Estudo preliminar de opções de tratamento físico-químico para águas residuais hospitalares.** *Journal of Environmental Management*, 83. 2007. p. 298-306.

GERNJAK, W.; MALDONADO, M.I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; BAUER, R. **Pilot-Plant Treatment of Olive Mill Wastewater (OMW) by Solar TiO₂ Photocatalysis and Solar PhotoFenton.** *Solar Energy*. 2004. p. 567-572.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, R. P. A.; RAMOS, M. L. L. C. **Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos.** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB): São Paulo, 1990.

GODOY, Leandro Pereira De. **A conquista Ciências.** 1ª Ed. p. 90. São Paulo FTD, 2014.

GUIMARÃES, A. J. A.; CARVALHO, D. F. De; SILVA, L. D. B. Da. **Saneamento básico.** Disponível em: <<http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/leonardo/downloads/APOSTILA/Apostila%20IT%20179/Cap%201.pdf>>. Acesso em: 02/11/2017.

JAFRUDEEN, K. and AHSAN, N. **Study of Widely used treatment technologies for hospital wastewater and their comparative analysis.** *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, Nov. 2012. Vol. 5, Issue 1. p. 227-240.

JORDÃO, E. P. e PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** 4ª Edição. Rio de Janeiro: ABES, 932p. 1995.

KAJITVICHYANUKUL, P. and SUNTRONVIPART, N. **Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method.** *Journal of Hazardous Materials*, 138. 2006. 384–391.

KAVITHA, V. and PALANIVELU, K. **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol,** *Chemosphere*, v. 55. 2004. p. 1235-1243.

KERN, D. I.; SCHWAICKHARDT, R. O.; MOHR, G.; LOBO, E. A.; KIST, L. T.; MACHADO, Ê. L. **Toxicity and genotoxicity of hospital laundry wastewaters treated with photocatalytic ozonation.** Science of the Total Environment 443. 2013. p. 566–572

KIWI, J.; LOPEZ, A. and NADTOCHENKO, V. **Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻).** Environmental Science & Technology n° 34. 2011. p. 2162-2168. DOI: 10.1021/es991406i

KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. **Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test.** Chemosphere 40. 2000. p. 701-710.

LAHT, M.; KARKMAN, A.; VOOLAID, V.; RITZ, C.; TENSON, T.; VIRTA, M.; KISAND, V. **Abundances of Tetracycline, Sulphonamide and Beta-Lactam Antibiotic Resistance Genes in Conventional Wastewater Treatment Plants (WWTPs) with Different Waste Load.** PLoS ONE, 98. 2014. p. 103 e 705.

LEE, Y.; KOVALOVA, L.; MCARDELL, C. S.; GUNTEN, U. V. **Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent.** Water Research 64. 2014. p. 134 e 148.

LIN, A.Y.C; WANG, X.H; LIN, C.F. **Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters.** Chemosphere v. 81. 2010. p. 562-570.

LIU, Q.; ZHOU, Y.; CHEN, L.; ZHENG, X. **Application of MBR for hospital wastewater treatment in China,** Desalination 250. 2010. p. 605–608.

LIZ, Marcus Vinicius de. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO₂ e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17B-estradiol e 17a-etinilestradiol; p. 60.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

LU L, MA Y-A, KUMAR M, LIN J-G. **Photo-Fenton pretreatment of carbofuran – Analyses via experimental design, detoxification and biodegradability enhancement.** Separation and Purification Technology 81. 2011. p.325-331.

LUNA, L. A. V.; SILVA, T. H. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMOROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. **Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment.** Journal of Hazardous Materials. V. 276. 2014. p. 332-338.

MACHADO, G.C.X.M.P. **Gestão de resíduos perigosos na FIOCRUZ: diagnóstico e aperfeiçoamento.** p. 121. Monografia. Especialização em Engenharia Sanitária. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2010.

MACHADO, G.C.X.M.P. **Tratamento de efluente de serviço de saúde por processos oxidativos avançados** / Gustavo Carvalhaes Xavier Martins Pontual Machado. – 2014. 122 f. : il. Color. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. Programa de Engenharia Ambiental. Rio de Janeiro. 2014.

MALETZKY, P.; BAUER, R. **The Photo-Fenton method - degradation of nitrogen containing organic compounds**. Chemosphere, Kidlington, v. 37, n.5. 1998. p. 899-909.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. **How and why to combine and biological processes for wastewater treatment**. Water Science Technology 35. 1997. p. 321–327.

MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. **Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios**. Química Nova, v. 33, nº 2. 2010. p. 384-388.

MESDAGHINIA, A.R.; NADDAFI, K.; NABIZADEH, R.; SAEEDI, R; ZAMANZADEH, M. **Wastewater Characteristics and Appropriate Method for Wastewater Management in the Hospitals**. Iranian Journal of Public Health, Vol. 38, nº.1. 2009. p. 34-40.

METCALF, L. e EDDY, H. P. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. McGraw-Hill International Editions, 3ª ed. 1991.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. **FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**. Química Nova, Vol. 30, Nº 2. 2007. p. 400-408.

NTS 004 - NORMA TÉCNICA INTERNA SABESP. **DQO - Demanda Química de Oxigênio. Método de Ensaio**. São Paulo, maio, 1997.

ORIAS, F. e PERRODIN, Y. **Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review**. Science of the Total Environment, 454–455. 2013. 250–276

PIVELI, R.; KATO, M. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Qualidade das águas e poluição: Aspectos físico-químicos**. São Paulo, SP: ABES, 2006. p. 285.

PRADO, T. **Avaliação da eficiência de um sistema de tratamento de efluente hospitalar por processo anaeróbio na remoção de coliformes, Pseudomonas aeruginosa, Klebsiella pneumoniae resistentes a antibióticos e Vírus da Hepatite A**. Tese de Mestrado. FIOCRUZ – Escola Nacional de Saúde Pública – DSSA. 2007

PRADO, T.; PEREIRA, W.C.; SILVA, D.M.; SEKI, L.M.; CARVALHO, APD'A. e ASENSI, M.D. **Detection of extended-spectrum β -lactamase-producing *Klebsiella pneumoniae* in effluents and sludge of a hospital sewage treatment plant.** Letters in Applied Microbiology, 46. 2008. 136-141.

PRAYITNO, Z. K.; BAGYO, Y. R. W. L.; HIROTSUGU K. and HIROYUKI, D. **Hospital wastewater treatment using aerated fixed film Biofilter-ozonation (Af2b/O3).** Advances in Environmental Biology. 2014. p. 1251.

RODRIGUEZ, J.C. **BioChroma e a new and Patented technology for processing radioactive wastewater from nuclear medicine therapy facilities in hospitals and clinics.** World Journal of Nuclear Medicine. 2012. p. 11, 12 e 18.

SAMPAIO, F. S. **Para Viver Juntos.** 4ª Ed. p. 83. São Paulo Edições SM, 2015.

SANTOS, L. H. M. L. M.; MERITXELL G.; MOZAZ, S. R. MATOS, C. D.; PENA, A.; BARCELÓ, D., MONTENEGRO, M. C. B. S. M. **Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals.** Science of the Total Environment 461–462. 2013. p. 302–316.

SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L.B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F.P.M. **Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38—Elimination and degradation kinetics.** Journal of Hazardous Materials, B135, p. 274–279, 2006.

SCHICK, R.; STRASSER, I.; HANS-HENNING, S. **Fluorometric determination of low concentrations of H₂O₂ in water: comparison with two other methods and application to environmental samples and drinking-water treatment.** Water Research. V. 31, p. 1371-1378, 1997.

SECKLER, M. M.; NARIYOSHI, Y. N.; PANTOJA, C. E.; ZACHARIAS, L. C.; PENHA, F. M. **Tecnologias para descarte zero de efluentes líquidos industriais.** Revista Brasileira de Engenharia Química I 2º Quadrimestre, 2016. p. 10-16.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. **Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts.** Catalysis Communications, v. 10, p. 178-182, 2008.

SILVA, D. G. K. C.; MACÊDO, R. G. e LADCHUMANANANDASIVAM, R. **EFLUENTES HOSPITALARES: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA EM UM HOSPITAL NO MUNICÍPIO DE NATAL-RN.** Biofar, Revista de Biologia e Farmácia. ISSN 1983-4209. Volume 06. Nº 02. 2011.

SOBRERO, M. S. e RONCO, A. **Ensayo de toxicidade aguda con semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones.** Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas, Ed. Chile, cap. 4, 2004.

SPERLING M. V. e CHERNICHARO C. **Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions**. IWA Publishing, 2005. London 1452.

SPERLING, M. V. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v.1)** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 1996a.

SPERLING, M. V. **Princípios básicos do tratamento de esgotos. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v.2)** Belo Horizonte: UFMG, 1996b.

SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMI, F. **Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation**. 2009. *Bioresource Technology*, 100: p. 2138–2146

TAVAKOLI, M.B. **Radioactive discharge from patients with thyroid cancer under ¹³¹I treatment and its safe disposal to the public sewer system**. *Contemporary Oncology*. 2005. p. 9, 38 e 41.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. **Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species**. *Water Research* 46. 2012. p. 5374 e 5380.

VECCHIA, A. D. **Diagnóstico Sobre a Situação do Tratamento do Esgoto Hospitalar no Brasil**. *Revista Saúde e Ambiente*, v.10. 2009.

VERLICCHI P.; AUKIDY, M. AI; GALLETTI A., PETROVIC M.; BARCELÒ, D. **Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment**. *Science of The Total Environment*, V 430, 15 July 2012. p. 109-118.

VERLICCHI P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. **Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options**. *Journal of Hydrology* 389. 2010. p. 416–428.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M. AI; ZAMBELLO, E. **What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives**. *Science of the Total Environment* n° 514. 2015. p. 467–491.

WHO, 2013. **World Health Organisation. Safe Management of Wastes from Health-care Activities**. 2ª edição.

WILDE, M. L.; MONTIPO, S.; MARTINS, A. F. **Degradation of b-blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation**. *Water Research* 48. 2014. p. 280 e 295.

XN-3000. **Guia Rápido MKT-70-1193**. 12-11.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. **Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa***. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. V. 76. 2012. p. 182-186.

ZOTESSO, J. P.; COSSICH, E. S.; JANEIRO, V.; TAVARES, C. R. G. **Treatment of hospital laundry wastewater by UV/H₂O₂ process**. *Environmental Science and Pollution Research*, 24. 2017. p. 6278–6287.

APENDICE A - Trabalho Apresentado no VIII ENQAmb

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE HOSPITALAR POR PROCESSO FOTO-FENTON

Roberson Davis Sá^{1}; Vanessa da Silva Carvalho²; Vinícius de Carvalho Soares de Paula³; Sérgio Ricardo Kirilov⁴; Rubia Camila Ronqui Bottini⁵; Lidia Lima⁶; Marcus Vinicius de Liz⁷.*

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR – roberson@alunos.utfpr.edu.br;

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR – vanessacarvalho@alunos.utfpr.edu.br

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR – vinicisp@hotmail.com

⁴Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR – kirilov@alunos.utfpr.edu.br

⁵Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – rubia_bottini@yahoo.com.br

⁶Complexo Hospital de Clínicas – UFPR – lidia.lima@hc.ufpr.br

⁷Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – marcusliz@utfpr.edu.br

ABSTRACT

According to the CONAMA 430/11, hospital waste they can be launched in the sewage collection network, as long as it meets the parameters of NBR 9800/87. However, this resolution does not establish limit values for physico-chemical characterization of hospital waste. CONAMA also establishes in article 23, section III, that these residues may be evaluated for their toxicity. In this work the evaluation of two forms of application of photo-Fenton process for the treatment of hospital waste from a hematographic analysis equipment. The efficiency of the method was evaluated by determination of the chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and phytotoxicity tests with *lactuca sativa*, performed in the raw sample and after application of each of the selected treatment methods. The best results indicated a COD reduction of the order of 79%, obtained after 180 minutes of treatment. Under these conditions the phytotoxicity assays demonstrated a toxicity reduction of the order of 43%. Thus, even for the best time employed, despite the COD reduction achieved, the treatment process was not yet effective in completely eliminating the toxicity problems associated with the sample.

Keywords: AOP. Toxicity. Hazardous residues.

1 INTRODUÇÃO

Vários relatos na literatura discutem o aumento de organismos resistentes a antibióticos (LATH et al., 2014), sendo pouco abordado o problema relacionado aos efluentes hospitalares ou a tratamentos pontuais realizados nestes estabelecimentos. Os efluentes oriundos de hospitais podem conter microrganismos, metais pesados, produtos farmacêuticos, produtos químicos tóxicos, resíduos radioativos, entre outros (SUAREZ et al., 2009).

Em 2002, através de nota técnica, a Anvisa considerou que efluentes líquidos hospitalares não representavam maior risco para a saúde pública e ambiental do que os esgotos sanitários domésticos (ANVISA/MMA, 2002). Além do Brasil, países como França, Índia, Suíça, Taiwan, Argentina e Itália também lançam seus resíduos hospitalares diretamente no esgoto (ZOTESSO et al., 2017).

Entretanto, há algum tempo já são reportados trabalhos provando que o efluente hospitalar possui características diferentes do efluente doméstico, devido à complexidade de compostos presentes em sua matriz (EMMANUEL et al., 2001).

Apesar das atuais legislações nacionais tratarem o efluente hospitalar como esgoto doméstico, em diversos países tal efluente é tratado de maneira diferenciada, devido a suas particularidades, conforme apresentado na Tabela 1, uma das inúmeras diferenças é a carga orgânica.

Tabela 1. Comparação da concentração média de poluentes nos efluentes urbanos e efluentes hospitalares

Poluentes	Unidade	Efluente urbano	Efluente Hospitalar 1	Efluente hospitalar2
Sólidos Suspensos	mg L ⁻¹	300	225	115
DBO _{5,20}	mg L ⁻¹	220	603	410
COT	mg L ⁻¹	160	211	1050
DQO	mg L ⁻¹	500	855	1350
Fósforo Total	mg L ⁻¹	8	8.80	*
Cloretos	mg L ⁻¹	50	188	*
DBO/DQO		44%	70%	30%

1 - Emmanuel et al., 2001; 2 Kajitvichyanukul e Suntronvipart, 2006 (*Não informado);

Além disso, tem sido cada vez mais frequente a publicação de artigos que tem determinado a presença de fármacos em águas superficiais, bem como a ineficiência dos sistemas de tratamento de esgoto para este tipo de analito (CHIARELLO et al., 2016).

Desta forma, o lançamento de efluentes hospitalares diretamente no sistema de tratamento de esgoto doméstico representam um risco potencial para o meio ambiente (GAUTMAN et al., 2007).

Recentemente, trabalhos têm sido publicados em relação ao tratamento de água oriunda do setor de lavanderia, devido, principalmente, ao grande volume de efluente gerado neste processo (ZOTESSO, 2017). No entanto, a especificidade de resíduos dos setores dentro do próprio hospital sugere um tratamento específico e diferenciado para cada gerador, previamente discriminado em um Plano de Gerenciamento de Resíduos do Serviço de Saúde, indo ao encontro com os princípios de sustentabilidade ambiental dos países mais desenvolvidos (FILTRATION+SEPARATION, 2015).

Tendo em vista a complexidade do efluente hospitalar, o estudo em questão se propõe a realizar testes em escala de bancada com o efluente produzido no prédio de laboratórios de um hospital público de grande porte na região de Curitiba. Neste ambiente, para reduzir o volume de amostra e reagentes gastos e auxiliar as análises laboratoriais, o hospital possui equipamentos automatizados, os quais chegam a realizar mais de 1000 análises diárias.

Os equipamentos realizam autolavagem com soluções de limpeza, gerando um volume de efluentes líquidos altamente recalcitrantes, resultado de uma mistura de substâncias necessárias aos procedimentos de análise, sendo descartadas na rede de esgoto doméstico do hospital, sem tratamento específico ou verificação dos padrões de lançamento, toxicidade e patogenicidade.

Os Processos Avançados de Oxidação (AOPs) se apresentam como alternativa para tratamento deste tipo de efluente. Os AOPs têm objetivo de mineralizar ou diminuir a recalcitrância dos compostos orgânicos mais complexos, de modo a convertê-los em

substâncias biodegradáveis ou inertes, como dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, diferentemente dos métodos que envolvem somente transferência de fase (MARMITT et al., 2010). Além disso, o baixo custo de alguns Processos Avançados de Oxidação se torna uma área de interesse para os centros médicos (MACHADO, 2012)

O presente estudo pretende avaliar a eficiência do processo foto-Fenton para tratamento de um efluente hospitalar oriundo de equipamento de testes hematológicos. Serão monitorados parâmetros como demanda química de oxigênio, carbono orgânico total e fitotoxicidade, antes e após o tratamento, para acompanhamento da eficiência do processo.

2 METODOLOGIA

Para este trabalho 5 litros de efluente foram coletados do equipamento SYSMEX XN-3000™ - Sistema de Automatização Compacta em Hematologia utilizando-se frascos de vidro âmbar, devidamente limpos e sem contaminação. As amostras do efluente foram acondicionadas em caixa térmica em presença de gelo e transportadas até o laboratório. Após homogeneização, o efluente foi distribuído em 5 frascos de 1 L, rotulados e armazenados em congelador, a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nos processos de análise e lavagem os seguintes reagentes são utilizados em maior ou menor grau, de acordo com a demanda necessária: Cloreto de sódio, Tampão Tricine, EDTA-2K, Lauril sulfato de sódio, Sais de quaternário de amônia orgânico, Surfactante aniônico, Tensoativos aniônicos, Corante polimetina, Etilenoglicol, Metanol, Etanol e Hipoclorito de Sódio, além do material coletado para análise.

Em laboratório a amostra foi submetida à determinação de pH (pHmetro Hanna HI 2211), DBO, DQO e COT (Thermo Scientific, HiperTOC). A determinação da DBO foi realizada por método manométrico utilizando sensor Oxitop, a DQO foi realizada empregando-se o método de refluxo fechado com dicromato de potássio, de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), com curva analítica construída entre 50 a $900\text{mgO}_2\text{ L}^{-1}$, com R^2 de 0,9901. O teor de COT (carbono orgânico total) foi medido através de um analisador de carbono total (CT), modelo HiperTOC (Thermo Scientific). O modelo para a obtenção do CT é baseado na reação com persulfato de sódio para a formação de radicais hidroxila que destroem as ligações C-H levando a formação de CO_2 e água na presença da luz UV. A água é drenada e o CO_2 é quantificado por um detector de infravermelho. O carbono inorgânico (CI) é baseado na geração e detecção de CO_2 após reação com HNO_3 . O COT é obtido através da diferença do CT com o CI.

Ensaio de fitotoxicidade com semente de *Lactuca sativa*, variedade Boston branca (Isla Pak®), com índice de germinação indicado pelo fabricante entre 87 e 95%, seguiram a metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004) e Young et al. (2012). Neste teste 15 sementes foram dispostas em placa de Petri (10 cm de diâmetro), colocadas sobre um papel filtro (80 g m^{-2} , Unifil) com 4mL de amostra. As placas foram envolvidas com filme plástico e incubadas em BOD a $20\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem foto período, por 120 horas. Solução comercial de glifosato (48% m/v) a 6% foi utilizada como controle positivo e água de osmose reversa (Quimis) foi utilizado como controle negativo. Testes iniciais foram realizados com as amostras diluídas inicialmente a 10%. Todas as amostras e controles foram feitos em triplicata ($n=3$).

Após o período de exposição, o comprimento das radículas foi medido com uma casa decimal. Radículas com crescimento inferior a 0,2 cm foram consideradas não germinadas. Foram calculadas as médias de comprimento de cada replicata, assim como o desvio padrão (DP). Os resultados foram avaliados através do índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG). O ICR e IG foram calculados conforme as equações (2) e (3), respectivamente.

$$ICR = \frac{\text{média do comprimento das radículas da amostra}}{\text{média do comprimento das radículas do controle negativo}} \quad (2)$$

$$IG = \frac{\text{média da germinação de cada réplica da amostra}}{\text{média da germinação de cada réplica do controle negativo}} \times 100 \quad (3)$$

De acordo com Young et al. (2012), conforme o valor obtido para o ICR, a amostra é classificada do seguinte modo:

- inibição do crescimento da radícula (I): $0 < ICR < 0,8$
- efeito não significativo (NS): $0,8 < ICR < 1,2$
- estimulação do crescimento da radícula (E): $ICR > 1,2$

Os testes de degradação foram realizados em reator de bancada com capacidade de 600 mL de solução, equipado com refrigeração por água e agitação magnética. Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W, desprovida do bulbo original e envolvida em bulbo de vidro, permitindo a análise utilizando radiação UVA-Vis.

O processo foto-Fenton foi realizado de duas maneiras. Na primeira condição, chamado de sistema abrandado, a lâmpada foi disposta a 13 cm da superfície do efluente, apresentando irradiância UVA de $1,35 \text{ mW cm}^{-2}$. Esta condição simula a intensidade de irradiação relatada na literatura (LIZ, 2013) para experimentos solares realizados na região de Curitiba, variável de $1,2$ à $2,6 \text{ mW cm}^{-2}$. A irradiação foi medida utilizando radiômetro UVA (Instrutherm, MRUR 202). Durante o período de irradiação o efluente foi agitado magneticamente, a temperatura da reação manteve-se próxima a 21°C , e o processo foi conduzido por 120 minutos com reinjeção de peróxido a cada 30 minutos. Foram retiradas alíquotas para análise do H_2O_2 residual e DQO nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos. A concentração inicial de peróxido foi definida em 300 mg L^{-1} , e a concentração de Fe^{2+} foi de 15 mg L^{-1} . A quantidade de reagentes utilizada em cada experimento foi determinada a partir da DQO inicial, e a reinjeção de H_2O_2 foi realizada para reestabelecer as condições iniciais do processo. A determinação da concentração do peróxido residual foi realizada através de metodologia espectrofotométrica, baseada na formação do complexo peróxido de titânio (IV) na presença de ácido sulfúrico (BRANDHUBER; KORSHIN, 2009). A concentração de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^T$ também foi realizada por metodologia espectrofotométrica (APHA, 2005)

Na segunda condição avaliada a lâmpada com proteção do bulbo de vidro foi mergulhada na solução, apresentando irradiância UVA de $22,3 \text{ mW cm}^{-2}$. As condições iniciais de H_2O_2 e Fe^{2+} permaneceram as mesmas, entretanto verificou-se a necessidade de reinjeção do H_2O_2 ser realizada a cada 15 minutos, sendo o ensaio estendido até 180 minutos.

A DQO do efluente foi acompanhada durante os processos para que se observasse, ao final, o progresso da degradação.

A análise de COD e toxicidade foram realizadas no efluente após o tempo de 180 minutos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Admitindo-se a matéria orgânica um problema dos efluentes hospitalares, inicialmente a amostra foi caracterizada quanto aos parâmetros pH, DBO, DQO e TOC, sendo observados os valores de 7,45, 7622 mg L⁻¹, 23790 mg L⁻¹ e 4107 mg L⁻¹, respectivamente, dando uma relação DBO/DQO da ordem de 32%.

Segundo Fresenius et al. (1990) se a relação DBO/DQO $\leq 0,5$ o efluente apresentará substâncias químicas com baixa biodegradabilidade, diminuindo ou atrasando o processo de biodegradação. Considerando a escala apresentada por Eckenfelder, 1999, na faixa de 25%-50% o resíduo é classificado como efluente moderadamente biodegradável. Uma relativamente baixa biodegradabilidade de efluente hospitalar também foi relatada por Emmanuel et al. (2005). Ainda, Comparando-se a relação DBO/DQO deste trabalho com os valores apresentados na Tabela 1, observa-se resultado próximo ao obtido por Kajitvichyanukul e Suntronvipart (2006), para um efluente hospitalar, onde também foram realizados tratamentos por processo foto-Fenton.

Devido aos valores elevados de DQO optou-se por diluir inicialmente a amostra a 10% para realização dos ensaios de degradação pelos processos foto-Fenton.

O início do experimento, tempo zero, nas duas condições avaliadas, foi considerado a partir do momento que a lâmpada de vapor de mercúrio foi acionada.

O resultado do processo “abrandado”, lâmpada posicionada 13 cm acima da solução, e do processo com lâmpada mergulhada na solução, serão denominados de reação 1 e reação 2, respectivamente.

Em todos os tempos monitorados, para ambos os métodos, o consumo de H₂O₂ foi superior a 88% (Figura 1), justificando a necessidade de reinjeção do H₂O₂ para a continuidade do processo. Além disso, a Figura 1 apresenta os resultados para remoção da DQO para os dois métodos, com o processo passando a ocorrer de forma mais eficiente para a reação 2 após 120 minutos de tratamento, motivando seu prolongamento até 180 minutos, onde observou-se uma redução de 79% da DQO.

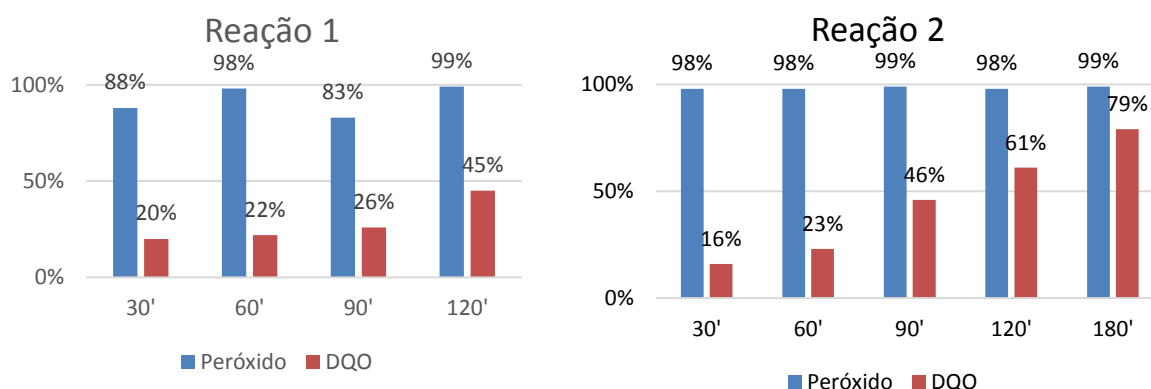
Também foi observada visualmente a descoloração do efluente, o qual passou de azul para incolor, em ambos os casos, comprovando a quebra de grupos cromóforos de substâncias presentes no meio reacional.

Outro parâmetro monitorado foi carbono orgânico total, sendo medidos no tempo inicial e final de cada processo. Observou-se para a reação 1 (abrandada) uma redução do COT inferior a 1% , e para a reação 2 uma redução da ordem de 90%.

Para a reação 1 mesmo havendo uma redução na DQO da ordem de 45% após 120 minutos de tratamento, observa-se que as estruturas presentes não foram levadas à degradação até que houvesse mineralização dos compostos presentes no efluente. Para a reação 2 a mineralização observada foi amplamente favorável. O valor inferior da DQO, em relação ao COT, pode ser interpretado pela própria variação aceitável para o método, além da presença de substâncias sabidamente interferentes no processo, como cloretos, e cadeias alquílicas, atribuídas para reagentes usados no próprio processo instrumental, como Cloreto

de sódio, hipoclorito de sódio, lauril sulfato de sódio, sais orgânicos de quaternário de amônia, surfactantes aniônicos e tenso ativos aniônicos (APHA, 2015).

Figura 1. Consumo de Peróxido e degradação da DQO



Fonte: O Autor.

Machado (2014) avaliou a degradação por processo foto-Fenton de um efluente oriundo de equipamento automático de análise bioquímica de soro e sangue humano, com DQO inicial da ordem de 700 mg L⁻¹. No processo foi usada uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 250 W, proporcionando uma radiação na superfície da amostra da ordem de 24,7 mW cm⁻², próxima da observada neste trabalho quando a lâmpada foi mergulhada. Nestas condições Machado verificou uma redução da DQO da ordem de 76% após 60 minutos de tratamento, muito próximo ao observado neste trabalho após 180 minutos. Essa diferença pode ser explicada pelas proporções de Fe²⁺ e H₂O₂ utilizadas por Machado, da ordem de 2230 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 446 mg L⁻¹ de Fe²⁺.

No trabalho de Kajitvichyanukul e Suntronvipart (2006), a degradação de um efluente hospitalar com DQO de 2250 mg L⁻¹ foi realizada por processo foto-Fenton, por 120 minutos, usando aproximadamente 9000 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 225 mg L⁻¹ de Fe²⁺, sem reinjeção de H₂O₂. No processo foi usada uma lâmpada germicida de 10W e a remoção da DQO do efluente foi da ordem de 77%. Percebe-se, neste caso, elevados consumos de H₂O₂ e Fe²⁺.

Nos testes de fitotoxicidade com o efluente bruto diluído a 10% foi observada inibição significativa no crescimento radicular de *Lactuca sativa*, apresentando ICR = 0,19 e p<0,01 no ensaio ANOVA seguido por teste de Tukey. Fato que demonstra o elevado potencial tóxico do efluente antes do tratamento, sendo possivelmente associado à complexa composição química e a presença de compostos biologicamente ativos, causando toxicidade a organismos não alvo (BERTO et al., 2009).

A amostra analisada ao final da reação 1, apresentou aumento na toxicidade em relação ao efluente bruto diluído à 10%, neste caso, houve inibição na germinação das sementes (IG=0%). Esse resultado pode estar relacionado à formação de subprodutos de degradação, uma vez que não houve mineralização das formas químicas presentes no efluente (Cardoso, 2004).

Para a amostra analisada ao final da reação 2, houve inibição significativa no alongamento das radículas, apresentando ICR=0,62 e p<0,01 no ensaio ANOVA seguido por teste de Tukey.

Porém ficou evidente a redução da toxicidade em relação a reação 1 e ao efluente bruto diluído à 10%, o que demonstrou que a otimização do tratamento, usando a lâmpada submersa na solução, e maior tempo total de reação (180min) possibilitou a observação de melhores condições para parâmetros físico-químicos e biológicos.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante as análises demonstram que o processo, Foto-Fenton, é um promissor meio de tratamento de efluentes de origem hospitalar.

Através do método denominado reação 2 foram alcançados valores de redução da DQO da ordem de 79% após 3h de tratamento. Os resultados de COT também confirmam uma alta capacidade de mineralização do processo, da ordem de 90%.

Ainda, a fitotoxicidade do efluente foi reduzida de forma significativa na reação 2, demonstrando que mais estudos relacionados a otimização das condições de tratamento devem ser realizados para obter melhores reduções de toxicidade.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR pelo aporte financeiro para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 9800**. Criteria for disposal of industrial liquid effluents in sanitary sewerage public collector system. Rio de Janeiro, 1987.
- APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21ª edição, Washington, DC., 2005.
- BERTO, J. et al. Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewaters. **Ecotoxicol. environ. saf.**, 72, 1076–1081, 2009.
- BRANDHUBER, P. J. et al. Methods for the detection of residual concentrations of hydrogen peroxide in advanced oxidation processes. Alexandria, VA. **WateReuse Foundation**, 2009.
- BRASIL. **Nota Técnica: UINFS/GGTES/ANVISA**, 2002. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/NotaTecnica_3aReuniSubGTServSaude.pdf>. Acessado em 19 de agosto de 2017.
- BRASIL. **Resolução CONAMA** Nº 430, Art. 16, § 3º, de 13 de maio de 2011.
- CARDOSO, V. J. M. Germinação. In: Kerbauy, G. B. (Coord.) **Fisiologia Vegetal**. Great Britain, Wallingford: CAB International, 2000. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.
- CHIARELLO, M. et al. **Environ Sci Pollut Res**, 23: 16079, 2016.
- E. DORIN et al. Hospital gestão ambiental e resíduos: experiências brasileiras. **J. Env. Assmt. Pol. Mgmt.**, 14, p. 1250018, 2012.
- ECKENFELDER, W.W. **Industrial Water Pollution Control**. McGraw-Hill **Science/Engineering/Math**. New York, U.S.A. , 1999.

- EMMANUEL E. et al. Caractérisation chimique, biologique et écotoxicologique des effluents hospitaliers. **Déchets Sciences et Techniques, revue francophone d'écologie industrielle**, N° 22 – 2ème trimestre, 31-33, 2001.
- EMMANUEL, E. et al. Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network, **J. Hazard. Mater.** A 117, 1–11, 2005.
- FILTRATION+SEPARATION**; New standard for hospital wastewater treatment. Volume 52, ISSUE 3, p. 44-45, May/June, 2015.
- GAUTAM, A. et al. Estudo preliminar de opções de tratamento físico-químico para águas residuais hospitalares, **J. environ. manag.**, 83, pp. 298-306, 2007.
- KAJITVICHYANUKUL, P. et al. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. **J. Hazard. Mater** 138, 384–391, 2006.
- LAHT, M. et al. Abundances of Tetracycline, Sulphonamide and Beta-Lactam Antibiotic Resistance Genes in Conventional Wastewater Treatment Plants (WWTPs) with Different Waste Load. 2014. **PLoS ONE**, 9(8): e103705.
- LIZ, Marcus Vinicius de. Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO₂ e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17B-estradiol e 17a-etinilestradiol; p. 60. Tese de Doutorado. **Universidade Federal do Paraná**. Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.
- MACHADO, Gustavo Carvalhaes Xavier Martins Pontual. Tratamento de efluente de serviço de saúde por processos oxidativos avançados. 122 f. : il. Color. Dissertação (mestrado) – **UFRJ**, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2014.
- MARMITT, S. et al. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Quím. Nova**, v. 33, nº2, p. 384-388, 2010.
- SOBRERO, M. S. e Ronco, A. Ensayo de toxicidade aguda con semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. **Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas**, Ed. Chile, cap. 4, 2004.
- SUAREZ, S. et al. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. 2009. **Bioresour Technol**, 100: 2138–2146
- W. FRESENIUS et al. Technologie des eaux résiduaires — Production, collecte traitement et analyse des eaux résiduaires, **Springer-Verlag**, Berlin, p. 1137, 1990.
- YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicol. environ. saf.**, n.76, p.182-186, 2012.
- ZOTESSO, JP. et al. Treatment of hospital laundry wastewater by UV/H₂O₂ process. **Environ Sci Pollut Res.**, 24: 6278, 2017.

"O químico
e os desafios
ambientais na
sociedade atual"

Certificado

VIII ENQA mb

CURITIBA

CERTIFICAMOS QUE

o trabalho "AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE HOSPITALAR POR PROCESSO FOTO-FENTON" de autoria de "ROBERSON DAVIS SÁ, VANESSA DA SILVA CARVALHO, VINÍCIUS DE CARVALHO SOARES DE PAULA, SÉRGIO RICARDO KIRILOV, RUBIA CAMILA RONQUI BOTTINI, LIDIA LIMA e MARCUS VINICIUS DE LIZ" foi apresentado em forma de pôster no VIII Encontro Nacional de Química Ambiental, realizado no período de 03 a 06 de outubro de 2017, em Curitiba - PR.

Curitiba, 06 de outubro de 2017.

Danielle Caroline Schnitzler
Danielle Caroline Schnitzler
Presidente do Conselho Organizador

**APENDICE B - Trabalho Apresentado na III Conferência Latino Americana de
Hospitais Verdes e Saudáveis – 10º Seminário Hospitais Saudáveis 2017**



TRATAMENTO DE EFLUENTE DE EQUIPAMENTO LABORATORIAL AUTOMATIZADO ATRAVÉS DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Roberson Davis Sá, Universidade Tecnológica Federal do Paraná;

Vinícius de Carvalho Soares de Paula, Universidade Tecnológica Federal do Paraná;

Rubia Camila Ronqui Bottini, Universidade Tecnológica Federal do Paraná;

Lidia Lima, Complexo Hospital de Clínicas;

Marcus Vinicius de Liz, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

1. INTRODUÇÃO

Segundo a ANVISA (2002) efluentes líquidos hospitalares não representam maior risco para a saúde pública e ambiental do que os esgotos domésticos, no entanto, estudo realizado em uma estação de tratamento de esgoto de um hospital no estado do RJ, identificou a bactéria *Klebsiella pneumoniae*, produtora de um gen de resistência a antibióticos (PRADO et al., 2008). Os efluentes oriundos de hospitais podem conter microrganismos, metais pesados, produtos farmacêuticos e químicos tóxicos, resíduos radioativos e outros (SUAREZ et al., 2009), além de uma grande diferença na carga orgânica. O presente estudo avaliou a eficiência do processo foto-Fenton, técnica com geração de radical $\cdot\text{OH}$ in situ, substância altamente reativa e não seletiva, para tratamento de um efluente hospitalar oriundo de equipamento de testes hematológicos. Foram monitorados a demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e fitotoxicidade, antes e após o tratamento, para analisar a eficiência do processo.

2. METODOS

Foram coletados 5 L de efluente do equipamento SYSMEX XN-3000™ do laboratório de hematologia de um hospital terciário de grande porte. Em laboratório determinou-se o pH (Hanna HI 2211), DBO, e COT (Thermo Scientific, HiperTOC). A determinação da DBO foi realizada por método manométrico. A DQO foi obtida empregando-se o método de refluxo fechado com dicromato de potássio (APHA 2005). Realizaram-se ensaios de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* (Isla Pak®), seguindo metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004) e Young et al. (2012). Os testes de degradação foram realizados em reator de bancada. Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de alta pressão de vapor de Hg de 125 W, envolvida em bulbo de vidro, utilizando radiação UVA-Vis. O processo foto-Fenton foi realizado de 2 maneiras. Primeiro, com a lâmpada a 13 cm acima do efluente (processo abrandado), por 120 min, simulando a intensidade de irradiação solar na região de Curitiba (LIZ, 2013). Na segunda condição, a lâmpada foi mergulhada na solução, apresentando maior irradiância (processo intenso), por 180 min. A DQO do efluente foi acompanhada durante os 2 processos. Ao final obteve-se o progresso da degradação. A análise de COT e toxicidade foram realizadas no efluente após o término do tratamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização inicial indicou pH (7,45), DBO (7622 mg L⁻¹), DQO (23790 mg L⁻¹) e COT (4107 mg L⁻¹), com relação DBO/DQO de 32%, indicando que o efluente apresenta substâncias químicas com baixa biodegradabilidade (FRESENIUS et al., 1990). Ainda, este efluente apresenta um valor de DQO muito acima dos parâmetros comuns, sendo considerado de alta toxicidade ao meio ambiente. Para possibilitar ensaios de degradação pelo processo foto-Fenton diluiu-se a amostra a 10%. No processo “abrandado” a redução de DQO em 2h foi da

FORTALECENDO OS CUIDADOS DE SAÚDE: PARA UMA LIDERANÇA AMBIENTALMENTE SUSTENTÁVEL E SAUDÁVEL



ordem de 45% e redução do COT < 1%. No processo intenso a redução da DQO alcançou 79% após 3 horas (61% após 2h), e o COT reduziu 90%, indicando alta eficiência de tratamento pelo processo avaliado. Nos testes de fitotoxicidade, antes da reação, não houve germinação das sementes, o mesmo ocorrendo após análise da amostra tratada pelo método abrandado. Para as amostras analisadas pelo método intenso houve redução do efeito tóxico, demonstrando sua maior eficiência de tratamento, confirmando os resultados obtidos para DQO e COT. Os resultados indicam que o resíduo testado pode ser um problema se for lançado *in natura* na rede de esgoto. Tratamentos pontuais, como o processo foto-Fenton, podem reduzir este risco. Testes em maior escala ainda precisam ser realizados.

4. CONCLUSÕES

A caracterização inicial da amostra avaliada demonstrou a alta toxicidade do resíduo analisado. Outros estudos de tratamento de efluente de lavanderia hospitalar (ZOTESSO, 2017), e efluente hospitalar bruto (KAJITVICHYANUKUL e SUNTRONVIPART 2006), também indicaram que estes efluentes são potencialmente poluidores e podem causar danos à saúde pública e ao meio ambiente. Estas evidências nos levam a pensar em tratamentos pontuais, sempre que possível. Neste contexto o processo foto-Fenton pode ser considerado um promissor meio de tratamento destes efluentes. Nossos melhores resultados alcançaram redução da DQO da ordem de 79% após 3 h de tratamento. Os resultados de COT confirmam uma alta capacidade de mineralização do efluente, da ordem de 90%, com uma redução significativa da fitotoxicidade. Mais estudos relacionados a otimização das condições de tratamento devem ser realizados para obtenção de melhores reduções de toxicidade, bem como para o tratamento de volumes maiores de resíduo.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Hospital de Clínica da UFPR pela parceria, e a UTFPR pelo aporte financeiro para realização deste trabalho.

6. TIPO DO RESUMO

A - Pesquisa Acadêmica.

7. TEMA

3 - Resíduos

8. PALAVRAS-CHAVE

PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO. TOXICIDADE. RESÍDUOS PERIGOSOS.

9. REFERÊNCIAS

APHA – American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21ª edição, Washington, DC., 2005.

BRASIL. Nota Técnica: UINFS/GGTES/ANVISA, 2002. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/NotaTecnica_3aReuniSubGTServSaude.pdf>. Acessado em 19 de setembro de 2017.

KAJITVICHYANUKUL, P. et al. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. J. Hazard. Mater 138, 384–391, 2006.

LIZ, MARCUS VINICIUS DE. Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO₂ e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona,



**FORTALECENDO OS CUIDADOS DE SAÚDE:
PARA UMA LIDERANÇA AMBIENTALMENTE
SUSTENTÁVEL E SAUDÁVEL**

17B-estradiol e 17a-etinilestradiol; p. 60. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

SOBRERO, M. S. e Ronco, A. Ensayo de toxicidade aguda con semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas, Ed. Chile, cap. 4, 2004.

PRADO, T., PEREIRA, WC, SILVA, DM, SEKI, LM, CARVALHO, APD'A. e Asensi, MD, Detection of extended-spectrum β -lactamase-producing *Klebsiella pneumoniae* in effluents and sludge of a hospital sewage treatment plant. *Lett Appl Microbiol* Aplicada, 46: 136-141. 2008.

SUAREZ, S. et al. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresour Technol*, 100: 2138–2146. 2009.

W. FRESENIUS et al. *Technologie des eaux r´esiduairees — Production, collecte traitement et analyse des eaux r´esiduairees*, Springer-Verlag, Berlin, p. 1137, 1990.

YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, n.76, p.182-186, 2012. ZOTESSO, JP. et al. Treatment of hospital laundry wastewater by UV/H₂O₂ process. *Environ Sci Pollut Res.*, 24: 6278, 2017.

ZOTESSO, JP, COSSICH, ES, Janeiro, V. et al. *Environ Sci Pollut Res* 24: 6278. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6860-5>. 2017.



**3ª CONFERÊNCIA
LATINO AMERICANA DA
REDE GLOBAL HOSPITAIS
VERDES E SAUDÁVEIS**



**SEMINÁRIO
HOSPITAIS
SAUDÁVEIS
SHS 2017**

FORTALECENDO OS CUIDADOS DE SAÚDE:
PARA UMA LIDERANÇA AMBIENTALMENTE
SUSTENTÁVEL E SAUDÁVEL

Certificamos que

**Roberson Davis Sá, Vinícius de Carvalho Soares de Paula, Rubia Camila Ronqui Bottini,
Lidia Lima e Marcus Vinicius de Liz**

Apresentaram o pôster intitulado: “TRATAMENTO DE EFLUENTE DE EQUIPAMENTO
LABORATORIAL AUTOMATIZADO ATRAVÉS DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO” no 10º
**Seminário Hospitais Saudáveis e 3ª Conferência Latino-Americana da Rede Global de
Hospitais Verdes e Saudáveis** realizados nos dias 09, 10 e 11 de outubro de 2017 em São
Paulo, SP, Brasil.

Lic. Verônica Odriozola
Diretora Executiva
Saúde Sem Dano - América Latina

Maria Cristina Megid
Diretora Técnica do CVS
Centro de Vigilância Sanitária



ANEXO A - Controle Analítico

Irradiância

A lâmpada de UV teve seu fluxo radiante determinado por um radiômetro UVA (Instrutherm, MRUR 202), modelo SL 100. A irradiância medida é o fluxo de energia recebida por unidade de área (W/m^2) e a energia acumulada é o produto da irradiação global pelo tempo de irradiação, expresso em Wh/m^2 .

O radiômetro possui um sensor composto de uma célula de silício expandida e um filtro de correção para a radiação difusa. Este sensor foi exposto a irradiância na mesma altura da superfície do efluente no reator quando realizado o experimento abrandado, já no segundo experimento, intenso, o sensor ficou a 1mm do bulbo de vidro.

Determinação de Fe^{+n}

As determinações de Fe^{2+}/Fe^{total} foram realizadas através de metodologia baseada na complexação do Fe^{2+} com 1,10-ortofenantrolina, e redução de Fe^{total} a Fe^{2+} em presença de hidroquinona segundo APHA -3500 – Fe D (APHA, 2012). As soluções utilizadas nesta análise foram hidroquinona, citrato de sódio, o-fenantronina e solução padrão de ferro. A determinação de Fe^{+n} foi realizada através de curva analítica, no qual foram obtidas as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{total} das alíquotas amostradas em tempos diferenciados ao longo das reações.

As leituras da concentração de ferro foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) em 508 nm, com cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual

As concentrações de peróxido de hidrogênio residual utilizado nos processos Fenton e foto-Fenton foram avaliados com o reagente Allper® (Peróxidos do Brasil®), através de metodologia espectrofotométrica fundamentada na reação com titânio, adaptada de Schick *et al.* (1997). Este método baseia-se na reação

entre o titânio e peróxido de hidrogênio, levando à formação de complexo de coloração amarelada.

As leituras dessa concentração foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) em 395 nm, com cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Determinação de Fenóis Totais

A determinação de espécies fenólicas totais formadas durante a degradação foi realizada pelo procedimento de Folin-Ciocalteu (APHA, 2012).

A determinação dos fenóis totais foi realizada através de curva analítica de ácido gálico, compreendida entre 0,5 e 50 mg L⁻¹, sendo o resultado expresso em mg L⁻¹ equivalente de ácido gálico.

As leituras das concentrações foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) na faixa de absorção de 700 nm, com cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Determinação da DQO

A determinação da DQO foi realizada empregando-se o método de refluxo fechado, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Utilizou-se solução de K₂Cr₂O₇ como agente oxidante. A digestão da amostra será realizada a 150°C por 2 horas em bloco digestor e a leitura do ensaio por espectrofotometria pela absorção do íon Cr³⁺ na região de 400 nm.

Obteve-se curva analítica construída entre 50 a 900 mg O₂ L⁻¹, com R² de 0,9901.

Determinação da DBO

A matéria orgânica presente nas águas naturais e nos efluentes domésticos e industriais tende a ser mineralizada naturalmente pelos microrganismos aeróbios existentes, consumindo oxigênio dissolvido no meio aquoso.

O teste de DBO tem por objetivo, determinar essa quantidade de oxigênio consumido, e, assim, relacionar com a quantidade de matéria orgânica – biodegradável – presente na amostra.

O método empregado para determinação da DBO é o da diluição, incubação por um período de 5 dias a 20 °C, com a determinação dos níveis iniciais e finais de oxigênio através do método da Azida modificado. Adicionou-se à amostra soluções nutritivas garantindo uma melhor eficiência no metabolismo dos microrganismos envolvidos no teste, e uma solução tampão, garantindo um pH de 6,5 a 7,5.

Durante os 5 dias do teste, as amostras ficaram num ambiente desprovido de luz, à fim de evitar o aparecimento de organismo clorofilados fotossintéticos.

Determinação de COT

A determinação do carbono orgânico total foi realizada através de um analisador de carbono orgânico (HiperTOC - Thermo Scientific), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas, assim como a determinação de CO₂ por espectroscopia infravermelho, conforme descrito no método 5310C do APHA (2012).

O modelo para obtenção do CT é baseado na reação com persulfato de sódio para formação de radicais hidroxila que destroem as ligações C-H levando a formação de CO₂ e água na presença da luz UV. A água é drenada e o CO₂ é quantificado por um detector de infravermelho. O carbono inorgânico (CI) é baseado na geração e detecção de CO₂ após reação com HNO₃. O COT é obtido através da diferença do CT com o CI.

Determinação de Cloretos

Realizada através do método de Mohr, a determinação dos cloretos, presentes nas amostras, se baseia na titulação com nitrato de prata 0,0141 mol L⁻¹ em meio ligeiramente alcalino. O cloreto tem mais afinidade pela prata que o nitrato, ocorrendo a precipitação de cloreto de prata. O indicador utilizado é o cromato de potássio, que também apresenta maior afinidade pela prata que o nitrato, porém menor que o cloreto. Assim, quando se esgota todo o cloreto da amostra, a prata passa a reagir com o cromato. Esse momento é observado quando a amostra, amarela, passa para uma cor semelhante a cor de “tijolo”.

Determinação de NH_4^+

A determinação de NH_4^+ foi realizada segundo o método do fenol, onde forma-se um composto de cor azul intensa, o indofenol, pela adição da amônia com hipoclorito e fenol, catalisada por nitroprussiato de sódio.

A curva analítica é preparada com uma solução estoque de nitrogênio amoniacal (1000 mg L^{-1}), a curva analítica foi construída de $0,1$ à $0,6 \text{ mg L}^{-1}$.

Determinação de NO_2^-

O princípio da determinação de nitrito em água segue o método colorimétrico com a formação de uma cor vermelho púrpura produzida entre pH 2 e 2,5 depois da adição de sulfanilamida e N-(1-naftil) etilenodiamino à amostra.

Utiliza-se para o preparo da curva uma solução estoque de nitrito (100 mg L^{-1}), preparando-se uma curva analítica de $0,05$ à $0,80 \text{ mg L}^{-1}$.

Determinação de NO_3^-

O método baseia-se na redução quantitativa dos íons nitratos nos íons nitritos.

A redução do nitrato é efetuada pela passagem da amostra por uma coluna redutora preenchida por grãos de cádmio tratados com solução cúprica (cádmio envelopado com cobre).

Se mede a soma das concentrações dos íons nitritos e nitratos. O complexo colorido deve ser lido num comprimento de onda de 543 nm . Para saber a concentração do nitrato subtrai-se do valor obtido a concentração do nitrito inicial.

Determinação de PO_4^{3-}

O molibdato de amônio e o tartarato de antimônio e potássio reagem em meio ácido com o ortofosfato formando o ácido fosfomolibdico, que reduz a intensidade do azul de molibdênio na presença do ácido ascórbico.

A curva analítica é preparada com uma solução estoque de ortofosfato (50 mg L^{-1}), a curva analítica foi construída de $0,1$ à $0,6 \text{ mg L}^{-1}$.

Determinação de P^{Total}

Realizou-se a determinação colorimétrica de fósforo total. A curva analítica nesse processo é preparada com uma solução estoque de ortofosfato (50 mg L⁻¹), a curva analítica foi construída de 0,1 à 0,6 mg L⁻¹.

Para a preparação da curva utilizou-se uma solução estoque fósforo 50 mg L⁻¹, mesma utilizada para o ortofosfato.

A digestão foi realizada na presença de 5 mL de solução digestora, composta por ácido sulfúrico concentrado e sulfato de mercúrio, por 1 horas em autoclave a 110 °C. Após avolumar as concentrações desejadas, adicionar o reagente combinado, aguardar cerca de 15 minutos e realizar a leitura no espectrofotômetro em 880 nm.

Teste de Toxicidade com *Lactuca sativa* (alface)

Os ensaios de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* (variedade Boston Branca, Isla Pak®) foram realizados segundo metodologia adaptada de Sobrero e Ronco (2004) e Young *et al.* (2012).

Os testes foram realizados em placas de Petri previamente limpas em ácido nítrico, preenchidas com papel-filtro qualitativo (Unifil, 80g, 90mm), 4mL das amostras-teste foram adicionados.

Foram utilizadas 15 sementes em cada placa e todas as amostras e controle foram testadas em triplicata.

Para avaliar a fitotoxicidade da amostra, foram utilizadas soluções diluídas do efluente a 10%, pois a elevada concentração de vários reagentes utilizados nas análises hematográficas com o equipamento sugeriu que o efluente possuía uma elevada ecotoxicidade. Também foram realizados controles negativo e positivo, contendo água de osmose e glifosato 6%, respectivamente.

As placas foram incubadas a temperatura de 22°C (± 2°C), por 120 horas na ausência de luz.

Ao final, foi avaliada a germinação, o alongamento das radículas bem como qualquer anomalia no desenvolvimento das radículas que a planta possa ter apresentado.

O número de sementes germinadas em cada placa foi contabilizado assim como o comprimento (cm) de todas as radículas. Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) com um critério ($p < 0.05$) seguido de teste de Dunnet ($p < 0.05$) usando o *software* BioEstat 5.0.

Com estes valores, foram calculados o Índice de Germinação (IG) (Equação 1) e Índice de Crescimento Relativo (ICR) (Equação 2) para cada amostra.

$$IG = \frac{\text{Número de sementes germinadas}}{\text{Número total de sementes}} \quad (1)$$

$$ICR = \frac{\text{Média as raízes do controle} - \text{Média das raízes da amostra}}{\text{Média das raízes do controle}} \quad (2)$$